



УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА У ЧАЧКУ

мр Зоран М. Ристановић

**УТИЦАЈ ПАРАМЕТАРА СИНТЕЗЕ И
СТРУКТУРНИХ ПРОМЕНА НА МАГНЕТНЕ
КАРАКТЕРИСТИКЕ МОДИФИКОВАНИХ
ФЕРИТНИХ ПРАХОВА**

докторска дисертација

Чачак, 2014

ИДЕНТИФИКАЦИОНА СТРАНИЦА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ	
<i>I. Аутор</i>	
Име и презиме: Зоран Ристановић	
Датум и место рођења: 14.06.1950., Чачак	
Садашње запослење: Професор струковних студија на ВШТСС, Чачак	
<i>II. Докторска дисертација</i>	
Наслов: Утицај параметара синтезе и структурних промена на магнетне карактеристике модификованих феритних прахова	
Број страница: 100	
Број слика: 52	
Број библиографских података: 90	
Установа и место где је рад израђен: Универзитет у Крагујевцу, Факултет техничких наука Чачак	
Научна област (УДК): 621.318.13 (043.3)	
Ментор: др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука Чачак	
<i>III. Оцена и одбрана</i>	
Датум пријаве теме: 25.06.2008. год.	
Број одлуке и датум прихватања докторске дисертације: 615/4 од 14.04.2010. год.	
Комисија за оцену подобности теме и кандидата:	
<ol style="list-style-type: none"> 1. др Љубомир Вулићевић, редовни професор, Технички факултет, Чачак 2. др Алекса Маричић, редовни професор, Технички факултет, Чачак 3. др Јерослав Живанић, редовни професор, Технички факултет, Чачак 4. др Ненад Ивановић, научни саветник, Институт Винча, Београд 5. др Небојша Митровић, редовни професор, Технички факултет, Чачак 	
Комисија за оцену докторске дисертације:	
<ol style="list-style-type: none"> 1. др Небојша Митровић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 2. др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука, Чачак 3. др Јерослав Живанић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 4. др Драгица Минић, редовни професор, у пензији, Факултет за физичку хемију, Београд 5. др Слободан Ђукић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 	
Комисија за одбрану докторске дисертације:	
<ol style="list-style-type: none"> 1. др Небојша Митровић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 2. др Алекса Маричић, професор емеритус, Факултет техничких наука, Чачак 3. др Јерослав Живанић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 4. др Драгица Минић, редовни професор, у пензији, Факултет за физичку хемију, Београд 5. др Слободан Ђукић, редовни професор, Факултет техничких наука, Чачак 	
Датум одбране дисертације:	

САДРЖАЈ

1	УВОД.....	1
2	ТЕОРИЈСКИ ДЕО	4
2.1	Магнетно поље у супстанцијама	4
2.1.1	Магнетна својства у супстанцијама	4
2.1.1.1	Дијамагнетици	8
2.1.1.2	Парамагнетици	9
2.1.1.3	Феромагнетици	9
2.1.1.4	Антиферомагнетици	17
2.1.1.5	Феримагнетици	17
2.2	Ферити	18
2.2.1	Ферити са спинелном структуром	18
2.2.2	Наноструктурни ферити	20
2.2.2.1	Ефекат коначне величине честица	21
2.2.2.2	Површински ефекти	23
2.2.3	Магнетно – меки и магнетно – тврди материјали	25
2.3	Методe добијања феритних прахова	32
2.3.1	Конвенционални поступци добијања ферита	32
2.3.2	Неконвенционални поступци добијања ферита	40
2.3.3	Синтеровање материјала	49
2.3.3.1	Синтеровање спинелних ферита	50
2.3.3.2	Синтеровање манган цинк ферита	50
3	ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	52
3.1	Методe карактеризације диелектрика и магнетика	52
3.1.1	XRD анализа	52
3.1.2	SEM и TEM анализе	54
3.1.3	Термичка анализа DTA, DSC и TGA	55
3.1.4	PIM технологија	55
3.1.5	Фарадејева метода	56

3.1.6	Мерење електричних својстава	58
4	РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА.....	61
4.1	Својства MnZn ферита.....	61
4.1.1	Термомагнетна мерења Фарадејевом методом.....	61
4.1.2	Одређивање особина магнетно меког торусног језгра	63
4.1.3	Утицај атмосфере и импулсног ефекта спољашњег магнетног поља на својства MnZn ферита.....	70
4.2	Својства активираних смеша система прахова Fe и BaTiO ₃ истих масених односа 77	
4.2.1	Рендгеноструктурна анализа	78
4.2.2	Резултати термомагнетних мерења пресованог праха Fe _x O _y BaTiO ₃	81
4.2.3	Електрична својства пресованог праха система Fe _x O _y BaTiO ₃	88
4.3	Утицај механичке активације и топлотног дејства на магнетна својства система прахова Fe ₃ O ₄ и BaTiO ₃ истих масених односа.....	90
5	ЗАКЉУЧАК.....	93
6	ЛИТЕРАТУРА.....	96

СПИСАК СЛИКА

Сл. 2.1. Кретање електрона око језгра (а) када нема спољашњег магнетног поља и (б) у присуству спољашњег магнетног поља.....	5
Сл. 2.2. Објашњавање појаве дијамагнетизма	8
Сл. 2.3. Објашњење појаве парамагнетизма	9
Сл. 2.4. Слабљење поља при разним оријентацијама домена:	13
Сл. 2.5. Стања магнетизације узорка који садржи неколико кристала [4].....	14
Сл. 2.6. Зависност магнетизације од магнетног поља.....	14
Сл. 2.7. Главна хистерезисна петља и петља засићења [4].....	15
Сл. 2.8. Карактеристика магнећења (плаво),	16
Сл. 2.9. Температурна зависност реципрочне магнетне суцептибилности.....	17
Сл. 2.10. Структура спинела $MgAl_2O_4$ [5]	18
Сл. 2.11. Елементарна ћелија спинела [6]	19
Сл. 2.12. Прелаз из вишedomенске у моноdomенску структуру и промена коерцитивног поља са смањивањем честице (лево) и облик кривих магнетизације у функцији величине честица (десно) [16].....	23
Сл. 2.13. Структурне промене праха током механичког легирања	45
Сл. 2.14. Шематски приказ најчешће коришћених млинова за механохемијски третман: (а) атрициони млин; (б) вибрациони млин; (в) хоризонтални куглични млин; (г) планетарни млин	47
Сл. 2.15. Кретање куглица унутар цилиндричне посуде током млевења у планетарном млину.....	48
Сл. 3.1. Брагов закон дифракције [64]	53
Сл. 3.2. Шематски приказ уређаја за мерење релативне промене магнетне суцептибилности по модификованој Фарадејевој методи	57
Сл. 3.3. Изглед апаратуре за мерење електричне отпорности у функцији температуре	59
Сл. 4.1. Нормализована магнетна пермеабилност $\mu(t)/\mu(20^\circ C)$ за полазни узорак после 5 сукцесивних загревања	62
Сл. 4.2. Нормализована промена магнетне пермеабилности охлађеног узорка на собној температури ($20^\circ C$ ($293 K$)), у зависности од температуре одгревања	62
Сл. 4.3. Хистерезисне петље $MnZn$ ферита полазног узорка, полазног узорка загреваног до $497^\circ C$ ($770 K$), и полазног узорка синтерованог у ваздуху на $1337^\circ C$ ($1610 K$), $3,5 h$, екситација $H_m = 6 kA/m$ на фреквенцији од $100 Hz$	64
Сл. 4.4. Горње половине хистерезисних петљи синтерованог узорка $MnZn$ ферита добијене повећањем екситације и конструкција почетне криве магнећења.....	65
Сл. 4.5. Почетна крива магнетизовања за синтеровани узорак $MnZn$ ферита (а), релативна магнетна пермеабилност μ_r у функцији магнетног поља (б)	66
Сл. 4.6. Хистерезисне петље синтерованог узорка $MnZn$ ферита у ваздуху на $1337^\circ C$ ($1610 K$), $3,5 h$ (екситација $H_m = 2 kA/m$; $4 kA/m$; $6 kA/m$), фреквенција $1000 Hz$	67
Сл. 4.7. Хистерезисне петље синтерованог узорка $MnZn$ ферита при различитим фреквенцијама (јасноће ради, презентоване су петље добијене при $500 Hz$ и $1000 Hz$; $H_m = 6 kA/m$).....	67
Сл. 4.8. Укупни губици снаге P_s који се односе на масу језгра.....	68

Сл. 4.9. Раздвајање губитака повратне магнетизације (приказ је за 0,43 T)	69
Сл. 4.10. SEM микрограф полазног MnZn феритног праха.....	70
Сл. 4.11. DTA/TG криве за полазни прах MnZn ферита мерени у ваздуху: DTA – пуна линија, TG – испрекидана линија	71
Сл. 4.12. Дифрактограм добијен Rietveld анализом (програм GSAS) полазног MnZn феритног праха	72
Сл. 4.13. Дифрактограм PIM MnZn ферита синтерованих у ваздуху: главни пикови $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ су означени са (*), главни пикови $\alpha - Fe_2O_3$ су означени са (**) и главни пикови $Mn_{0.1}Fe_{0.9}O$ су означени са (***)	73
Сл. 4.14. Дифрактограм PIM MnZn ферита синтерованих у аргону: главни пикови $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ су означени са (*), главни пикови $\alpha - Fe_2O_3$ су означени са (**) и главни пикови $Mn_{0.1}Fe_{0.9}O$ су означени са(***)	73
Сл. 4.15. Дифрактограм PIM MnZn ферита синтерованих у азоту: главни пикови $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ су означени са (*), главни пикови $\alpha - Fe_2O_3$ су означени са (**) и главни пикови $Mn_{0.1}Fe_{0.9}O$ су означени са (***)	74
Сл. 4.16. Зависност магнетизације MnZn феритних узорка синтерованих на 1337 °C за 3,5 h у различитим атмосферама: ваздуху (а), азоту (б) и аргону (в) од јачине примењеног магнетног поља	75
Сл. 4.17. Нормализована магнетна пермеабилност MnZn феритних узорка синтерованих на 1337 °C за 3,5 h у различитим атмосферама: ваздуху (а), азоту (б) и аргону (в).....	76
Сл. 4.18. Магнетизација узорка MnZn ферита синтерованих на 1337 °C: а) без спољашњег магнетног поља (црвено) и б) у присуству спољашњег магнетног поља јачине 13 kA/m (плаво)...	77
Сл. 4.19. Рендгенограми неогреваних узорка праха активираних: а) 80 min; б) 100 min; в) 120 min и г) 150 min.....	78
Сл. 4.20. Утицај времена активације на промене масених односа Fe_xO_y и $BaTiO_3$ у укупној маси праха	79
Сл. 4.21. Рендгенограми узорка добијених пресовањем праха активираних 150 min: а) неогреван.; б) одгреван до 440 °C; в) одгреван до 640 °C.....	80
Сл. 4.22. Зависност масених односа $BaTiO_3$ и Fe_xO_y од температуре одгревања (узорак D активиран 150 min)	81
Сл. 4.23. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности пресованог праха млевеног 60 min.	82
Сл. 4.24. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности пресованог праха А (активираног 80 min.)	82
Сл. 4.25. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности пресованог праха В (активираног 100 min.).....	83
Сл. 4.26. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности пресованог праха С (активираног 120 min.).....	83
Сл. 4.27. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности пресованог праха D (активираног 150 min.)	84
Сл. 4.28. Зависност магнетизације, на собној температури, од температуре одгревања и времена активације: 60 min, 80 min, 100 min, 120 min и 150 min	85
Сл. 4.29. Зависност максималне магнетизације, на собној температури, пре одгревања (M_0) и максималне магнетизације након одгревања (M') до 540 °C од времена активације.....	86

Сл. 4.30. Зависност нормализоване магнетне пермеабилности од температуре узорака добијених пресовањем праха активираниог 100 min и 150 min па синтерованих на 1200 °C у току 1 h у ваздуху	87
Сл. 4.31. Зависност специфичне електричне отпорности узорака пресованог праха В (100 min) од температуре.....	89
Сл. 4.32. Зависност електричне капацитивности (лево) и диелектричне пропустљивости (десно) узорка пресованог праха В (100 min) од фреквенције	90
Сл. 4.33. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности узорка добијеног пресовањем праха активираниог 3 h током вишеструких загревања: 1. загревање до 380 °C; 2. загревање до 460 °C; 3. загревање до 600 °C; 4. загревање до 660 °C.....	91
Сл. 4.34. Зависност почетне магнетизације пре одгревања (M_0) и максималне магнетизације након одгревања (M') од времена активације	92

СПИСАК ТАБЕЛА

Табела 2.1. Оријентација спинова и број електрона у 3d подљусци групе прелазних елемената [4].	12
Табела 2.2. Вредности почетне и максималне пермеабилности и коерцитивног магнетног поља за легури $Fe - Ni$	27
Табела 2.3. Извори и цене мангана за ферите [4]	34
Табела 4.1. Масени односи прахова А, В, С и D добијени активацијом полазног праха.	79
Табела 4.2. Вредности капацитивности и ε_r узорка у функцији учестаности.	89

1 УВОД

Добијање нових материјала са одређеним својствима је некад био велики и тежак научни изазов. Тренд развоја компјутерске индустрије, индустрије телекомуникација, управљачких система и других индустрија условљава убрзани развој нових магнетних материјала. Важно место међу тим материјалима заузимају ферити. Ферити спадају у керамику са великом применом у електро – инжењерској пракси. Показују својства феримагнетизма због суперизменљивих интеракција између металних јона и јона кисеоника. Супротно оријентисани спинови условљавају снижење интензитета магнетизације у односу на феромагнетне материјале, где су спинови паралелно оријентисани. Међутим, они имају више вредности специфичне електричне отпорности од проводних феромагнетних материјала, што омогућава њихову примену на вишим фреквенцијама. Технолошки гледано, вредан су производ технологија керамичких материјала. У пракси се користе као магнетно – меки и магнетно – тврди ферити.

Хемијска формула магнетно – меких ферита је MeFe_2O_4 , где је „ Me^{2+} “ двовалентни метал. Кристална структура ферита је типа спинела (AB_2O_4). Најчешћи комерцијални меки ферити су Zn ферити, код којих је део јона цинка замењен са јонима никла (Ni) или мангана (Mn). Основна разлика између никлцинк ферита ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$) и манганцинк ферита ($\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$) је у вредности њихове специфичне отпорности.

Феримагнетизам ферита је последица особина појединих јона и њиховог међусобног положаја. Метални јони су смештени у октаедарским и тетраедарским положајима. NiZn и MnZn ферити имају инверзну структуру спинела где се део B јона налази у тетраедарским положајима, док су A јони искључиво у октаедарским положајима. Зависно од састава и услова синтезе, температуре синтеровања и атмосфере, долази до извесног померања јона у односу на њихов смештај у октаедарским и/или тетраедарским шупљинама, што води промени њихових магнетних и електричних особина. Значи, њихова својства су веома зависна од услова вођења процеса.

Запремину ферита чине мале области реда величине микрометара које се зову *Wiess* - ови магнетни домени [1], међусобно раздвојени доменским зидовима. Под дејством спољашњег магнетног поља, моменти ових домена теже да се усмере у једном правцу. Део од енергије магнетизације заостаје и након укидања поља, што резултује постојањем магнетизационе (хистерезисне) петље. Неки ферити (са великом специфичном отпорношћу, нпр. аморфне легуре) се користе за високе фреквенције, до 10 *MHz*.

Тврди ферити су перманентни магнетни материјали који се базирају на баријум ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), стронцијум ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) и олово ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) хексафериту. Њихова формула је облика $\text{MeO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Ови ферити су хексагоналне кубне структуре са високом вредношћу константе анизотропије, $K_1 \approx 3 \times 10^5 \text{ (J/m}^3\text{)}$, што је неопходан услов за њихово коришћење као тврдых магнетних материјала.

Предмет изучавања ферита је даљи развој и побољшање њихових карактеристика као и стварање нове класе феритних материјала. У области тврдых ферита истраживања су усмерена ка оптимизацији магнетних параметара (реманентне индукције, јачине коерцитивног поља, максималног енергијског производа (BH_{max}) и др.). У области меких ферита од значаја је развој оптимизованих MnZn ферита. Побољшање особина се очекује са становишта дефинисања услова синтезе ових материјала уз даље снижавање губитака при раду компоненти. Проучава се комплексан утицај чистоће прекурсора, количине и врсте додатака, као и вођење температурних процеса (калцинације и синтеровања) на макроскопска магнетна својства финалних компоненти. Од посебног је значаја праћење метастабилних енергетских стања нанопрахова оксида гвожђа у одређеним температурним интервалима. Под дејством спољашњих параметара (топлотно дејство, атмосфера, механохемијска активација, магнетно поље итд.) могу се у извесној мери вршити структурне промене које обезбеђују добијање материјала са унапред задатим функционалним својствима.

Посебан проблем је дефинисање корелације параметара синтезе – температуре и времена синтеровања – атмосфере у односу на функционална својства финалних феритних узорака.

Механохемијском активацијом синтерованих прахова мења се енергијска стабилност. Решавањем ових проблема могу се остварити значајне уштеде у процесу производње ферита.

У раду су дата фундаментална тумачења утицаја параметара синтезе на електрична и магнетна својства добијених феритних узорака. Објашњен је процес одигравања структурних трансформација наноструктурних полазних прахова. Објашњен је утицај атмосфере током синтервања наноструктурних пресованих узорака полазних прахова на електрична и магнетна својства финалних ферита. Дато је тумачење утицаја спољашњег магнетног поља током синтеровања пресованог праха на процес намагнетисавања финалних синтерованих узорака.

У другој глави овог рада, у оквиру теоријског дела, дат је осврт на магнетно поље у супстанцијама, ферите као наноструктурне материјале и методе добијања феритних прахова.

У трећој глави, у оквиру експерименталног дела, дат је кратак опис метода којима је извршена карактеризације диелектрика и магнетика.

Срж ове докторске дисертације чини четврта глава, у којој су презентовани резултати истраживања и дискусија резултата.

Предмет истраживања је:

- Магнетно мек прах MnZn ферита. Прах се састоји од $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и мале количине хематита $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.
- Активиран прах система кога чини мешавина прахова Fe и BaTiO_3 истих масених односа.
- Активиран прах система кога чини мешавина прахова Fe_3O_4 и BaTiO_3 истих масених односа.

Праћена је корелација структурних трансформација и магнетних и електричних својстава.

На крају, у петој глави дисертације, извршена је анализа комплетног истраживања и изведени одређени закључци од практичног значаја.

2 ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1 Магнетно поље у супстанцијама

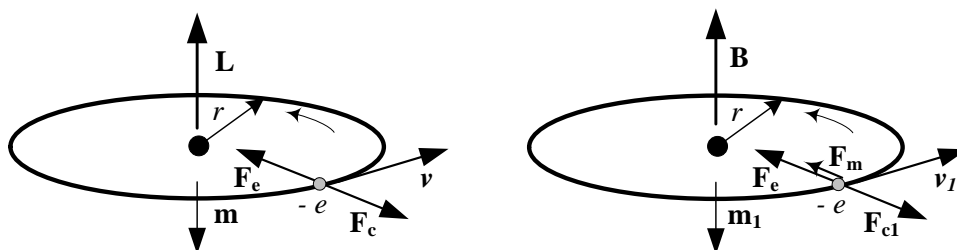
Магнетним пољем може се назвати измењено физичко стање у околини наелектрисања која се крећу (у односу на посматрача) [2, 3]. Основно својство магнетног поља је деловање магнетске силе на наелектрисање које се креће у том пољу. Значи, магнетно поље је нераздвојиво везано за свако кретање електрицитета, нпр. макроскопске кондукционе и конвенционе струје, кретање електрона у атомима или пак обртање електрона око сопствене осе (спин). Временски променљивом магнетном пољу узрок може бити и Максвелова струја електричног помераја.

Све супстанције подложне магнећењу својим присуством узрокују промену магнетног поља у које су унешене. Намагнетисаност код већине супстанција нестаје укидањем страног побудног поља (парамагнетици и дијамагнетици), док феромагнетни материјали делимично задржавају намагнетисаност и након укидања побудног поља. Магнетна својства феромагнетика потичу од микроскопских струја код молекула и групе молекула (нпр. поље сталних магнета које делује јаким силама на тела од феромагнетних материјала).

2.1.1 Магнетна својства у супстанцијама

Одређена магнетна својства материјала су последица специфичности атомске, односно електронске структуре материјала. Наиме, електрони се крећу око језгра или око својих оса тако да се може сматрати да постоје мале струјне контуре, које се описују одговарајућим магнетним моментима. Ако се посматра један атом или молекул, сабирањем магнетних момената свих микроконтура добија се магнетни момент атома, односно молекула.

Магнетни момент, који потиче од кретања електрона по орбити (Сл. 2.1.), назива се орбитни магнетни момент (\vec{m}) и нормалан је на површину орбите, а смер му се поклапа са смером магнетног поља микрострује.



Сл. 2.1. Кретање електрона око језгра (а) када нема спољашњег магнетног поља и (б) у присуству спољашњег магнетног поља.

Претпостављајући кружно кретање електрона угаоном брзином ω по кругу полупречника r , за орбитални магнетни момент се добија:

$$\vec{m} = -\frac{1}{2}er^2\vec{\omega}, \quad (2.1)$$

при чему је $v = \omega r$ брзина кретања електрона по орбити. Смер му је одређен по правилу леве завојнице у односу на смер кружења електрона.

Са друге стране, посматран као честица масе m_e , електрон поседује момент количине кретања (момент импулса):

$$\vec{L} = m_e(\vec{r} \times \vec{v}) \quad (2.2)$$

а смер му је одређен по правилу десне завојнице у односу на смер кружења електрона (Сл. 2.1(a)).

Веза ова два момента, као вектора, дата је релацијом:

$$\vec{m} = \frac{-e}{2m_e} \vec{L} \quad (2.3)$$

У овој релацији, умножак који садржи природне константе, $-e/2m_e$, назива се жиромагнетни количник.

У одсуству спољашњег магнетног поља (Сл. 2.1(a)) на електрон делује електрична сила \vec{F}_e (Кулонова), која је у равнотежи са центрифугалном силом \vec{F}_c , интензитета $F_c = \frac{m_e v^2}{r}$,

где је m_e маса електрона, а v брзина кретања по орбити. Магнетни момент \vec{m} „струјне контуре“ коју образује електрон, усмерен је на доле, јер је физички смер струје супротан

смеру кретања електрона. У одсуству магнетног поља може се сматрати да комад неке супстанце садржи орбитне магнетне моменте и придружене моменте количине кретања једнолико распоређене по свим смеровима у простору.

Када постоји спољашње магнетно поље (Сл. 2.1(б)) на електрон делује и магнетна сила $\vec{F}_m = -e\vec{v} \times \vec{B}$, која је усмерена ка језгру. Због квантномеханичких ефеката електрон задржава исту путању око језгра, али му се мења брзина кретања. Пошто се повећава центрипетална сила (она је сада $\vec{F}_e + \vec{F}_m$), повећава се и центрифугална сила, а тиме и брзина кретања \vec{v}_1 , па и магнетни момент струјне контуре \vec{m}_1 . Промена магнетног момента:

$$\Delta \vec{m} = \vec{m}_1 - \vec{m} \quad (2.4)$$

се назива индуковани магнетни момент.

До горе описаног ефекта долази и ако се електрон креће у супротном смеру. Магнетни момент је тада усмерен на горе, а при успостављеном магнетном пољу, смер магнетне силе је од језгра, што смањује центрифугалну силу. Стога се смањује брзина електрона, а тиме и магнетни момент, па је индуковани магнетни момент и у том случају усмерен на доле. Може се закључити да је индуковани магнетни момент увек антипаралелан спољашњем магнетном пољу.

За пар електрона који се окрећу у супротним смеровима, њихови магнетни моменти се поништавају у одсуству страног магнетног поља. Међутим, када се успостави стално магнетно поље, индуковани моменти електрона се сабирају, а смер векторског збира је супротан смеру вектора поља \vec{B} .

Штерн - Герлахов експеримент¹ је показао да електрони због ротације око сопствене осе имају још једну врсту момента који се зове магнетни момент спина. Окретање електрона око сопствене осе такође, узрокује магнетно микропоље. Експериментално је утврђено да пројекције момента спина могу имати само вредности $+\mu_B$ и $-\mu_B$.

Експерименти показују да постоји и магнетни момент атомског језгра који је око 2000 пута мањи од магнетног момента електрона, због чега се може занемарити.

Поред магнетног момента, и друге физичке величине карактеришу магнетно поље у супстанцијама.

¹V. Gerlach, O. Stern, Physik 9, (1922.) str. 349

У анализи магнетног поља, стање у материјалу се описује вектором магнетизације (намагнетисаности) \vec{M} , који је дефинисан релацијом:

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{m}}{dV} \quad (2.5)$$

где је $\sum \vec{m}$ векторски збир магнетних момената свих атома (односно молекула) у малој запремини dV .

Вектор магнетизације \vec{M} је (у релацији која исказује генералисан Амперов² закон) везан са вектором магнетног поља³ \vec{H} и вектором магнетне индукције \vec{B} изразом:

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (2.6.a)$$

или у облику

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.6.b)$$

У вакууму је $\vec{M} = 0$, па постоји проста веза:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.7)$$

Све врсте материјала, сем феромагнетних, својим присуством веома мало утичу на магнетно поље. Експерименти показују да је вектор магнетизације практично сразмеран са \vec{B} , мада се данас посматра веза са \vec{H} :

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (2.8)$$

где је χ_m неименован број и назива се магнетна суцептибилност материјала.

Узимајући у обзир израз (2.8) следи да је:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (2.9)$$

где је $\mu_r = 1 + \chi_m$ релативна магнетна пермеабилност (пропустљивост), а μ пермеабилност (апсолутна) материјала.

Код феромагнетних материјала веза између \vec{B} и \vec{H} је нелинеарна.

²Генералисани Амперов закон је једна од четири Максвелове једначине

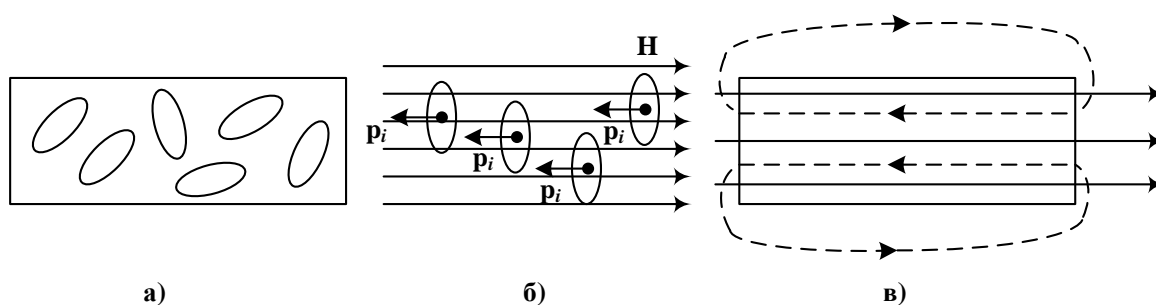
³ Термин за магнетно поље формиран је у време када се сматрало да постоје магнетне масе, аналогно наелектрисањима, па је вектор \vec{H} уведен као примарна величина аналогно вектору електричног поља \vec{E} . Према данашњем схватању примарне величине су \vec{E} и \vec{B} .

Зависно од апсолутне вредности магнетне сусцептибилности, понашања у функцији температуре и у функцији промене примарног спољашњег магнетног поља, разликују се својства (резултујућег) поља појединих група материјала (магнетика):

- дијамагнетици, $\chi_m < 0$ (и мало) ($\mu_r < 1$),
- парамагнетици, $\chi_m > 0$ (и мало) ($\mu_r > 1$),
- феромагнетици, $\chi_m \gg 0$ (и велико) ($\mu_r \gg 1$),
- антиферомагнетици и
- феримагнетици

2.1.1.1 Дијамагнетици

Дијамагнетизам је универзално својство свих материјала и може се објаснити на основу класичног приступа, полазећи од орбиталног кретања електрона у омотачу атома. Код дијамагнетика, због попуњености орбита, моменти атома се узајамно компензују, тако да је магнетни момент већ на нивоу атома (молекула) једнак нули (Сл. 2.2(а)). У спољашњем магнетном пољу \vec{H} , у атомима (молекулама) се индукују магнетна поља са одговарајућим магнетним моментима \vec{p}_l , (Сл. 2.2(б)).



Сл. 2.2. Објашњавање појаве дијамагнетизма

Према Ленцовом правилу, индукована поља имају супротан смер од спољашњег магнетног поља и делимично га компензују. Тај ефекат смањивања јачине спољашњег магнетног поља је једини који се манифестује (Сл. 2.2(в)).

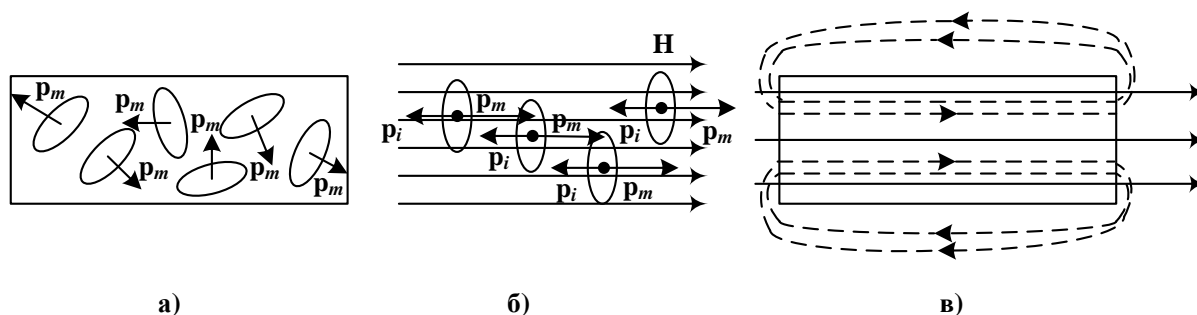
Дијамагнетизам није у значајној мери зависан од температуре.

У дијамагнетике спадају скоро сви гасови (сем кисеоника), метали (Cu, Bi, Pb, Sb, Ag, Au, Hg, и др.), неоргански материјали (графит, дијамант, Al_2O_3 , и др.) и скоро сви органски материјали.

2.1.1.2 Парамагнетици

Ови материјали имају присуство сталних магнетних момената појединих атома (молекула). У ствари, код атома чије орбите нису у потпуности попуњене, постоји могућност да укупни магнетни момент електрона у атому буде различит од нуле (

Сл. 2.3 (а)).



Сл. 2.3. Објашњење појаве парамагнетизма

Уношењем парамагнетика у спољашње магнетно поље, долази (слично као код дијамагнетика) до појаве индукованих магнетних момента, али овде се појављује и ефекат оријентације сопствених магнетних момената атома или молекула у смеру поља (Сл. 2.3. (б)). Тако сопствени и индуковани магнетни моменти дају резултантни магнетни момент у смеру спољашњег поља и тиме утичу на незнатно појачавање истог (Сл. 2.3. (в)). Степен усмеравања магнетних момената зависи и од топлотног ефекта, јер је при вишим температурама термичко кретање молекула интензивније, па је већа и тенденција за статичком оријентацијом момената у свим правцима.

У ове материјале спадају неки метали (Al, Cr, Mn, W, Pt, Pd, Na, K, и др.), легуре на бази Cr, V, Mn, као и велики број неорганских једињења (CrCl_3 , FeCl_3 , NiSO_4 , FeSO_4 , Fe_2O_3 , CoO_3 , Cr_2O_3 , и др.). Од гасова једино кисеоник има парамагнетна својства.

2.1.1.3 Феромагнетици

Феромагнетна тела имају јако изражена магнетна својства, што значи да је магнетна сусцептибилност велика и позитивна. Кад се феромагнетик унесе у спољашње поље, он га појача од неколико стотина до неколико хиљада пута. Основни феромагнетни материјали су гвожђе, кобалт, никал, а ту спадају и неке ретке земље и легуре.

Основна карактеристика феромагнетика је да и у одсуству спољашњег магнетног поља поседују спонтани магнетни момент, а то указује на то да су магнетни моменти електрона некомпензовани. Да би се боље разумела својства феромагнетних материјала и механизам магнећења потребно је осврнути се на квантовање орбитних магнетних момената и спина електрона.

У литератури се наводи првобитна Бозеова теорија о квантовању енергетских струја и момената количине кретања електрона у атому из 1913. год. Момент количине кретања може имати само дискретне вредности

$$L = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.10)$$

где је $h = 6,623 \cdot 10^{-34}$ Js Планкова константа, а $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ Диракова константа. Због магнетно – механичког паралелизма и орбитни магнетни моменти ће бити квантовани као:

$$|\vec{m}| = n \frac{e}{2m} \hbar = n \cdot \mu_B \quad (2.11)$$

где $\mu_B = \frac{e}{2m} \hbar$ представља елементарни квант магнетног момента и назива се Боров магнетон. Број n се назива главни квантни број и он одређује полупречник орбите и ниво енергије електрона.

Према квантној механици честице се описују помоћу тзв. "таласне функције", при чему је квадрат модула ове функције пропорционалан вероватноћи да се честица налази у посматраном елементу простора. Таласна функција задовољава Шредингерову парцијалну диференцијалну једначину (*E. Schrödinger*). У случају кретања електрона у електростатичком пољу језгра решења Шредингерове једначине имају физичког смисла само за целобројне вредности три квантна броја n , l и m_l садржана као параметри у решењима диференцијалне једначине.

У основном непобуђеном стању, електрони заузимају стања која чине укупну енергију минималном, што значи да се прво попуњавају љуске са најнижим енергијским нивоима. Сходно Паулијевом принципу, у љусци која одговара броју n може се наћи $2n^2$ електрона.

Има елемената у периодном систему са непопуњеним унутрашњим љускама и ти елементи се називају прелазни елементи. Закључује се да попуњене љуске не дају никакав допринос орбитном магнетном моменту атома. Допринос магнетном моменту атома дају само непопуњене љуске, спољашње и унутрашње.

Електрони у непопуњеним спољашњим љускама су тзв. валентни електрони чији некомпензовани магнетни моменти се могу компензовати са моментима валентних електрона суседних атома (у молекулу).

Електрони из непопуњених унутрашњих љуски атома прелазних елемената не могу компензовати своје магнетне моменте као валентни електрони тако да ови елементи имају изразитија макроскопска магнетна својства.

За карактерисање стања електрона у атому уведен је и четврти квантни број спина, s . Према резултатима експеримената овај број може имати само две вредности, и то $-\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}$.

Сада се Паулијев принцип искључења може допунити и прецизирати: у стању одређеном са четири квантна броја n , l , m_l и s може се налазити само један електрон.

Два електрона, која имају исте квантне бројеве n , l , m_l , морају имати супротно оријентисане пројекције спина.

Неопходан, али не и довољан услов, за појаву феромагнетизма је постојање некомпензованих магнетних момената спина електрона у непопуњеним унутрашњим љускама. У Табели 2.1 приказан је број електрона и оријентација спинова у непопуњеној 3d подљусци ($n=3, l=2$) слободних атома групе прелазних елемената од редног броја 20 до 28, укључујући и 29. елемент (Cu), код кога је подљуска 3d попуњена. Одукупно осам прелазних елемената из Табеле 2.1, са некомпензованим спиновима у 3d подљусци, само три поседују феромагнетна својства: Fe, Co и Ni. Манган, који у 3d подљусци има 5 некомпензованих спинова, нема довољан услов за појаву феромагнетизма.

Потребно је да однос растојања суседних атома, d , и полупречника непопуњене љуске, r , буде већи од 3. Код феромагнетних елемената Fe, Co и Ni однос $\frac{d}{r}$ је 3,26; 3,64 и 6,2, респективно. За манган овај однос је 2,94 па због тога овај елемент не показује феромагнетна својства⁴.

Феромагнетне супстанце имају низ особина по којима се разликују од осталих супстанци. Феромагнетици имају високу магнетну пермеабилност, ремагнетни

⁴Легуре Mn и неких неферомагнетних елемената (Bi, Pb и др) показују феромагнетна својства јер увођење ових елемената у кристалну решетку Mn мења однос $\frac{d}{r}$.

магнетизам, карактеристичну нелинеарност, вишезначност карактеристике магнећења (хистерезис), као и губитак феромагнетних особина на температурама вишим од критичне Киријеве температуре.

Табела 2.1. Оријентација спинова и број електрона у 3d подљусци групе прелазних елемената [4].

Атомски број	Назив елемента	Број електрона – 3d	Резул. спин у m_B	Оријентација спинова
20	Калцијум	0	0	
21	Скандијум	1	1	↑
22	Титан	2	2	↑↑
23	Ванадијум	3	3	↑↑↑
24	Хром	4	4	↑↑↑↑
25	Манган	5	5	↑↑↑↑↑
26	Гвожђе	6	4	↑↑↑↑↑↓
27	Кобалт	7	3	↑↑↑↑↑↓↓
28	Никл	8	2	↑↑↑↑↑↓↓↓
29	Бакар	10	0	↑↑↑↑↑↓↓↓↓↓

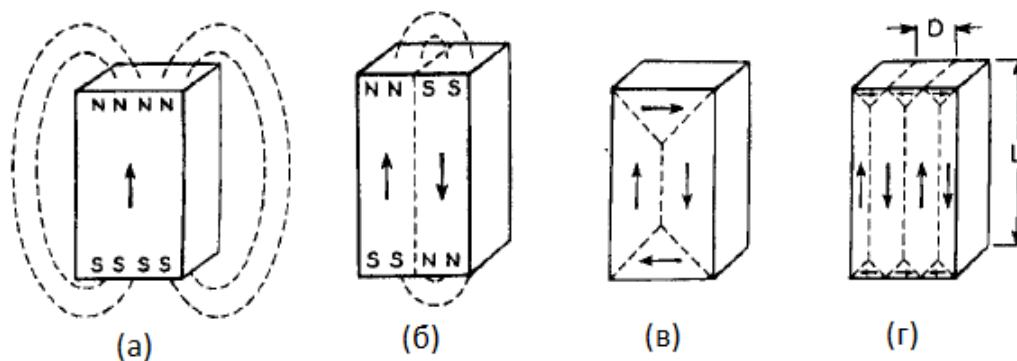
Феромагнетна својства су тесно повезана са постојањем магнетних домена. То су у ствари микроскопски мале области спонтане намагнетености. На формирање домена утиче више фактора: механичко напрезање у материјалу, температура, спољашња и унутрашња магнетна поља, примесе других елемената. Узајамне силе између атома у кристалној структури чврстог тела спречавају дезоријентацију атомских момената под утицајем топлотног дејства и омогућавају да се атомски моменти мале области усмере у истом смеру (спонтано намагнетишу). Прву хипотезу о постојању домена поставио је 1907. године Вајс (Weiss) [1]. Природу домена и спонтану намагнетеност успешно је објаснила тек квантна теорија.

Домени су у основи групације великог броја атома (тј. огромне скупине атома, јер један домен садржи милијарде елементарних магнетских момената, који су посебним и веома јаким силама међусобног дејства паралелно оријентисани). Линеарне димензије домена су обично од десет до сто микрона (μm).

Према квантној теорији, оријентације магнетних момената атома врше тзв. „силе размене“. Дејство ових сила практично је ограничено у непосредној околини. Ствара се

магнетно поље унутар домена па се цео домен може сматрати као мали (елементаран) стални магнет. Самим тим, сваки домен у једном феромагнетику понаша се као да је намагнетисан до засићења, независно од тога да ли се налази у спољашњем магнетном пољу и колика је јачина тог поља.

Последица формирања домена је слабљење спољашњег, макроскопског поља и то се шематски може приказати на Сл. 2.4.



Сл. 2.4. Слабљење поља при разним оријентацијама домена:

- (а) Линије силе у честици са усамљеним доменом,
 (б) Редукција магнетостатичке енергије при формирању домена,
 (в) и (г) Елиминација магнетостатичке енергије при формирању затворених домена [4]

У одсуству страног магнетног поља магнетни моменти појединих домена су хаотично оријентисани у свим правцима, тако да је резултантна макроскопска намагнетеност једнака нули. Између суседних домена постоје прелазни слојеви (зидови, границе домена).

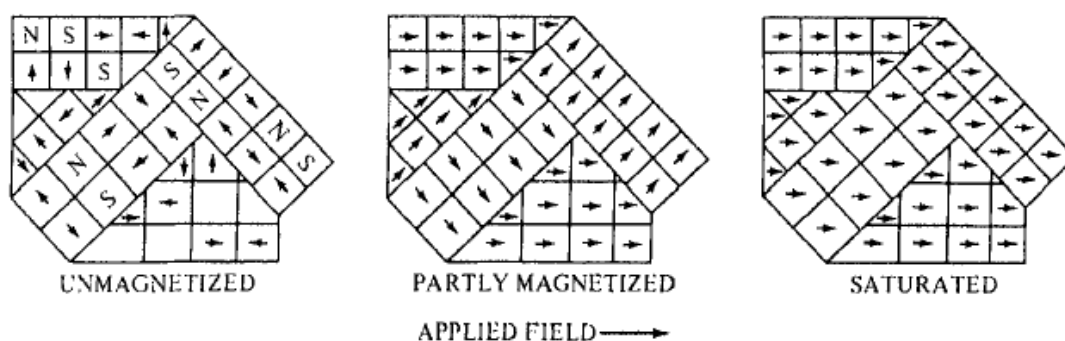
Стање домена у кристалу карактерише минимална енергија магнетног поља, што обезбеђује стабилну равнотежу система.

Уношењем феромагнетика у страно магнетно поље (мање јачине), магнетни моменти истог усмерења са пољем су у стању ниже енергије од других који имају супротно или неко друго усмерење. То стање потпомаже тенденцију повећања домена, који су повољно усмерени, на рачун других, ако је то могуће. Спинови који се налазе у подручју са неповољним усмерењем и уз границу домена са позитивним усмерењем једноставно изаберу повољнији смер и тако промене припадност једном подручју. На тај начин се померају границе домена, односно подручја. Ова померања граница у почетној фази магнетнења су реверзибилна (тј. при укидању страног поља границе домена се враћају у првобитно стање).

Са повећањем јачине поља померања граница домена постају интензивнија и неревверзибилна. Број домена се смањује, а њихова запремина расте. Како се поље

повећава то је тенденција усмеравања магнетних момената домена у правцу поља већа. При врло јаком пољу, нестају и последње границе домена и долази до макроскопског засићења узорка.

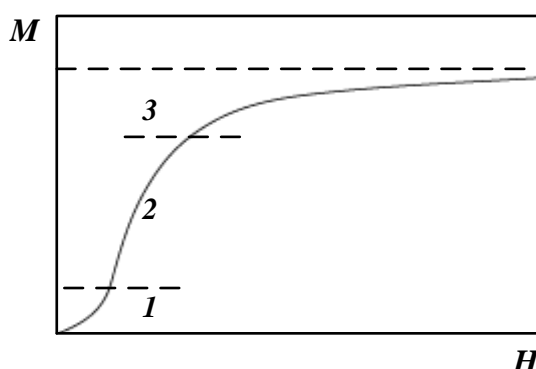
На Сл. 2.5. шематски је приказан облик домена и оријентације њихових магнетних момената у разним фазама процеса магнећења.



Сл. 2.5. Стања магнетизације узорка који садржи неколико кристала [4]

Зависност јачине магнетизације од примењеног спољашњег поља код првобитне криве магнећења приказана је на Сл. 2.6. где су грубо означене три главне фазе магнећења:

- 1 – прва фаза у којој се остварује реверзибилно померање граница домена
- 2 – друга фаза неревверзибилног померања граница домена
- 3 – трећа фаза интензивне ротације вектора магнетних момената домена са тежњом да се заузме колинеаран правац са магнетним пољем.

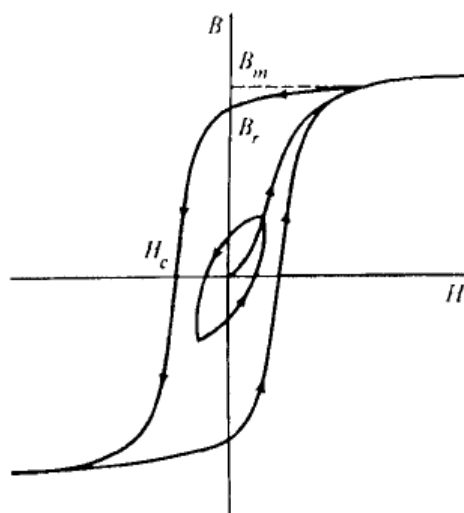


Сл. 2.6. Зависност магнетизације од магнетног поља

Могуће је пратити и промену магнетне индукције у материјалу у функцији спољашњег поља. Због нелинеарне зависности индукције од магнетног поља постоји и нелинеарна функционална зависност магнетне пермеабилности од спољашњег поља.

Релације $\vec{M} = \vec{M}(\vec{B})$ и $\vec{B} = \vec{B}(\vec{H})$, поред тога што су нелинеарне, су и неједнозначне због изражене појаве хистерезиса. Промена магнетне индукције у феромагнетику са променом јачине примењеног магнетног поља у једном затвореном циклусу од $-H_m$ до H_m описује хистерезисну петљу или циклус хистерезиса. Наиме, путања тачке на карактеристици магнетисања се устали у једну затворену путању након неколико циклуса наизменичног магнетисања. Ако се за материјал сними више циклуса хистерезиса при различитим амплитудама поља, па се споје врхови циклуса хистерезиса, добија се основна крива магнећења. Поред основне криве магнећења, као карактеристика магнећења материјала често се наводи и првобитна крива магнећења.

Главна хистерезисна петља (енг. *minor hysteresis loop*), када је магнетна индукција мања од индукције засићења, и петља са израженим засићењем приказане су на Сл. 2.7.

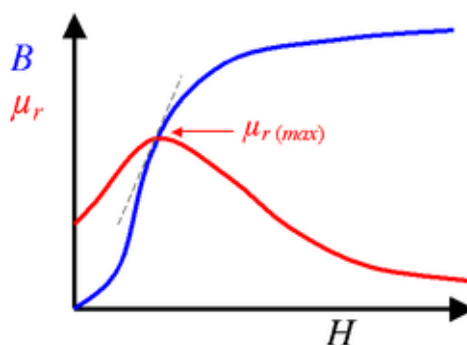


Сл. 2.7. Главна хистерезисна петља и петља засићења [4]

Издвојена карактеристика магнећења и релативна пермеабилност су дате на Сл. 2.8.

На карактеристици хистерезиса означена је величина реманентне (заостале) магнетне индукције, B_r , (када се магнетно поље сведе на нулу). Она постоји зато што су магнетни домени и даље делимично оријентисани. То практично значи да феромагнетици могу да се намагнетишу и да постану стални магнети.

Магнетно поље супротног смера које дезоријентише домene и своди индукцију на нулу зове се коерцитионо поље, које је на карактеристици означено са H_C .



Сл. 2.8. Карактеристика магнећења (плаво),
Релативна пермеабилност (црвено)

Пермеабилност (Сл. 2.8) представља количник магнетне индукције и магнетног поља, $\mu = \frac{B}{H}$, за криву магнећења и има максималну вредност у тачки где права повучена из координатног почетка додирује криву магнећења. Својства феромагнетика су зависна од температуре. Феромагнетна супстанца има одређену температуру, T_{cf} , изнад које губи феромагнетна својства и понаша се слично парамагнетику. Она се зове Киријева температура.

На Киријевој температури долази до разарања усмерене доменске структуре у правцу поља, због интензивног термичког кретања честица које доводи до нарушавања уређености магнетних момената у оквиру домена.

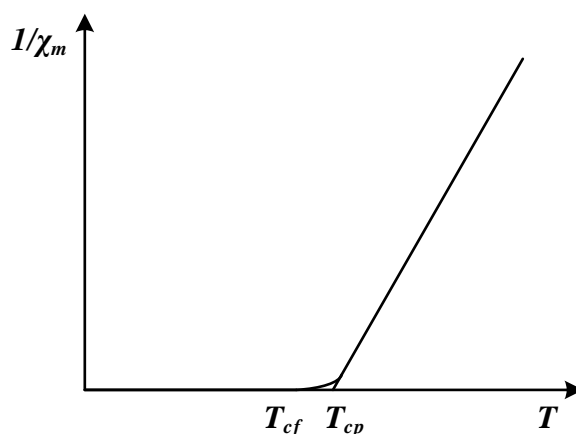
За $T > T_{cf}$, између B , H и M постоји једнозначна линеарна зависност па се магнетна суцептибилност одређује као:

$$\chi_m = \frac{M}{H} = \mu_r - 1 \quad (2.12)$$

За температуре које нису блиске Киријевој, суцептибилност је дата тзв. Кири - Вајсовим законом:

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_{cp}} \quad (2.13)$$

где је C – Киријева константа, а T_{cp} – Киријева парамагнетна температура која је нешто виша од Киријеве (Сл. 2.9.).



Сл. 2.9. Температурна зависност реципрочне магнетне суцептибилности

На Киријевој температури мењају се и нека друга својства супстанције, поред магнетних, као што су специфични топлотни капацитет, топлотно ширење, стишљивост, густина и др.

2.1.1.4 Антиферомагнетици

Код ових материјала магнетни моменти суседних атома у кристалној решетки су антипаралелно уређени. Резултујући макроскопски магнетни моменат, магнетизација, је нула. Иако антиферомагнетици немају комерцијалну примену, и као и парамагнетици, углавном су важни у теоријским изучавањима, познавање антиферомагнетизма је непроценљиво у разумевању магнетних момената у феритима.

2.1.1.5 Феримагнетици

Феримагнетни материјали су састављени од разнородних атома. Магнетни моменти суседних атома (молекула) су антипаралелни, али различитих интензитета, тако да се само делимично поништавају. Ипак, резултантна намагњеност може да буде велика. По магнетним особинама феримагнетици су између феромагнетних и антиферомагнетних материјала.

У техници главну примену имају ферити који су мешавина оксида гвожђа и оксида неког другог метала (нпр. мангана, цинка, литијума, магнезијума, стронцијума или кобалта). Имају примену у електротехници нарочито при вишим учестаностима, јер имају велику специфичну отпорност. Цулови губици код ферита су мањи него код феромагнетних материјала који су метали и добри проводници струје.

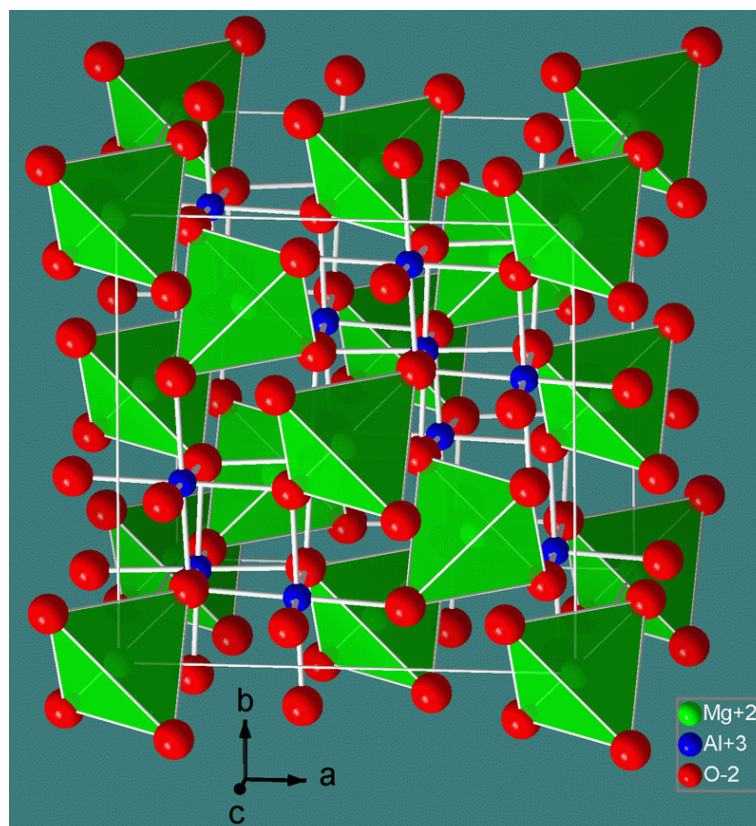
2.2 Ферити

Феримагнетни материјали су, углавном, сложени оксиди прелазних елемената са различитом кристалографском структуром. У оксидима прелазних елемената јони кисеоника су размештени у тетраедарским и октаедарским положајима. Тетраедри и октаедри у чијим рогљевима се налазе јони кисеоника учествују у изградњи феримагнетних кристала периодичним понављањем са заједничким рогљем, ивицом или страном. При томе, јони метала смештени су у тетраедарским и октаедарским шупљинама.

Сви оксиди гвожђа (чисти и мешани оксиди) имају спинелну структуру.

2.2.1 Ферити са спинелном структуром

Ферити припадају класи изоструктурних једињења са карактеристичном, спиналном структуром. Основни представник ове класе материјала је минерал спинел MgAl_2O_4 , по коме је названа ова група материјала (Сл. 2.10.).



Сл. 2.10. Структура спинела MgAl_2O_4 [5]

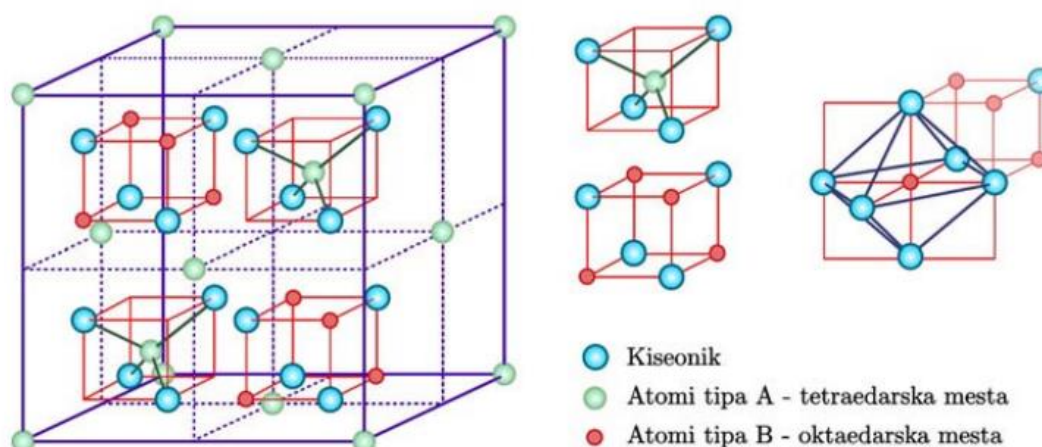
Остали типични представници су магнетит (Fe_3O_4), јакобит (MnFe_2O_4) и хромит ($(\text{FeMg})\text{Cr}_2\text{O}_4$).

Структура спинела се у општем случају може описати формулом AB_2O_4 , као што је приказано на наредној слици (Сл. 2.11.), при чему:

A – представља двовалентне катјоне који се налазе у тетраедарским положајима,

B – представља тровалентне катјоне који се налазе у октаедарским положајима,

O – представља двовалентне анјоне кисеоника који се налазе у теменима тетраедра, односно октаедра.



Сл. 2.11. Елементарна ћелија спинела [6]

Основу елементарне ћелије чини површински центрирана кубна структура сачињена од атома типа B , док се њено попуњавање врши са четири групе октаната од којих су по две исте. Један октант садржи и октаедарску и тетраедарску структуру, при чему имамо наизменично слагање октаната типа тетраедар – октаедар и октаната типа октаедар – тетраедар. Исти октанти имају заједничку ивицу, а различиту заједничку страну.

Укупан број молекула у једној елементарној ћелији је 8, што значи да јединична ћелија садржи 32 анјона који формирају 64 тетраедарске и 32 октаедарске шупљине, од којих је 8 тетраедарских места заузето од стране A катјона, а 16 октаедарских места заузето од стране B катјона.

Катјонска расподела у спинелним структурама се односи на расподелу катјона у тетраедарским (A) и октаедарским [B] положајима. Општа формула спинела се може представити као:

$$(A_{1-\delta}^{2+}B_{\delta}^{3+})[A_{\delta}^{2+}B_{2-\delta}^{3+}]O_2^{2-} \quad (2.14)$$

У претходном изразу мала и угласта заграда означавају тетраедарска А места, односно октаедарска В места, респективно. Члан δ представља степен инверзије, тј. показује који део тетраедарских места А, заузимају В катјони. У зависности од вредности степена инверзије разликују се три могућа типа структуре спинела:

- 1) Нормални спинел ($\delta = 0$); код нормалног спинела (овог типа) сви А катјони заузимају тетраедарске положаје, а сви В катјони заузимају октаедарске положаје, па је општа формула нормалних спинела $(A)[B]_2 O_4$.
- 2) Инверзни спинел ($\delta = 1$); код инверзног спинела једна половина В катјона је у тетраедарским положајима, а друга половина, заједно са А катјонима, налази се у октаедарским положајима. У овом случају формула је $(B)[AB]O_4$.
- 3) Мешовити спинел ($0 \leq \delta \leq 1$); код мешовитог спинела катјонска расподела одговара оној између нормалне и инверзне спиналне структуре.

Који тип спинела ће настати зависи од јона који га изграђују, тј. од њихових јонских радијуса, јонског наелектрисања, али и од температуре, ефекта кристалног поља и енергије решетке.

2.2.2 Наноструктурни ферити

Ферити представљају интересантну групу материјала за лако модификовање и побољшање особина попут високе термичке стабилности, електричне отпорности и пермеабилности, потом малих губитака. С тога се могу примењивати у уређајима који раде у високофреквентној области, у уређајима за складиштење информација, телекомуникационим уређајима, језгрима трансформатора, неким сензорима и сл. У форми нанокристала ферити показују добра магнетна својства.

Смањење величине честица (енг. *sizeeffect*) код наночестичног ферита има велики утицај на магнетизацију и магнетна својства при чему су ове вредности детерминисане неком критичном величином честица. Међутим, и избор методе синтезе као и расподела катјона између тетраедарских и октаедарских места ће у великој мери условити магнетна својства, као што је повећана магнетизација или пораст *Neel* – ове температуре, T_N , у односу на балк ферите. Промене особина наночестичних ферита се приписују инверзији катјона, али се поставља питање да ли је та инверзија условљена пре избором методе за

синтезу честица (sol – gel, копреципитација, механохемијска синтеза и др.) или је та инверзија углавном узрокована ефектом величине честице (енг. *finite size effect*).

За разумевање утицаја величине честица на магнетна својства, неопходно је пратити промене материјала до којих долази при смањивању величине честица од неколико микрона до неколико нанометара. Наиме, велики однос површине према запремини код магнетних наночестица условљава неке нове ефекте који прате ове промене, а то су ефекат површине (енг. *surface effect*) као и ефекат коначне величине честица.

Једна од главних одлика наноматеријала је та што њихова структура у великој мери утиче на макроскопске величине. Тренутна истраживања у области наноматеријала су посвећена могућности добијања материјала унапред дефинисане структуре са задатим особинама и могућностима примене. Неке од тих особина су велика магнето – резистенција (енг. *giant magneto resistance, GMR*), добар Холов ефекат (енг. *Hall effect*), побољшање реманенције, коерцитивности, магнетокалоријског ефекта, особине стабла као и ефекат квантовог тунеловања [7 – 10].

Укупно узајамно дејство између површинских ефеката и ефекта коначне величине честица одређује магнетна својства наночестичних структура. Најчешће се оба ефекта појављују истовремено, тако да је тешко уочити њихов појединачан допринос. Ефекти коначне величине су последица геометријских ограничења коначне величине, док су површински ефекти резултат несиметрије на граници честице што доводи до спинског неуређења и фрустрације (енг. *spin frustration*) [11]. Код веома малих честица, површински ефекти углавном одређују магнетна својства, јер смањењем величине честица расте удео површинских спинова у односу на њихов укупан број. На пример, честица кобалта полупречника 1,6 nm која садржи око 200 атома, имаће око 60 % свих спинова концентрисаних на површини [12].

2.2.2.1 Ефекат коначне величине честица

Постоје два најчешће истраживана ефекта коначне величине наночестичних система, и то: монодоменски лимит и суперпарамагнетни лимит.

Монодоменски лимит

Магнетна честица је толико мала (обично неколико десетина или стотина nm³) тако да се може сматрати нулто – димензионим магнетним системом. У реалним системима расподела честица се описује лог – нормалном расподелом, облика [13]:

$$f(V) = \frac{1}{\sigma V \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{\ln^2(V/V_0)}{2\sigma^2} \right] \quad (2.15)$$

где је V_0 највероватнија запремина честица, а σ је стандардна девијација величине $\ln(V)$. Оваква расподела је потврђена у многим системима путем трансмисионе електронске микроскопије, рендгенографије и других техника [14].

Микрокристални материјали се одликују вишедоменском структуром униформне магнетизације унутар домена који су међусобно одвојени један од другог *Bloch* – овим зидовима. Доменску структуру први је објаснио Weiss [15]. Предпоставка је да реални узорци садрже велики број малих области, тзв. домена, у којима је магнетизација у засићењу, при чему правци магнетизације различитих домена не морају бити паралелни. Величина и облик домена зависи од међусобног дејства анизотропне, магнетостатичке енергије и енергије измене посматраног система. Смањивањем запремине честица (система) смањује се и величина домена и ширина зидова. Формирање зида домена је процес условљен равнотежом између магнетостатичке енергије (која је пропорционална са запремином материјала) и енергије потребне за формирање домена (пропорционалне величини међуповршине између домена). При критичној запремини честице, систем се више не дели на магнетне домене него задржава структуру монодомена. Тада се изједначава енергија потребна за креирање зида домена и магнетостатичка енергија за одржавање монодомена. Критични пречник честице који означава прелаз из вишедоменске у монодоменску структуру, обично износи неколико десетина нанометара и зависи од природе материјала. Пречник сферне честице као монодомена, D_c , може се одредити из израза:

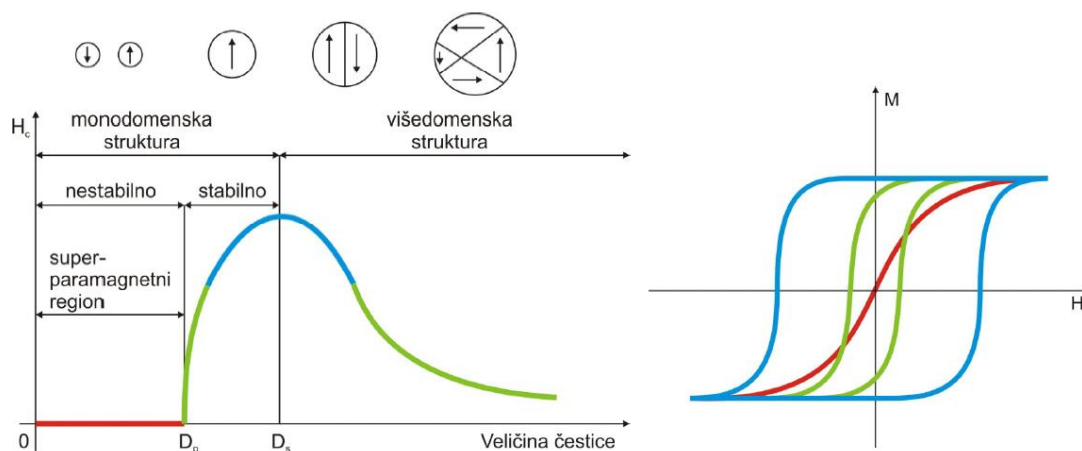
$$D_c = \frac{9E_p}{2\pi M_s^2} \quad (2.16)$$

где је M_s спонтана магнетизација честице, а E_p је енергија зида домена дата следећом релацијом:

$$E_p = \left(\frac{2k_B T_C K}{a} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

где је k_B Болцманова константа, T_C Киријева температура, K је магнетокристална анизотропија, док је a константа решетке. Честице са израженом анизотропијом се одликују и већим критичним пречником.

На Сл. 2.12 дат је прелаз из вишедоменске структуре у монодоменску и облик кривих магнетизације.



Сл. 2.12. Прелаз из вишедоменске у монодоменску структуру и промена коерцитивног поља са смањивањем честице (лево) и облик кривих магнетизације у функцији величине честица (десно) [16]

Суперпарамагнетни лимит

Утицај величине честица на својства магнетних материјала може се испољити у облику појаве суперпарамагнетизма. При промени оријентације спинског магнетног момента потребно је савладати енергетску баријеру магнетне анизотропије, која је пропорционална производу константе магнетне анизотропије и запремине анизотропног материјала. Код балк (микро) материјала анизотропна енергија је већа од термичке енергије, па је могуће одржати преферентни положај спинова. Код наночестица механичка енергија је довољно велика да лако обрне спин. Због магнетних флуктуација спинова и њихове насумичне оријентације резултујућа магнетизација је нула и та појава је описана као суперпарамагнетизам. Такав материјал је у ствари парамагнетан, а префикс „ супер “ је добио због „ великог “ магнетног момента сваке честице.

2.2.2.2 Површински ефекти

Најзначајнији површински ефекат који утиче на магнетна својства је појава анизотропије. Уобичајени типови анизотропије су:

- магнетокристална анизотропија,
- анизотропија облика,
- анизотропија напрезања и
- површинска анизотропија.

Анизотропија се обично узима као једноосна по карактеру и представља се једначином [17]:

$$E = kV \sin^2 \theta \quad (2.18)$$

где је k укупна енергија једноосне анизотропије по јединици запремине, V је запремина наночестице, а θ представља угао између правца магнетизације и осе лаке магнетизације.

Код магнетокристалне анизотропије резултујући магнетни момент, који је резултат сабирања спинског и орбиталног момента, је усмерен у тачно одређеном правцу, углавном у правцу осе лаке магнетизације и обично се поклапа са правцем једне од кристалографских оса. На тај начин се постиже минимум потенцијалне енергије. Магнетокристална анизотропија је карактеристика самог материјала и не зависи од облика честица. Коерцитивност је пропорционална константи анизотропије па високо анизотропни материјали имају високу вредност коерцитивности.

Материјали чије честице нису сферно – симетричног облика могу поседовати анизотропију облика. Правац вектора магнетизације највише зависи од спољашњег облика честице. Што је већи однос димензија честица (већа анизотропија облика), то је већа магнетна коерцитивност. И вектор магнетизације ће се усмерити дуж правца израженије димензије па ће се вредност магнетизације повећати.

Површинска анизотропија има природу кристалног поља и потиче од нарушавања симетрије на граници зрна посматраног система. За сферне честице ефективна енергија анизотропије се с тога може рачунати на основу обрасца:

$$K_{eff} = K_B + \frac{6}{d} K_S \quad (2.19)$$

где је K_B балк анизотропија, K_S површинска анизотропија, а d пречник честице. За сферне честице, површинска анизотропија је нула (због високе симетрије), међутим, ово није случај са наночестицама чије су димензије свега неколико атомских слојева, па је експериментално потврђена ваљаност горње релације [18].

2.2.3 Магнетно – меки и магнетно – тврди материјали

Магнетно – меки материјали

Магнетно – меки материјали се одликују великом пермеабилношћу, малим коерцитивним пољем и малим губитцима усред хистерезиса. Употребљавају се за различите потребе у електротехници и то: за магнетна кола електричних машина и трансформатора, електромагнете, релеје и мерне уређаје, дакле свуда где се минималним губитцима енергије постиже велика магнетна индукција. Код једносмерне побуде првенствено се употребљавају материјали или легуре што веће пермеабилности и што веће индукције засићења, а у случају наизменичне побуде важно је да губитци у материјалу, проузроковани вртложним струјама, буду што мањи. У ту сврху се употребљавају феромагнетне легуре са великом специфичном отпорношћу, а истовремено се магнетна језгра састављају из танких, међусобно изолованих лимова. Најчешће употребљаван магнетно – меки материјал је гвожђе, које захваљујући добрим магнетним особинама, ниској цени и широкој могућности легирања, покрива широк опсег општих и специјалних потреба. Најважније меко магнетне легуре гвожђа су легуре са силицијумом, силицијумом и алуминијумом, никлом, кобалтом и веома меки ниско – угљенични челици.

Гвожђе као компонента за израду магнетно – меких легура мора бити чисто. Ипак, техничко гвожђе садржи неке примесе, као што су C, S, Mn, O, N, Si итд. које мање више кваре његова својства. Зато је потребно, у већини случајева, извршити рафинацију и тако odstrанити примесе.

Чисто гвожђе са мање од 0,05 % примеса добија се специјалним поступцима. На пример, електролитичко гвожђе, добија се електролизом истопљеног гвозденог сулфата или гвожђе хлорида. Коерцитивно поље електролитичког гвожђа се може довести у границе 10 A/m до 30 A/m. Други познати материјал је карбонилно гвожђе, које се добија специјалним термохемијским процесом. Коерцитивно поље износи око 7 A/m . Пошто се добија у облику праха, карбонилно гвожђе се затим, на температури око 1200 °C, синтерује у атмосфери водоника у одређен облик (ваљкасти). Као прах се користи за израду прашкастих високофреквентних мекомагнетних језгара.

Легуре гвожђа и слицијума углавном се користе при изради електричних уређаја, трансформатора и делимично апарата. Главни утицај силицијума на својства гвожђа је

повећање специфичне електричне отпорности (повећање од $0,1 \mu\Omega\text{m}$ за чисто гвожђе до $0,65 \mu\Omega\text{m}$ за легуру са 5 % Si). Тако се постиже знатно смањење вртложних струја, а тиме и губитци наизменичног магнећења. Неизбежан утицај силицијума је незнатно смањење индукције засићења, B_s .

Феросилицијумске легуре се у електротехници највише употребљавају у виду тзв. магнетних лимова. Топло ваљани лимови се одликују изотропијом, што је последица једнаке оријентације кристала у свим смеровима. У пракси се праве углавном четири врсте топло ваљаних магнетних лимова, према степену легирања, и то:

- нормални лимови који садрже до 0,7 % Si
- слабо легирани лимови са око 1 % Si
- средње легирани лимови са 1,7 % до 2,7 % Si
- високо легирани лимови са 3,4 % до 4,6 % Si

Данас најбољи постојећи топловаљани високо легирани лимови имају губитке $(0,8 - 0,9) \text{ W/kg}$, а максимална пермеабилност износи око 15000 до 20000.

Нека магнетна својства се могу побољшати поступком хладног ваљања лимова у једном смеру и специјалном термичком обрадом по завршетку ваљања (на око 1200°C) у атмосфери водоника. Тако се добијају лимови, који уз 2,8 % до 3,2 % Si и дебљине 0,35 mm имају почетну пермеабилност 400 до 800, максималну пермеабилност 40000 до 60000, а губитке $0,5 \text{ W/kg}$. Међутим, овако добра магнетна својства поседују хладно ваљани лимови само у смеру ваљања. Последица хладног ваљања је изванредна глаткоћа површине.

Легура гвожђа са Si и Al је позната под називом алсифер (9,5 % Si; 5,6 % Al, а остатак је Fe). Ова легура имају специфичну отпорност око $0,8 \mu\Omega\text{m}$. Почетна пермеабилност износи 10000 до 35000, а максимална до 110000. Коерцитивно поље је око $1,6 \text{ A/m}$, а индукција засићења око 1,1 T.

Легуре гвожђа и никла спадају у групу меких магнетних материјала. Сам никал се у магнетном погледу одликује ниском индукцијом засићења, а у електричном погледу ниском специфичном електричном отпорношћу, што му онемогућава озбиљнију примену. Међутим, легуре Ni и Fe показују задовољавајућа магнетна својства. Најчешће се користе три групе легура са 36 % Ni, са 56 % Ni и са 78,5 % Ni.

Легуре са 36 % Ni имају добра магнетна својства и специфичну електричну отпорност ($0,8 \mu\Omega m$), а индукција засићења је око 1,2 Т (рометал). Ови материјали налазе примену за различите трансформаторе нижих и виших фреквенција, пригушница, емисионих уређаја и друго.

Легуре са 50 % Ni имају релативно високу индукцију засићења (до 1,6 Т), а нижу специфичну отпорност ($0,45 \mu\Omega m$) као што су радиометал и пермалој В. Повећање специфичне отпорности може се постићи додавањем минималне количине Cu овим легурама. Ове легуре употребљавају се за тонфреквентне трансформаторе, магнетне регулаторе, заштитне релеје, магнетне појачаваче и др.

Легуре са 78,5 % Ni имају најмању индукцију засићења (0,6 Т до 1,1 Т) и најмању специфичну отпорност ($1,16 \mu\Omega m$). Међутим, ове легуре имају највећу почетну и максималну пермеабилност. Углавном се употребљавају за преносне и струјне трансформаторе и друге специјалне машине. Вредности пермеабилности и коерцитивног поља за бинарне Fe – Ni легуре дате су у Табели 2.2.

Табела 2.2. Вредности почетне и максималне пермеабилности и коерцитивног магнетног поља за легуре Fe – Ni

	μ_r	μ_{\max}	$H_c (A/m)$
36 % Ni	до 2000	до 10000	око 30
50 % Ni	до 3000	до 35000	око 20
78,5 % Ni	до 10000	до 100000	око 4

Аморфне металне легуре имају добра магнетна својства. Оне се могу сврстати у две категорије: легуре типа ТМ – М и легуре типа ТМ – ТМ (где је ТМ прелазни метал, а М металоид). Већина магнетних аморфних легура садржи 60 % - 90 % Fe, Co, Ni и неметале, који обезбеђују формирање аморфне структуре (B, P, Si, C, Ge, W). Прелазни метали (Mo, Cr, Mn, V, Nb) додају се у малим количинама ради побољшања појединих карактеристика, као што су повећање температуре кристализације, смањење брзине раста зрна кристала при одгревању итд.

Аморфне легуре имају, на собној температури, знатно већу специфичну електричну отпорност од кристалних материјала истог састава, што их чини атрактивним за примену

у опсегу високих фреквенција. Типична вредност специфичне отпорности је од $1,2 \mu\Omega\text{m}$ до $1,5 \mu\Omega\text{m}$.

Магнетно – меки материјали за VF технику

Порастом фреквенције (10^5 Hz и више) нагло расту губитци због вртложних струја (са другим степеном фреквенције). Индуктивности, сопствене и међусобне, за било које сврхе у VF техници, ако се изводе без магнетног језгра на неком носачу од изолационог материјала, захтевају прилично велике димензије. С друге стране, појава великих губитака, а тиме и малог фактора добротe ($Q = \omega L/R$), захтева да се нађе боље решење. То се постиже израдом високофреквентних мекомагнетних језгара од прашкастог материјала. У принципу постоје две врсте ових језгара.

Прву групу чине језгра добијена пресовањем и печењем међусобно добро изолованог, финог феромагнетног металног праха величине зрна од 1μ до 10μ . Изолација уједно служи и као везиво, а за метални прах обично се употребљава млечено електролитско гвожђе, карбонално гвожђе, алсифер, пермалој и други. Као изолационо и везивно средство употребљава се водено стакло шепак, фенолне смоле и слично. На овај начин се смањују губитци услед вртложних струја јер се постиже висока специфична отпорност, а са друге стране носилац магнетних особина је прах феромагнетика ситних зрнаца. Међутим, оваквим поступком се смањује пермеабилност пошто се овде практично може говорити о ефективној пермеабилности (а не пермеабилности употребљеног феромагнетика). Даље, пермеабилност језгра је практично константа, што је узроковано линеаризовањем криве магнетизовања због постојања великог броја делова од изолационог материјала. Ефективна пермеабилност језгра креће се у распону од 1,5 до 50. Ова језгра на бази металног праха употребљавају се за Пупинове завојнице, филтарске завојнице, VF филтре на високонапонским водовима, завојнице осцилаторних кола, у радиотехници итд.

Другу групу чине ферити, често називани и магнетно – керамички материјали, будући да се праве од неметалног праха. То су материјали од оксида гвожђа (Fe_2O_3) и оксида неког двовалентног метала (CuO , MnO , MgO , CoO , NiO итд.). Израђују се тако што се оксиди сажмичу и синтерују. Синтерована маса се затим пресује у одговарајуће облике (понекад уз додатак органског везива). Након пресовања врши се одгревање готових комада на високим температурама. Ово завршно одгревање има велики утицај на магнетна

својства. Посебна одлика свих ферита је велика специфична отпорност (10^6 до 10^{12} пута већа од отпорности металних легура).

Примена мекомагнетних ферита је веома разноврсна. То се посебно односи на типове:

- MnZn ферити;
(за фреквенције од 0,1 MHz до 1 MHz, пермеабилности око 6000)
- NiZn ферити;
(за фреквенције преко 25 MHz, пермеабилности око 15)
- MgMn ферити;
(за импулсне и микроталасне намене)

Магнетно – тврди материјали

Главни критеријум за оцену квалитета магнетно – тврдог феромагнетног материјала од кога се израђују перманентни магнети је енергија, коју такав материјал предаје ваздушном процепу. Када не би било ваздушног процепа, индукција у магнетном колу би имала вредност реманентне индукције, B_r . Због постојања процепа, индукција у магнету има нешто мању вредност, која одговара тачки на грани криве магнетизовања у другом квадранту. Ова грана се зове крива размагњећивања.

Према закону о конзервацији магнетног флукса, флуксеви у магнету и ваздушном процепу су исти, а магнетне индукције су обрнуто сразмерне површинама попречног пресека гвожђа и ваздушног процепа (ако их не сматрамо истим).

На основу Амперовог закона за контуру (дуж осе магнета и процепа) може се закључити да јачине магнетног поља, H , и магнетне индукције, B , у гвожђу (магнету) имају супротне смерове. У међугвожђу њихови смерови су исти јер је $B_0 = \mu_0 H_0$.

Иначе, вектори \vec{B} и \vec{B}_0 имају исти смер у односу на осу магнета, пошто линије вектора магнетне индукције у целом магнетном колу морају бити непрекидне и затворене саме у себе.

Производ индукције и поља у некој тачки криве размагњећивања представља меру за енергију, коју перманентни магнет може предати ваздушном процепу, па се тај производ $B \cdot |H|$ назива енергетски производ.

На основу релације:

$$B_0^2 = \mu_0 \frac{V}{V_0} B |H| \quad (2.20)$$

која повезује магнетне индукције у процепу са енергетским производом могу се извести закључци:

- Запремина утрошене феромагнетне супстанце V , при потребној индукцији B_0 у међугвожђу запремине V_0 је минимална када је производ $B \cdot |H|$ максималан.
- За дату количину (V) феромагнетика у међугвожђу запремине V_0 остварује се максимална могућа индукција B_0 , када је производ $B \cdot |H|$ максималан.

Дакле, тачку са максималним енергетским производом $(B \cdot |H|)_{\max}$ треба одабрати као радну тачку.

За квалитет перманентног магнета меродаван је и фактор:

$$k_i = \frac{(B \cdot |H|)_{\max}}{B_r \cdot H_c} \quad (2.21)$$

који представља однос максималног енергетског производа тврдог магнетног материјала према енергетском производу који би постојао, када би петља хистерезиса уз исту реманенцију и коерцитивну силу била правоугаона. Овај фактор представља одступање од идеалне карактеристике.

Поред наведених особина за перманентне магнете, треба водити рачуна и о другим својствима као што је зависност промене магнетног материјала од температуре, а као последица тога и старење магнетног материјала.

Употреба перманентних магнета је распрострањена у разним подручјима, као што су електроакустични уређаји, мерни инструменти, релеји, регулатори напона, уређаји за паљење мотора, генератори виших фреквенција и др.

Ограничен је асортиман материјала који по својим магнетним и технолошким својствима долазе у обзир за израду перманентних магнета. Најстарији су угљени челици. Њихова примена је ограничена због осетљивости на ударе, вибрације и промене температуре, као и због веома мале коерцитивне силе и малог енергетског производа.

Повољнији резултати се постижу челицима легираним са Cr, V и Co.

Другу групу перманентно – магнетних материјала сачињавају дисперзионо каљени материјали. То су легуре без угљеника, које посебном топлотном обрадом (каљењем и накнадним жарењем) добијају фину структуру, велику тврдоћу и одлична магнетна својства. Одликују се великом стабилношћу на повишеним температурама и неосетљивошћу при старењу. Коерцитивно поље има вредност око 500 A/m. Најважније

из ове групе су легуре на бази гвожђа, алуминијума и никла (ALNI). Још бољи резултати постижу се додавањем кобалта и евентуално бакра, под називом ALNIKO. Ове легуре могуће је такође обликовати синтеровањем, тако што се претходно материјал самелје у прах, а затим обликује у жељени облику калупима.

Посебну групу сачињавају оксидни магнети који се израђују мешањем једнаких количина праха оксида гвожђа (Fe_3O_4) и кобалтног ферита (CoFe_2O_3).

Магнетно – меки и магнетно – тврди ферити

Хемијска формула магнетно – меких ферита се генерално може изразити као MeFe_2O_4 , где је Me^{2+} двовалентни метал (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} итд.). Најчешћи комерцијални меки ферити су цинк – ферити, код којих је део јона цинка замењен са јонима никла (Ni) или мангана (Mn). Основна разлика у особинама између никл – цинк ферита ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$) и манган – цинк ферита ($\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$) је у висини њихове специфичне електричне отпорности. У структури типа спинела метални јони Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и други, преферирају октаедарски положај, а Fe^{3+} и Zn^{2+} преферирају тетраедарске положаје. NiZn и MnZn ферити имају инверзну структуру спинела, где се део В јона налази у тетраедарским положајима док су А јони искључиво у октаедарским положајима.

Магнетно – тврди ферити су перманентни магнетни материјали који се базирају на баријум, стронцијум и олово хексафериту. Њихова формула се може написати у облику $\text{MeO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, где је $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$.

Магнетно – тврди материјали могу се поделити на металне и керамичке или оксидне. Баријум ферит, чија је хемијска формула $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, представник је керамичких магнета. Керамички магнети у односу на металне имају нижу реманентну индукцију, а већу коерцитивну силу. Ова својства захтевају конструкцију керамичких магнета веће површине и мање дужине. Велика коерцитивна сила омогућава вишеполно магнећење, што представља велику предност керамичких магнета у односу на металне. Велика специфична отпорност од $10^4 \Omega\text{m}$ омогућава примену керамичких магнета и при веома високим фреквенцијама. Поред техничких предности, керамички магнети су и економичнији, јер су сировине од којих се производе јефтине (BaO и Fe_2O_3), за разлику од металних магнета који се производе од врло скувих сировина (Co и Ni).

Керамички магнети се производе класичном технологијом израде керамике. Пресовањем се добија одређени облик магнета који се затим синтерује на око 1250 °C. При синтеровању димензије се смањују за око 15 %.

Баријум ферит има хексагоналну кристалну структуру са бољим магнетним карактеристикама дуж кристалне s – осе. Уколико при пресовању делује магнетно поље, честице ће се оријентисати тако да ће добијени магнет имати боља магнетна својства у правцу деловања поља. Ова врста магнета назива се анизотропним.

Специјана врста керамичких магнета су пластоферити. Они се производе од смеше баријум – феритног праха и термопластичног везива технологијом израде пластике. Њихова магнетна својства су нешто слабија, али њихова важна особина је пластичност, тако да су еластични.

Керамички магнети имају широку примену. Користе се за: звучнике, мање електромоторе, магнетне бравице, слушалице, мерне инструменте, корекционе магнете за телевизијске уређаје, у алтернативној медицини итд.

2.3 Методе добијања феритних прахова

2.3.1 Конвенционални поступци добијања ферита

Међу најзаступљеније конвенционалне поступке добијања ферита убрајају се:

- Избор сировине и припрема праха
- Израчунавање састава полазних смеша
- Мерење и мешање
- Калцинација
- Млевење
- Гранулација или сушење распршивањем
- Пресовање

Избор сировине и припрема праха

Избор сировине зависи од жељених својстава, врсте опреме, поступка који се користи и од економичности. У случају високе пропустљивости, потребни су материјали високог квалитета, чистоћа треба да је на високом нивоу ($\leq 0,1$ % нечистоћа од укупног састава). Ферити који имају потрошачку примену (комерцијални ферити) веома су приступачни и

пошто је њихова спецификација много мање стриктна од оне која се захтева код примене у телекомуникацијама или микроталасној техници, праве се од мање чистих материјала. Захтеви за величином честица сировина зависе од коришћене опреме. На пример, ако користимо млевење куглама (енг. *ball milling*) можемо да користимо грубљу сировину чија је цена нижа. За суво мешање без млевења потребне су ситније честице. Генерално, квалитетно уситњена и хомогенизована сировина одређује цену. На основу геометрије честица и познате густине материјала, може се израчунати просечна величина честица.

Реактивност сировина је оперативни параметар који се тешко квантитативно мери. У једној студији [19] реактивност гвожђе оксида у MnZn феритима одређена је најнижом температуром коју производи прва спинална фаза (цинк ферит). Наравно, што је нижа температура, реактивност је већа. Упоменутој студији [19] од два оксида исте површине, онај са лоптастим честицама је имао већу реактивност од оног чије су честице имале игличаст облик. Сматра се да ову разлику узрокује повећана ефикасност паковања претходног праха. Највећи удео међу сировинама за спиналне ферите има гвожђе оксид и с тога и највећи потенцијал да утиче на својства ферита.

Главни извори гвожђе оксида за ферите по растућим трошковима су:

- природна или прерађена руда гвожђа (хематит и др.)
- отпадни корозиони продукт при преради гвожђа из високих пећи и
- карбонил гвожђе оксид добијен оксидацијом карбонил гвожђа.

Када је у питању производњатврдих ферита са малим трошковима [20] предлаже се употреба прерађене руде гвожђа која садржи мање од 0,2 % силицијума и 0,15 % алуминијума.

Компаративном проценом никл ферита са четири различита гвожђе оксида [21] утврђено је да је ферит са γ -Fe₂O₃ имао боља електрична својства. Забележена је употреба гвожђе оксида [22], природно прочишћеног само физичким методама. Проценат силицијума био је висок (2 %), проценат алуминијума је био 1 %, док је специфична површина била мала. Додавањем СаО и ванадијум пентоксида V₂O₅, добијају се енергетски ферити са релативно прихватљивим својствима.

Трошкови ових оксида се крећу од неколико центи до неколико долара за фунту (0,5 kg). Када се ради о чистоћи, тешки метали који могу да уђу у решетку и да проузрокују деформације, веома су непожељни. Алкални метали као што су Na и K могу да смање отпорност и наруше својства при високим фреквенцијама. Још једна ствар која

се мора узети у обзир када се говори о чистоћи јесте присуство оксида који мењају процес синтеровања флуковањем, тј. синтеровањем у присуству течне фазе. Ови оксиди мењају својства додавањем SiO_2 и V_2O_5 .

У случају MnZn ферита, најскупља сировина је мангански састојак. Као и у случају гвожђе оксида, доступне су сировине различитог квалитета. У случају мангана, разлика је у самој манганској мешавини. У Табели 2.3 наведени су доступни материјали. Избор се креће од јефтине руде Mn до квалитетног реагенса MnCO_3 .

Табела 2.3. Извори и цене мангана за ферите [4]

Извор	Удео Mn %	Цена/кг	Својства
MnO_2	62	\$1,20	Грубе честице
Mn_2O_3	69,9	\$2,00	Велика површина
Mn_3O_4	70,5	\$3,00	Велика површина
Mn	99,8	\$1,60	Запаљиве ако су ситне
MnCO_3	44	\$6,60	Ниво реагенса
MnO - осиромашена руда	62	\$0,50	Висок садржај нечистоћа

Квалитет реагенса има предност у коришћењу за специфичне примене где цена није толико битна (као што су ферити за главе за снимање). Mn метал представља умерено јефтин извор али мора бити да се самеле, што на жалост може резултовати опасношћу од експлозије због запаљивости.

Израчунавање састава полазних смеша

Са теоријске тачке гледишта, састав једног ферита се израчунава у молским процентима. Тако ће за ферит чија је формула $\text{Mn}_5\text{Zn}_5\text{Fe}_2\text{O}_4$ или $0.5\text{MnO}.0.5\text{ZnO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ одговарајући молски проценти бити:

MnO	25 мол %
ZnO	25 мол %
Fe_2O_3	50 мол %

Ови молски проценти су потом претворени у масене проценти традиционалним хемијским израчунавањима. Међутим, при израчунавању треба обратити пажњу на неколико ствари. Прво, ако извор одређеног оксида није у горе приказаном облику, мора се применити фактор претварања и маса компоненте мора да се повећа или смањи у складу са тим. Друго, када сировина не може да се 100 % дефинише (MnCO_3 који не мора да буде стехиометријски) онда се израчунавање које је дато за метал мора претворити у одговарајући облик. Други фактори могу да се представе у облику процента оксида (тј. 99,5 % Fe_2O_3). Поред влаге, друге нечистоће могу да буду присутне у анализи. Овде се опет анализа користи за израчунавање тежине сваког састојка.

Једно одступање од употребе моларног удела дешава се у случају мањих додатака у виду CaCO_3 , SiO_2 , SnO_2 и TiO_2 , који су дати као масени проценти. Још једна корекција која се користи у израчунавању укључује надокнаду за гвожђе које се добија приликом поступка млевења. Ове корекције могу да се утврде из искуства и укључују смањење обима Fe_2O_3 у сировинама.

Главни хемијски елемент може да се одреди из праха ферита или из загреваног ферита флуоресцентном анализом дисперзованих таласних дужина X – зрака. Прах или део млевеног загреваног ферита помешан је са постотком стандардног органског везива и пресован у облику диска који се користи као узорак за рендгеноструктурну анализу. Мање заступњени елементи као што су Ca , Si , Ti и Sn могу се анализирати преко свог раствора спектроскопијом апсорпције атома или *ICP* – ом (индуктивно спрегнутом плазмом) или *DC* спектроскопијом плазме. Једна студија [23] показује повећано одступање главних хемијских анализа истог MnZn феритног праха и међу већим произвођачима ферита. У неким случајевима варијације су износиле један проценат. Постојало је много веће подударење у резултатима вишеструких анализа у једној лабораторији. С тога, у интересу могућности за производњу ферита, треба да се користе аналитички стандарди који се заснивају на хемији најбољег електричног учинка. Разлози за постојање различитих лабораторијских резултата односе се на разлике у припреми узорка, поступку анализе и инструментима.

Мерење и мешање

Тачност мерења би требало да износи $\leq 0,1\%$. У пракси се користе левци (контејнери, посуде) како не би било губитака у материјалу приликом трансфера. Често се користе

специјалне ваге са калибрисаном посудом за мерење и дигитални читачи са бележењем тежина на штампаном примерку.

Мешање може да се уради уз помоћ различитих средстава, може да буде на суво или на влажно и са коинцидентним мерењем или без њега. Традиционално млевење куглашима се ради у влажном стању, пошто се сувим млевењем може добити проблематично накупљање праха на зидовима и лоптицама. Користе се куглични млинови лопташи (енг. *ball mills*) или млинови са шипкама (енг. *rod mills*). Куглични млин је машина за уситњавање у којој је осовина млина вертикална и чије куглице покрећу лопатице које ротирају око централне осовине. Време млевења је краће уколико су куглице ситније, пошто се кугле могу брже окретати. Оптимизацијом производње меких ферита [19] бољег квалитета установљено је да ротирајући млин производи хомогеније мешавине од оних које се добијају кугличним млином. Закључује се, такође, да састојци Mn и Fe оксида постају хомогенији након 12 сати млевења. Међутим, састојак Zn је достигао максималну хомогеност након само 4 сата млевења. У тој тачки, хомогеност се смањила вероватно због агломерација ZnO.

Многе суве мешалице су доступне и већина их је заснована на мешању уз високе смицајне брзине. Између сувог и влажног поступка постоји полу – влажан поступак. У апаратима за млевење који мешају прах са отприлике 10 % влаге илустрован је рад два тешка ваљка која сабијају и мешају прах, а донекле га и мељу. Стругалице се користе да би се очистио зид. Други полувлажни поступак укључује употребу мешалице која може да се комбинује са пелетизером који производи округле плочице различитих величина (0,635 cm – 1,27 cm).

Ако у поступку није коришћен прелазни поступак калцинације, препоручује се процес млевења куглицама или помоћу атритора. Везивна средства и други адитиви могу да се убаце у куглични млин, а затим се одговарајући шликер суши и гранулише. Ако се користи процес калцинације, материјал који се добије влажним мешањем мора да се осуши пре калцинације. За материјале који су добијени коришћењем млина лопташа, емулзија је разводњена филтер пресовањем и узорак је осушен и разломљен. Друга опција је сушење прскањем, али то захтева додавање везивних средстава. У млевеним праховима, влажна мешавина може да се осуши у сушилици са непрекидном траком. Материјал који је добијен пелетизером може да се осуши и калцинише или да се директно оксидира. У традиционалним поступцима добијања праха [24], описана је употреба пелетизера за

мешање, млевење, и претварање у плочице феритног праха. Микросфере се такође могу направити као замена за сушење у спреју. Аутоматизована опрема која користи пелетизер комбинује неколико поступака, нпр. у литератури [25] се описује добијање гранула ферита поступком вреле паре у вакууму коришћењем *Eirich* – овог пелетизера.

Прегрејана пара је средство за сушење у вакууму. Развијена је техника за квантитативно мерење хомогености полазне (зелене) мешавине MnZn енергетских ферита [26] укључујући SEM (енг. *scanning electron microscope*) коришћењем EDAX (енг. *energy dispersive X - ray analysis*). Ова процена је повезана са хомогеношћу калцинисаног и синтерованог материјала и на крају са губитком енергије. Као што се и очекивало, ферит са највећом хомогеношћу у зеленом стању је имао најмање губитке.

У литератури [27] је разматран утицај величине честица и PVA везива на параметре MnZn феритног праха добијеног сушењем у спреју. Дебљина филма PVA везива слепљеног са феритним честицама зависи од садржаја везива и од температуре емулзије. Расподела PVA у деловима добијеним сушењем у спреју није униформна већ постоји градијент у радијалном правцу. Просечна величина честица ферита у великој мери утиче на укупну густину праха. PVA садржај утиче на облик гранула. У неким случајевима, када је PVA садржај изнад 1,1 % у емулзији ће се произвести велики број шупљина.

Калцинација

Генерално, температура калцинације ће бити нижа за око 100 К до 300 К испод крајње температуре синтеровања. Сврха калцинације (ако се користи) јесте да се покрене поступак формирања решетке ферита. Поступак спада међу оне који се користе за међудифузију супституентних оксида у хемијски и кристалографски јединствену структуру. Покретачка снага за међудифузију је градијент концентрације. Међудифузијом појединачних оксида, неки ферити се стварају на додирној површини. Ова завршна фаза смањује даљу дифузију пошто градијент концентрације нема више улогу покретача. Материјал у центру сваке честице оксида има потешкоће при ширењу кроз ферит пошто даљина ширења постаје већа. Ако се материјал преполови отварајући тако унутрашњост честице, поново се ствара покретачка снага за дифузију. Пошто током процеса оксидације долази до сажимања, једна од предности оксидације јесте смањење сажимања у коначном поступку синтеровања. Тиме се добија боља контрола финалних димензија онда када је

контрола неопходна. Поред тога, калцинација потпомаже хомогенизацији материјала, што очигледно представља предност.

Калцинација може да буде континуирана или шаржна. Шаржна калцинација није привлачна у економском погледу, тако да се у пракси често користи континуирано калцинисање. У неким случајевима материјал који треба да буде калцинисан, ставља се у посуде и шаље у тзв. *pusher* – пећи. Комерцијално, већина поступака калцинације се ради у обртним калцинерима (енг. *calciner*) који могу да буду гасни или електрични. Материјал се допрема у ротирајућу цев, нагнуту под унапред утврђеним углом, за одређено време и пропушта се кроз њу. Исправан рад обухвата оптимизацију параметара брзине окретања, угла нагиба, довођења топлоте, температуре и брзине испуна.

Током поступка калцинације, прах се стврдњава и боја се мења од сиве до црне. На ваздуху, манган се мења од свог првобитног облика у Mn_2O_3 . Такође постоје различити степени добијања ферита у зависности од материјала који се допрема и температуре, као и времена задржавања (енг. *residenc etime*). У обртном калцинеру могуће је контролисати времена задржавања брзином обртања и углом нагиба ротирајуће цеви.

Млевење

Након калцијације материјал који се стврднуо мора да се разбије у кугличном млину или атритору. Обим млевења ће зависити од расподеле величине честица, која ће потом утицати на хомогеност смесе која улази у последње синтеровање као и на микроструктуру након поступка синтеровања. Оптимална величина честица је генерално 1 μm или мања. Проценат чврстих тела у поступку мерења је одлучујући за правилно млевење и касније поступке. Ако је садржај масе за млевење превелик током самог поступка мерења, величина честица ће се смањити и емулзија ће постати вискозна. Ако је садржај чврстих честица премали, поступак сушења распршивањем (енг. *spray - drying*) ће произвести ситни сушени прах што није пожељно. Како би се задржао висок проценат полазних чврстих честица и тиме спречио проблем вискозитета, додају се дефлокуланти попут гуми арабике. Вискозитет смеше се често мери вискометром како би се надгледали комбиновани ефекти степена млевења, садржаја чврстог удела и процента везивног средства.

Гранулација или сушење распршивањем

Након млевења, емулзија (смеша) мора да се претвори у прах који може да се пресује. Како би се овај поступак олакшао, мора да се користи неколико адитива. Прво се додаје везивно средство које даје чврстоћу пресованој смеси. Многа везивна средства добијају се из различитих гума, целулозних деривата и поливинил алкохола (PVA). Често се користи поливинил алкохол, али нажалост његовом употребом се стварају чврсти делови приликом сушења распршивањем. Ова последица се може ублажити коришћењем омекшивача, као што је полиетилен гликол, како би се омекшале честице. Понекад се додају мазивна средства попут цинк стеарата. Разматрана је употреба комбинације два различита везива (поливинил алкохола и полиамин сулфона) која побољшавају карактеристике топљења [28], а такође је изучавана употреба различитих средстава за дисперзију (дефлокуланата) у поређењу са гумиарабиком [29]. Дефлокуланти се додају пре млевења куглицама, а везивна средства и омекшивач се додају мало пре завршетка млевења.

Гранулација омогућава да вода из емулзије испари док се у исто време избегава одвајање везивног средства константним мешањем. Осушени комад мора потом да буде разломљен на делове одговарајуће величине. Док се гранулацијом добијају прилично густе честице, својства добијеног праха нису тако добра као у случају сушења распршивањем. Поред тога, сушење распршивањем представља ефикаснији поступак.

Пресовање

Већина феритних прахова се пресује у калупу. Пресе за пресовање ферита у калупу могу да буду хидрауличне или механичке. За просте облике као што су прстенови или Е језгра (електронска језгра), могу да се користе пресе са једностепеним спуштеним ударачима. За компликоване облике, као што су језгра трансформатора и индуктора, могу се употребити пресе са додатним спуштеним ударачима.

У зависности од пресоване густине и својстава праха, пресе могу да користе притисак од неколико десетина МПа до 138 МПа. Пресовањем у калупу добијају се компактне масе које могу да имају градијенте густине коју узрокује трење праха дуж зида. Да би се овај проблем ублажио, могу се користити спољна мазива попут цинк - стеарата. Приликом пројектовања димензија калупа, треба узети у обзир својства праха при сажимању, који ће се пресовати, укључујући и везивни садржај, величину честице, густину пресовања и

степен калцинације. Услови последњег пржења су такође веома битни. Сви ови фактори помажу да се утврди финалан облик производа. Очигледно је да својства сабијања треба да буду значајна како би се произвели делови са ниском толеранцијом у погледу димензија. Претходно споменут градијент пресоване густине може да води ка диференцијалном смањењу (сажимању) или деформацији производа, јер сажимање може да варира од 10 % до 20 % на линеарној скали. Сажимање калупа се коначно одређује након оптимизације поступка за тражена својства и узимања у обзир сажимања која се јављају под овим условима. Показано је да се екстремно ниско сажимање ($>1,5\%$) у NiZnCu феритима за трансформаторе може постићи ниском температуром сагоревања стакла на бази олова [30].

У неким специјалним случајевима, феритни прах може да буде изостатички пресован топло или хладно. Изостатичко пресовање производи чврсте делове који су једноличнији од делова пресованих у калупу. То је због подједнаког притиска на свим површинама компактне масе. Хладне изостатичке пресе користе пренос притиска кроз течни медијум насупрот гуменој или пластичној врећи са прахом. Наравно, мала је контрола димензија тако да финални део мора да буде машински обрађен пре или после загревања. Врело изостатичко пресовање (енг. *HIPing*) се генерално користи за производњу делова са већом густином као што су главе за снимање или микроталасни ферити. Додатна предност изостатичког пресовања су ситни делови веће густине. Уместо металне чинијице као посуде за *HIPing* металног праха, алтернативни поступак за ферите је конвенционално пресовање и синтеровање масе на начин који ће произвести стврднуту површину на фериту.

2.3.2 Неконвенционални поступци добијања ферита

У данашње време велика већина феритних прахова се добија претходно описаним поступком, конвенцијалним поступком. Већина неконвенционалних поступака укључује добијање праха методом мокрог поступка (тзв. мокром методом). Међу те поступке се убрајају:

- Копреципитација
- Разлагање органских прекурсора
- Спреј пиролиза
- Сублимационо сушење

- Активирано синтеровање
- Синтеза из растопа соли
- Сол – гел синтеза
- Хидротермална синтеза
- Механичко легирање
- Распршивање у плазми

Копреципитација

Копреципитација је метода за добијање вишекомпонентних керамичких прахова истовременим таложењем два или више различитих катјона, при контролисаним условима температуре, рН вредности и концентрације.

У литератури [31 – 35] се могу пронаћи многобројни примери копреципитације. Познат је само мали број случајева комерцијалне употребе. Преципитати могу да буду у облику хидроксида, оксалата или карбоната који могу да се раставе (рашчлане) топлотним путем на одговарајуће оксиде. Преципитација може да се постигне хемијским или електролитским путем. Главне предности копреципитације су:

- већа хомогеност
- већа реактивност
- велика чистоћа – без брушења
- одговарајућа величина честица
- елиминација калцинације

Разлагање органских прекурсора

У литератури [36] се могу наћи описи многих лабораторијских поступака који укључују органске прекурсоре. Комерцијална примена је спречена због опасности од пожара и високих трошкова производње. Два веома честа органска једињења која се користе као органски прекурсори за ферите су ацетилацетонати и 8 – хидроксихинолини. MnZn ферити велике густине [37] су произведени спајањем појединачних $MnFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4$ прахова који су направљени разлагањем важног органског прекурсора хидрозинијум метал хидразин карбоксилата. Такође, синтетизоване су fine игличасте честице MnZn ферита [38] из игличастог α - $FeOOH$ и ацетилацетоната Mn и Zn.

Спреј пиролиза

У овом поступку метали се додају у облику растопљених соли (обично хлорида) у воденој средини. Раствор се прска у велику загрејану посуду где се металне соли хидролизују, а у случају гвожђа оксидишу. Киселина (HCl) се поново добија и потом се смеша оксида скупља на дну пећи.

Спреј пиролиза (енг. *co-spray roasting*) се односи на истовремено прскање више од једне компоненте (тј. Fe_2O_3 , MnO), што је описано у литератури [39, 40]. Употреба спреј пиролизе за добијање комерцијалних феритних материјала [41] има следеће предности:

- повећана хомогеност,
- елиминација кацинације,
- добра магнетна својства и
- економичан поступак.

Сублимационо сушење

Јони метала се растварају у воденом средству и распрше у врло хладну органску течност чиме се добијају fine, замрзнуте сфере. Раствор се потом екстрахује, а добијене замрзнуте сфере сублимационо суше после чега остаје смеша кристалних перкурсора. Ове сфере се потом постепено разлажу како би се добили ферити.

Активирано синтеровање

Варијација спреј пиролизе, у којој се мешавина реагујућих феритних материјала прска у посуду тако да калцинација брзо наступа, представља поступак који се назива активирано синтеровање. Није наведен ниједан вид комерцијалне примене овог метода.

Синтеза из растопи соли

Овим поступком оксиди соли металних компоненти ферита се растварају у неорганској соли која се споро топи, а која помаже реакцију оксида у истопљеном стању. Након завршетка реакције, растворљиве соли се разлажу у води остављајући талог феритног праха. У овом поступку, фино млевање прахова се избегава, али феритни прах је веома фин након прања што указује на малу растворљивост Fe_2O_3 или других оксида у растопљеној соли.

Сол – гел синтеза

Ово је нова техника у којој се мале колоидне честице прво формирају у раствору обично хидролизом органских једињења. Оне се потом повезују да би формирале гел или формирају керамичке честице. Мангански цинк ферити са вишком гвожђа и са додатком V_2O_3 су синтетизовани коришћењем цитратног поступка. Додавање бор оксида је унапредило раст зрна и изменило магнетна својства. Исти метод је коришћен за проучавање ефекта додавања V_2O_5 MgMnZn феритима са мањком гвожђа [42]. Мали додаци су спречили раст зрна али веће количине ($> 0,25\%$) су га унапредице.

Сол – гел техника је коришћена за дибијање микроталасних апсорбера из феритних сировина [43].

Хидротермална синтеза

Хидротермална синтеза укључује водену реакцију конституента на високој температури и под притиском у запечаћеној реакционој посуди. Хидротермална синтеза се може користити за контролу величине честица хематита и магнетита. Услови који су утицали на механизам образовања језгра (нуклеација) сматрају се одговорним за тај процес. Ова метода такође омогућава поступак прављења MnZn ферита, као и контролу величине наночестица [44 – 46].

Механичко легирање

Различити Zn и MnZn ферити су добијени млевењем куглашима (енг. *ball milling*) велике енергије, од основних оксида. Мењањем брзине окретања посуда и главног диска, може се добити неколико начина млевења.

Млевање је важан поступак у технологији прераде металних прахова. Његова основна намена је промена величине и облика честица, као и хомогенизација прашкастих, обично сложених смеша, које могу бити накнадно компактиране, на пример, пресовањем и синтеровањем. Међутим, млевање може довести и до различитих физичкохемијских и хемијских промена материјала.

Под дефиницијом механичког легирања подразумева се и механохемијски третман смеше два или више прахова од којих је бар један металан. Механичким легирањем могу се синтетизовати разни метастабилни материјали, као што су нанокристалне легуре [47].

За механохемијски⁵ третман прахова користе се различити типови млинова, најчешће вибрациони, атрициони, хоризонтални и планетарни куглични млин. Производи млевења јако зависе од услова млевења. Коришћење различитих млинова или промена параметара млевења често резултира уочљиво различитим путевима механохемијских реакција. Поред тога, за достизање одређене структуре, потребна времена млевења у млиновима различитог типа се јако разликују, некада десет и више пута. Због недовољног познавања феномена током механохемијског третмана, у садашњем тренутку није могуће поуздано „подешавање“ услова млевења при преласку рада са једног на други тип млина. Такође, није могуће са сигурношћу предвидети крајњи производ механохемијског третмана одабраног материјала.

Механичко легирање је техника млевења смеше прахова којом се добија композитни макроскопски хомоген прах, са изузетно фином микроструктуром. Процесу механичког легирања могу се приписати следеће могућности:

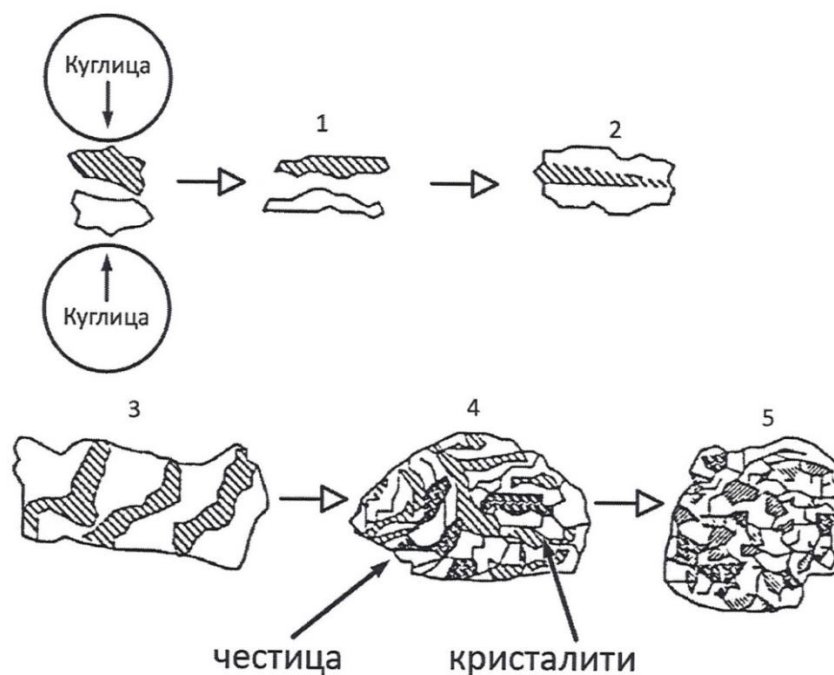
- производња fine дисперзије секундарне фазе,
- уситњавање структуре матрице до нанометарских величина,
- повећање граница растворљивости,
- синтеза нових кристалних фаза и
- добијање аморфних фаза.

Суштина процеса механичког легирања је легирање у чврстом стању узастопним хладним заваривањем (слепљивањем) и ломљењем честица прахова [49].

Појединачна колизија (судар) куглица – прах – куглица (као и куглица – прах – зид посуде), мења морфологију праха слепљивањем и ломљењем честица. Када се металне честице додирну, атомски чисте металне површине доведене су у непосредан контакт формирајући хладан вар. На тај начин се образује слојевита композитна честица. Истовремено, деформационо ојачана композитна честица може да се сломи. Догађаји хладног заваривања и лома одвијају се истовремено. Заваривање (са пластичном деформацијом и англомерацијом) и лом (смањење величине честица) „месе“ композит тако да структура честица постепено постаје финија и хомогенија. Даљим млевењем, у овако образованим композитима, могу се одигравати различите механохемијске реакције, које у неким случајевима доводе до образовања аморфне фазе.

⁵ Механохемија се дефинише као наука која проучава физичкохемијске промене материје под утицајем механичке енергије (*Heinicke* 1984) [48]

Треба напоменути и да се након извесног времена млевења, просечна величина честица даљим млевењем не мења (просечна величина око $1\ \mu\text{m}$), међутим величине кристалита у честицама се могу и даље смањивати све до нанометарских величина као што је приказано на Сл. 2.13.



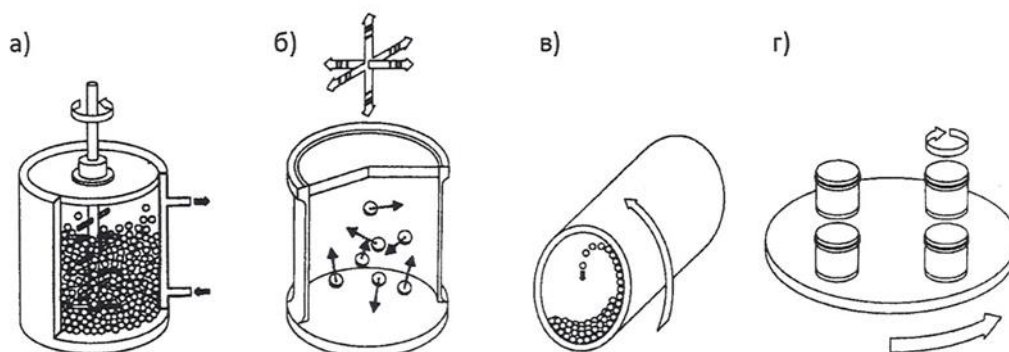
Сл. 2.13. Структурне промене праха током механичког легирања

Током млевења одигравају се бројни процеси на макроскопском, микроскопском и атомском нивоу: образовање и кретање једнодимензионих дефеката у структури, пластична деформација, смицање и лом честица, локално загревање, емисија електрона итд. Главна карактеристика механохемијских процеса је да се одигравају у изразито неравнотежним условима. У тренутку удара куглице о прах, пренос и расипање (дисипација) механичке енергије је скоро тренутно. Побуђено (екситовано) стање траје веома кратко и заостаје „замрзнута“ – неуређена – метастабилна структура. Квантитативно описивање механохемијских процеса је изузетно тешко, а механизми механохемијских реакција су недовољно разјашњени. Због тога још увек преовладава експериментални приступ у истраживању механохемијских процеса.

Основни захтеви за успешно вођење процеса механичког легирања, тј. доласка до жељеног резултата, је успостављање баланса између ломљења и хладног заваривања честица праха. Због тога је за сваки систем потребно правилно одабрати радне услове. Да би се смањило хладно заваривање, а интензивирало ломљење честица, понекад је погодно додати тзв. „процесни контролишући агенс“ тј. „мазиво“ које омета чист метал – метал контакт неопходан за хладно заваривање. За ову сврху користе се метанол, етанол, хексанол, толуен, стеаринска киселина, вакуум маст итд. Друга могућност је криогено млевење када се посуде хладе течним азотом, чиме се повећава кртост материјала и подстиче ломљење [50].

Механичко легирање има велику предност због тога што уређај није велики, релативно је јефтин, једноставан је за примену и читав поступак се ради на собној температури. Треба водити рачуна да током млевења може доћи до задржаности праха, које потиче од медијума за млевење (куглице и посуда), атмосфере и мазива. Задржаност праха је једно од најозбиљнијих ограничења механохемијског третмана, јер може да утиче на својства добијеног материјала, као и на механохемијску реакцију. Да би се избегла оксидација праха млевење се често изводи у инертној атмосфери.

Млевење се користи за смањење или повећање величине честица, промену облика честица, агрегацију, промену особина прашкастог материјала (густина, течљивост, ојачавање) и хомогенизацију два прашкаста материјала или више њих. Поред тога, млевење се користи и за механичко легирање, као и за хемијске реакције у чврстом стању. У зависности од намене, постоје млинови капацитета неколико милиграма до индустријских од неколико стотина килограма по шаржи. Током млевења на прашкасти материјал делују четири врсте сила [51]: удар, трење, смицање и сабијање. Удар је судар два тела с променом брзине једног или оба од њих. Трење је резултат трљања два тела. Смицање се састоји од сечења или цепања честица. Сабијање је споро деловање сила које ломе или гњече прашкасти материјал. Шематски приказ најчешће коришћених типова млинова за механохемијски третман дат је на Сл. 2.14.



Сл. 2.14. Шематски приказ најчешће коришћених млинова за механохемијски третман:
 (а) атрициони млин; (б) вибрациони млин; (в) хоризонтални куглични млин; (г) планетарни млин

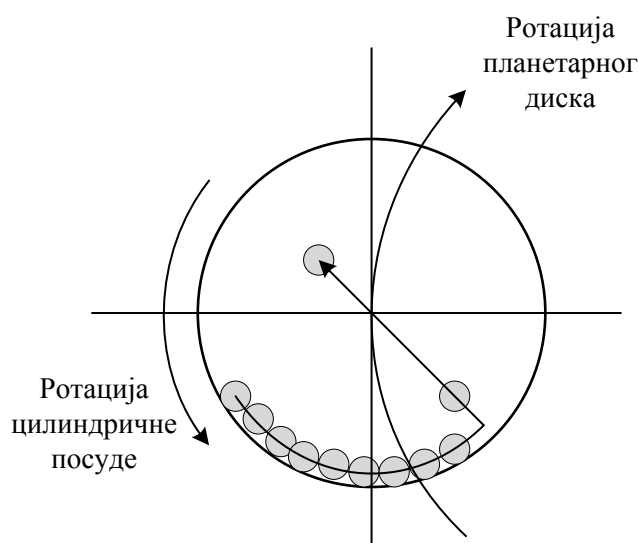
У атриционом млину (атритору) (Сл. 2.14.а) куглице и прашкасти материјал су смештени у непокретној вертикалној посуди (која може да се хлади неким расхладним флуидом) и мешају се вертикалном осовином са неколико хоризонталних наставака. Обртање осовине проузрокује разноврсно, сложено кретање куглица и праха. Млевење се остварује ударним и смицајним силама. Брзина ротације осовине креће се од $6,3 \text{ s}^{-1}$ (60 ob/min) за индустријске до 31 s^{-1} (300 ob/min) за лабораторијске млинове овог типа. Обично се користе куглице пречника од 3 mm до 6 mm . Типичне брзине куглица су око $0,5 \text{ ms}^{-1}$.

У вибрационом млину (Сл. 2.14.б) куглице и прах смештени су у посуди која осцилује у сва три ортогонална правца, а осцилаторно кретање куглица је комплексно. Кретање куглица и праха зависе од много фактора као што је фреквенција, амплитуда, закривљеност и величина посуде, путања кретања посуде итд. Потребно време млевења је обично кратко.

У хоризонталном кугличном млину који би се могао назвати и котрљајући куглични млин (према енглеском термину *tumbling ball mill*), (Сл. 2.14.в) брзина ротације посуде треба да буде мања од критичне брзине која „слепљује“ куглице о зид посуде, тј. $\omega < \sqrt{g/(R \times r)}$, где је ω - брзина ротације посуде $[\text{s}^{-1}]$; R - полупречник посуде $[\text{m}]$; r - полупречник куглице $[\text{m}]$ и $g = 9,81 [\text{ms}^{-1}]$ - убрзање земљине теже.

Планетарни млин је приказан на Сл. 2.14.г. Посуде са куглицама и прахом постављене су на носећи диск који ротира, док се посуде истовремено, слично кретању планета, окрећу око своје осе. Отуда назив планетарни млин. Код комерцијалних млинова однос брзине ротације посуде и носећег диска је фиксан. У зависности од односа

центрифугалних сила, куглица се у одређеном тренутку „одлепљује“ од зида посуде и великом брзином удара у супротну страну. Путања куглица током тако комплексних ротационих покрета шематски је приказана на Сл. 2.15. Интензитет млевења се може континуално мењати променом броја обртаја носећег диска. Постоји и посебно конструисан планетарни млин на коме се може независно мењати брзина носећег диска до 73 s^{-1} (700 ob/min) и брзина посуде до 126 s^{-1} (1200 ob/min) [52].



Сл. 2.15. Кретање куглица унутар цилиндричне посуде током млевења у планетарном млину

Активација честица материјала на микронивоу огледа се у следећем: у тренутку удара куглице млина великом брзином на површину материјала који се меље долази до акумулације енергије. Настаје високопобуђено стање (трибоплазма) које карактерише разарање решетке, при чему долази до избацивања атома и електрона, што је повезано и са побуђивањем фотона [53 – 55]. Трибоплазма се појављује у веома кратком времену и настаје неуређена морфолошка структура. Даљом механичком активацијом долази до појаве пукотина што представља један од основних процеса у току механичке активације. Промене су праћене повећањем специфичне површине и променом величине и облика честица млевеног праха.

Тип млина, као и параметри млевења (амплитуда и фреквенција код вибрационог млина, брзина ротације код планетарног млина, масени однос куглица према праху, величина куглица, степен пуњења итд.) имају битан утицај на ефикасност и природу преноса механичке енергије са медијума за млевење на прах.

Распршивање у плазми

Овај метод се предлаже за прављење мрежастих облика сложене геометрије. Елиминише гломазну механичку обраду и губитак материјала. Такође елиминише напоне и са њима повезане губитке језгра. Резултат може да се побољша врелим изостатичким пресовањем. Метод распршивањем у плазми коришћен је за добијање NiZnCo ферита од комерцијално произведеног праха [56].

2.3.3 Синтеровање материјала

Најпотпунија дефиниција процеса синтеровања је: „ Синтеровање је скуп сложених и међусобно повезаих транспортних процеса масе који се одвијају између честица и у честицама дисперзног система током његове консолидације “. [57] У току процеса синтеровања материјалу се доводи енергија: топлотна (загревање материјала), механичка (синтеровање под високим притиском), или неки други вид енергије (синтеровање у микроталасним пећима).

У оквиру атомске теорије, према промени геометрије и микроструктурних параметара унутар система, процес синтеровања се може поделити на три карактеристична стадијума [58 – 61].

Почетни стадијум обухвата извесно међусобно проклизавање и реанжирање честица као и почетак раста међучестичног контактнoг „врата“. Честице задржавају своју структурну индивидуалност. Преовлађује лом између зрна.

У средњем стадијуму порозност се смањује, поре добијају правилнији облик, наставља се раст зрна и раст врата између две честице. Дешава се лом између зрна и кроз зрно. Микроструктура је нехомогена.

У завршном стадијуму синтеровања згушњавање се завршава, поре су затворене, интензивира се раст зрна, доминира лом кроз зрно. Микроструктура је приближно хомогена.

Синтеровање активираних прахова, тј. прахова са високом дисперзношћу и изразито неуређеном кристалном структуром, назива се активирано синтеровање. При спором загревању структура честица прахова може да се релаксира на реалтивно ниским температурама услед анхилације дефеката.

Ако се у току процеса синтеровања одиграва хемијска реакција између полазних компоненти онда се такав термички третман зове реакционо синтеровање. Овај процес се

примењује за добијање многих материјала (добијање титаната као диелектричних материјала, ферита за елементе електронских кола, варистора и сл.).

2.3.3.1 Синтеровање спинелних ферита

Синтеровање је уско повезано са својствима праха, а тиме и са методом добијања праха. Такође, постоје варијације у циклусу синтеровања, у зависности од крајњих жељених својстава на која утиче крајња примена. Циљеви поступка синтеровања су следећи:

- завршити међудифузију јона метала у жењену кристалну решетку,
- успоставити одговарајућу валентност за вишевалентне јоне одговарајућом контролом кисеоника,
- формирање микроструктуре која највише одговара примени.

2.3.3.2 Синтеровање манган цинк ферита

Будући да манган цинк ферити представљају преовлађујући тип ферита који се користи у комерцијалне сврхе детаљније ће бити размотрен процес синтеровања ових ферита. Заједно са NiZn феритима губитак Zn представља проблем нарочито када се захтева велика густина. Други озбиљни проблеми на које се наилази су: стабилизација садржаја Fe^{2+} који је у складу са вишком присутног гвожђе оксида и променљива валентност Mn.

Приликом синтеровања манган цинк ферита велике пропустљивости потребне су високе температуре како би се добио задовољавајући резултат. Тунелске пећи не могу да испуне те захтеве. Стога се често користе тзв. *box* пећи. На тај начин могуће је постићи добру контролу атмосфере у функцији температуре. Како би се спречио губитак цинка, висока температура се примењује на садржај кисеоника који се потом изједначава са одговарајућом вредношћу приликом снижавања темперетуре. Међутим, приликом синтеровања MnZn ферита за примене у енергетске сврхе, распоред синтеровања може да буде компликованији. Потреба за већом густином заједно са отпорношћу на границе раста зрна захтевају специјално синтеровање у више нивоа.

Много тога је написано на тему пржења манган цинк ферита. Поред проблема који су већ споменути, даља разматрања о типу синтеровања су:

- употреба адитива за помоћ при синтеровању или модификатора раста зрна (Ca, Si),
- нечистоће у сировинама
- величина узорка, пошто степен O_2 равнотеже и губитка Zn зависи од дифузије или најмањих димензија

У случају MnZn ферита треба споменути три групе:

- 1) Линеарни материјали малог губитка за телекомуникације,
- 2) Материјали високе пермеабилности за осетљиве сензоре протока флуksа или трансформаторе и
- 3) Енергетски материјали високе фреквенције

Свака од ових група ферита захтева посебне услове синтеровања и хлађења.

Механохемијске реакције до којих долази при синтеровању MnZn ферита су следеће: после почетног периода загревања у коме сагори везиво (енг. *binder*) (од собне температуре до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) прва хемијска промена се јавља у виду формирања Zn ферита са почетком на $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ па до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Током овог времена Mn заузима свој равнотежни облик Mn_2O_3 . Убрзо после постизања $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, почиње лагано формирање MnZn ферита кроз растварање Mn у Zn фериту. После $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ убрзавају се реакције којима настаје коначна структура ферита. На температурама синтеровања при равнотежном притиску кисеоника формира се одговарајућа количина Fe^{++} која улази у састав Fe_3O_4 . Вишак кисеоника у овом процесу изазива преципитацију Fe_2O_3 .

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1 Методе карактеризације диелектрика и магнетика

3.1.1 XRD анализа

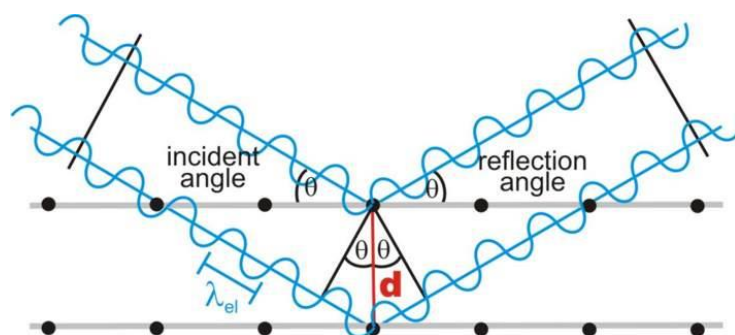
Ova metoda омогућава праћење структурних трансформација узорака применом дифракције X зрака (рендгенска спектроскопија) која омогућава дубље улажење у структуру материјала. Идентификација присутних фаза врши се преко одговарајућих дифрактограма (рендгенограма) синтетизованих узорака праха.

Рендгенско зрачење је електромагнетно зрачење чија енергија фотона припада опсегу од 100 eV до 100 KeV. У дифракционој анализи користи се рендгенско зрачење са малим таласним дужинама, које одговарају енергијама фотона од 1 KeV до 120 KeV. С обзиром да је таласна дужина рендгенског зрачења приближна величини атома, ово зрачење је погодно за одређивање структурног уређења атома и молекула различитих материјала [62, 63].

Рендгенски зраци се могу произвести уз помоћ рендгенске цеви или синхротрона. У рендгенској цеви, која се најчешће користи код лабораторијских инструмената, рендгенски зраци настају када усмерени сноп електрона, убрзан проласком кроз поље високог напона, удари у стационарну или ротирајућу аноду. Риликом интеракције електрона који падају на аноду и атома аноде, емитује се континуирани спектар рендгенског зрачења, тзв. бело зрачење. Када напон на рендгенској цеви достигне одређену критичну вредност карактеристичну за метал од кога је направљена анода (екситациони потенцијал), електрони који падају на аноду поседују довољно енергије да избаце електрон из омотача атома од којих се састоји анода. Упражњено место попуњава електрон са вишег енергетског нивоа. Разлика енергије која се ослобађа на овај начин представља карактеристично рендгенско зрачење.

У новије време, као извор рендгенског зрачења се све више користи синхротрон. Синхротронско зрачење настаје тако што електрони или позитрони, брзином која је блиска брзини светлости, круже унутар прстена (енг. *storagering*). Овај моћни извор, чији је интензитет зрачења од хиљаду до милион пута већи од зрачења лабораторијских рендгенских цеви, постаје незаменљив за широк спектар структурних испитивања.

Основни принцип дифракције који је установио *W. L. Bragg* представља најопштији принцип у оквиру теорије о дифракцији. Сваки кристал може да се понаша као низ еквидистантних равни, које се међусобно налазе на растојању d .



Сл. 3.1. Брагов закон дифракције [64]

Ако кроз кристал пролази сноп монохроматских рендгенских зрака таласне дужине λ , највећи део зрака проћи ће кроз кристал, док ће се мањи део одбијати од кристалних равни у којима су распоређени атоми. Одбијени зраци интерферирају међусобно, услед чега долази до слабљења или појачања њиховог интензитета. До конструктивне интерференције, тј. до појачавања интензитета, долази уколико су рефлектовани зраци у фази, у супротном долази до деструктивне интерференције [62]. Брагов закон је дат релацијом:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

где је: n - цео број, λ - таласна дужина X зрака, d - растојање суседних равни у решетци и θ - упадни угао снопа X зрака.

Дифрактограм праха садржи низ раздвојених рефлексија које су представљене пиковима различитог положаја и интензитета. Положај пика је одређен углом 2θ и зависи од таласне дужине употребљеног рендгенског зрачења, λ . Ако се употребљавају веће таласне дужине растојање између пикова је веће, док ће за мање вредности λ пикови бити ближи један другом иако је у питању исти узорак који се испитује. Разлог томе је тај што

је растојање између равни у кристалној решетци, d , једнако у свим случајевима јер зависи искључиво од структуре испитиваног кристалног материјала.

3.1.2 SEM и TEM анализе

Ове методе електронске микроскопије служе за испитивање топографије површине узорка. Увећана слика узорка добија се применом принципа дифракције високо енергетских електрона. Тако се испитује распоред кристала, дефеката кристалне решетке, дисперзност прашкастих материјала и тд.

Микроструктурна испитивања презентована у овом раду су рађена техником скенирања електрона помоћу микроскопа (енг. *Scanning Electron Microscopy* – SEM). Овом методом испитује се величина и облик честица узорка при увећањима од $5 \cdot 10^3$ до $20 \cdot 10^3$ пута. SEM техника у суштини представља микро - аналитичку технику која омогућава сликање или анализирање материјала које није могуће урадити резолуцијом доступном код „видљивих“ техника. Под сликом се подразумева фотографија објекта много мањег од оних који могу да се виде уз помоћ оптичког микроскопа. SEM анализом је могуће идентификовати елементе (као што су силикон, гвожђе, итд.) од којих је састављен узорак. SEM приказ анализираног узорка делује као стандардна фотографија, али је очигледно да осветљење којим је описана структура последица емисије честица материјала, а не радијације. Ове честице које се емитују називају се секундарни електрони, и њихова детекција се заправо читава на дисплеју за скенирање. Тако је крајњи резултат осветљеност која је у вези са карактеристикама површине узорка и слика која веома подсећа на конвенционалну фотографију.

TEM (енг. *Transmission Electron Microscopy*) техника је незаобилазна када је потребно уочити неке детаље у структури, посебно код ситно – зрнастих прахова који су склони агломерацији. Веће честице су углавном агломерати мањих честица – кристала. Висока резолуција дозвољава да се виде укупне структуре, посебно оне влакнастог типа. Ова техника се разликује од SEM по томе што се електронима доводе веома високе енергије, а резултат сликања је последица проласка електрона кроз узорак. Ова техника генерално има предност због веома кратке таласне дужине електрона који има високу енергију и због могућности да пружи информације са веома малих растојања (са унутар – атомских растојања). Међутим, ова техника је веома захтевна када се ради о припреми узорка, који треба да буде веома мали (реда величине 2 nm) и веома танак (реда величине нанометра).

3.1.3 Термичка анализа DTA, DSC и TGA

Термичка анализа представља мерење својстава материјала (зависних од температуре) током програмиране промене температуре [65]. Најчешће коришћене методе термохемијске анализе су диференцијална термијска анализа (DTA), диференцијална скенирајућа калориметрија (DSC) и термогравиметријска анализа (TGA).

DTA метода заснована је на мерењу разлике између температуре узорка и стандарда, ΔT , док је DSC метода заснована на мерењу разлике топлотног флукса узорка и стандарда при сталној температурној разлици, која настаје при истовременом загревању узорка и стандарда. Ове разлике се јављају као последица физичких или хемијских процеса у узорку који су праћени утрошком или ослобађањем енергије (променом енталпије). У одсуству ових процеса, положај базне линије је пропорционалан специфичној топлоти узорка.

DTA излазни сигнал одговара температурној разлици између узорка и референтног узорка, $\Delta T = T_s - T_R$. У случају ендотермичких реакција у узорку, DTA измерени сигнал тежи ка негативним ΔT вредностима.

DSC излазни сигнал (после калориметријске калибрације) би увек требало да снима проток топлотног флукса, $\Delta \Phi_{SR}$. Позитивни протоци се приписују ендотермијским ефектима. Код DSC криве, пикови узроковани ендотермалним догађајима показују позитиван правац промене флукса.

Термогравиметријска анализа (TGA) је техника којом се прати промена масе узорка у функцији пораста температуре којој се излаже узорак. Излазни сигнал (TGA крива) даје јасне податке о деловима, односно температурним регионима, у којима долази до сагоревања везива у процесу синтеровања.

3.1.4 PIM технологија

PIM (енг. *Powder Injection Moulding*) технологија се користи за добијање металних и керамичких производа. Највећа предност овог процеса, који се одвија у неколико корака, је у слободи одабира облика крајњег производа. Процес се састоји од четири фазе:

- миксовање сировина (полазни прах, везиво),
- убризгавање смеше у машину за обликовање производа,
- одстрањивање везива и

- синтеровање до жељене густине материјала.

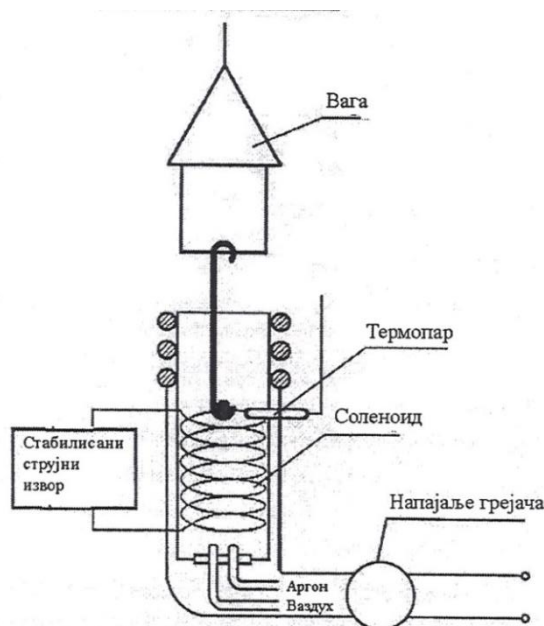
Први корак се састоји од сједињавања праха (метала или керамике) и везивних компоненти (термопластичних полимера) и њиховог мешања док се не добије хомогена мешавина (енг. *feedstock*). У следећем кораку мешавина се додаје у машину за обликовање смесе у жељени облик. Ту се врши загревање сировине како би се везиво отопило и заједно са прахом формирало жељену геометрију. На крају ове фазе процеса добија се полазни узорак (тзв. *greenpart*). Трећа фаза састоји се у одстрањивању везива из полазне сировине термалним загревањем. Као резултат добија се тзв. „ *brownpart* “ који задржава своју геометрију и величину. Последњи корак је синтеровање којим се узорак загрева како би се елиминисале поре и добио чврст производ одговарајуће густине, као финални резултат. Синтеровањем се узорак смањује, али задржава свој облик. Ово смањење се узима у обзир током пројектовања калупа, тако да крајњи производ не одступа много од жељеног (могуће је остварити толеранцију од 0,2 % номиналних димензија [66]).

Ова техника се масовно користи за прављење наноструктурних магнетних материјала због следећих предности:

- Могућност прављења веома комплексних облика
- Велика густина финалних производа (и до 97 % и 99 %, што превазилази могућности традиционалних техника пресовања и загревања)
- Високе перформансе (нанокристални магнетни материјали су веома јаки, тешки и еластични на високим температурама; имају најмање енергијске губитке (најужу хистерезисну петљу), високу пермеабилност и достижу веома високу магнетизацију
- Ниске цене израде узорака

3.1.5 Фарадејева метода

Мерење магнетних величина (сусцептибилности или пермеабилности, магнетизације) најчешће се врши статичком методом која се заснива на прецизном мерењу (помоћу осетљивих вага) силе која делује на узорак унешен у нехомогено магнетно поље. На Сл. 3.2. дата је шема уређаја за мерење сусцептибилности по модификованој Фарадејевој методи.



Сл. 3.2. Шематски приказ уређаја за мерење релативне промене магнетне суспендибилности по модификованој Фарадејевој методи

Као извор нехомогеног магнетног поља коришћен је соленид. Примењена је електронска вага (Sartorius – 2462) са којом се мери привидна промена масе узорка, са осетљивошћу 10^{-7} kg.

Принцип мерења се састоји у томе да се у нехомогено магнетно поље унесе узорак (на крају соленида) и измери електромагнетна сила која на њега делује. При овоме, производ јачине поља, H и његове промене по вертикалној оси треба да је константан:

$$H \frac{dH}{dz} = \text{const} \quad (3.2)$$

Иначе, сила која делује на део испитиваног узорка запремине $dV = Sdz$ износи

$$dF_z = dm \frac{dB}{dz} \quad (3.3)$$

где је dm магнетни диполни момент и B индукција у вакууму.

За смер силе се закључује:

- диполни момент је у смеру поља – сила делује у смеру јачег поља
- диполни момент је супротан смеру поља – сила делује у смеру слабијег поља

Сматрајући запремину узорка довољно малом и линеарну промену јачине поља дуж z осе (на крају соленида), а имајући у виду да је:

$$dm = M dV \quad (3.4)$$

$$M = \chi_m H \quad (3.5)$$

где је M јачина магнетизације, то се интеграцијом добија сусцептибилност по јединици запремине:

$$\chi_m = \frac{F_z}{\mu_0 V H \frac{dH}{dz}} \quad (3.6)$$

Магнетна сусцептибилност по јединици масе материјала се може одредити преко израза:

$$\chi_m = \frac{F_z}{\mu_0 m H \frac{dH}{dz}} \quad (3.7)$$

При успостављеном магнетном пољу, на узорак поред силе земљине теже делује додатна магнетна сила у смеру градијента поља. Привидна промена масе узорка мери се вагом велике осетљивости. У изразу (3.7) је:

$F_z = \Delta mg$ – сила којом нехомогено магнетно поље делује на узорак,

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Н/м (Тм/А)}$ – магнетна пермеабилност вакуума,

H – јачина магнетног поља на месту узорка,

$\frac{dH}{dz}$ – градијент магнетног поља.

3.1.6 Мерење електричних својстава

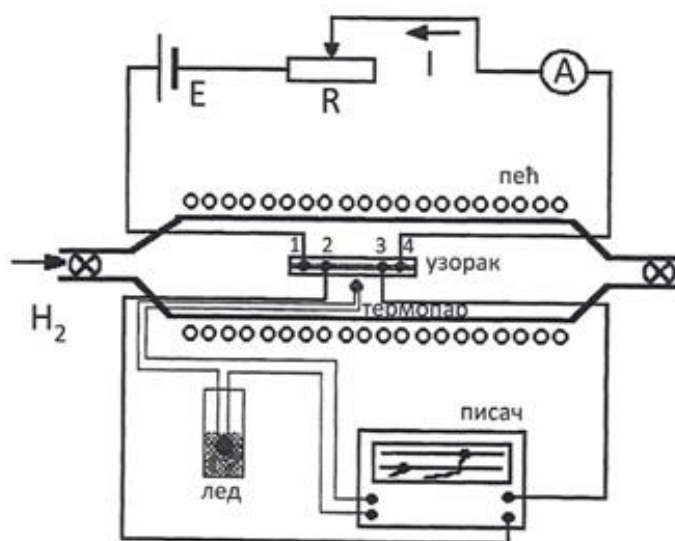
Мерење зависности електричне отпорности у функцији температуре методом четири тачке принципски је приказано на шеми на Сл. 3.3.

Контакти 1 и 4 су повезани у коло сталне једносмерне струје, а са контаката 2 и 3 се одводи напонски сигнал на писач. Напонски сигнал, $U(T)$, је директно пропорционалан електричној отпорности $R(T)$ при константној једносмерној струји I :

$$U(T) = R(T)I \quad (3.8)$$

тако да се релативна електрична отпорност може добити из релативног односа напона:

$$\frac{R(T)}{R(20^\circ \text{C})} = \frac{U(T)}{U(20^\circ \text{C})} \quad (3.9)$$



Сл. 3.3. Изглед апаратуре за мерење електричне отпорности у функцији температуре

Специфична електрична отпорност ρ се може одредити из зависности:

$$\rho = \frac{RS}{l} \quad (3.10)$$

где су:

R – електрична отпорност узорка,

S – површина попречног пресека,

l – дужина узорка.

Тачност одређивања ρ највише зависи од прецизности мерења димензија узорка.

Основни проблем при мерењу температурне промене електричне отпорности пресованих феритних прахова је формирање поузданих контаката. У пракси се користи неколико начина формирања контаката:

- тачкасто заваривање,
- механички спој и
- примена проводне пасте.

Примена проводних паста (нпр. сребрне пасте) је најпогоднији начин за израду контаката за синтероване узорке. Остварени контакти на узорку са сребрном пастом се суше на собној температури око 24 часа. Затим се узорак ставља у пећ са инертном атмосфером, чиме се обезбеђује да промене отпорности узорка при загревању буду последица само структурних трансформација. Мерење температуре врши се помоћу термопара постављеног непосредно поред узорка.

Тачкасто заваривање и поред стабилних и чврстих контаката, није погодно због развијања високе температуре, чиме се мењају електрична својства и повећава систематска грешка мерења.

Код механичког спајања могуће су појаве шума сигнала, а са друге стране ова техника захтева притисак на месту контакта што може узроковати ломљење узорка због кртости пресованих прахова.

Електрична својства (R, C) се могу мерити истовремено уређајем базираним на методи четири тачке.

4 РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

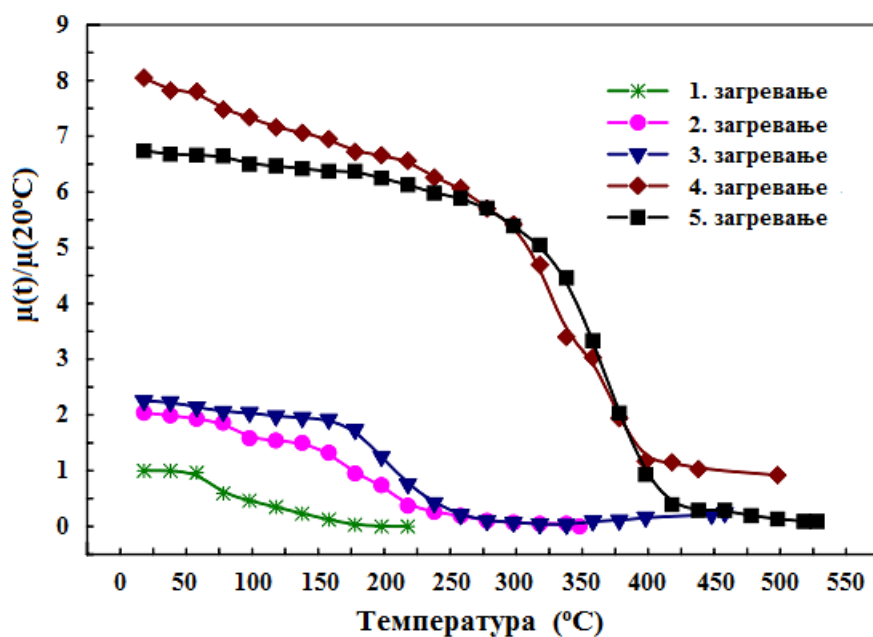
4.1 Својства MnZn ферита

Предмет истраживања био је магнетно мек прах MnZn ферита. Прах садржи $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и малу количину хематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Испитивани узорак добијен је поступком бризгања праха са растопљеним везивом (PIM технологија). Овом технологијом могуће је произвести велики број малих и комплексних компоненти [67 - 70].

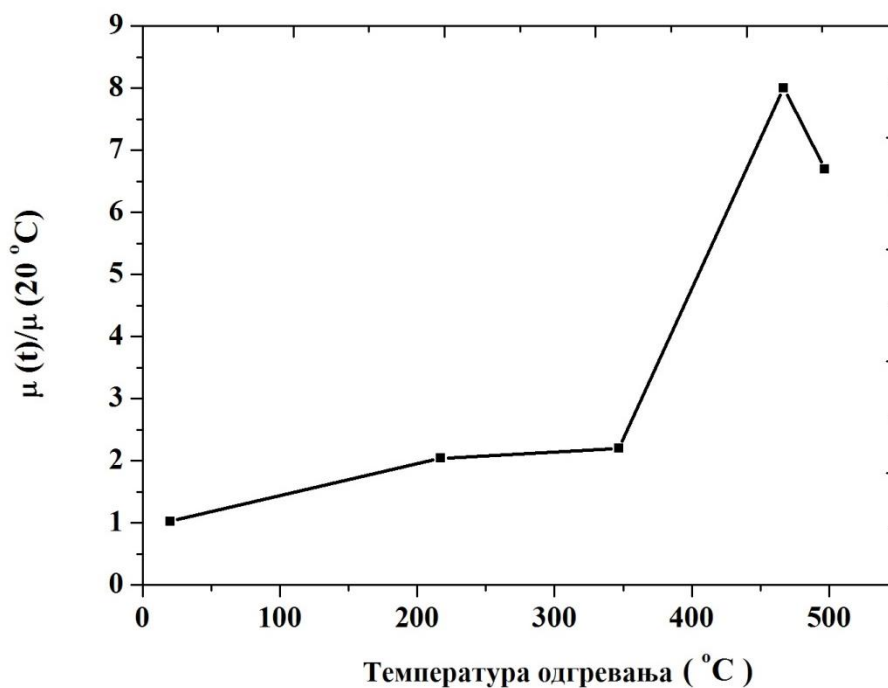
4.1.1 Термомагнетна мерења Фарадејевом методом

Термомагнетна мерења су вршена помоћу Фарадејеве ваге са примењеним магнетним пољем од око 8 kA/m на месту узорка [71]. Мерење магнетне силе вршено је са осетљивошћу 10^{-6} N у атмосфери аргона при загревању узорка до 527 °C (800 K). На Сл. 4.1 приказане су добијене зависности нормализоване магнетне пермеабилности у функцији температуре за пет загревања истог полазног узорка.

Експериментално добијени резултати мерења нормализоване промене магнетне пермеабилности након сукцесивних одгревања, у односу на почетну, на собној температури, приказани су на Сл. 4.2.



Сл. 4.1. Нормализована магнетна пермеабилност $\mu(t)/\mu(20^\circ\text{C})$ за полазни узорак после 5 сукцесивних загревања



Сл. 4.2. Нормализована промена магнетне пермеабилности охлађеног узорка на собној температури (20°C (293 K)), у зависности од температуре одгревања

Резултати мерења приказани на Сл. 4.2 показују да нормализована промена магнетне пермеабилности охлађеног узорка зависи од температуре одгревања.

Током загревања (Сл. 4.1), нагло опадање магнетне пермеабилности са температуром последица је приближавања Киријевој температури (за полазни узорак T_C је око $197\text{ }^{\circ}\text{C}$ (470 K). После првог одгревања полазног узорка до $217\text{ }^{\circ}\text{C}$ (490 K), па након хлађења до собне температуре, нормализована магнетна пермеабилност порасте 100% , а T_C порасте на $297\text{ }^{\circ}\text{C}$ (570 K). Након другог одгревања до $347\text{ }^{\circ}\text{C}$ (620 K), нормализована пермеабилност расте до 120% . Највеће повећање је око 700% , добијено после трећег загревања до $467\text{ }^{\circ}\text{C}$ (740 K). После четвртог одгревања до $497\text{ }^{\circ}\text{C}$ (770 K), постигнута је температурна стабилност магнетне пермеабилности са готово константном вредношћу (повећање око 550%) до $227\text{ }^{\circ}\text{C}$ (500 K).

Анализом експерименталних резултата приказаних на Сл. 4.2. може се закључити да максимално повећање магнетне пермеабилности настаје након одгревања до $467\text{ }^{\circ}\text{C}$ (740 K), што је узроковано потпуном структурном релаксацијом полазног узорка. Под утицајем топлотног дејства, систем прелази у енергијски стабилније (ниже) стање. Истовремено долази до смањења механичких микронапрезања, смањења слободне запремине и смањења густине дефеката. Све то омогућава бољу покретљивост зидова магнетних домена при чему се формирају енергетски повољнији положаји магнетних домена. То је последица наноструктурне релаксације која омогућава боље усмеравање магнетних домена у спољашњем магнетном пољу.

Након одгревања до $497\text{ }^{\circ}\text{C}$ (770 K), постиже се температурна стабилност магнетне пермеабилности уз истовремено смањење магнетне пермеабилности охлађеног узорка за око 15% у односу на максималну пермеабилност.

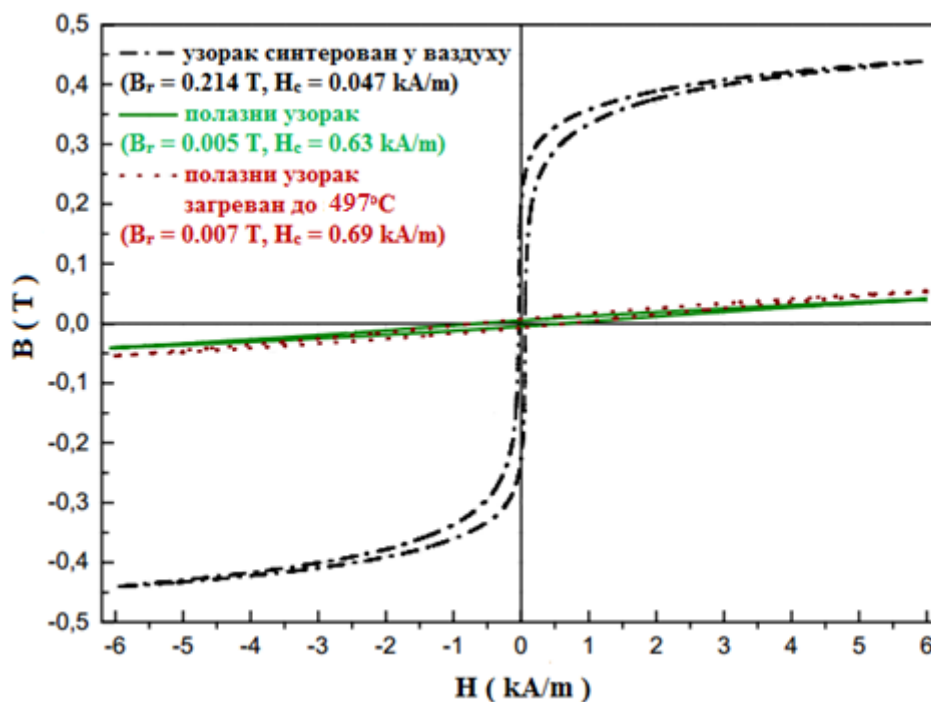
4.1.2 Одређивање особина магнетно меког торусног језгра

Торусна језгра MnZn ферита (око 15 mm висока, унутрашњег пречника 10 mm и спољашњег пречника 18 mm) припремљена су РИМ методом набављена су од фирме FOTES, Wiener Neustadt, Аустрија, [72]. Торусни узорци су синтеровани у ваздуху на $1337\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1610 K) у трајању $3,5\text{ h}$.

Својства магнетно меког торусног језгра одређена су на собној температури. Коерцитивно магнетно поље H_c , магнетна индукција засићења B_s , реманентна магнетна индукција B_r , релативна магнетна пермеабилност μ_r , и губици снаге у језгру P_s одређени су из $B-H$ хистерезисне петље измерене помоћу Brockhaus Tester MPG 100 D [73].

Максимална побуда је износила $H_{\max} = 6 \text{ kA/m}$, а коришћени фреквенцијски опсег је од 50 Hz до 1 kHz.

Хистерезисне петље MnZn ферита полазног узорка, полазног узорка загреваног до 497 °C (770 K) и синтерованог узорка приказане су на Сл. 4.3. Са ових петљи је одређено коерцитивно поље H_c , индукција засићења B_s и реманентна индукција B_r .

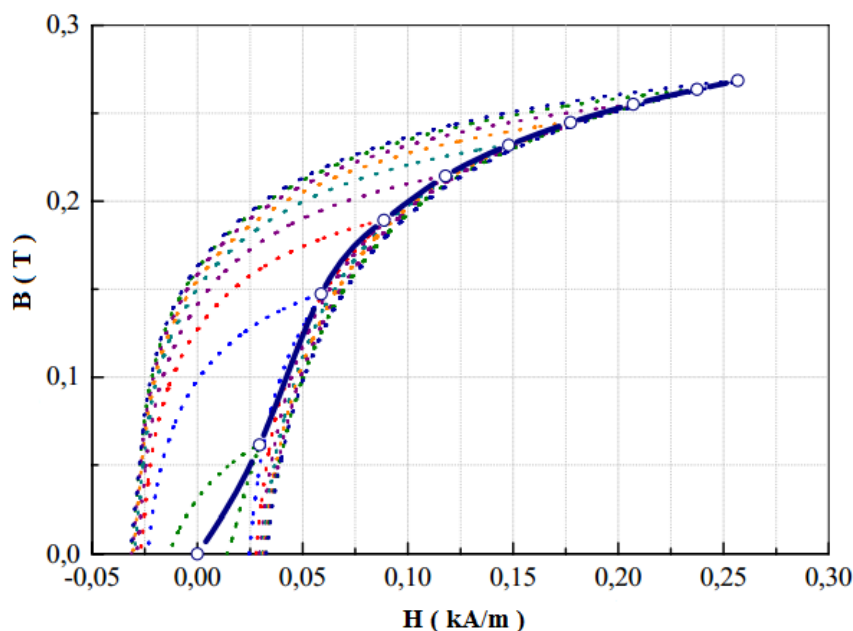


Сл. 4.3. Хистерезисне петље MnZn ферита полазног узорка, полазног узорка загреваног до 497 °C (770 K), и полазног узорка синтерованог у ваздуху на 1337 °C (1610 K), 3,5 h, екситација $H_m = 6 \text{ kA/m}$ на фреквенцији од 100 Hz

Добијене су екстремне хистерезисне петље. Петље MnZn феритних узорка синтерованих у ваздуху имају R – облик, са односом реманенције 0,48, док и полазни узорак и полазни узорак загреван до 497 °C (770 K) има F – облик петље са веома малим односом реманенције 0,12. И полазни узорак и полазни узорак загреван до 497 °C (770 K) имају високе коерцитивности (0,63 kA/m и 0,69 kA/m, респективно, због присуства везива).

Ниска вредност коерцитивности синтерованог узорка (свега 0,047 kA/m) је корелисана са већ добијеном оптималном вредношћу густине ($\rho = 4800 \text{ kg/m}^3$ [74]), што је у сагласности са најнижом оптички видљивом порозношћу, као и са посматраном кристалном фазом ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) [72]. С тога, синтеровани узорак у ваздуху показује повољну магнетну мекоћу због великог смањења коерцитивности, као и због пораста реманенције.

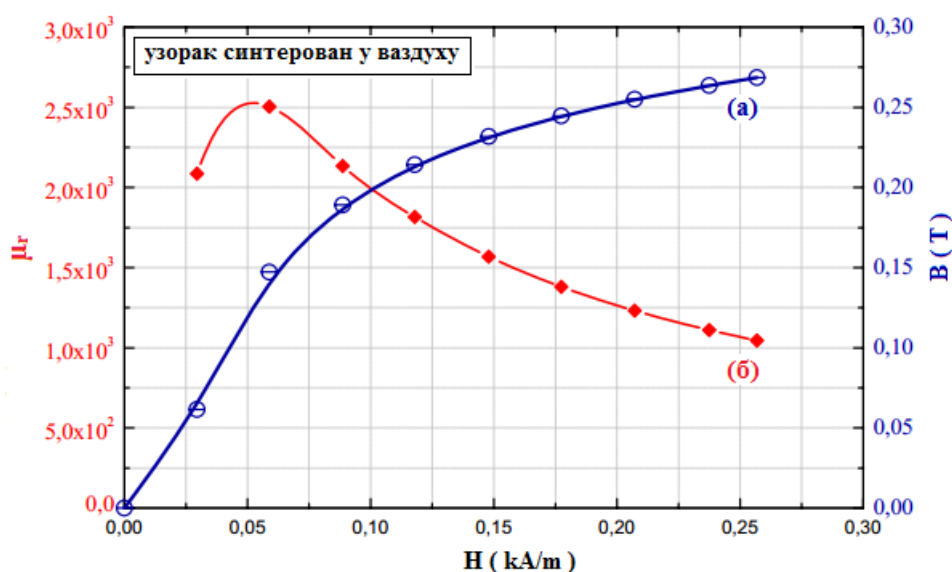
На Сл. 4.4 су приказане горње половине хистерезисних петљи синтерованих узорака добијених сукцесивним повећањем магнетног поља.



Сл. 4.4. Горње половине хистерезисних петљи синтерованог узорка MnZn ферита добијене повећањем екситације и конструкција почетне криве магнећења

Хистерезисне петље са Сл. 4.4 су коришћене за конструкцију почетне криве магнећења (Сл. 4.5.a), док је на Сл. 4.5.б приказана конструисана крива релативне магнетне пермеабилности у функцији примењеног магнетног поља.

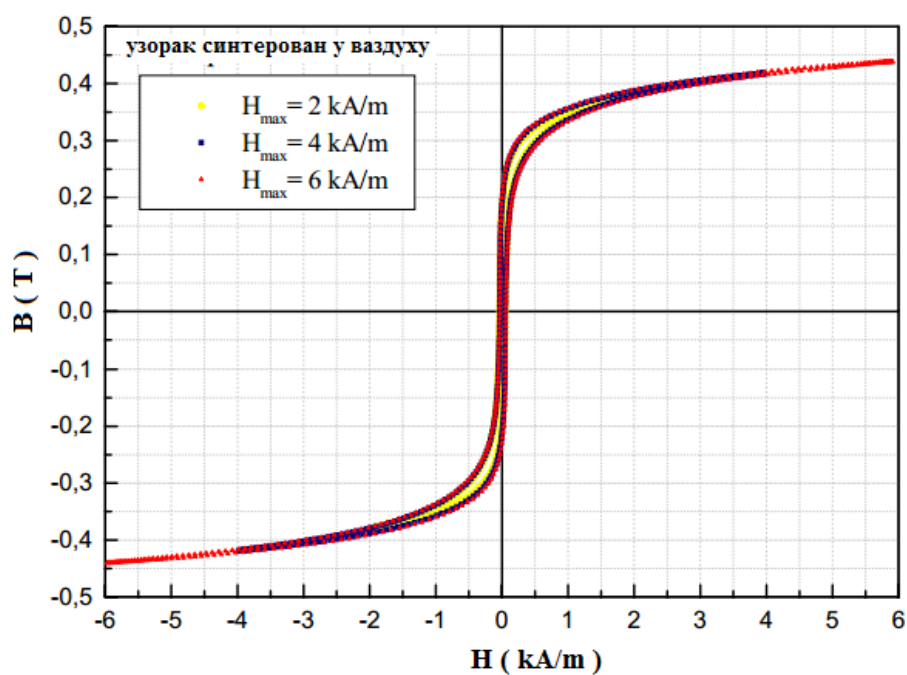
Пермеабилност достиже максимум у близини колена криве магнећења. Може се уочити максимална вредност од око $\mu_r \cong 2,5 \times 10^3$ за вредност побуде од 0,06 kA/m, а потом константно опадање до $\mu_r \cong 10^3$ при побуди од 0,25 kA/m. Ови резултати су веома добро усаглашени са комерцијалним узорцима MnZn ферита (почетна пермеабилност $\mu_r \cong 2,5 \times 10^3 \pm 25 \%$ [74]).



Сл. 4.5. Почетна крива магнетизовања за синтеровани узорак MnZn ферита (а), релативна магнетна пермеабилност μ_r у функцији магнетног поља (б)

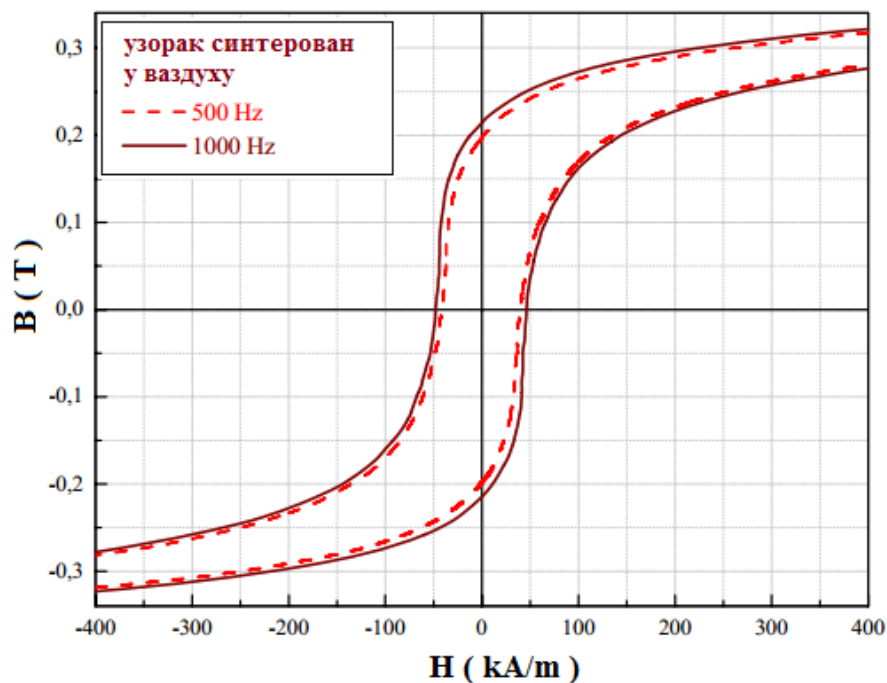
Испитивање магнетних особина MnZn ферита узорка синтерованог ради примене у електроинжењерству вршено је снимањем $B - H$ петљи на 1000 Hz при различитим побудним пољима ($H_m = 2 \text{ kA/m}$; 4 kA/m ; 6 kA/m). Ове хистерезисне петље приказане су на Сл. 4.6.

Уочава се слична ширина петљи у сва три случаја (мало повећање коерцитивности), готово иста реманенција и споро повећање засићења. Губици услед хистерезиса у језгру су пропорционални површини хистерезисне петље, а зависе и од вихорних струја. Примењено магнетно поље има вредност 6 kA/m , при фреквенцијама 50 Hz, 300 Hz, 500 Hz, 800 Hz и 1000 Hz.



Сл. 4.6. Хистерезисне петље синтерованог узорка MnZn ферита у ваздуху на 1337 °C (1610 K), 3,5 h (екситација $H_m = 2 \text{ kA/m}$; 4 kA/m ; 6 kA/m), фреквенција 1000 Hz

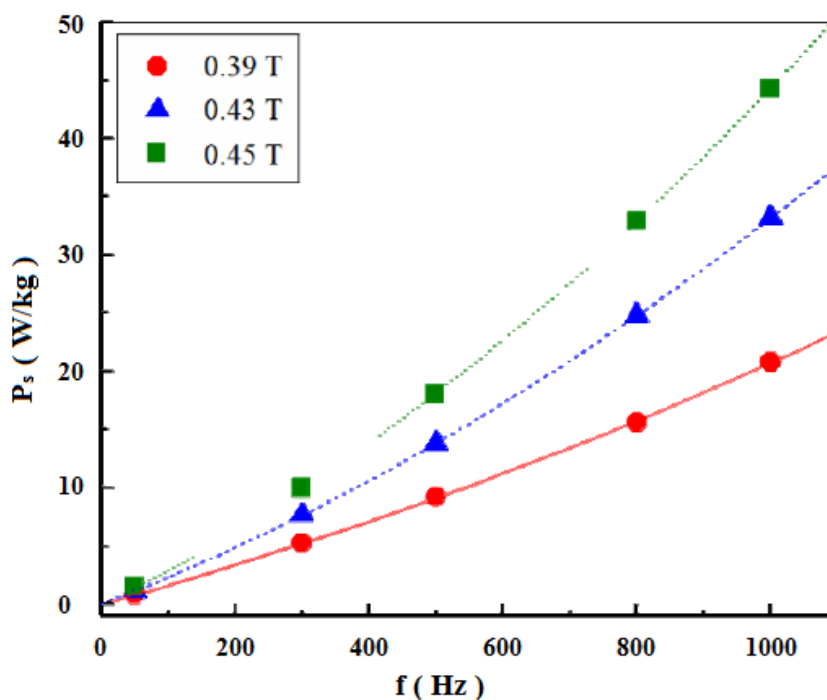
Утицај фреквенције са синусоидалним флуksom приказан је на Сл. 4.7.



Сл. 4.7. Хистерезисне петље синтерованог узорка MnZn ферита при различитим фреквенцијама (јасноће ради, презентоване су петље добијене при 500 Hz и 1000 Hz; $H_m = 6 \text{ kA/m}$)

Са порастом фреквенције хистерезисна петља постаје шири, па су магнетни губици већи. Овакво дешавање је узроковано вихорним струјама и већим фреквентним утицајем на процес релаксације спина.

Фреквенцијска зависност укупних губитака снаге P_s по јединици масе приказана је на Сл. 4.8.

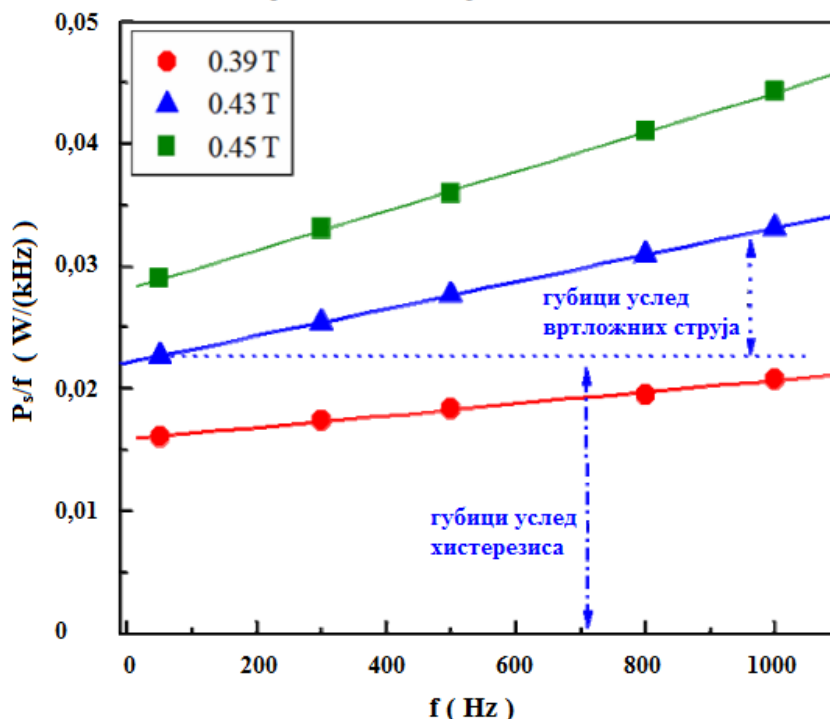


Сл. 4.8. Укупни губици снаге P_s који се односе на масу језгра

Губици услед хистерезиса одређени су највећим делом коерцитивношћу (ширином петље) и екстракцијом (висином петље). Губици због вртложних струја зависе највише од електричне отпорности: због тога је висока електрична отпорност врло важна за ниске вредности магнетних губитака насталих услед вртложних струја. Електрична проводност MnZn ферита описана је механизмом скока (преласка) електрона између два валентна стања у гвожђу на октаедарским местима [75]. Стога, виша електрична отпорност MnZn ферита постиже се задржавањем Fe^{+3} валентних стања јона Fe у октаедру. Због високе електричне отпорности ($0,15 \Omega m \div 10 \Omega m$ [74], [76]), губици због вртложних струја су лимитирани, а због малих губитака услед хистерезиса могу се уочити мали укупни губици снаге језгра.

Како су губици услед хистерезиса пропорционални фреквенцији, а губици због вртложних струја су пропорционални квадрату фреквенције, може се извршити одвајање

ове две компоненте. Резултати раздвајања губитака повратног магнећења синтерованог узорка MnZn ферита приказани су на Сл. 4.9.



Сл. 4.9. Раздвајање губитака повратне магнетизације (приказ је за 0,43 T)

Резултати добијени за $P_s = 21 \text{ W/kg}$ (на 25000 Hz; 0,2 T) за синтеровани узорак (на 1000 Hz; 0,39 T) су упоредиви са оним од $P_s = 27 \text{ W/kg}$ (на 25000 Hz; 0,2 T) за комерцијални Unimagnet MnZn WM2K5 ferite [76].

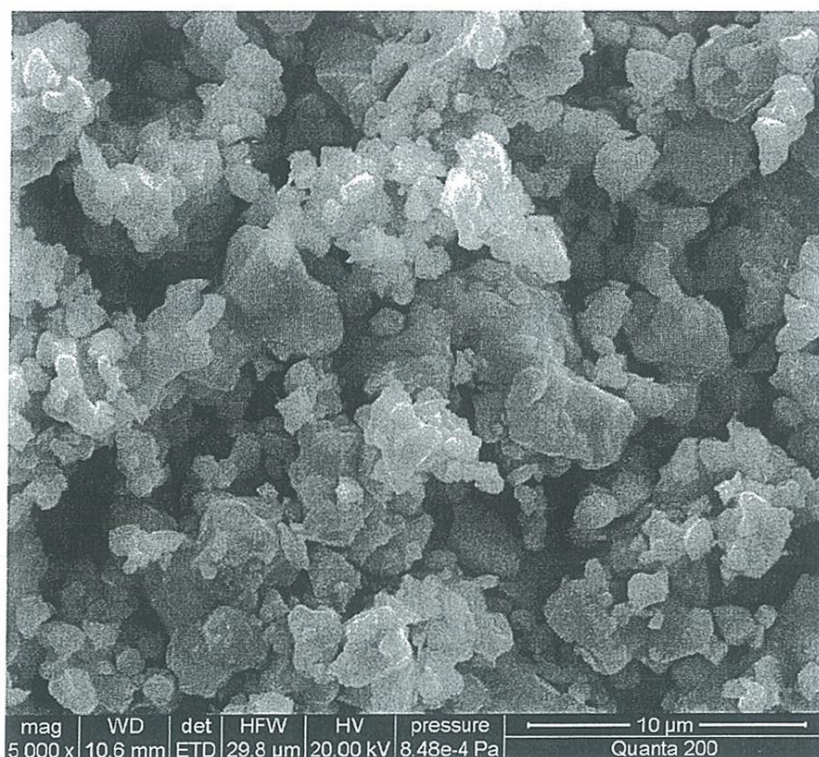
Испитивани PIM MnZn ферит задовољава критеријум за трансформаторе са променљивим напајањем. То је оптималан магнетни материјал за производњу језгара која се користе за различита трансформаторска кола и инверторске трансформаторе за LCD - ове .

4.1.3 Утицај атмосфере и импулсног ефекта спољашњег магнетног поља на својства MnZn ферита

Испитивани MnZn прах допремљен је из Tridelta Soft ferrite GmbH, Hermsdorf, Немачка. Овај прах је оригинално припремљен за потребе технологије пресовања.

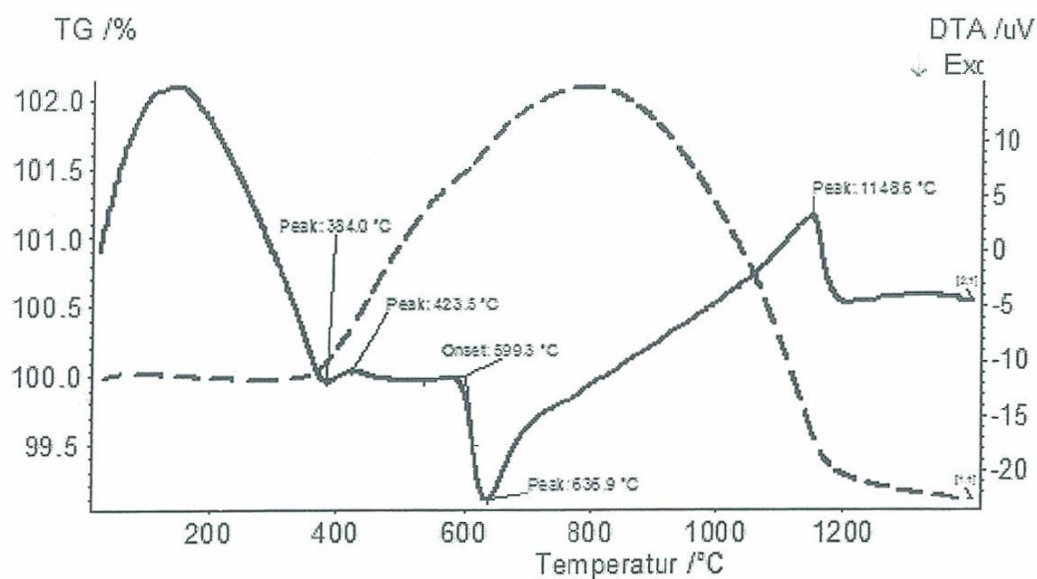
Мерење коначне величине честица урађено је методом ласерске дифракције, која показује морфологију површине узорка. SEM слике су снимљене на SEM FEI Quanta 200 Mk II.

На Сл. 4.10 [72, 87] приказан је SEM микрограф полазног MnZn праха. Прах садржи честице неправилног облика величине $d_{90} < 2,8 \mu\text{m}$ (тј. 90 % свих честица је ситније од $2,8 \mu\text{m}$).



Сл. 4.10. SEM микрограф полазног MnZn феритног праха

Термичка анализа MnZn прахова у ваздуху је извршена снимањем DTA/TG кривих на Netzsch STA 449C Jupiter уређају са кораком загревања од 20 K/min. Ови резултати су приказани на Сл. 4.11 [72, 87].



Сл. 4.11. DTA/TG криве за полазни прах MnZn ферита мерени у ваздуху: DTA – пуна линија, TG – испрекидана линија

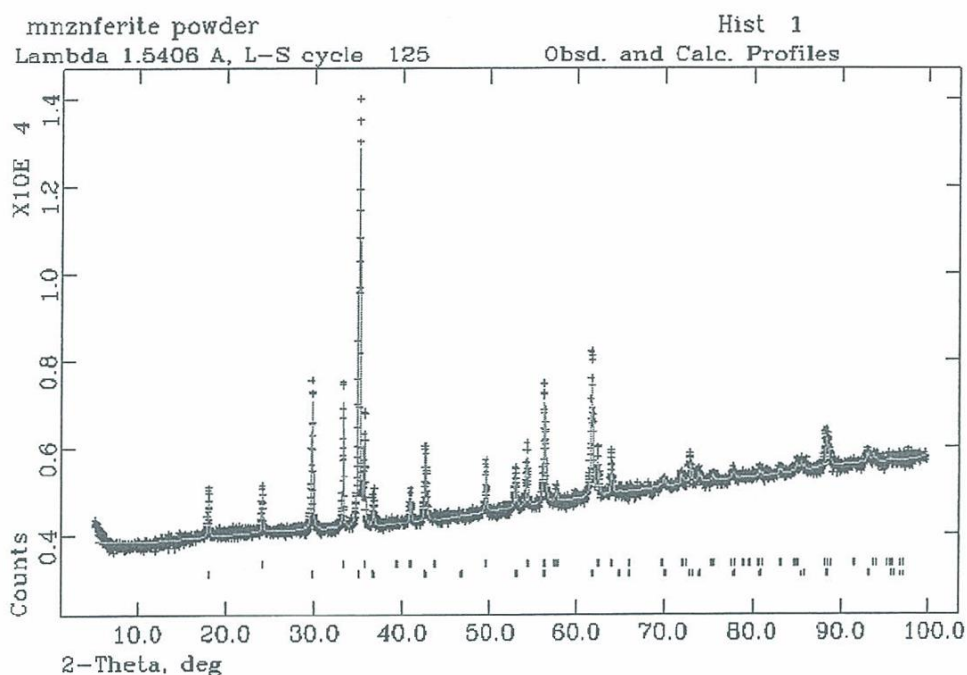
На основу Сл. 4.11 види се да DTA крива (пуна линија) показује егзотермалну реакцију - оксидација која почиње на 320 °C са пиком на 384 °C. Затим следи ендотермална реакција са пиком на 423,5 °C која указује на почетак топљења додатог зрнастог везива, будући да су PVA везиво и MnZn прах гранулирани. Још израженија егзотермална реакција почиње око 590 °C и указује на сагоревање везивне компоненте и декомпозицију манган ферита. Познато је да је декомпозиција манган ферита реверзибилан процес који почиње на око 320 °C, изражен је на 600 °C, али преко 1000 °C долази до поновног формирања ферита [77]. Процес поновног формирања ферита, као што се види са Сл. 4.11, прати почетак ендотермалне реакције на DTA кривој са пиком на 1148 °C.

Измерена TG крива (испрекидана линија) показује повећање масе узорка што указује на оксидациону реакцију MnZn ферита која почиње на око 380 °C и достиже максимум отприлике на 820 °C.

XRD анализе узорака MnZn ферита (полазног праха и узорака синтерованих у ваздуху, азоту и аргону) урађене су применом Panalytical X'Pert PRO система. До података о финоћи структуре дошло се Rietveld анализом помоћу GSAS пакета [78] коришћењем EXPGUI графичког интерфејса [79].

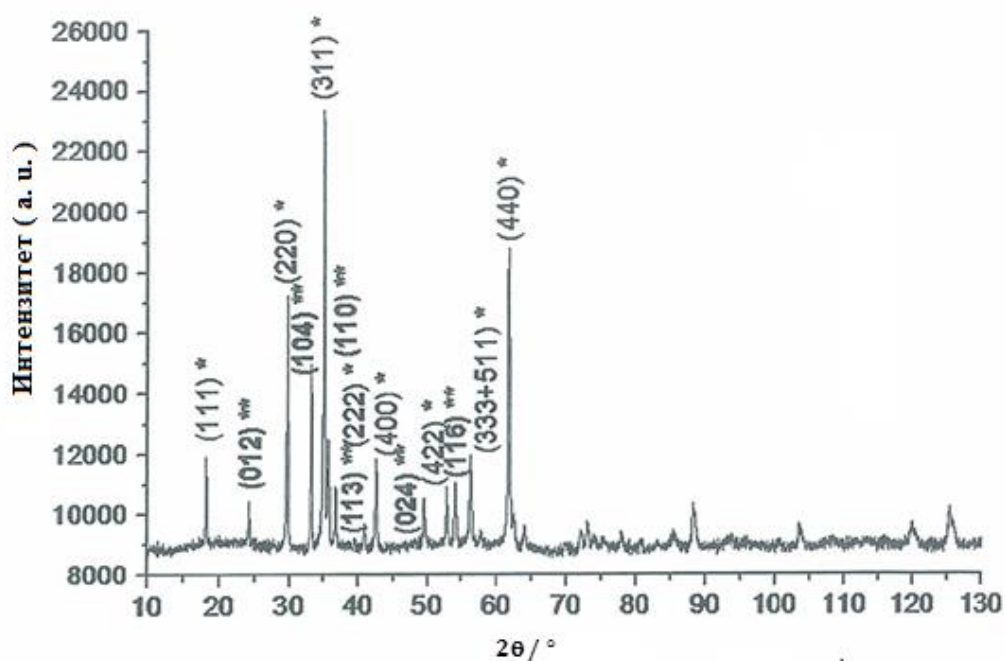
Сл. 4.12 [72, 87] показује резултат Rietveld анализе полазног MnZn феритног праха. Полазни ферит садржи смешу две фазе $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (68 wt %) са структурним

параметром ћелије $a = 0,84902 \text{ nm}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (32 wt %) са структурним параметрима ћелије $a = 0,50329 \text{ nm}$ и $c = 1,37321 \text{ nm}$. У полазном праху је присутан вишак гвожђа у форми хематита како би се обезбедила добра магнетна својства резултујућих синтерованих компонената. Присуство оксида ZnO или Mn_3O_4 није детектовано.

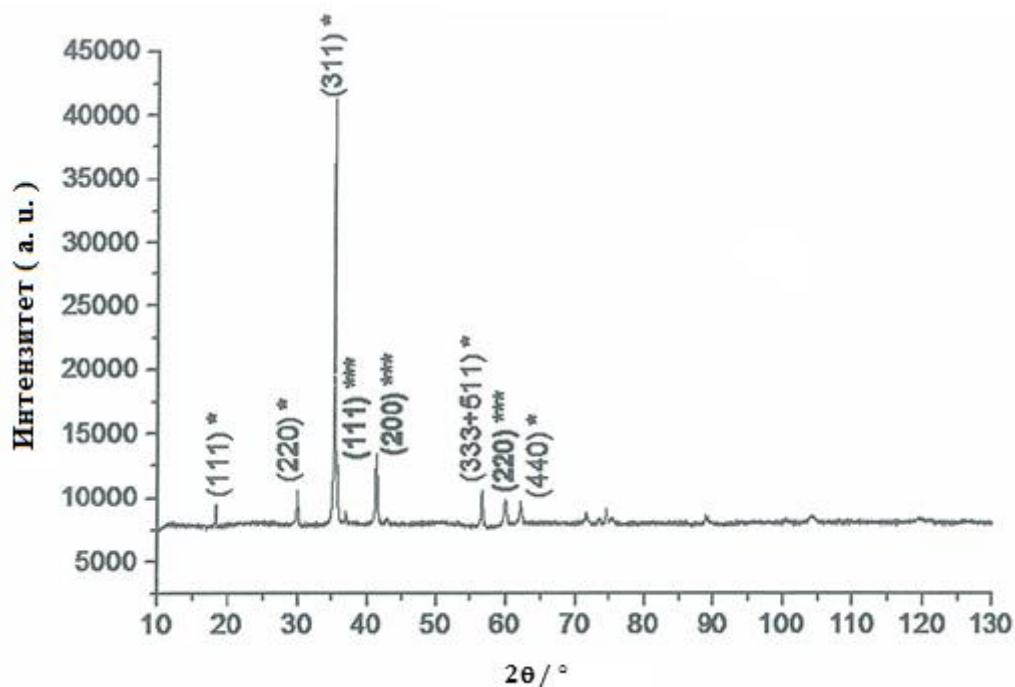


Сл. 4.12. Дифрактограм добијен Rietveld анализом (програм GSAS) полазног MnZn феритног праха

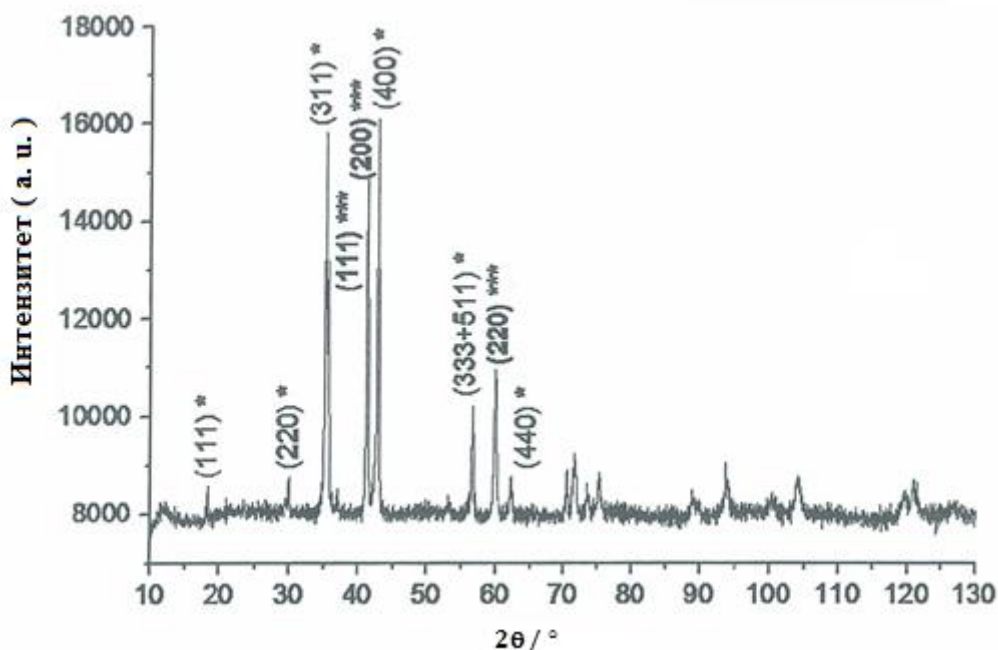
На наредним сликама приказани су дифрактограми узорка, добијених РИМ технологијом, синтерованих на температури од 1337°C у трајању од 3,5 h у атмосфери: ваздуха (Сл. 4.13), аргона (Сл. 4.14) и азота (Сл. 4.15) [72, 87].



Сл. 4.13. Дифрактограм PIM MnZn ферита синтерованих у ваздуху: главни пикови $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ су означени са (*), главни пикови $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ су означени са (**) и главни пикови $\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ су означени са (***)



Сл. 4.14. Дифрактограм PIM MnZn ферита синтерованих у аргону: главни пикови $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ су означени са (*), главни пикови $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ су означени са (**) и главни пикови $\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ су означени са (***)



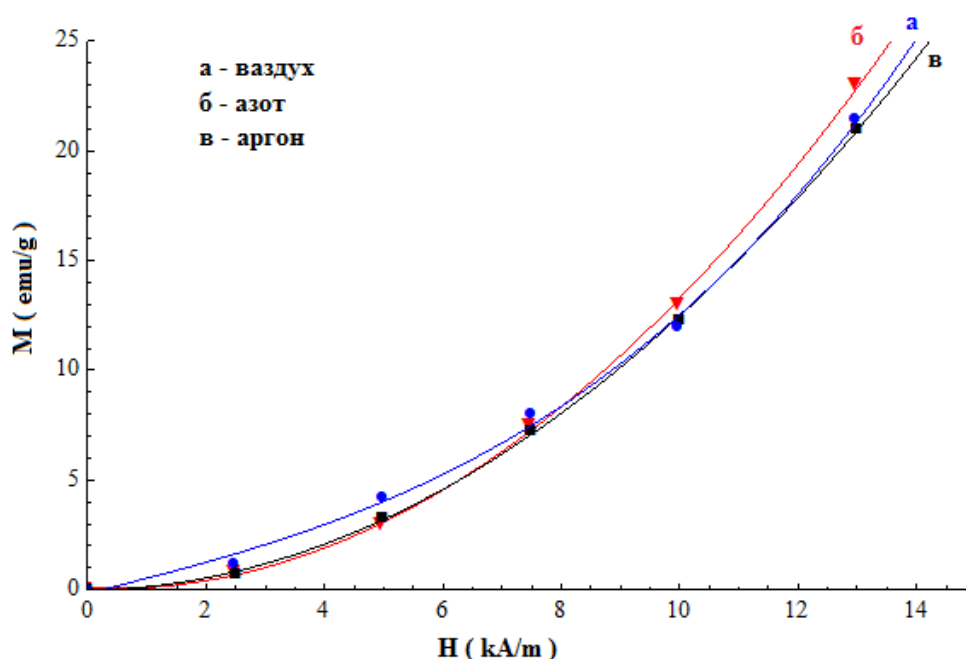
Сл. 4.15. Дифрактограм PIM MnZn ферита синтерованих у азоту: главни пикови $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ су означени са (*), главни пикови α - Fe_2O_3 су означени са (***) и главни пикови $\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ су означени са (**)

Резултати XRD анализе указују на очигледне разлике у фазама узорка. У случају синтеровања у ваздуху композиција дифрактограма остаје иста као код полазног праха, наиме синтеровани узорак садржи комбинацију две фазе $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (68 wt. %), $a = 0,84902$ nm и α - Fe_2O_3 (32 wt. %), $a = 0,50329$ nm, $c = 1,37321$ nm.

У узорцима синтерованим у атмосфери аргона и азота хематит (α - Fe_2O_3) није примећен. Уместо њега присутна је друга фаза са истакнутим пиковима на око $41,1^\circ$ и $59,6^\circ$. Покушај да се она оправда присуством FeO био би неуспешан, јер је према литератури [80] пик (111) оксида FeO на $42,725^\circ$. Такође, познато је [81] да је (111) пик MnO оксида на $40,548^\circ$, због чега се закључује да је приказана фаза вероватно последица присуства композиције FeO и MnO, односно $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$. Затим је установљено да узорци синтеровани у азоту и аргону садрже $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (83 wt. % и 87 wt. %, респективно) и $\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ (17 wt. % и 13 wt. %, респективно). Структурни параметри ћелија били су $a = 0.84482$ nm ($\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) и $a = 0.43742$ nm ($\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}$) за узорке синтерване у азоту, односно $a = 0.84529$ nm ($\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) и $a = 0.43751$ nm ($\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}$) за узорке синтерване у аргону. Разлог оваквој промени фазе хематита (α - Fe_2O_3) у оксид (FeO) је

тај што недостатак кисеоника у процесу синтеровања доводи до редуковања Fe^{3+} у Fe^{2+} , резултујући формирањем структуре NaCl и слабијим магнетним особинама узорка. Електрична проводност код MnZn ферита приписана је кретању (преласку) електрона између два валентна стања гвожђа на положајима октаедра [82]. Висока електрична отпорност MnZn ферита постигнута је задржавајући валентне Fe^{3+} јоне у октаедарским положајима.

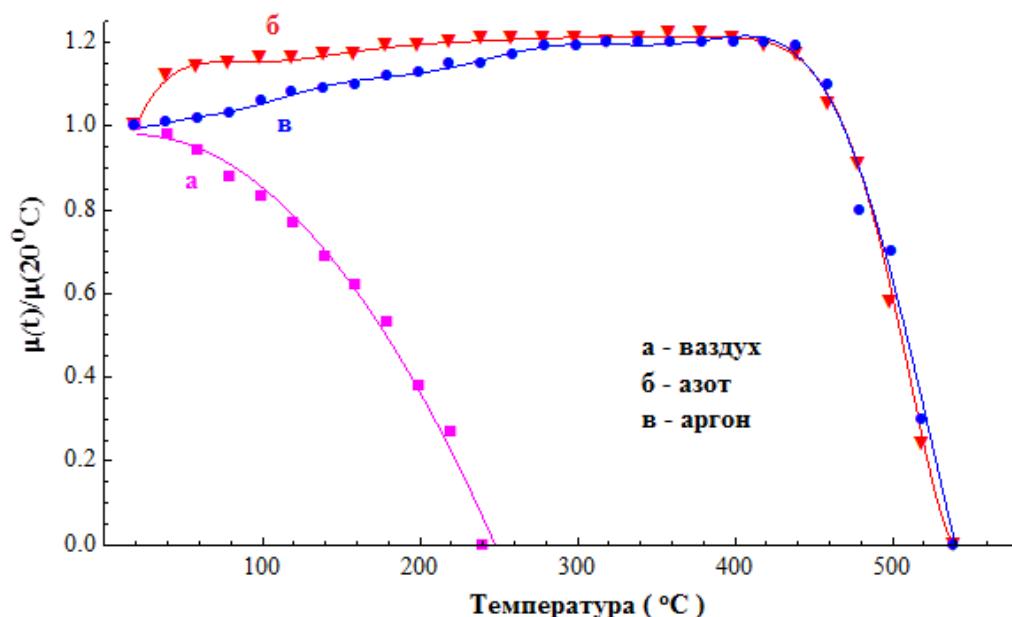
Утицај атмосфере на промене магнетизације синтерованих MnZn ферита директно изложених спољашњем магнетном пољу јачине од 0 kA/m до 13 kA/m синтерованих у ваздуху, азоту и аргону приказан је на Сл. 4.16.



Сл. 4.16. Зависност магнетизације MnZn феритних узорака синтерованих на 1337 °C за 3,5 h у различитим атмосферама: ваздуху (а), азоту (б) и аргону (в) од јачине примењеног магнетног поља

Сл. 4.16 јасно показује да је магнетизација сва три узорка на собној температури приближно иста у целом опсегу промене магнетног поља.

Резултати мерења промене релативне магнетне пермеабилности у зависности од температуре у узорцима синтерованим у различитим атмосферама: а) ваздуху, б) азоту и в) аргону дати су на Сл. 4.17.

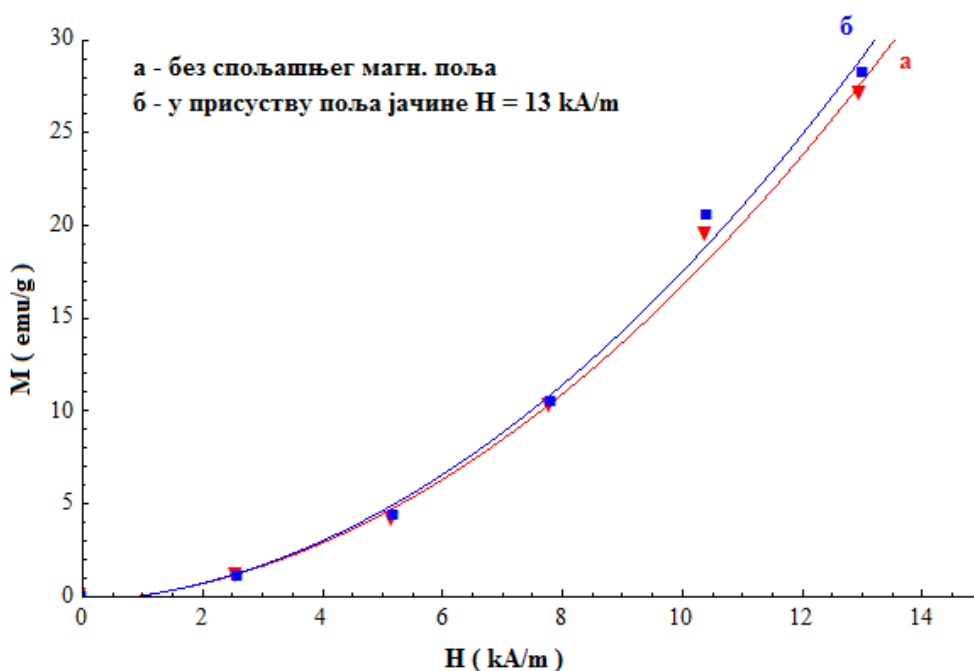


Сл. 4.17. Нормализована магнетна пермеабилност MnZn феритних узорака синтерованих на 1337 °C за 3,5 h у различитим атмосферама: ваздуху (а), азоту (б) и аргону (в)

Резултати термомагнетних мерења приказанина Сл. 4.17 сугеришу да узорци синтеровани у атмосфери азота и аргона показују приближно идентичну Киријеву температуру. Међутим, у узорку MnZn ферита синтерованог у ваздуху, магнетна пермеабилност нагло опада са порастом температуре, док Киријева температура достиже 220 °C. Оваква зависност магнетне пермеабилности у ваздуху је резултат присуства α -Fe₂O₃ фазе.

Сл. 4.18 показује магнетизацију (на собној температури) MnZn феритних узорака синтерованих на 1337 °C у функцији интензитета спољашњег магнетног поља. Крива *a* (доња крива на графику) показује зависност за узорак синтерован без присуства спољашњег магнетног поља ($H = 0$ kA/m), док крива *б* (горња крива на графику) показује зависност за узорак синтерован на 600 °C у присуству магнетног поља ($H = 13$ kA/m).

Резултати мерења приказани на Сл. 4.18 показују да је магнетизација у узорцима синтерованим уз дејство спољашњег магнетног поља за око 5 % већа него код оних узорака синтерованих без присуства спољашњег магнетног поља. Ово је вероватно последица преусмеравања атома унутар домена ка енергетски више фаворизованом магнетном домену.



Сл. 4.18. Магнетизација узорка MnZn ферита синтерованих на 1337°C : а) без спољашњег магнетног поља (црвено) и б) у присуству спољашњег магнетног поља јачине 13 kA/m (плаво)

4.2 Својства активираних смеше система прахова Fe и BaTiO₃ истих масених односа

Полазни прах био је механичка мешавина прахова 50% масе Fe и 50% масе BaTiO₃. Прах је активиран у планетарном млину (Retsch PM 400) у току 60 min, 80 min, 100 min, 120 min и 150 min при 400 об/мин у атмосфери ваздуха. Анализа структуре праха урађена је рендгеноструктурном анализом (XRD: Bruker AXSD8 with Cu-K_α radiation, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$).

Полазни прах гвожђа добијен је методом распршивања праха у заштићеној атмосфери. Чистоћа праха гвожђа износила је 99,99 %, а величина честица је од $10 \mu\text{m}$ до $50 \mu\text{m}$.

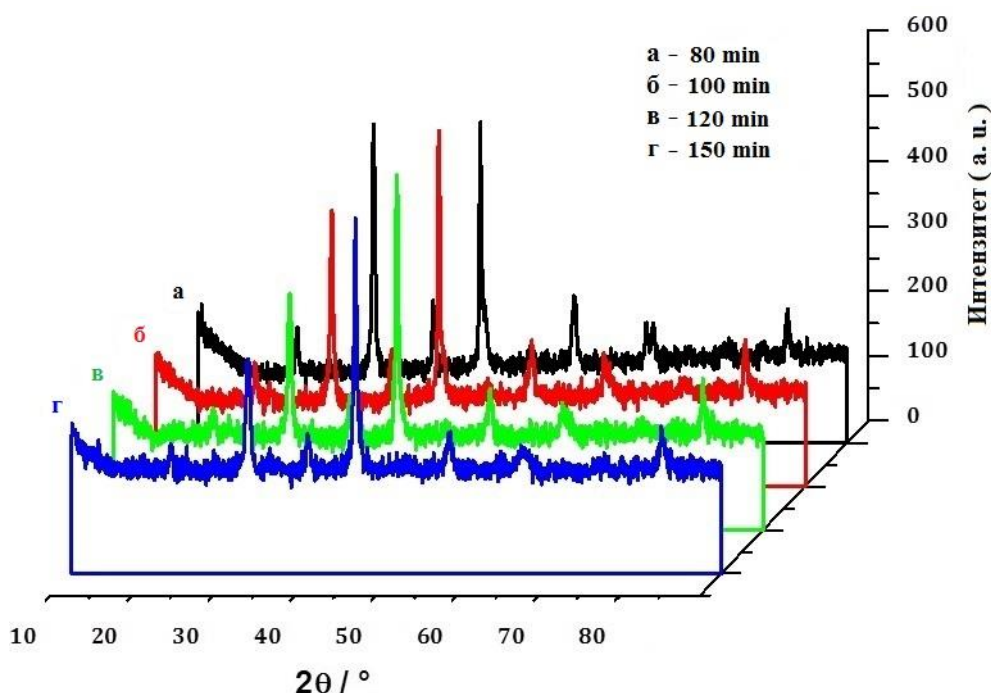
Прах баријум титаната је комерцијални, а величина честица је од 30 nm до 40 nm .

Активацијом смеше полазних прахова Fe 50% и BaTiO₃ 50% масених односа у атмосфери ваздуха добијен је сложен систем Fe_xO_y-BaTiO₃ чији састав зависи од времена активације.

4.2.1 Рендгеноструктурна анализа

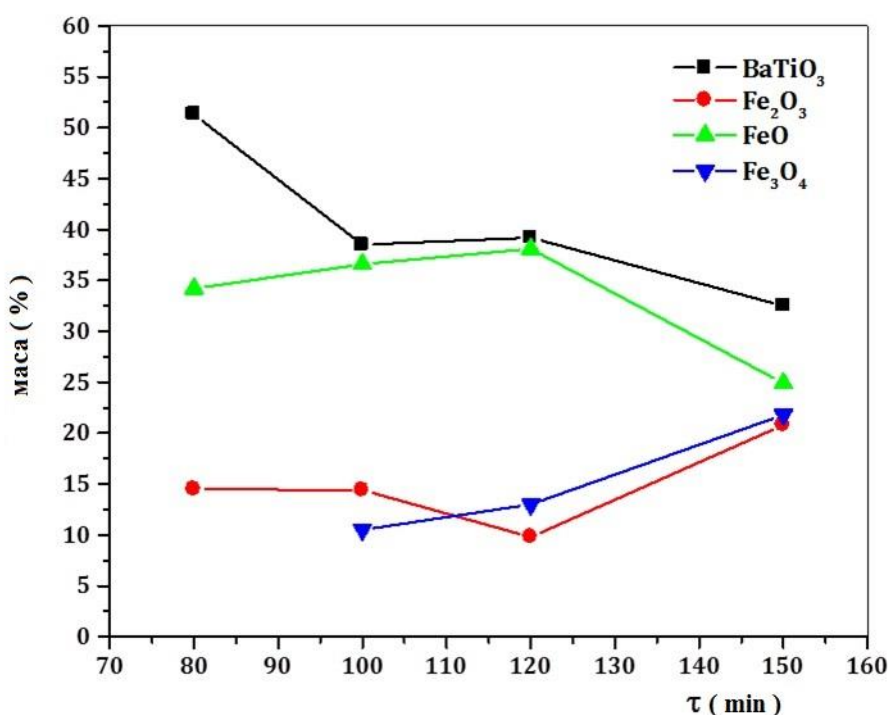
Рендгеноструктурном анализом праха утврђен је масени однос компонената у смеси након сваког времена активације. За испитивање XRD анализом одабрани су прашови активирани 80 min (означен као прах А), 100 min (прах В), 120 min (прах С) и 150 min (прах D).

Рендгенограми неодграваних узорака праха активираних 80 min, 100 min, 120 min, 150 min, приказани су на Сл. 4.19.



Сл. 4.19. Рендгенограми неодграваних узорака праха активираних: а) 80 min; б) 100 min; в) 120 min и г) 150 min.

Анализом резултата приказаних на Сл. 4.19 уочава се да се са повећањем времена активације праха ширина пикова на дифрактограмима повећава, а њихова висина смањује. Дакле, механичка активација праха узрокује уситњавање честица праха и генерисање дефектне структуре праха. Истовремено током процеса активације праха, у атмосфери ваздуха, долази до формирања оксида гвожђа, Fe_xO_y , чији се однос мења са временом трајања активације, што је приказано на Сл. 4.20.



Сл. 4.20. Утицај времена активације на промене масених односа Fe_xO_y и BaTiO_3 у укупној маси праха

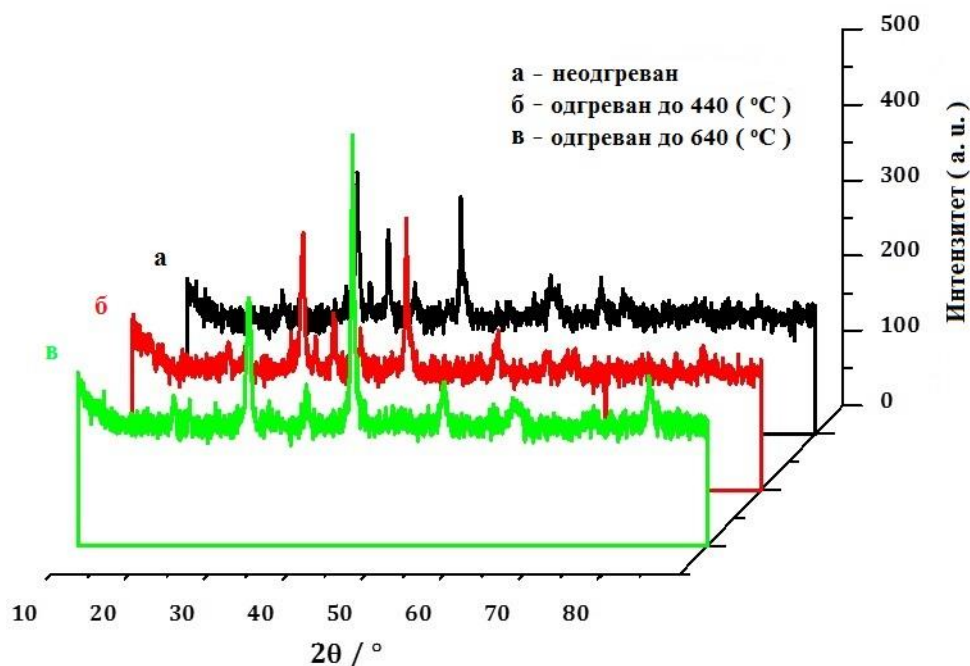
Резултати мерења приказани на Сл. 4.20 показују да појава магнетита (Fe_3O_4) у праху настаје тек након активације праха у трајању од 100 min. Са даљим порастом времена активације од 100 min до 120 min Fe_2O_3 прелази у Fe_3O_4 , док се масени проценат FeO и BaTiO_3 незнатно мења. При активацији од 120 min и 150 min, FeO делимично прелази у Fe_2O_3 и Fe_3O_4 чији се проценат значајно повећава, док проценат FeO и BaTiO_3 у укупној маси опада.

Масени односи прахова А, В, С и D добијени активацијом полазног праха приказани су у Табели 4.1.

Табела 4.1. Масени односи прахова А, В, С и D добијени активацијом полазног праха.

Прах	Време активације (min)	BaTiO ₃ %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	Fe ₃ O ₄ %
A	80	51,3	34,2	14,5	0
B	100	38,5	36,6	14,4	10,5
C	120	39,2	38	9,8	13
D	150	32,5	24,9	20,8	21,8

Дифрактограми узорака пресованог праха активираног 150 min: неодгреван, одгреван до 440 °C и одгреван до 640 °C приказани су на Сл. 4.21.

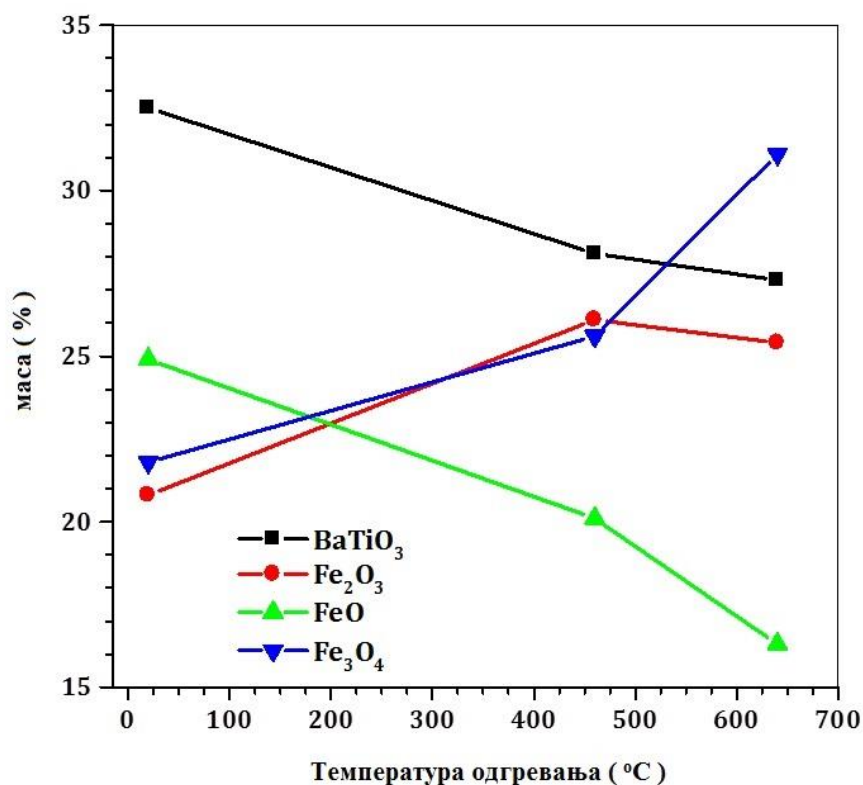


Сл. 4.21. Рендгенограми узорака добијених пресовањем праха активираног 150 min:
 а) неодгреван.; б) одгреван до 440 °C; в) одгреван до 640 °C

Резултати мерења приказани на Сл. 4.21 показују да са повећањем температуре одгревања пикови на дифрактограмима постају ужи, уз истовремену промену масених односа у узорцима.

Зависност масених односа Fe_xO_y - BaTiO_3 у узорцима од температуре одгревања приказана је на Сл. 4.22.

Резултати приказани на Сл. 4.22 показују да се одгревањем узорка проценат оксида Fe_2O_3 и Fe_3O_4 повећава, док се проценат FeO смањује.



Сл. 4.22. Зависност масених односа BaTiO₃ и Fe_xO_y од температуре одгревања (узорак D активиран 150 min)

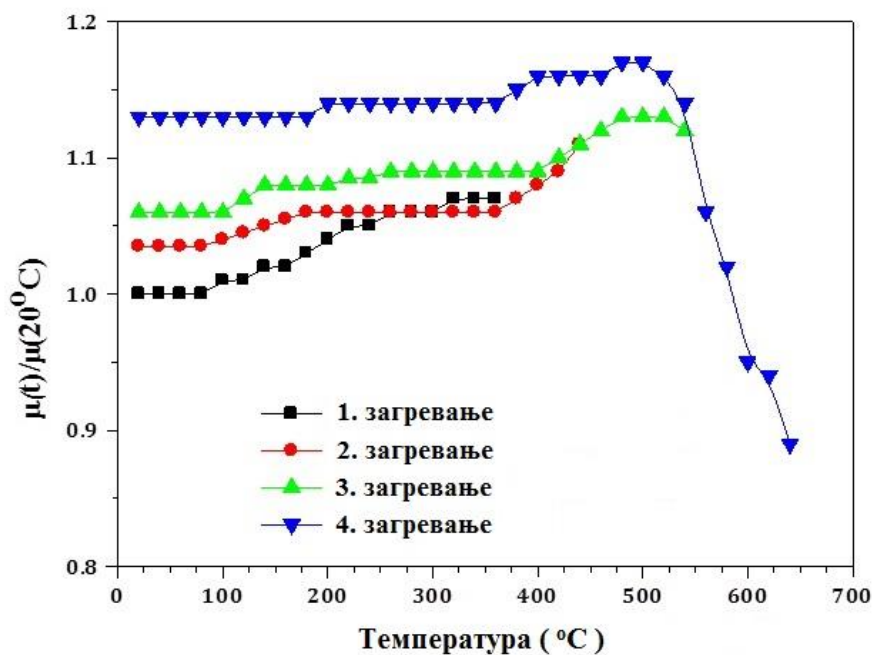
4.2.2 Резултати термомагнетних мерења пресованог праха Fe_xO_yBaTiO₃

Термомагнетна мерења вршена су по Фарадејевој методи, која се заснива на дејству нехомогеног магнетног поља на магнетик током загревања [83]. Осетљивост мерења магнетне силе током загревања узорка износила је 10^{-6} N. Јачина примењеног магнетног поља при свим термомагнетним мерењима износила је 9,6 kA/m. Сва мерења вршена су у атмосфери ваздуха.

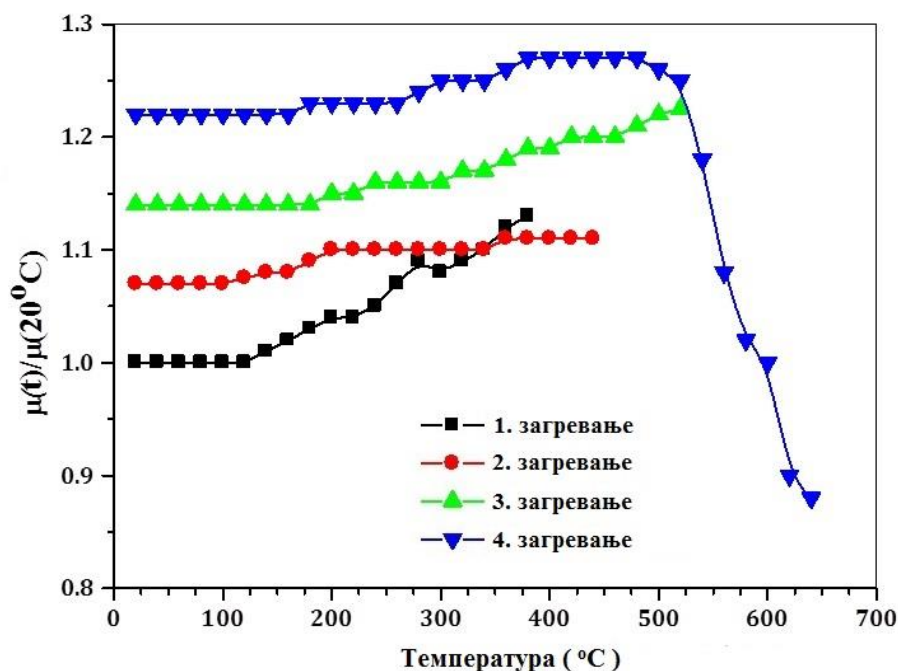
За температурна мерења прах је пресован под притиском од 500 MPa у узорке облика диска, пречника 8 mm.

Експериментално добијене температурне зависности нормализованих вредности магнетне пермеабилности, током вишеструких загревања истог узорка пресованог праха млевеног 60 min (означен као прах O), 80 min (означен као прах A), 100 min (означен као

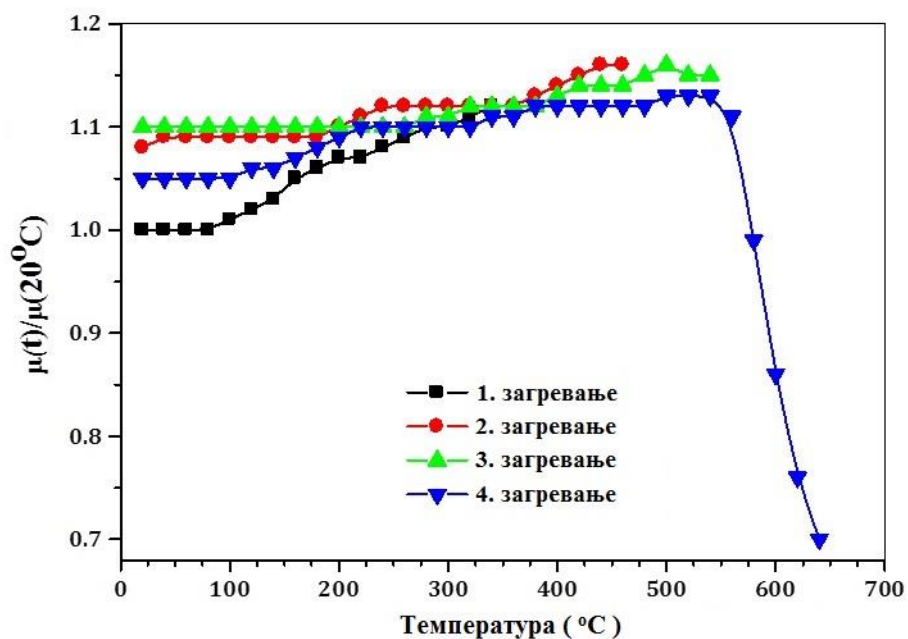
прах В), 120 min (означен као прах С) и 150 min (означен како прах D) приказане су на сликама Сл. 4.23, Сл. 4.24, Сл. 4.25, Сл. 4.26 и Сл. 4.27, респективно.



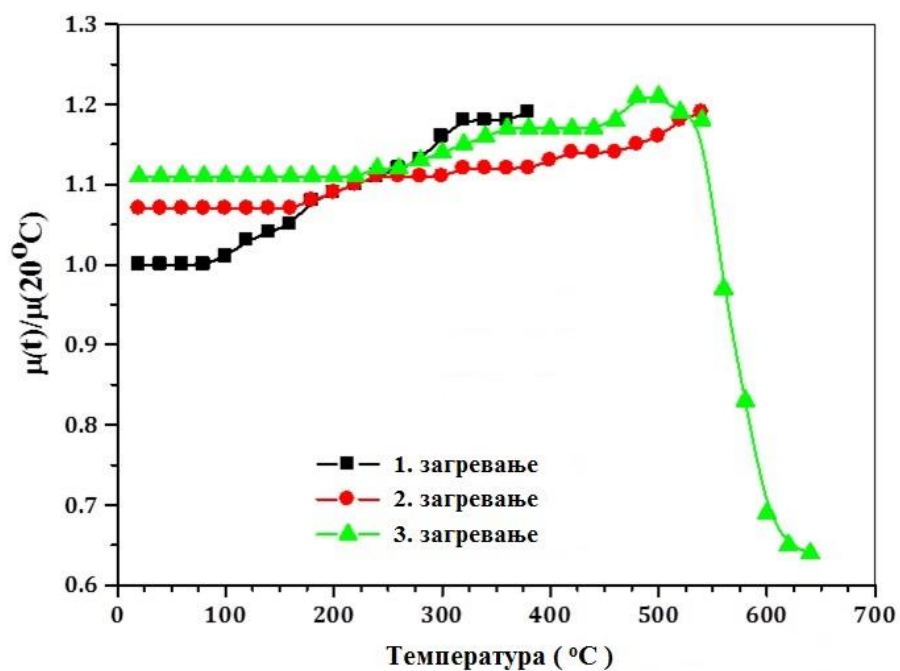
Сл. 4.23. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности пресованог праха млевеног 60 min.



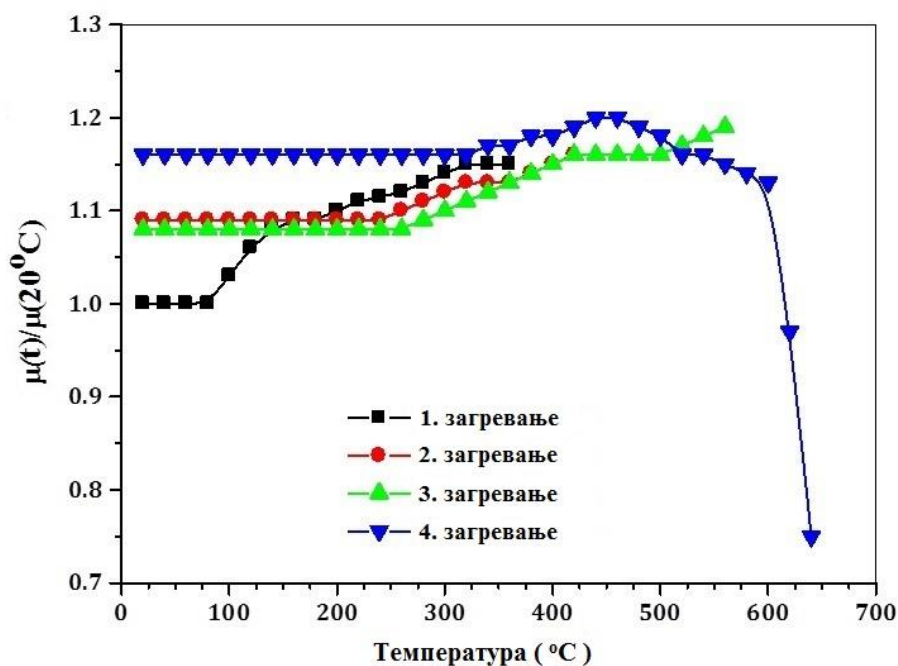
Сл. 4.24. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности пресованог праха А (активираног 80 min.)



Сл. 4.25. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности пресованог праха В (активираног 100 min.)



Сл. 4.26. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности пресованог праха С (активираног 120 min.)

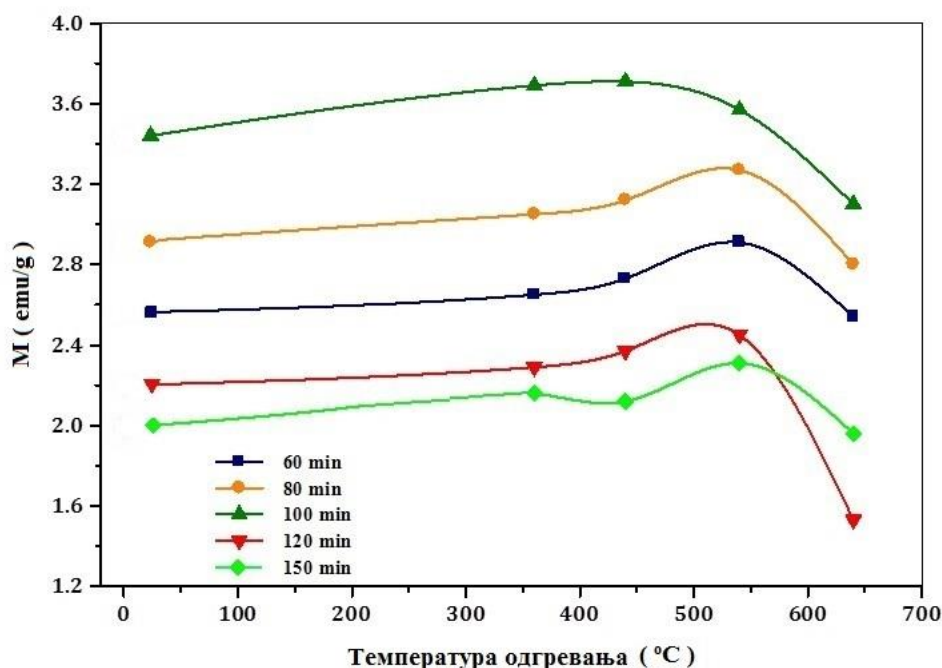


Сл. 4.27. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности пресованог праха D (активираног 150 min.)

Анализом резултата приказаних на сликама Сл. 4.23, Сл. 4.24, Сл. 4.25, Сл. 4.26 и Сл. 4.27 може се закључити да се магнетна пермеабилност свих узорка током загревања повећава до температуре од око 500 °C.

Кири температура узорка А, В и С је око 570 °C, док је код узорка D увећана за око 30 °C и износи 600 °C. Увећање Кири температуре узорка D (добитијеног од праха млевеног 150 min), узроковано је стабилнијом структуром праха оствареном претходним одгревањима. Унутрашња енергија дуже активираног праха (150 min) је увећана, што омогућава да се током загревања оствари већи степен уређености структуре, што обезбеђује пораст Кири температуре.

Зависности магнетизације, пре и после одгревања, од температуре одгревања и времена активације приказане су на Сл. 4.28.

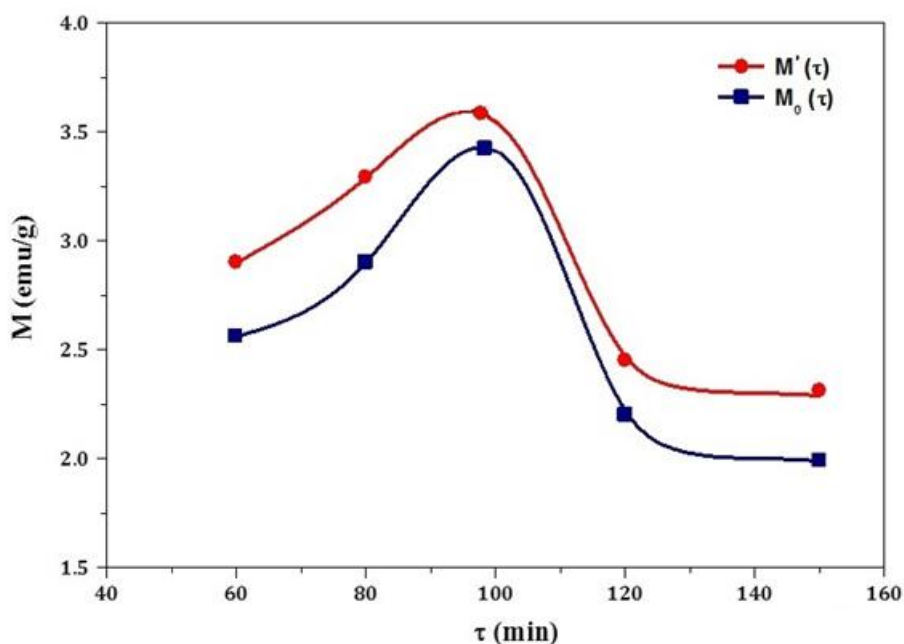


Сл. 4.28. Зависност магнетизације, на собној температури, од температуре одгревања и времена активације: 60 min, 80 min, 100 min, 120 min и 150 min

Резултати мерења приказани на Сл. 4.28 показују да се максимална магнетизација свих узорака постиже након одгревања до температуре од 540 °C. Повећање магнетизације узорака након одгревања до 540 °C узроковано је процесом структурне релаксације праха током загревања.

XRD анализом је показано да се током активације у праху генеришу структурни дефекти и механичка микронапрезања. Дефекти и микронапрезања отежавају померање зидова магнетних домена што умањује њихово усмеравање у примењеном магнетном пољу. Анихилације дефеката и механичких микронапрезања под утицајем топлотног дејства током загревања узрокује лакше померање зидова магнетних домена у примењеном магнетном пољу. Истовремено, процес структурне релаксације обезбеђује боље преклапање 3d и 4s орбитала атома гвожђа. Дакле, процес структурне релаксације током одгревања узорака узрокује повећање њихове магнетизације у примењеном магнетном пољу.

На дијаграму на Сл. 4.29 приказана је зависност магнетизације пре одгревања и максималне магнетизације (охлађених узорака) након одгревања до 540 °C од времена активације.



Сл. 4.29. Зависност максималне магнетизације, на собној температури, пре одгревања (M_0) и максималне магнетизације након одгревања (M') до 540 °C од времена активације

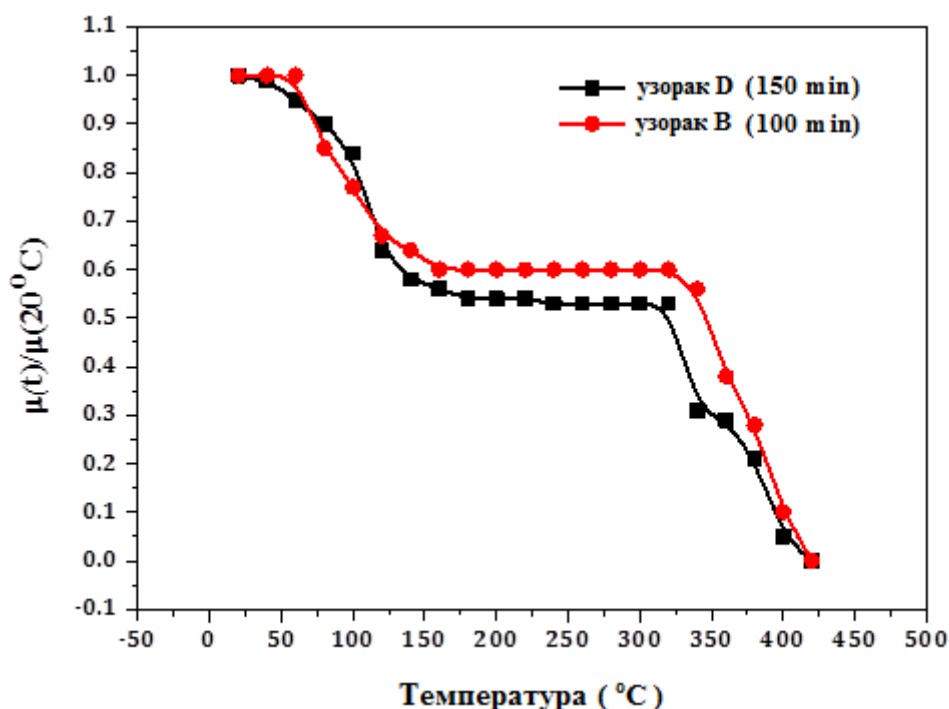
Резултати мерења приказани на Сл. 4.29 показују да је максимална магнетизација пре и након одгревања остварена код узорка добијеног пресовањем праха активираниог 100 min и износи $M_0 = 3,42 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$ пре, односно $M' = 3,57 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$ после одгревања.

Овај резултат може се објаснити спинелном структуром магнетита $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, тј. интеракцијом размене Fe^{3+} јона у тетраедарским (A) и октаедарским (B) положајима.

Главна одлика спинела је да интеракције размене (AA, AB и BB) фаворизују антипаралелно усмеравање спинова повезаних интеракцијом. Фери (Fe^{3+}) јони су у стању са спином 5/2 и нултим орбиталним моментом. Дакле, сваки Fe^{3+} јон би требало да допринесе пет Борових магнетона ($5\mu_B$) моменту засићења. Феро (Fe^{2+}) јони имају спин 2 и требало би да дају допринос од $4\mu_B$, уз занемаривање заосталог орбиталног момента. Међутим, АВ интеракција је најјача и да би сви А спинови били антипаралелни В спиновима, сви А спинови су међусобно паралелни, а такође и сви В спинови. Дакле, укупан допринос фери (Fe^{3+}) јона магнетизацији због интеракције измене Fe^{3+} јона у тетраедарским положајима са Fe^{3+} јонима у октаедарским положајима (AB) се практично поништава.

Према томе, магнетни момент магнетита $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ потиче само од Fe^{2+} јона смештених у октаедарске положаје. Након 100 min активације полазног праха проценат Fe^{2+} јона у праху је максималан, што узрокује максималну магнетизацију узорка добијеног пресовањем праха активираниог 100 min. Продужавањем времена активације полазног праха ($\tau > 100$ min), смањује се проценат Fe^{2+} јона у активираниом праху, што узрокује смањење магнетизације пресованих узорка.

На дијаграму на Сл. 4.30 приказана је зависност нормализоване магнетне пермеабилности узорка В (100 min) и узорка D (150 min) синтерованих на температури 1200 °C у току једног сата. Јачина примењеног магнетног поља је 9,6 kA/m.



Сл. 4.30. Зависност нормализоване магнетне пермеабилности од температуре узорка добијених пресовањем праха активираниог 100 min и 150 min па синтерованих на 1200 °C у току 1 h у ваздуху

Анализом експерименталних резултата приказаних на Сл. 4.30 уочавају се два изразита пада магнетне пермеабилности узорка В и D синтерованих на 1200 °C у току 1 h. Први пад магнетне пермеабилности, за око 45 %, настаје у области фероелектричне Кири температуре баријум титаната од 60 °C до 130 °C. Други нагли пад магнетне пермеабилности је у температурном интервалу од 320 °C до 400 °C, што је у ствари феромагнетна Кири температура узорка. Даљим загревањем изнад 400 °C узорак не показује феромагнетна својства, што је у сагласности са резултатима добијеним за

Fe - допирану BaTiO_3 керамику припремљену такође методом реаговања у чврстом стању [84]. Ту [84] је описан фероелектрични - параелектрични прелаз на $T_{\text{FE}} = 365 \text{ K}$ (92°C) за $\text{BaTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ керамику, као и феромагнетно - парамагнетни прелаз $T_{\text{FM}} = 680 \text{ K}$ (403°C), за претходно грејани, претходно синтеровани и крајње синтерован узорак на 1300 K (1027°C). Недавно је испитивана $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ керамика [85] и добијено је да се са порастом садржаја гвожђа смањењује T_{FE} (са 390 K ($x=0$) на 312 K ($x=2$)), као и $T_{\text{FM}} = 462 \text{ K}$ (189°C). С тога се може закључити да садржај гвожђа у BTFO керамици веома утиче на T_{FE} и T_{FM} температуре.

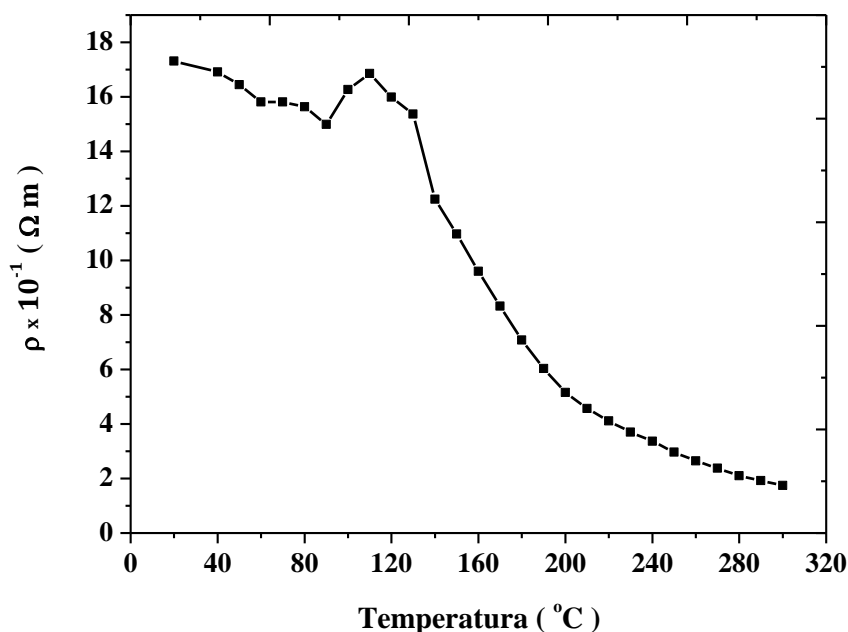
Показано је да узорци добијени пресовањем праха активираних 100 min и 150 min и синтеровани на 1200°C у току 1 h имају својства магнетоелектрика.

4.2.3 Електрична својства пресованог праха система $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{BaTiO}_3$

За термоелектрична мерења прах је пресован под притиском од 500 МПа у узорке облика диска пречника $2r = 8 \text{ mm}$ и дебљине $d = 1,5 \text{ mm}$. За остваривање електричних контаката обе површине узорка су полиране, а контакти са узорком су реализовани помоћу специјалног контактеног материјала.

За мерења електричне капацитивности електроде су реализоване помоћу сребрне пасте. Електрична отпорност узорка у зависности од температуре мерена је по методи четири тачке у атмосфери ваздуха.

Резултати мерења температурне зависности електричне отпорности узорака пресованог праха В (100 min), претходно загреваног до 640°C , приказани су на дијаграму (Сл. 4.31).



Сл. 4.31. Зависност специфичне електричне отпорности узорка пресованог праха В (100 min) од температуре

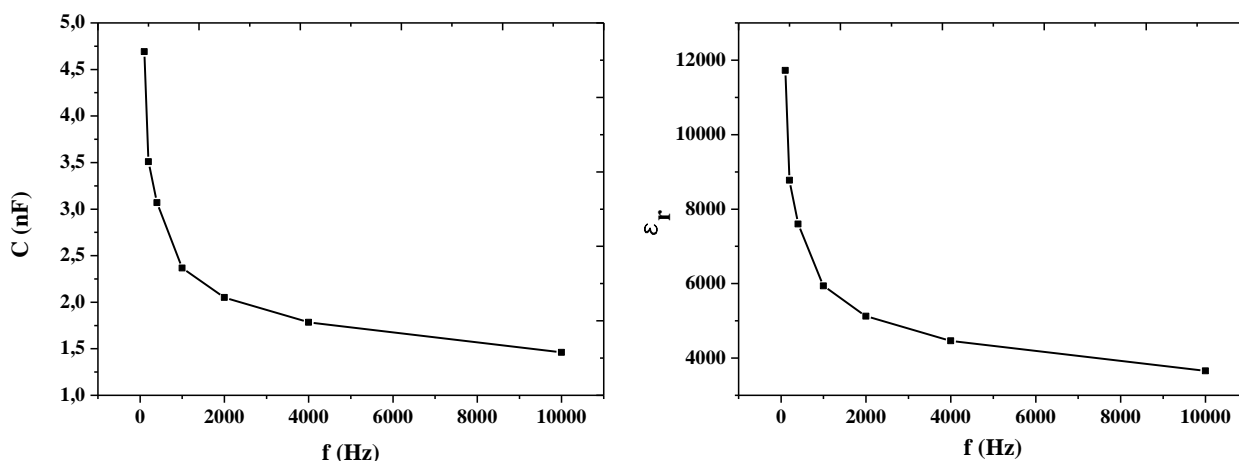
Анализом резултата мерења приказаних на Сл. 4.31 уочава се изразит пик на температури од око 120 °C. Овај пик узрокован је фазном трансформацијом BaTiO_3 . Испод фероелектричне Кири температуре (120 °C) баријум титанат има тетрагоналну структуру, а изнад 120 °C перовскитну⁶ структуру.

Резултати мерења електричне капацитивности и диелектричне пропустљивости узорка пресованог праха В (100 min), синтерованог на температури од 1200 °C, у току 1 h, у зависности од фреквенције приказани су у Табели 4.2. Ради прегледности, исте вредности су приказане и графички (Сл. 4.32).

Табела 4.2. Вредности капацитивности и ϵ_r узорка у функцији учестаности.

Фреквенција	Мерна подручја						
	100 Hz	200 Hz	400 Hz	1 kHz	2 kHz	4 kHz	10 kHz
C (nF)	4,69	3,51	3,07	2,376	2,05	1,785	1,461
ϵ_r	11725	8775	7600	5940	5125	4462,5	3652,5

⁶ Перовскитна структура је структура високе симетрије (просторна група $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Њена општа формула је ABO_3 , где је А моно или бивалентан метал, В тетра или петовалентан метал. А атоми су смештени у угловима „кубичне решетке“, В атоми су запремински, а атоми кисеоника разгранато центрирани.



Сл. 4.32. Зависност електричне капацитивности (лево) и диелектричне пропустљивости (десно) узорка пресованог праха В (100 min) од фреквенције

Добијени резултати показују да са повећањем фреквенције релативна диелектрична пропустљивост се смањује (11725 на 100 Hz) и при фреквенцији од 10 kHz износи $\epsilon_r = 3652,5$, што је за практичну примену добар резултат.

Према томе, узорак пресоавног праха В (100 min), синтерованог на 1200 °C у току 1 h, поред магнетних показује и веома добра диелектрична својства.

4.3 Утицај механичке активације и топлотног дејства на магнетна својства система прахова Fe_3O_4 и BaTiO_3 истих масених односа

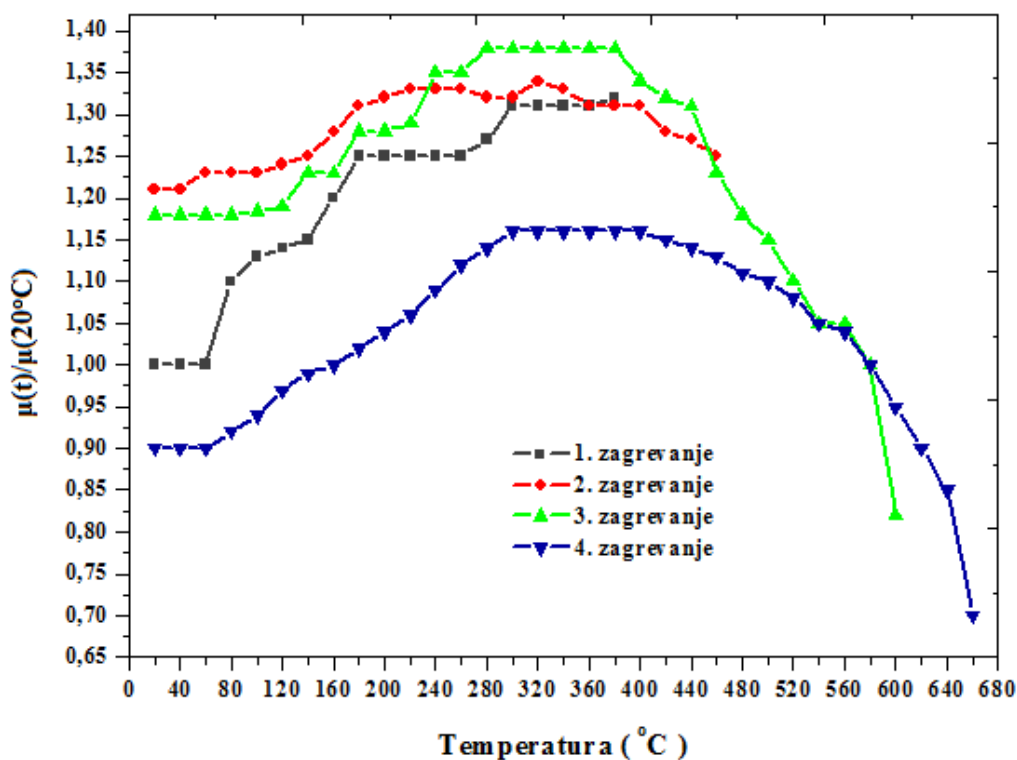
Механичка мешавина прахова Fe_3O_4 и BaTiO_3 истог масеног односа активирана је у планетарном млину 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 7 h, 8 h, 9 h, 10 h, 11 h, и 12 h, при 400 ob/min.

Наноструктурни прах Fe_3O_4 добијен је електрохемијски. Величина кристалита износила је од 20 nm до 40 nm.

Праш BaTiO_3 је комерцијални. За термомагнетна мерења прах је пресован у узорке у облику диска пречника 8 mm, под притиском од 500 МПа.

Анализом резултата термомагнетних мерења утврђено је да су максимални ефекти активације у односу на магнетна својства остварени код узорака добијених пресовањем праха активираног у току 3 h.

Температурне зависности нормализованих вредности магнетне пермеабилности узорка добијеног пресовањем праха активираниог 3 h током вишеструких загревања приказане су на Сл. 4.33.



Сл. 4.33. Температурна зависност нормализованих вредности магнетне пермеабилности узорка добијеног пресовањем праха активираниог 3 h током вишеструких загревања: 1. загревање до 380 $^\circ\text{C}$; 2. загревање до 460 $^\circ\text{C}$; 3. загревање до 600 $^\circ\text{C}$; 4. загревање до 660 $^\circ\text{C}$

Анализом резултата мерења приказаних на Сл. 4.33 може се закључити да максимална пермеабилност охлађеног узорка настаје након првог загревања до 380 $^\circ\text{C}$.

Током активације честице праха се уситњавају уз истовремено генерисање дефеката и механичких микронапрезања. Активирани прах садржи повећану унутрашњу енергију па током првог загревања већ при температури изнад 60 $^\circ\text{C}$ магнетна пермеабилност праха расте. Пораст магнетне пермеабилности током загревања, узрокован је анихилацијом дефеката и механичких микронапрезања у праху, што омогућава већу покретљивост зидова магнетних домена и њихово боље усмеравање у примењеном магнетном пољу.

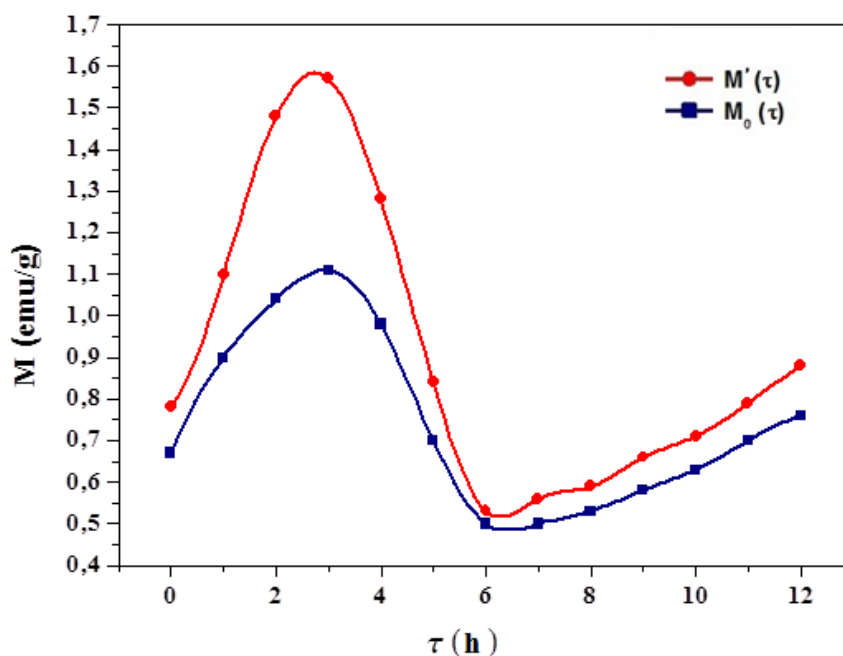
Свако даље загревање узорка изнад температуре од 380 $^\circ\text{C}$ узрокује пад магнетне пермеабилности охлађеног узорка. То потврђује да се током загревања узорка до 380 $^\circ\text{C}$ завршио процес структурне релаксације.

Дакле, релаксирана наноструктура охлађеног узорка обезбеђује максималну магнетну пермеабилност, која је за око 21 % већа од пермеабилности полазног узорка.

Након загревања узорка до 600 °C магнетна пермеабилност охлађеног узорка је за око 31 % мања од максималне пермеабилности узорка са релаксираном наноструктуром.

Током загревања узорка изнад 380 °C почиње раст кристалита, што узрокује повећану структурну стабилност уз истовремено отежано усмеравање магнетних домена у примењеном магнетном пољу.

На дијаграму (Сл. 4.34) приказана је зависност почетне магнетизације пре одгревања и максималне магнетизације након одгревања од времена активације.



Сл. 4.34. Зависност почетне магнетизације пре одгревања (M_0) и максималне магнетизације након одгревања (M') од времена активације

Утврђено је да максималну магнетизацију пре одгревања ($M_0 = 1,1 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$) и после одгревања до 380 °C ($M' = 1,6 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$) има узорак добијен пресовањем праха активираниог 3 h. Резултати мерења приказани на Сл. 4.34 показују да свако даље повећање времена активације дуже од 3 h неповољно утиче на магнетна својства система.

5 ЗАКЉУЧАК

У раду је дефинисана корелација параметара синтезе и структурних промена са одговарајућим магнетним карактеристикама феритних прахова: $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{BaTiO}_3$ и Fe_3O_4 50% - BaTiO_3 50% масених односа.

- За потребе термомагнетних мерења узорци MnZn ферита су добијени поступком бризгања праха (PIM технологија) са растопљеним везивом. Показано је да се овом технологијом може произвести велики број малих и комплексних компоненти.

Показано је да се вишеструким загревањем истог узорка, након загревања до 470 °C, магнетна пермеабилност повећава за око 700 % у односу на магнетну пермеабилност полазног узорка. Велики пораст пермеабилности узрокован је структурном релаксацијом узорка током загревања. Истовремено, Кири температура се помера од око 200 °C до око 340 °C након четвртог загревања, што је узроковано повећањем термичке стабилности структуре узорка.

Торусна језгра MnZn ферита, припремљена PIM технологијом, синтерована су у ваздуху на температури од 1337 °C у трајању од 3,5 h. Добијена ниска вредност коерцитивности синтерованих узорака (свега 0,047 kA/m) је корелисана са оптималном вредношћу густине ($\rho = 4800 \text{ kg/m}^3$), што је у сагласности са најнижом оптички видљивом порозношћу, као и са посматраном кристалном фазом $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Према томе, магнетно језгро MnZn ферита, добијено PIM технологијом, синтеровано на 1337 °C током 3,5 h у атмосфери ваздуха показује веома повољну магнетну мекоћу, због смањења коерцитивности у односу на полазни узорак и због великог пораста реманенције.

Са циљем примене синтерованих узорака MnZn ферита у електроинжењерству извршена је анализа В - Н петљи при различитим вредностима побудног поља ($H_m = 2 \text{ kA/m}$, 4 kA/m и 6 kA/m) при фреквенцијама од 50 Hz, 300 Hz, 500 Hz, 800 Hz и 1000 Hz. Показано је да са порастом фреквенције хистерезисна петља постаје шири, па су енергетски губици већи, што је узроковано вихорним струјама и већим фреквентним утицајем на процес релаксације спина.

Експериментално је показано да испитивани PIM MnZn ферит задовољава критеријуме за израду трансформатора са променљивим напајањем. То је оптималан магнетни материјал за производњу језгара која се користе за различита трансформаторска кола и инверторске трансформаторе за LCD – ове.

Термомагнетним мерењима узорака MnZn ферита синтерованих у атмосфери ваздуха, аргона и азота показано је да присуство атмосфере током синтеровања на 1337 °C значајно утиче на Кири температуру узорака.

Показано је да узорци синтеровани у ваздуху имају Кири температуру око 200 °C, док узорци синтеровани у атмосфери аргона и азота имају знатно вишу Кири температуру, око 450 °C.

- Активацијом смеше полазних прахова Fe 50% - BaTiO₃ 50% масених односа у атмосфери ваздуха добијен је сложен систем Fe_{x_i}O_{y_i} - BaTiO₃ чији састав зависи од времена активације. Показано је да се током активације значајно мења однос оксида гвожђа FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Зависно од њиховог међусобног односа мењају се магнетна својства узорака добијених пресовањем праха.

XRD анализом прахова активираних 80 min, 100 min, 120 min и 150 min показано је да са повећањем времена активације расте проценат унетих структурних дефеката и механичких микронапрезања у праху, што има велики утицај на магнетна својства. Одгревањем пресованих узорака активираног праха показано је да се магнетна пермеабилност током загревања повећава код свих узорака, што је узроковано процесом структурне релаксације.

Показано је да се максимално повећање магнетне пермеабилности, на собној температури, код свих узорака, добија након одгревања до температуре од 540 °C, када се процес структурне релаксације узорка завршава. Утврђено је да максималну магнетизацију пре и након одгревања има узорак добијен пресовањем праха активираног 100 min и износи $M_0 = 3,42 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$ пре и $M' = 3,57 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$ после одгревања. То је последица максималног процента Fe²⁺ јона у праху активираном 100 min.

Термомагнетним мерењима узорака добијених пресовањем праха В (100 min) и праха D (150 min) и синтерованих на температури 1200 °C током 1 h у атмосфери ваздуха показано је да се фероелектрични прелаз дешава у температурном интервалу од 60 °C до 130 °C а феримагнетни прелаз у температурном интервалу од 320 °C до 400 °C.

Термоелектричним мерењима зависности електричне отпорности од температуре узорка В (100 min) показано је да се фероелектрични прелаз дешава у температурном интервалу од 60 °C до 130 °C, што је у потпуној корелацији са резултатима термомагнетних мерења.

Резултати мерења електричне капацитивности узорка В (100 min) и синтерованог на 1200 °C 1 h у ваздуху у зависности од фреквенције показују да узорак има добра диелектрична својства. Релативна диелектрична пропустљивост узорка при фреквенцији од 100 Hz износи $\varepsilon_r = 11725$. Са повећањем фреквенције релативна диелектрична пропустљивост се смањује и при фреквенцији од 10 kHz има вредност $\varepsilon_r = 3652,5$, што је за практичну примену добар резултат. У фреквенцијском опсегу од 2 kHz до 10 kHz брзина опадања ε_r износи 184 (kHz)^{-1} .

Према томе, показано је да узорци добијени пресовањем праха активираниог 100 min и 150 min и синтерованих на 1200 °C 1 h у атмосфери ваздуха имају својства магнетоелектрика.

- Активацијом смеше прахова 50% Fe_3O_4 и 50% BaTiO_3 показано је да су ефекти активације на магнетна својства знатно мањи него у случају активације полазне смеше прахова 50% Fe и 50% BaTiO_3 . Утврђено је да максималну магнетизацију пре одгревања ($M_0 = 1,1 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$) и после одгревања до 380 °C ($M' = 1,6 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$) има узорак добијен пресовањем праха активираниог 3 h.

6 ЛИТЕРАТУРА

- [1] Weiss, P. (1907). J. de Physique. 6, p. 661.
- [2] Surutka, J. (1978). *Elektroamgnetika*. Beograd: Građevinska knjiga.
- [3] Popović, B. (1980). *Elektromagnetika*. Beograd: Građevinska knjiga.
- [4] Goldman, A. (1990). *Modern Ferrite Technology*. 2nd ed. New York: Springer Science+Business Media. (chap. 7).
- [5] Словари и енциклопедии на Академике Site [Internet] Dostupno na:
<http://en.academic.ru/pictures/enwiki/83/Spinel.GIF#>
- [6] Cvejić, Ž. (2008). *Strukturne, magnetne i električne osobine nanočestičnih ferita tipa $Fe_{3-x}Me_xO_4$, $Fe_2Zn_yMe_{1-y}O_4$ (Me: Y; In)*. Doktorska disertacija, Novi Sad: Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu.
- [7] Hemlolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B. et al. (1993). Phys. Rev. Lett. 71, 2331.
- [8] Jin, S., Tiefel, T.H., McCormak, M. et al. (1994). Science. 264, 413.
- [9] Tataru, G., Zhao, Y.-W., Munoz, M., Garcia, N. (1999). Phys. Rev. Lett. 83.
- [10] Akerman, J.J., Slaughter, J.M., Dave, R.W., Schuller, I.K. (2001). Appl. Phys. Lett. 79, 3104.
- [11] Papaefthymiou, G.C. (2009). *Nano Today* 4, 438.
- [12] Kittel, C. (1970). *Uvod u fiziku čvrstog stanja*. Beograd, Savremena administracija.
- [13] Chantrell, R.W., Popplewell, J., Charles, S.W. (1978). IEEE Trans. Mag. 14 5, 975
- [14] Bean, C.P. (1955). J. Appl. Phys. Vol. 26, 1381.
- [15] Kittel, C. (1949). *Physical theory of ferromagnetic domains*. Reviews of Modern Physics. 21 (4): p. 541.
- [16] Milanović, M. (2010). *Sinteza i karakterizacija nanočestičnih prahova na bazi cink - ferita*. Doktorska disertacija, Novi Sad: Tehnološki fakultet u Novom Sadu.
- [17] Leslie-Pelecky, D.L. and Rieke, R.D. (1996). *Magnetic properties of nanostructured materials*. Chem. Mater, 8 (8): p. 1770 - 1783.
- [18] Bodker, F., Morup, S., Linderoth, S. (1994). Phys. Rev. Lett. 72, 282
- [19] Chol, G.R., Damay, F., Auradon, J.P., Strivens, M.A. (1968). Electrical Commun. 43, 263.
- [20] Narita, Y., Ogasawara, S., Jto, T. and Ikeda, Y. (1992). Ferrites, Proc. ICF6, Jap. Soc.

Powder and Powd. Met. Tokyo, 143.

[21] Shrotri, J.J., Bagul, A.G., Kulkarni, S.D., Deshpande, C.E., Date, S.K. (1992). Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 129.

[22] Khurana, Y. (1992). Ferrites, Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 167.

[23] Reynolds, T.G. (1981). Ferrites, Proc. ICF3, Center for Acad. Publ. Japan, 74.

[24] Ries, H. (1992). Ferrites, Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 146.

[25] Durr, H.M. (1997). Proc. ICF7, J. de Physique, IV, Vol.7, C-1, 57.

[26] Zaspalis, V.T., Mauczok, R., Boerekamp, R. and Kolenbrander, M. (1997). ICF7, J. de Physique, IV, Vol.7, C-1, 75.

[27] Lu, M. (2000). Proc. ICF8, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 754.

[28] Harvey, J.W. and Vogel, E.M. (1980). Ceramic Bull. 59, 637.

[29] Vogel, E.M. (1979). Ceram. Bull. 58, 453.

[30] Inazuka, T., Harada, S. and Kawamata, T. (1992). Ferrites, Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 362.

[31] Goldman, A. and Laing, A.M. (1977). J. de Phys. 38, Colloque CI, C-297.

[32] Knese, K., Michalk, C., Fisher, S., Scheler, H., Brand, R.A. (1992). Ferrites, Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 163.

[33] Filho, M.F., Mussel, W., Qi, Q. and Coey, J.M.D. (1992). Ferrites, Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 1267.

[34] Grenier, J.C., Wattiaux, A., Fomes, L., Pouchard, M., Etoumeau, J. (1997). Proc. ICF7, J. de Physique, IV, Vol.7, C-1, 49.

[35] Sato, T., Fujiwara, K., Iijima, T., Haneda, K., Seki, M. (1992a). Ferrites, Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 961.

[36] Suwa, Y., Hirano, S., Itozawa, K. and Naka, S. (1985). Ferrites, Proc. ICF3, Center for Acad. Publ. Japan, 23.

[37] Suresh, K. and Patil, K.C. (1989). *Advances in Ferrites*, Vol. 1, New Delhi: Oxford and IBH Publishing Co., 103.

[38] Hiratsuka, N., Sasaki, I., Fujita, M. and Sugimoto, M. (1992). Ferrites, Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 980.

[39] Ruthner, M.J., Richter, H.G. and Steiner, I.L. (1971). Ferrites, Proc. ICF1, U. of Tokyo Press, Tokyo, 75.

[40] Akashi, T., Kenmoku, Y., Shinma, Y. and Tsuji, T. (1971). Ferrites, Proc. ICF1,

University of Tokyo Press, Tokyo, 183.

- [41] Ochlal, T. and Okutanl,K. (1985). *Advances In Ceramics*, 16, 447.
- [42] Chien, Y.T. and Sale, F.R. (1992). *Ferrites*, Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 301.
- [43] Jha, V. and Banthia, A.K. (1989). *Advances in Ferrites*, Vol. 1, New Delhi: Oxford and IBH Publishing Co., 61.
- [44] Hasegawa, F., Watanabe, K. and Nakatsuka, K. (1992). *Ferrites*, Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo, 112.
- [45] Lucke, R., Schlegel, E. and Strienitz, R. (1997). *Proc. ICF7, J. de Physique, IV*, Vol. 7, C - 1, 63.
- [46] Rath, C., Sahu, K.K., Kulkarni, S.D., Anand, S., Date, S.K., Das, R.P., Mishra, N. C. (2000). *Proc. ICF8, Jap. Soc. Powder and Powd . Met. Tokyo*, 621.
- [47] Shingu, P. H., Huang, B., Kuyama, J., Nishitani, S. R., Nasu, S. (1988). *Suppl. Trans. JIM* 29, 3.
- [48] Heinicke, G. (1984). *Tribochemistry*, Academie, Berlin.
- [49] Benjamin, J. S. (1976). *Sci. Am.* 234, no. 5, 40.
- [50] Gilman, P. S., Benjamin, J. S. (1983). *Ann. Rev. Mater. Sci.* Vol. 13, 279.
- [51] Kuhn, W. E. (1984). In: *Metals Handbook*, Vol. 7, 9th ed., American Society of Metals, Metals Park, Ohio, p. 56.
- [52] Martin, G., Gaffet, E. (1990). *J. Phys. (Paris) Colloq.* 51, C4 - 71.
- [53] Heinicke, G., Henning, H.-P. (1984). *Tribochemistry*. Minchen.
- [54] Ristić, M. M., Milošević, S. Dj., Miljanić, P. (1998). *Mechanical Activation of Inorganic*. Belgrade: Serbian Academy of Sciences and Arts, (Materials Monographs/Serbian Academy of Sciences and Arts vol. 639. Department of Technical Sciences; no. 38, ISSN 0081 - 4040) 53
- [55] Tkáčová, K. (1989). *Mechanical Activation of Minerals*. Amsterdam: Veda.
- [56] Varshney, U., Churchill,R.J., Niimur,M.G.(1992). *Proc. ICF6, Jap. Soc. Powder and Powd. Met. Tokyo*,20
- [57] Бодырев Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983.
- [58] Ristić, M. M.(1993). *Principi nauke o materijalima*. Beograd: Srpska akademija nauka i umetnosti.
- [59] Ristić, M. M., Nikolić, Z. S. (1987). *Teorija dijagrama sinterovanje sa osnovama fizike sinterovanja*. Beograd: Srpska akademija nauka i umetnosti.
- [60] German, R. M.(1996). *Sintering theory and practice*. New York: Wiley.
- [61] Maričić, A. M., Radić, S. M., Ristić, M. M. (1998). *Fizički i fizičkohemijski principi*

tehnologije keramičkih materijala. Beograd: Centar za multidisciplinarne studije Univerziteta, Institut tehničkih nauka SANU; Čačak: Tehnički fakultet.

[62] Bish, D. L.(1989). Post, J.E. *Modern powder diffraction*, The Mineralogical Society of America, Review in Mineralogy, 20.

[63] Karanović, Lj., Poleti, D. (2003). *Rendgenska strukturna analiza*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva.

[64] The Electron Microscopy Site [Internet] Dostupno na: <http://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm>

[65] Brown, M. E. (1988). *Introduction to Thermal Analysis*. London: Chapman and Hall, Chap. 4.

[66] Alcock, J. and Stephenson, D. (1996). *The Powder Injection Moulding Process*, Materials World, p. 629.

[67] German, R. M. and Bose, A. (1997). *Injection Molding of Metals and Ceramics*, Metal Powder Industries Federation - MPIF, Princeton, New Jersey.

[68] Zlatkov, B. S., Nikolić, M. V., Aleksić, O. S., Danninger, H., Halwax, E. (2009). J. Magn. Magn. Mater. 321, 330.

[69] Zlatkov, B. S., Bavdek, U., Nikolić, M. V., Aleksić, O. S., Danninger, H., Gierl, C., Erman, A. (2009). PIM International, 3, 58.

[70] Zlatkov, B. S., Nikolić, M. V., Zeljković, V., Obradović, N., Pavlović, V. B., Aleksić, O. (2011). Sci. Sintering 43, 9.

[71] Kalezić-Glišović, A. S., Novaković, L., Maričić, A. M., Minić, D. M., Mitrović, N. S. (2006). Materials Science and Engineering B – Advanced Functional Solid - State Materials, 131 (1-3), 45.

[72] Zlatkov, B. S., Mitrović, N. S., Nikolić, M. V., Maričić, A. M., Danninger, H., Aleksić, O. S., Halwax, E. (2010). Materials Science and Engineering B - Advanced Functional Solid - State Materials, 175 (3), 217.

[73] Djukić, S., Maričić, V., Kalezić-Glišović, A., Ribić - Zelenović, L., Randjić, S., Mitrović, N., Obradović, N. (2011). Sci. Sintering 43, 175.

[74] Yuxiang Magnetic Materials Ind, Co. [Catalogue], (2005). Dostupno na: <http://www.fdk.com>.

[75] Thakur, A., Singh, M. (2003). Ceram. Int. 29, 505.

[76] Zhejiang Ante Magnetic materials Ltd. [Catalogue], (2006). Dostupno na: <http://www.magneticpowders.com>.

[77] Withop, A. (1978). IEEE Trans. on Magn., 14, 439.

[78] Larson A.C. and Von Dreele, R.B. (2000). *General Structure Analysis System (GSAS)*,

Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748.

- [79] Toby B. H. (2001). *J. Appl. Cryst.* 34, 210.
- [80] Fjellvag, H., Gronvold, F., Stolen, S., Handback, B. C. (1996). *J. Solid State Chem.* 124, 52.
- [81] Brooksbank, D., Andrews, K.W. (1984). *Trans. J. British. Ceram. Soc.* 83, 5.
- [82] Thakur, A., Singh, M. (2003). *Ceram. Int.* 29, 505.
- [83] Djukić, S., Maričić, A., Kalezić - Glišović, A., Ribić - Zelenović, L., Randjić, S., Mitrović, N., Obradović, N. (2011). *The Effect of Temperature and Frequency on Magnetic Properties of the $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ Amorphous Alloy*, *Science of Sintering*, Vol. 43 (2), pp. 175-182.
- [84] Xu, B., Yin, K. B., Lin, J., Xia, Y. D., Wan, X. G., Yin, J., Bai, X. J., Du, J., Liu, Z.G. (2009). *Room-temperature Ferromagnetism and Ferroelectricity in Fe-doped $BaTiO_3$* , *Physical Review B*, Vol. 79, 134109.
- [85] Deka, B., Ravi, S., Perumal, A., Pamu, D. (2014). *Ferromagnetism and Ferroelectricity in Fe - doped $BaTiO_3$* , *Physica B*, Vol. 448, pp. 204 - 206.
- [86] Mitrović, N. S., Djukić, S. R., Randjić, S., Ristanović, Z., Danninger, H. (2012). *Soft Magnetic Properties of MnZn Ferrites Prepared by Powder Injection Moulding*, *Science of Sintering*, Vol. 44, pp. 355 - 364.
- [87] Ristanović, Z., Plazinić, M., Sretenović, D., Živanić, J. (2010). *The Influence the Atmosphere and Impulse Effect of External Magnetic Field on the Magnetic Features of MnZn - Ferrite During the Process of Sintering*. YUCOMAT 2010, Herceg Novi, Montenegro. September 6 - 10. p. 110.
- [88] Ristanović, Z., Kalezić – Glišović, A., Mitrović, N., Đukić, S., Kosanović, D., Maričić, A. (2015). *The Influence of Mechanochemical Activation and Thermal Treatment on Magnetic Properties of the $BaTiO_3 - Fe_xO_y$ Powder Mixture*, *Science of Sintering*, Vol. 47, pp. 3 - 14.
- [89] Kalezić – Glišović, A., Ristanović, Z., Vulićević, Lj., Randelović – Ćirić, V. (2009). *Mechanical Activation Influence on Electrical and Magnetic Properties of the system Powder $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$* , YUCOMAT 2009, Herceg Novi, Montenegro, August 31 – September 4, The Book of Abstracts, p. 165.
- [90] Ristanović, Z., Đukić, S., Plazinić, A., Sretenović, D., Maričić, A. (2014). *The Influence of the Mechanochemical Activation and Heat Effect on the Magnetic Properties of the Powder System $BaTiO_3 - Fe_xO_y$* , The Third Serbian Ceramics Society Conference »Advanced Ceramics and Application III« September 29 - October 1, Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, p. 99.

ПРИЛОГ 1

UDK 549.73;622.785

Soft Magnetic Properties of MnZn Ferrites Prepared by Powder Injection Moulding

N. S. Mitrović^{1,*}, S. R. Djukić¹, S. Randjić¹, Z. Ristanović², H. Danninger³

¹University of Kragujevac, Faculty of Technical Sciences Čačak, JLAM of SASA, Svetog Save 65, 32 000 Čačak, Serbia

²Technical Vocational College Čačak, Svetog Save 65, 32 000 Čačak, Serbia

³Institute of Chemical Technologies and Analytics, Getreidemarkt 9/164, 1060 Vienna, Austria

Abstract:

In this study, properties of soft-magnetic manganese zinc ferrite manufactured by powder injection moulding – PIM technology were presented. A powder consisting of $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ and a small amount of hematite $\alpha-Fe_2O_3$ was mixed with an organic binder (wax and thermoplastic) to form ferrite feedstock. Then, injection moulded toroidal samples were solvent, thermally debinded prior to sintering in air atmosphere. Magnetic properties were investigated by thermomagnetic measurements (Faraday balance μ -T curve) and a hysteresis graph (B-H curve at different frequencies up to 1 kHz).

The Curie temperature was $T_C \approx 390$ K for the green sample but after heating up to 740 K, T_C increased up to about 570 K. The high increase in normalized magnetic permeability of about 700 % was observed due to the melting and burning of the binder. The hysteresis loop of sintered MnZn ferrite toroidal cores had an R-shape with saturation of 0.44 T and the remanence ratio of 0.49. The low value of coercivity (only 0.047 kA/m) was related to the presence of $\alpha-Fe_2O_3$ crystalline phase as well as optimum density attained ($\rho \approx 4800$ kg/m³) i.e. the low porosity observed. The relative magnetic permeability attained $\mu_r \approx 2 \cdot 10^3$ and core power losses $P_s \approx 21$ W/kg for the sintered sample (at 1000 Hz; 0.39 T) are in agreement with the MnZn ferrite commercial samples prepared by standard ceramic route.

Keywords: MnZn ferrite, PIM technology, Sintering, Magnetic hysteresis properties.

1 Introduction

Soft magnetic ferrites are used as cores in modern electronic components such as recording heads, filters, switching power supply transformers, amplifiers, etc. MnZn ferrites attracted attention due to a wide range of relative magnetic permeability values (from 10^3 to 10^4 and therefore low magnetic losses) as well as due to increased thermal stability (high saturation magnetic flux density at high temperatures ($B_s > 0.4$ T at 370 K) and a relatively high Curie temperature) [1, 2]. Operating frequencies are usually in the 1 kHz to 1 MHz range but the frequencies in GHz range were used in some applications. Furthermore, excellent corrosion resistance and chemical stability enable their application in extreme exploitation conditions.

Recently, a variety of preparation routes have been examined for MnZn ferrite

^{*)} Corresponding author: nebojsa.mitrovic@ftn.kg.ac.rs,

production: mechanochemical processing [3, 4], chemical co-precipitation method [5], sol-gel [6] or microemulsion [7]. This paper deals with MnZn ferrites produced by Powder Injection Moulding (PIM) technology. This technology can produce a number of ferrites in very shorter time compared to the classic method, i.e. it offers large scale manufacturing of small and geometrically complex parts. PIM technology is appropriate for the production of components for both soft and hard ferrites [8-11]. Soft magnetic properties of the MnZn ferrite sample prepared by PIM method and afterwards sintered in air were presented.

The primary motivation behind the research on soft magnetic properties of MnZn ferrites prepared by PIM route is to improve their magnetic permeability, as it is well known that high permeability is accompanied by low power losses in magnetic cores.

2. Experimental

MnZn toroidal cores (about 15 mm high, external diameter 18 mm, internal diameter 10 mm) prepared by PIM preparation route were kindly supplied by FOTEC, Wiener Neustadt, Austria.

A powder consisting of $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ with small addition of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was mixed with an organic binder (wax, thermoplastic and additives) to form ferrite feedstock. The starting MnZn powder was originally prepared for the pressing technology i.e. in mass ferrite production (90 % of all particles are finer than 2.8 μm). All details about PIM production parameters were already published [12]. Injection moulded toroidal samples were solvent, thermally debinded and sintered in air atmosphere (sintering temperature was 1610 K with a holding time of 3.5 h).

Thermomagnetic measurements were performed by a Faraday balance (based on the effect of an inhomogeneous magnetic field of about 8 kA/m on the ferromagnetic sample) [13]. Magnetic force measurements were performed with a sensitivity of 10^{-6} N in a protecting argon atmosphere up to 800 K. Permeability was compared to the starting value obtained for the green sample at room temperature $\mu_s(293 \text{ K})$, which is normalized magnetic permeability $\mu(T)/\mu_s(293 \text{ K})$.

Soft magnetic properties were measured on toroidal core samples at room temperature. The coercivity H_c , saturation magnetic induction B_s , remanence magnetic induction B_r , relative magnetic permeability μ_r and core power losses P_s were determined from B-H hysteresis loops measured by Brockhaus Tester MPG 100 D [14]. Maximum excitation was $H_m = 6 \text{ kA/m}$ and the set of used frequencies ranged from 50 Hz to 1 kHz. Microstructure was observed by Polivar Met Reichart optical microscope (software LEICA Q 500 MC).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the microstructure of the PIM MnZn ferrite sample sintered in air. Samples sintered in air exhibit low porosity and sample density $\rho = 4780 \text{ kg/m}^3$ [12]. Zlatkov et al. showed that lower density and, thus, higher porosity were obtained for MnZn samples sintered in argon and nitrogen, indicating the effect of sintering atmosphere on the resulting sample density and porosity [12]. It is also concluded that, under oxidizing atmosphere (air), a mixture of two phases $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (68 wt. %) and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (32 wt. %) was evolved.

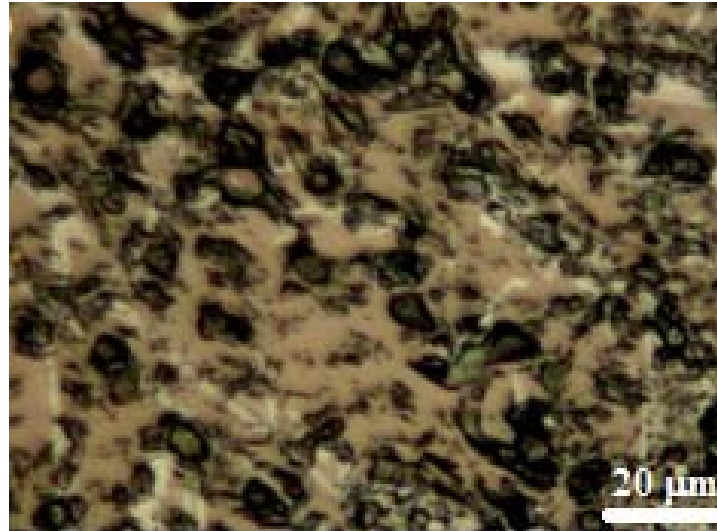


Fig. 1. Optical microscopy of the microstructure of PIM MnZn ferrite sample sintered in air.

Changes in magnetic permeability during heating as measured by a Faraday balance are shown in Fig. 2. The measured data were compared to the starting value obtained for the green sample at room temperature μ_s (293 K), resulting in normalized permeability $\mu(T)/\mu_s(293 \text{ K})$.

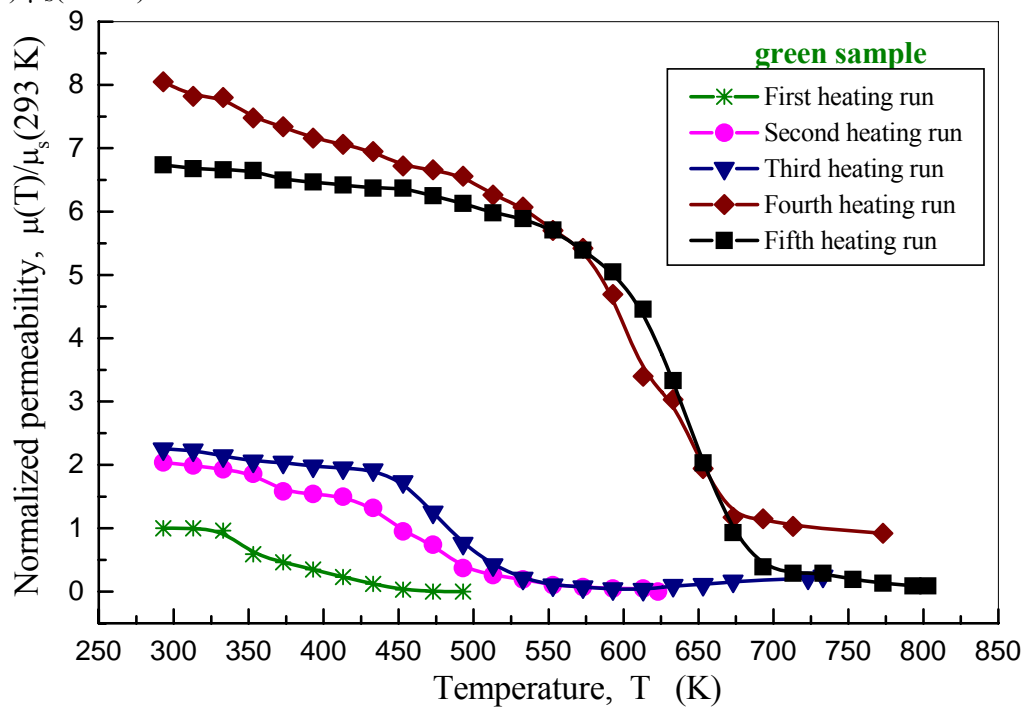


Fig. 2. Normalized magnetic permeability $\mu(T)/\mu_s(293 \text{ K})$ for the green sample after five successive heating runs.

During heating, the decrease in magnetic permeability vs. temperature is the result of approaching the Curie temperature (T_C is about 470 K for the green sample). After the first heating run of the green sample up to 490 K and upon cooling to room temperature, normalized magnetic permeability increases by 100 % and the Curie temperature increase up

to about 570 K. After the second heating run up to 620 K, the normalized magnetic permeability increases by 120 %. The highest increase of about 700 % was observed after the third heating run up to 740 K due to the melting and burning of the binder. Improved thermal stability of magnetic permeability with an almost constant value (increase of about 550 % until 500 K) was attained after the fourth heating run up to 770 K.

Hysteresis loops of the MnZn ferrite green sample, the green sample heated up to 770 K and the sintered sample are shown on Fig. 3.

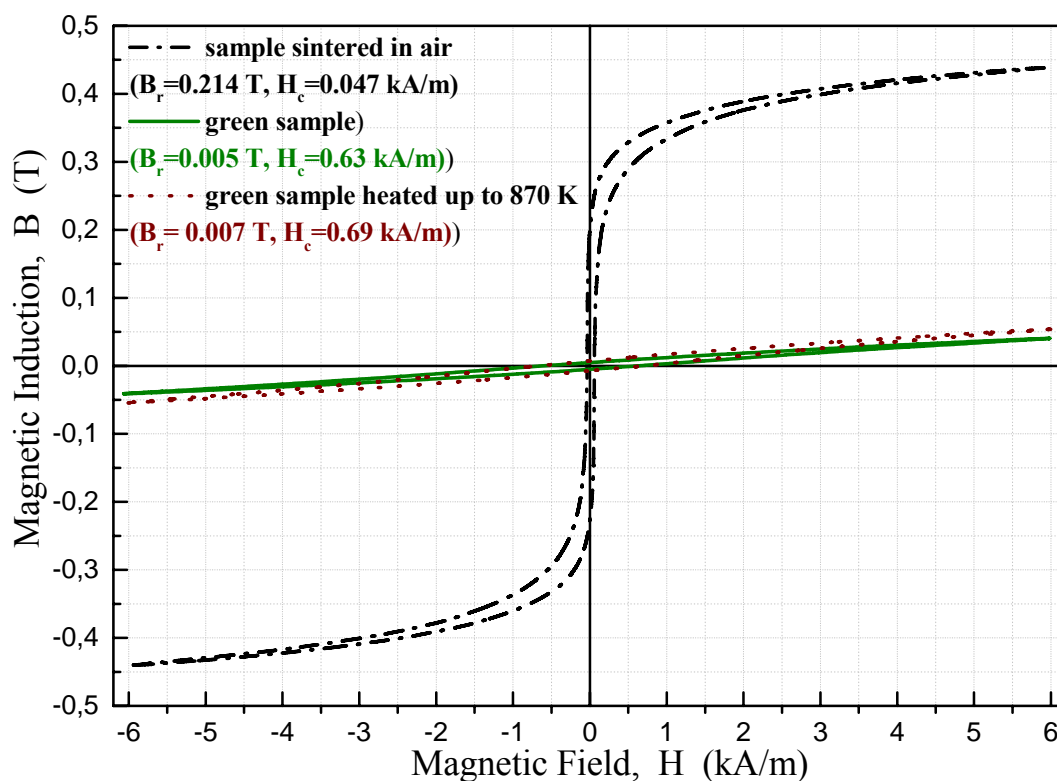


Fig. 3. Hysteresis loops of MnZn ferrite green sample, green sample heated up to 770 K and sample sintered in air at 1610 K, 3.5 h (excitation $H_m = 6$ kA/m at a frequency of 1 000 Hz).

Extreme hysteresis loops are observed. The hysteresis loop of MnZn ferrite samples sintered in air has an R-shape with a remanence ratio of 0.48; whereas both the green sample and the green sample heated up to 770 K have an F-shape of the loop with a very low remanence ratio 0.12. Both the green sample and the green sample heated up to 870 K exhibit high values of coercivity (0.63 kA/m and 0.69 kA/m respectively due to the presence of the binder).

The low coercivity value of the sintered sample (only 0.047 A/m) is correlated to the optimum density already attained ($\rho = 4\,800$ kg/m³ [16]) which is in agreement with the lowest level of optically visible porosity (see Fig. 1) as well as with the crystalline phase observed (α -Fe₂O₃) [12]. Therefore, the sample sintered in air exhibits attractive magnetic softness due to a high coercivity decrease of about 90% as well as due to observed increase in remanence.

The upper halves of hysteresis loops obtained by successively increasing excitation (commutation curves) were used for the construction of initial magnetization curve (Fig 4. and Fig 5.a), as well as for the estimation of the relative permeability μ_r vs. magnetic field H relationship (see Fig 5.b).

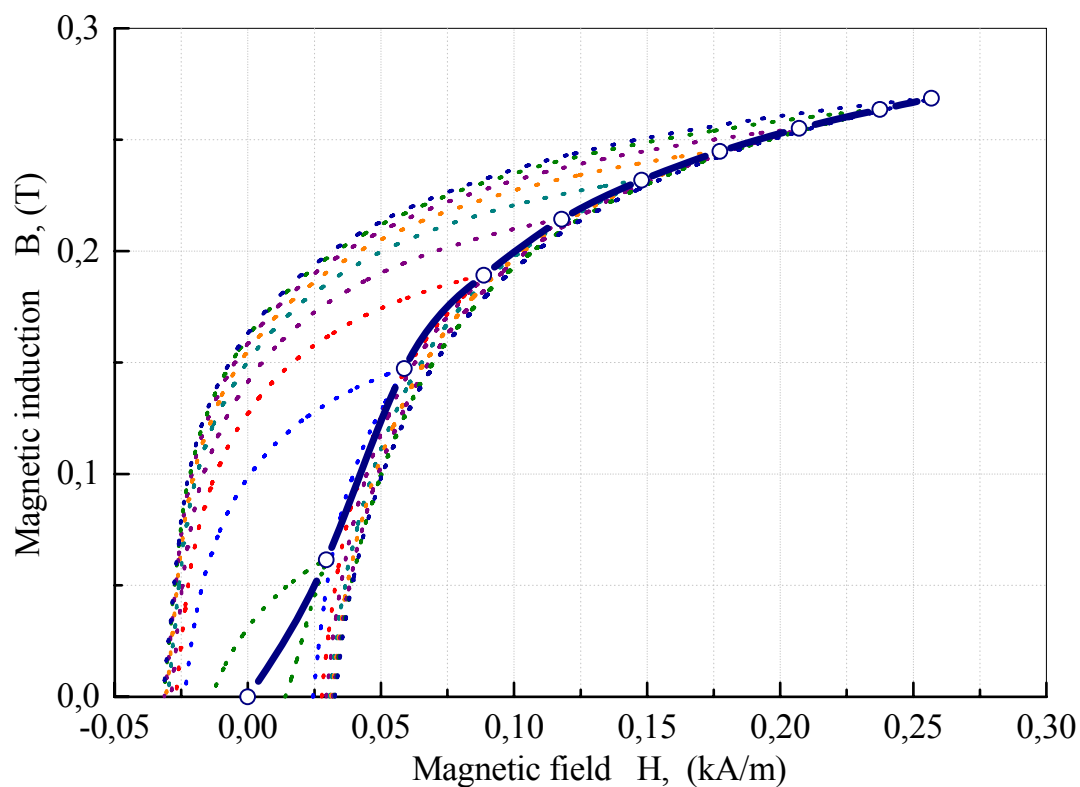


Fig. 4. Upper halves of hysteresis loops of the MnZn ferrite sintered sample obtained by increasing excitation and construction of initial magnetization curve.

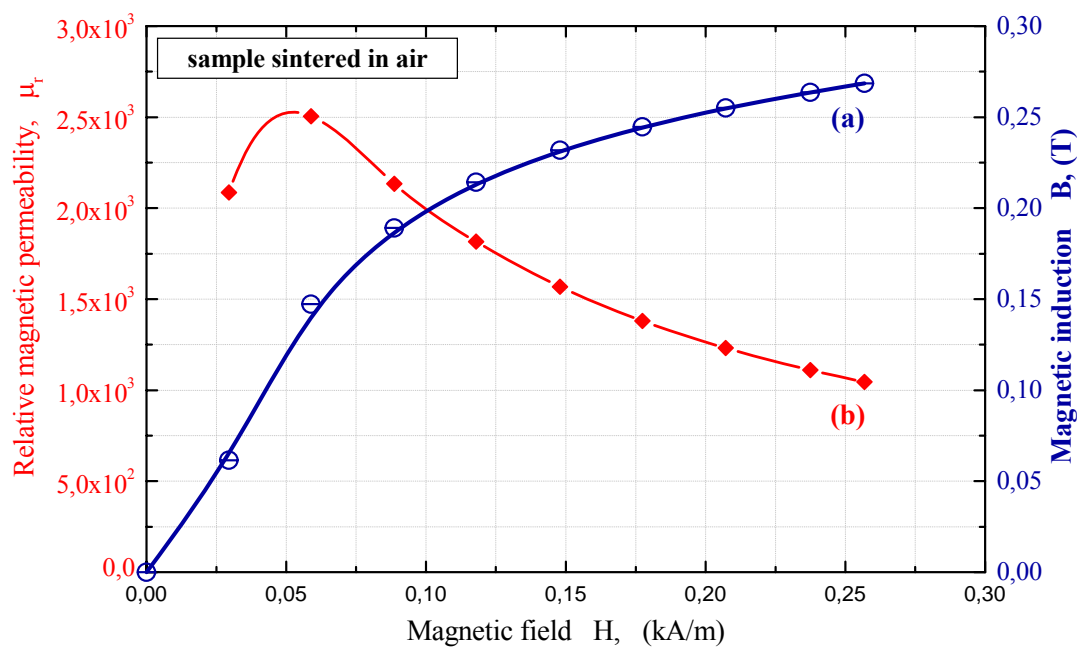


Fig. 5. (a) Initial magnetization curve for the MnZn ferrite sintered sample, (b) relative magnetic permeability μ_r vs. magnetic field.

The permeability reaches a maximum near the knee of the magnetization curve and further increases up to saturation. A maximum of about $\mu_r \approx 2.5 \cdot 10^3$ at the excitation of 0.06 kA/m can be observed followed by a constant decrease up to $\mu_r \approx 10^3$ at the excitation of about 0.25 kA/m. These results are also in good agreement with MnZn ferrite commercial samples (initial permeability $\mu_i = 2.5 \cdot 10^3 \pm 25\%$ [16]).

In order to estimate the magnetic properties of the MnZn ferrite sintered sample for applications in electrical engineering, B-H hysteresis loop measurements were made at 1000 Hz in different excitation magnetic fields ($H_m = 2$ kA/m; 4 kA/m and 6 kA/m). These hysteresis loops excited up to saturation are shown in Fig. 6. One can see similar loop width (a small increase in coercivity), almost the same remanence as well as a slow increase to saturation.

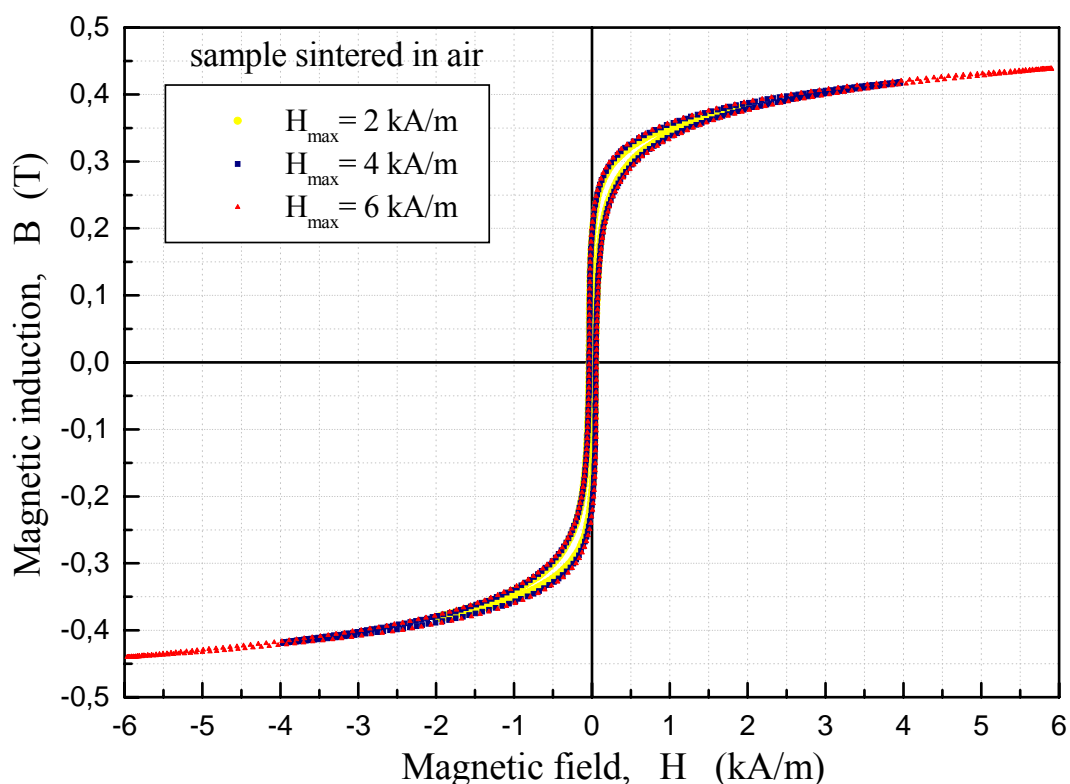


Fig. 6. Hysteresis loops of MnZn ferrite sample sintered in air at 1610 K, 3.5 h (excitation $H_m = 2$ kA/m; 4 kA/m and 6 kA/m at a frequency of 1000 Hz).

The role of magnetisation reversal is the real parameter of dynamic B-H hysteresis. The core losses that are proportional to the surface area of the hysteresis loop include hysteresis and eddy-current losses. The excitation in magnetic field amount had to 6 kA/m, the frequency 50, 300, 500, 800 and 1000 Hz. The effect of frequency with the sinusoidal flux density is shown in Fig. 7 (loops obtained at 500 Hz and 1000 Hz were presented). Increasing frequency induces a higher rate of magnetic reversal, the hysteresis loops become broader and hence higher magnetic losses. This behaviour is caused by eddy-current and at higher frequencies additionally by spin relaxation processes.

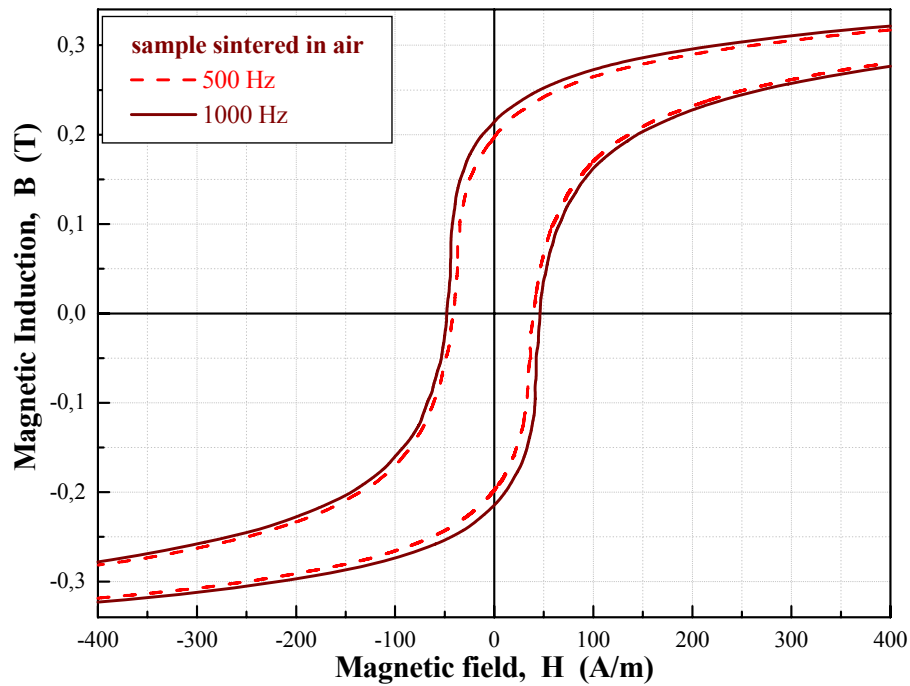


Fig. 7. Hysteresis loops of the MnZn ferrite sintered sample at different frequencies (for the sake of clarity, the loops obtained at 500 Hz and 1000 Hz were presented; $H_m = 6$ kA/m).

Frequency dependence of the total power loss P_s referred to unit mass is shown in Fig. 8. For example, the total power losses of the sintered sample are 21 W/kg (at 1000 Hz, 0.39 T).

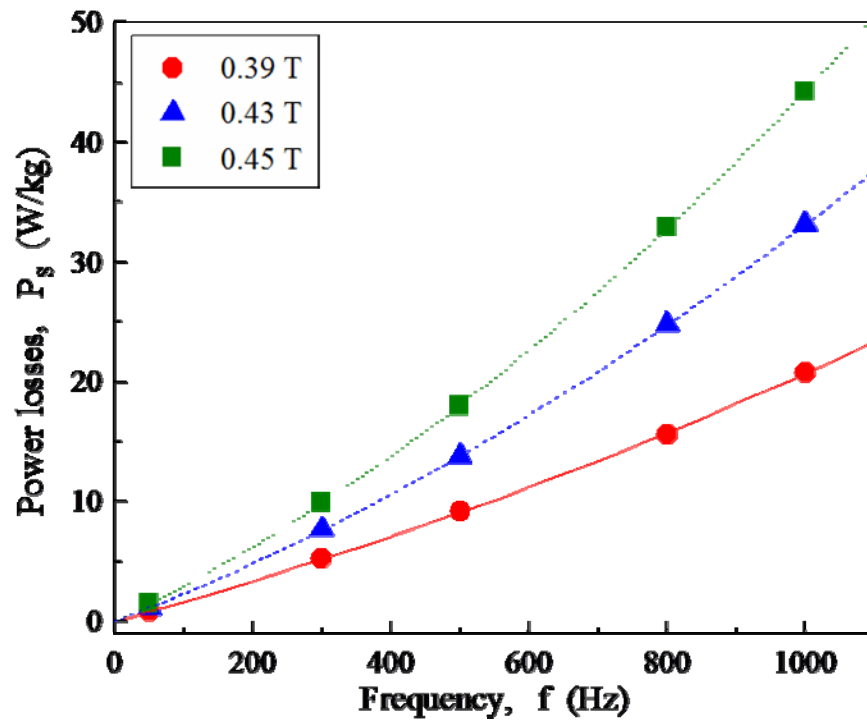


Fig. 8. Total power losses P_s referred to the core mass.

Hysteresis losses are determined mainly by coercivity (loop width) and excitation (loop height). Eddy current losses depend primarily on electrical resistivity: therefore high electrical resistivity is very important for low values of magnetic eddy current losses. Electrical conductivity in MnZn ferrite has been attributed to electron hopping mechanism between the two valence states of iron on octahedral sites [15]. Therefore, high electrical resistivity of MnZn ferrite is achieved by maintaining the Fe^{+3} valences of octahedral Fe ions. Due to the high electrical resistivity (0.15-10 Ωm [16, 17]), eddy current losses are limited and due to the low hysteresis losses one can see low total core power losses.

As the hysteresis losses are proportionally to the frequency ($\sim f$) and eddy-current losses are proportionally to the square of frequency ($\sim f^2$) it can be performed separation between these components. The results of the separation of the magnetization reversal losses of the MnZn ferrite sintered sample are shown in Fig. 9.

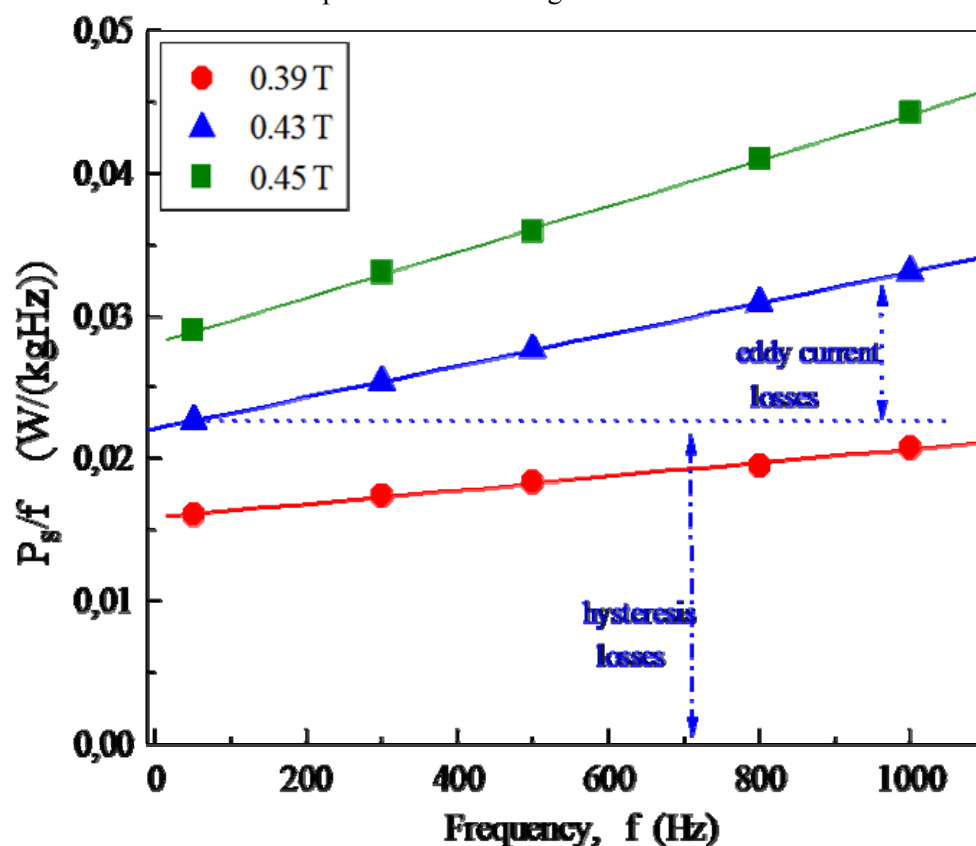


Fig. 9. Separation of magnetization reversal losses (sketch is for 0.43 T).

The results obtained for $P_s = 21$ W/kg for the sintered sample (at 1000 Hz; 0.39 T) are comparable to those of $P_s = 27$ W/kg (at 25 000 Hz; 0.2 T) for commercial Unimagnet MnZn WM2K5 ferrite [17].

Investigated PIM MnZn ferrite satisfied the criteria for switching power supply transformers. It is an optimum magnetic material for coil products used in various transformers for cars and inverter transformers for LCDs.

4. Conclusion

In this study, soft magnetic properties of MnZn ferrite toroids manufactured by PIM technology have been investigated. Feedstock was prepared from a fine starting powder used in

mass ferrite production (consisting of $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ with small addition of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and an organic binder. Due to the presence of the remaining binder sintering of MnZn ferrite obtained by PIM technology is a sensitive process. After injection moulding and debinding, the sample was sintered in air at 1610 K for 3.5 hours. The magnetic results are encouraging for the sintered sample due to the remarkable improvement in permeability and hence low power losses. The characteristics obtained are comparable with commercial samples prepared by the traditional technology and recommended investigated PIM MnZn ferrite for switching power supply transformers.

Acknowledgement

The investigation was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development, Republic of Serbia, the Project OI 172057. The work has been partly supported by the Austrian Federal Funding Agency FFG in the frame of the programme CIR-CE - Cooperation in Innovation and Research with Central and Eastern Europe (project Magneto PIM). The authors acknowledge Dr. Branislav Zlatkov (ex FOTEC, Wiener Neustadt,) and Dr. Obrad Aleksić (IMS Belgrade) for the preparation of the test samples.

5. References

1. Siemens Matsushita Components, Ferrites and Accessories, Data Book, 1999, 11.
2. Vogt Electronic, Inductive Components, Ferocarit (Catalogue), 2000, 91/01-22.
3. P. M. Botta, P. G. Bercoff, E. F. Aglietti, H. R. Bertorello, J. M. Porto López, *Ceramics International*, 32(8) (2006) 857.
4. M. J. N. Isfahani, M. Myndyk, V. Šepelák, J. Amighian, *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1-2) (2009) 434.
5. Y. Y. Meng, Z. W. Liu, H. C. Dai, H. Y. Yu, D.C. Zeng, S. Shukla, R. V. Ramanujan, *Powder Technology*, 229 (2012) 270.
6. J. G. Hou, Y. F. Qu, W. B. Ma, Q. C. Sun, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 44(1) (2007) 15.
7. A. Košak, D. Makovec, M. Drogenik, *Materials Science Forum*, 453-454 (2004) 219.
8. R. M. German and A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*, Metal Powder Industries Federation- MPIF, Princeton, New Jersey, 1997.
9. B. S. Zlatkov, M. V. Nikolić, O. S. Aleksić, H. Danninger, E. Halwax, *J. Magn. Mater.* 321 (2009) 330.
10. B. S. Zlatkov, U. Bavdek, M. V. Nikolić, O. S. Aleksić, H. Danninger, C. Gierl, A. Erman, *PIM International*, 3 (2009) 58.
11. B. S. Zlatkov, M.V. Nikolić, V. Zeljković, N. Obradović, V. B. Pavlović, O. Aleksić, *Sci. Sintering* 43 (2011) 9.
12. B. S. Zlatkov, N. S. Mitrović, M. V. Nikolić, A. M. Maričić, H. Danninger, O. S. Aleksić and E. Halwax, *Materials Science and Engineering B – Advanced Functional Solid-State Materials*, 175 (3) (2010) 217.
13. A. S. Kalezić-Glisović, L. Novaković, A. M. Maričić, D. M. Minić, N. S. Mitrović, *Materials Science and Engineering B – Advanced Functional Solid-State Materials*, 131 (1-3) (2006) 45.
14. S. Djukić, V. Maričić, A. Kalezić-Glišović, L. Ribić-Zelenović, S. Randjić, N. Mitrović, N. Obradović, *Sci. Sintering* 43 (2011) 175.
15. A. Thakur, M. Singh, *Ceram. Int.* 29 (2003) 505.
16. Yuxiang Magnetic Materials Ind, Co. (Catalogue), 2005. <http://www.fdk.com>.

-
17. Zhejiang Ante Magnetic materials Ltd (Catalogue), 2006.
<http://www.magneticpowders.com>.

Садржај: У раду су приказана испитивања магнето-меких карактеристика MnZn ферита добијених поступком бризгања композита праха са растопљеним везивом (ПИМ технологија). Након термичког одстрањивања везива спроведено је синтеровање у ваздуху на 1610 K у току три и по сата. Магнетна својства су испитивана мерењима на Фарадејевој ваги и мерењима В-Н хистерезисних кривих.

Након одгревања бризганих узорака до 740 K, њихова киријева температура расте са 490 K на 570 K. При овоме је регистрован и значајан пораст пермеабилности од око 700 % као последица топљења и сагоревања везива. Синтеровани узорци се састоје од две кристалне фазе $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ (68 мас. %) и $\alpha-Fe_2O_3$ (32 мас. %) и поседују скоро оптималну вредност густине $\rho \approx 4\,800\text{ kg/m}^3$, тј. минималну порозност. Криве хистерезиса имају R-облик са засићењем од око 0.44 T, реманенцијом 0.49 и коерцитивном силом 0.047 kA/m. Достигнуте вредности релативне магнетне пермеабилности $\mu_r \approx 2 \cdot 10^3$ и магнетних губитака $P_s \approx 21\text{ W/kg}$ (при 1 000 Hz; 0.39 T) су у одличној корелацији са каталошким вредностима комерцијалних MnZn ферита добијених стандардном техником пресовања и синтеровања.

Кључне речи: MnZn ферити, ПИМ технологија, магнетно меке карактеристике, пермеабилност, магнетни губици.

ПРИЛОГ 2

UDK 663.442; 667.017.5; 553.689

The Influence of Mechanochemical Activation and Thermal Treatment on Magnetic Properties of the $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y$ Powder Mixture

Z. Ristanović¹, A. Kalezić – Glišović^{2*}, N. Mitrović², S. Đukić²,
D. Kosanović³, A. Maričić²

¹Technical College of Vocational Studies, Svetog Save 65, 32 000 Čačak

²Joint Laboratory for Advanced Materials of SASA, Section for Amorphous Systems, Faculty of Technical Sciences Čačak, University of Kragujevac, Svetog Save 65, 32 000 Čačak, Serbia

³Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Knez Mihailova 35/IV, 11000 Belgrade, Serbia

Abstract:

Powder mixture of 50 mass % of barium titanate (BaTiO_3) and 50 mass % of iron (Fe) was prepared by solid-state reaction technique, i.e. ball milled in air for 60 min, 80 min, 100 min, 120 min and 150 min. During mechanochemical activation it was observed the iron powder transition to iron oxides. Depending on the activation time the content of iron oxides FeO, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 varies. Simultaneously, with the content change of the activated system, magnetic properties change as well. The XRD analysis of milled samples shown that as the activation time increase, the iron oxide percentage increases to, whereby the percentage of BaTiO_3 in a total sample mass decreases. The percentage of iron oxides and BaTiO_3 in annealed samples changes depending on annealing temperature. The thermomagnetic measurements performed by Faraday method shown that the powder mixture milled for 100 minutes exhibit maximum magnetization prior to annealing. The increase of magnetization maximum was observed after annealing at 540 °C with all milled samples, and at room temperature it has enhancement from 10 % to 22 % depending on the activation time. The samples milled for 100 min and 150 min and then sintered at 1200 °C exhibit magnetoelectric properties

Keywords: $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_x\text{O}_y$ powder mixture, Mechanochemical activation, Thermomagnetic properties, Magnetoelectric properties.

1. Introduction

Correlation of magnetic and electric phenomena brings together few effects that attracted considerably research attention in last decade (magnetoresistance MR [1-3], magnetoimpedance MI [4-6] and dc Joule heating [7-9]). Denoted effects were investigated with the aim to evaluate potential of amorphous or nanocrystalline ferromagnetic alloys as materials for different applications [10-12]. Very interesting combination of amorphous ribbon with piezofiber laminates [13, 14] involves magnetoelectric (ME) composites as a new generation of multifunctional materials. Wang et al. [13] presented Metglas/PMN-PT fiber

*) Corresponding author: aleksandra.kalezic@ftn.kg.ac.rs

laminates as an excellent ME composite for low noise sensor of ultralow magnetic field (at frequency $f = 1$ Hz).

Magnetoelectric coupling effect (usually recognized as a combination of ferromagnetism and ferroelectricity) make multiferroic Fe doped BaTiO_3 (BTO) ceramics as a promising material for sensor application (for instance magnetic field sensor). Lin et al. were reported the highest room temperature saturation magnetization for $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.93}\text{Fe}_{0.07})\text{O}_3$ (BTFO) ceramics prepared by solid-state reaction [15]. The transition metal (M) codoped BTO ceramics (Fe/M, $M=\text{Cr}$, Mn , Ni) prepared by grinding of powder mixture also exhibit ferromagnetism at room temperature [16]. Recently, it was shown that the influence of thermal treatments for the Fe-implanted BTO films was followed with decrease of coercivity and enhancement of magnetization [17, 18]. Mechanical activation is well established preparation route for barium-titanate [19] and magnesium titanate (MTO) [20] based electroceramics.

In this study mechanical activation of BTFO powder mixture (with the same starting mass quantity of Fe and BTO) was followed with investigation of magnetic properties dependence vs. milling time interval and annealing temperature.

2. Experimental

The initial powder was the mechanical mixture of 50 mass % of Fe and 50 mass % of BaTiO_3 . The powder mixture was activated in planetary ball mill (Retsch PM 400) for 60 min, 80 min, 100 min, 120 min and 150 min at 300 rev/min. During the activation in the air atmosphere the iron powder oxidized, while the mass percent of the iron oxides Fe_xO_y and BaTiO_3 in the powder mixture was changed. X-ray diffraction (XRD: Bruker AXS D8 with Cu-K_α radiation, $\lambda = 0.154$ nm) was used to analyze phase structure of the investigated samples. Mass percent have been calculated by full width of the peak at half maximum (FWHM method) by means of EVA 9.0 program. XRD analysis was performed for the powder mixtures activated for 80 min, (sample A), 100 min (sample B), 120 min (sample C) and for 150 min (sample D). Powder samples were pressed by 500 MPa in disc shaped samples with 8 mm in diameter.

Successive heating runs, followed with 30 min. annealing at temperatures of 360 °C, 440 °C, 540 °C and 640 °C were performed in air atmosphere.

Thermomagnetic measurements in air atmosphere were conducted by Faraday method that presumes the influence of non-homogenic magnetic field on magnetic sample during heating [11]. The measurement sensitivity of the magnetic force was 10^{-6} N in the applied magnetic field with intensity of $H_{\text{app}} = 9.6$ kA/m. Sintering was performed at 1200 °C during 1 hour in air atmosphere.

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction analysis

XRD patterns of the powder mixture activated for 80 min, 100 min, 120 min and 150 min are shown in Fig. 1.

The analysis of results shown in Fig. 1 indicates that the increase in activation time of the powder is followed with increase of broadening of peaks in diffraction pattern while intensities of peaks decrease. Therefore, the mechanical activation of the powder causes the comminution of the powder particles and generation of defected powder structure.

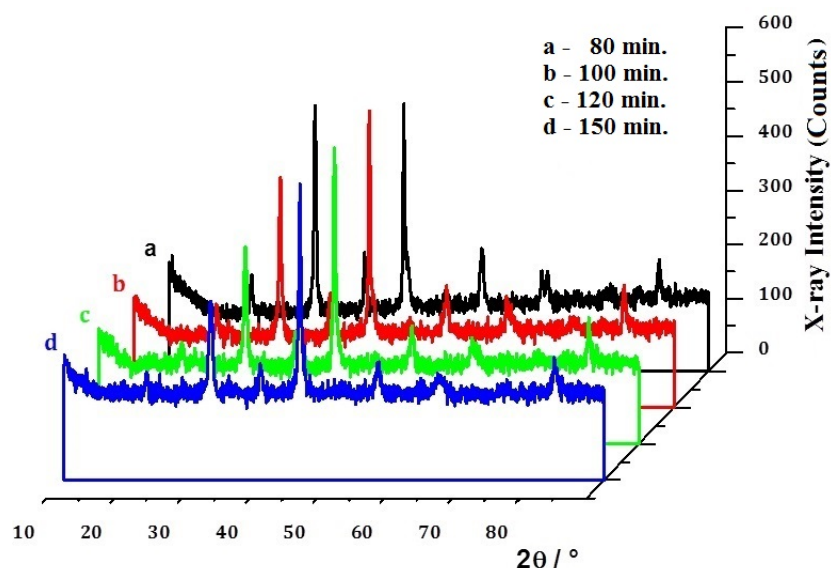


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the powder mixture milled during:
a) 80 min (sample A), b) 100 min (sample B), c) 120 min (sample C) and d) 150 min (sample D).

Simultaneously, during the powder activation process in the air atmosphere, iron oxides Fe_xO_y emerged and their content changes with milling time, as it is shown in Fig. 2.

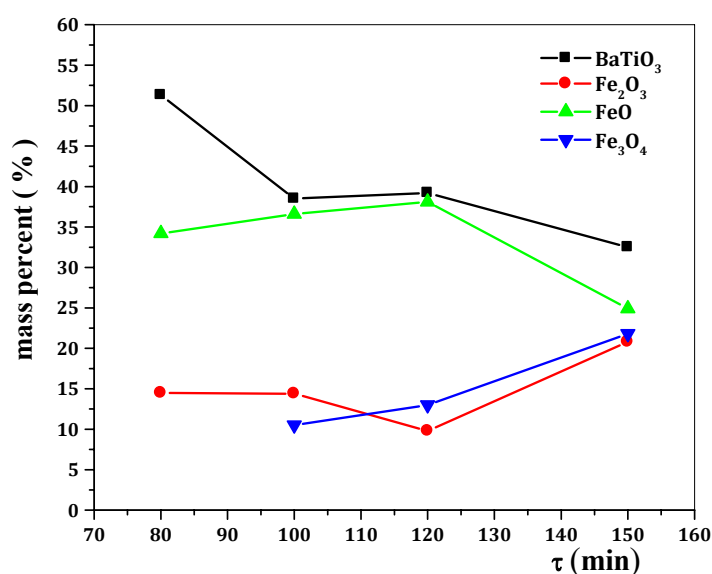


Fig. 2. The changes of the mass percent of BaTiO_3 and Fe_xO_y with milling time.
The lines are a guide to the eye.

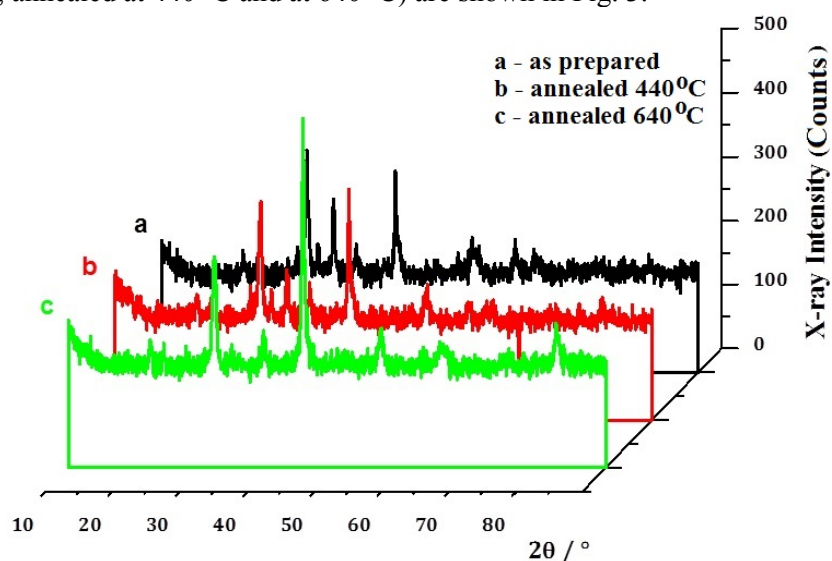
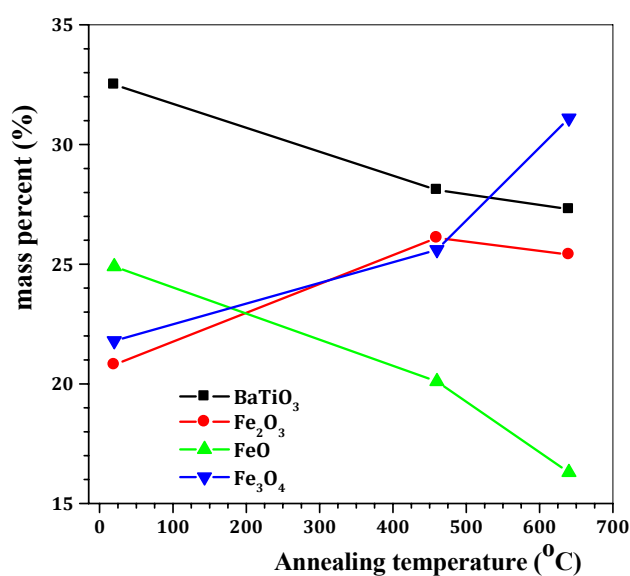
The results shown in Fig. 2 indicate that the magnetite (Fe_3O_4) in the powder mixture occur only after the activation time interval of 100 min. With further increase in the milling time from 100 min to 120 min a part of Fe_2O_3 transits into Fe_3O_4 , while the mass percent of FeO and BaTiO_3 slightly changes. During the activation time of 120 min and 150 min, FeO partially transits into Fe_2O_3 and Fe_3O_4 whose content significantly increases, while FeO and BaTiO_3 in the total mass decreases.

The contents of powders A, B, C and D are shown in the Table I.

Tab. I The contents of the powder samples prepared by different milling time.

Powder	Milling time (min)	BaTiO ₃ %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	Fe ₃ O ₄ %
A	80	51.3	34.2	14.5	0
B	100	38.5	36.6	14.4	10.5
C	120	39.2	38	9.8	13
D	150	32.5	24.9	20.8	21.8

X-ray patterns of the powder mixture samples milled for 150 min (as-prepared (sample D), annealed at 440 °C and at 640 °C) are shown in Fig. 3.

**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of the powder mixture samples milled for 150 min: a) as-prepared (sample D), b) annealed at 440 °C, c) annealed at 640 °C.**Fig. 4.** The changes of mass percent of BaTiO₃ and Fe_xO_y with annealing temperature (sample D milled during 150 min). The lines are a guide to the eye.

The results presented in Fig. 3 show that the increase of annealing temperature is followed with decrease of broadening of the peaks, as well as increase of intensity. Simultaneously, the changes in composition of samples were observed and given in Fig. 4.

The results presented in Fig. 4 shows that the content of oxides Fe_2O_3 and Fe_3O_4 increases, while the content of FeO decreases with annealing temperature increase.

3.2. Results of thermomagnetic measurements

Experimentally obtained temperature dependences of normalized magnetic permeability during successive heating runs of the powder mixture samples (milled for 60 min, 80 min, 100 min, 120 min and 150 min) are shown in Figures 5, 6, 7, 8 and 9 respectively.

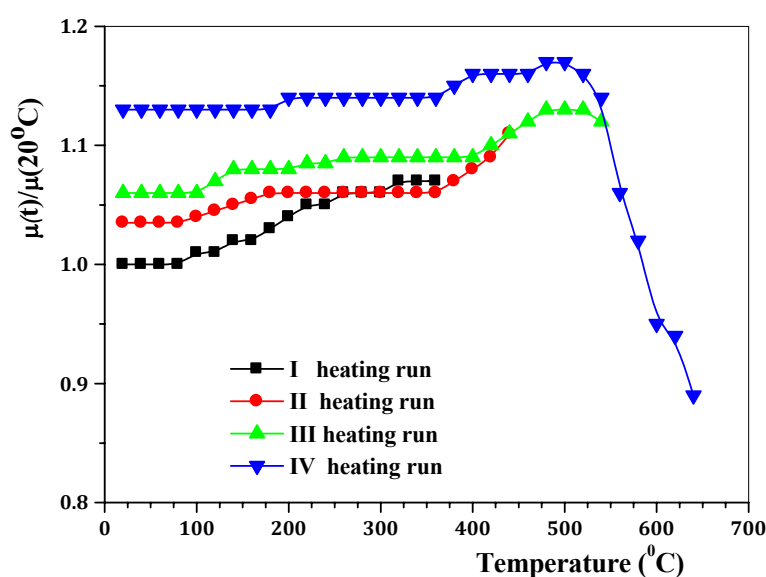


Fig. 5. Temperature dependence of the normalized magnetic permeability of the pressed powder mixture milled for 60 min.

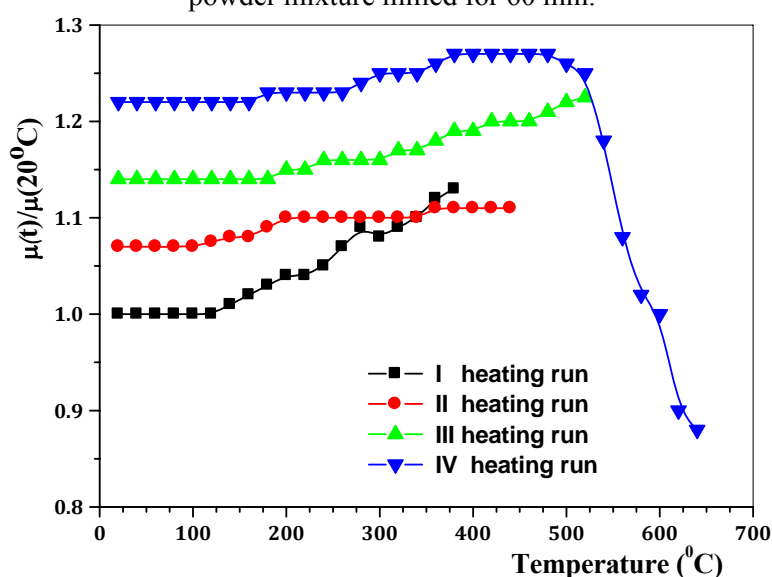


Fig. 6. Temperature dependence of the normalized magnetic permeability of the pressed powder mixture A (milled for 80 min).

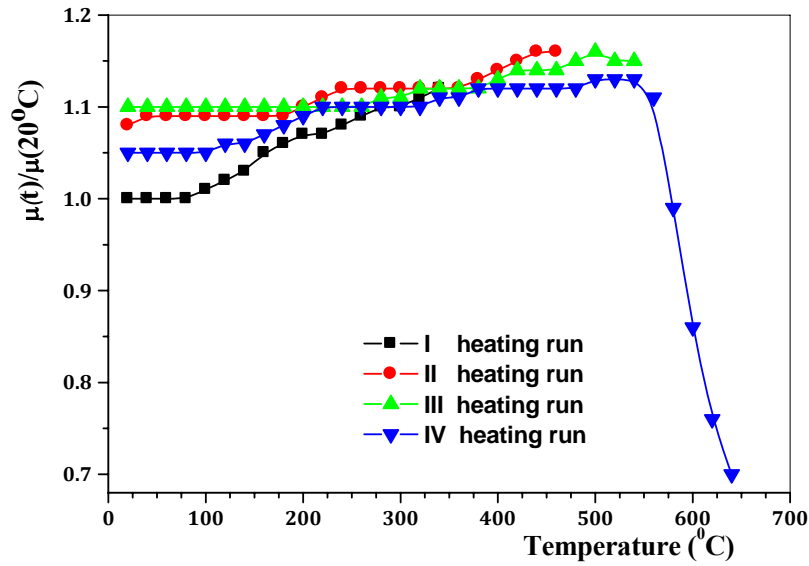


Fig. 7. Temperature dependence of the normalized magnetic permeability of the pressed powder mixture B (milled for 100 min).

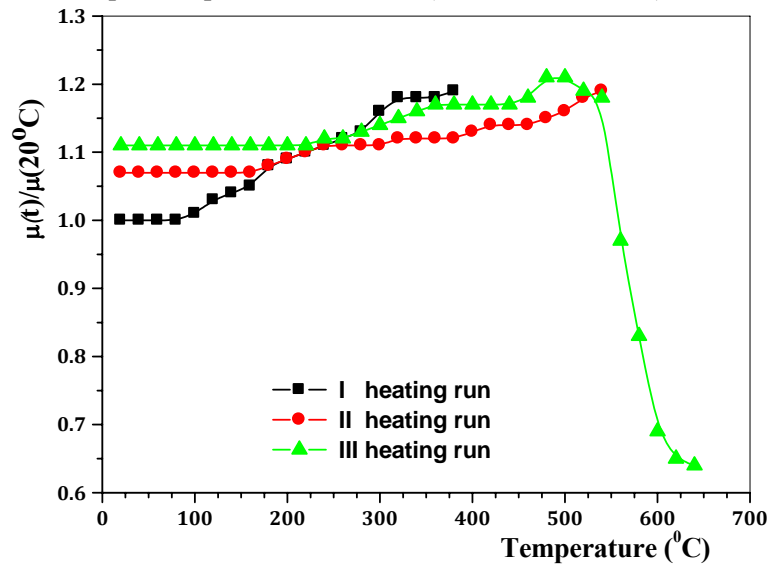


Fig. 8. Temperature dependence of the normalized magnetic permeability of the pressed powder mixture C (milled for 120 min).

The analysis of the results shown in Fig. 5 to 9 indicates that the magnetic permeability of all samples during the annealing increases till the temperature of about 500°C .

Curie temperature of the samples A, B, and C is about 570°C , whereas for the sample D it increases and is about 600°C . The increase in Curie temperature of the sample D (milled for 150 min), is caused by more stable powder structure obtained during previous annealing. The internal energy of the longest activated powder (150 min) is increased, which enable structural rearrangement during thermal treatments and it is followed by increase in Curie temperature.

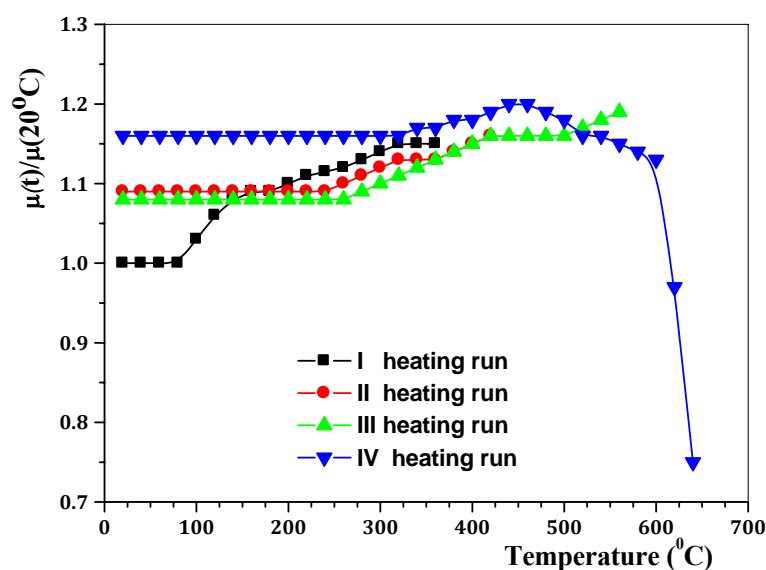


Fig. 9. Temperature dependence of the normalized magnetic permeability of the pressed powder mixture D (milled for 150 min).

The dependence of magnetization (after thermal treatments) vs. annealing temperature for different milling time interval is shown in Fig. 10. The results of the measurements shown in Fig. 10 indicate that the maximum magnetization of all samples is attained after annealing at 540 °C. The increase in magnetization upon the annealing at 540 °C is caused by the structural relaxation process of the powder mixture.

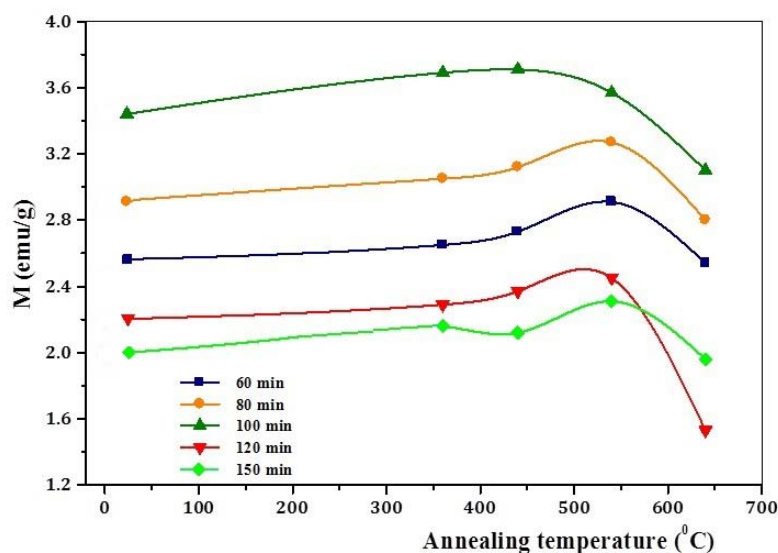


Fig. 10. The dependence of magnetization (at room temperature) vs. annealing temperature for all milled samples.

The XRD analysis showed that during the activation, structural defects and mechanical microstrains are generated in powder mixture. These defects and microstrains act as magnetic domain wall pinning centers and reduce their movement. Annihilation of defects and mechanical microstrains under thermal treatment improves the mobility of magnetic domain walls. Simultaneously, the structural relaxation process enables better overlapping of electron 3d and 4s orbits of iron atoms. Therefore, the structural relaxation process during thermal treatment causes the increase of magnetization.

The diagram on Fig. 11 shows dependence of maximum magnetization (measured at room temperature) before and after annealing up at 540 °C vs. activation time interval. The results shown in Fig. 11 indicate that the maximum magnetization before and after annealing has the sample of powder mixture activated for 100 min, being $M_0 = 3.42$ emu/g before and $M' = 3.57$ emu/g after annealing.

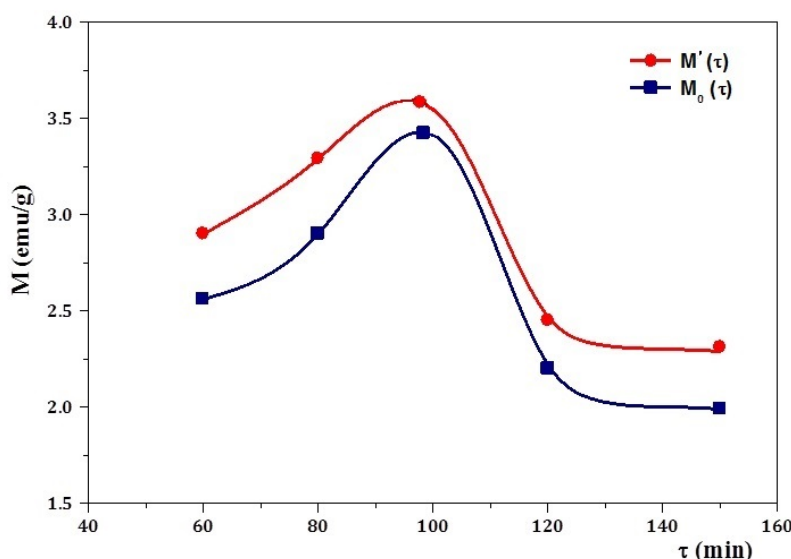


Fig. 11. Dependence of the maximum magnetization (measured at room temperature) before (M_0) and after (M') annealing at 540 °C vs. activation time.

This result can be explained by $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ magnetite spinel structure, i.e. by exchange interaction of Fe^{3+} ion in tetrahedral (A) and octahedral (B) positions.

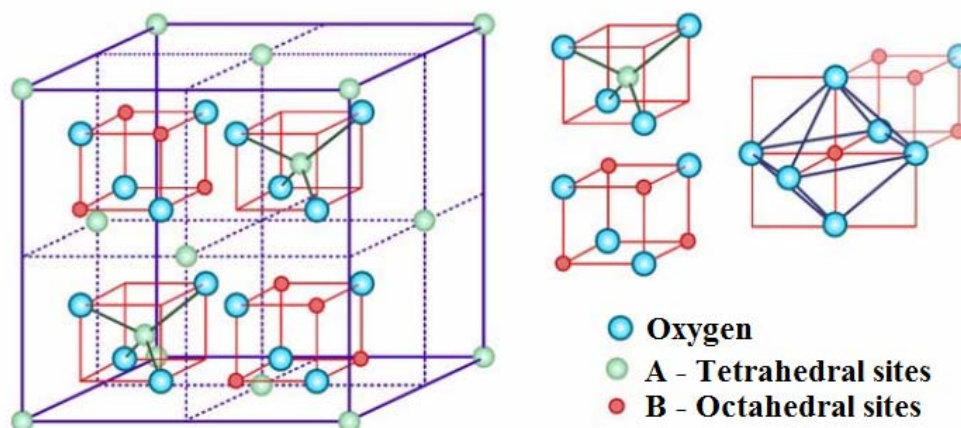


Fig. 12. The magnetite spinel structure $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ [21].

The exchange interactions (AA, AB and BB) favour anti-parallel orientation of the spins connected by interaction. The magnetic moments of magnetite $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ is presented on Fig. 12. Feri (Fe^{3+}) ions are with the $5/2$ spin state and zero orbital momentum. Therefore, every Fe^{3+} ion should contribute with five Bohr magnetons ($5\mu_B$) to the saturation momentum. Fero (Fe^{2+}) ions have spin 2 and should contribute with $4\mu_B$, while neglecting residual - orbital momentum. However, AB interaction is the strongest, meaning that in order to have all A spins anti-parallel to B spins, all A spins are inter-parallel as well as all B spins. Hence, the total contribution of ferri (Fe^{3+}) ions to magnetization due to exchange interaction

of Fe^{3+} ions in tetrahedral positions with Fe^{3+} ions in octahedral positions (AB) is practically annulled.

Therefore, magnetic moment of magnetite $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ is generated only from Fe^{2+} ions embedded in octahedral (B) positions. After 100 minute activation of initial as-prepared powder, the percentage of Fe^{2+} ions in the powder reaches the maximum, which causes maximum magnetization. By increasing the activation time interval ($\tau > 100$ min), the percentage of Fe^{2+} ions in the activated powder decreases, which causes the decrease in magnetization of the pressed samples.

The diagram on the Fig. 13 shows the dependence of the normalized magnetic permeability of the samples B (100 min) and D (150 min) sintered at temperature of 1200 °C within one hour.

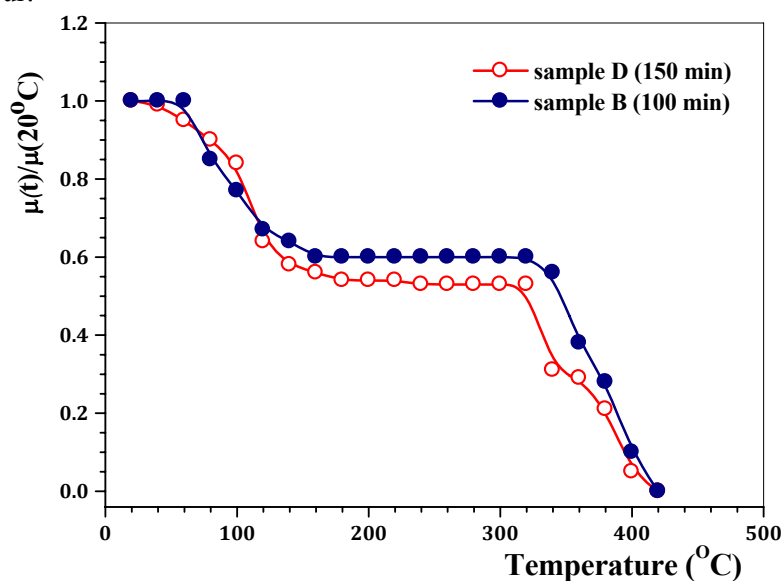


Fig. 13. The dependence of normalized magnetic permeability over the temperature of the samples activated for 100 min and 150 min with following sintering at 1200 °C.

The analysis of the experimental results shown in Fig. 13 indicates two significant decrease in magnetic permeability of the samples B and D. The first decrease in magnetic permeability of about 45% occurs at ferroelectric Curie temperature range of barium-titanate phase (from 60 °C to 130 °C). The second decrease is in the temperature range between 320 °C do 400 °C, that is the ferromagnetic Curie temperature of the sample. With further heating over 400 °C the investigated samples exhibit non-ferromagnetic properties. This behaviour is in very well accordance with results of Xu et al. [22] for Fe-doped BaTiO_3 ceramics prepared also by solid state reaction method. They reported ferroelectric-paraelectric transition at $T_{\text{FE}} = 365$ K (92 °C) for $\text{BaTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\square}$ ceramics, as well as ferromagnetic-paramagnetic transition $T_{\text{FM}} = 680$ K (403 °C), for preheated, presintered and finally sintered samples at 1300 K (1027 °C). Recently, Deka et al. [23] examined $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ceramics and observed the decrease of T_{FE} with increase of iron content (from 390 K ($x=0$) to 312 K ($x=2$)), as well as $T_{\text{FM}} = 462$ K (189 °C). Hou et al. [24] have reported $T_{\text{FM}} = 580$ K (303 °C) for Fe: BTO film (obtained by pulsed laser deposition) implanted with Fe ions as well as distinct change in magnetization at $T_{\text{FE}} = 457$ K (184 °C) as an evidence of coupling effect of ferromagnetism and ferroelectricity. Therefore, it can be concluded that the iron content in BTFO ceramics strongly affected both T_{FE} and T_{FM} temperatures. Analysis of the curves on Fig. 13 shows coupling between the ferroelectric and ferromagnetic order parameters.

4. Conclusion

Mechanical activation of BTFO powder mixture (with the same starting mass powders of Fe and BTO) was investigated over milling time and annealing temperature. The content of obtained BTFO powder mixture depends on the activation time.

It has been shown that with the increasing of activation time interval, the content of iron oxides FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄ significantly changes. The magnetic properties of investigated samples obtained from pressed powder mixture were in direct correlation with the presence of different iron oxides Fe_xO_y and their inter-relation.

The XRD analysis of the powder mixture activated for 80 min, 100 min, 120 min and 150 min showed that the increase in activation time interval is followed with the increase of involved structural defects and mechanical microstrains. Therefore, different magnetic properties were observed with activated samples. The process of structural relaxation proceeds during annealing treatment and enhancement of magnetic permeability were attained with all samples.

It has been shown that the maximum increase in magnetic permeability, at room temperature, is achieved upon the annealing to the temperature of 540 °C, when the structural relaxation process is finished. The maximum magnetization before and after annealing has the sample obtained from pressed powder mixture activated for 100 min, being $M_0 = 3.42 \frac{emu}{g}$ before and $M' = 3.57 \frac{emu}{g}$ after the annealing. This is probably the result of high percentage of Fe²⁺ ions in the powder mixture activated for 100 min. The samples milled for 100 min and 150 min and then sintered at 1200 °C exhibit magnetoelectric properties which depends on iron oxides content.

Acknowledgements

The financial support from the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia through Project No. 172057 is acknowledged.

5. References

1. J. Barnaś, A. Fert, M. Gmitra, I. Weymann and V. K. Dugaev, "From Giant Magnetoresistance to Current-induced Switching by Spin Transfer", *Physical Review B*, Vol. 72 (2005) pp. 024426-024426-12.
2. N. Mitrović, "Magnetoresistance of the Fe₇₂Cu₁V₃Si₁₆B₈ Amorphous Alloys Annealed by Direct Current Joule Heating", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 262 (2) (2003) pp. 302-307.
3. M. Kuzminski, A. Slawska-Waniewska, H. K. Lachowicz, G. Herzer, "Magnetoresistance in Nanocrystalline Fe-based Metallic Glass", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 30 (2) (1994) pp. 533-535.
4. A. Kalezić-Glišović, N. Mitrović, A. Maričić, S. Djukić and R. Simeunović, "Study of Stress-annealing Enhancement of Magnetoimpedance Effect in Fe_{89.8}Ni_{1.5}Si_{5.2}B₃C_{0.5} Metallic Glass Ribbons", *Acta Physica Polonica A*, Vol. 113(1) (2008) pp. 103-106.
5. L. Kraus, "Theory of Giant Magneto-Impedance in the Planar Conductor with Uniaxial Magnetic Anisotropy", *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, Vol. 195 (3) (1999) pp. 764-778.
6. N. S. Mitrović, S. N. Kane, P.V. Tyagi and S. Roth, "Effect of DC Joule-heating Thermal Processing on Magnetoimpedance of Fe₇₂Al₅Ga₂P₁₁C₆B₄ Amorphous

- Alloys”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320 (2008) pp. e792-e796.
7. P. Gupta, A. Gupta, G. Principi, A. Maddalena, S. Bernstorff, H. Amenitsch, “Effect of Annealing Current Density on the Microstructure of Nanocrystalline FeCuNbSiB Alloy”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 101(5) (2007) 053907.
 8. N. Mitrović, S. Kane, S. Roth, A. Kalezić-Glišović, C. Mickel, and J. Eckert, „The Precipitation of Nanocrystalline Structure in Joule Heated $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4$ Metallic Glasses”, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, Vol. 48 (2012) pp.319-324.
 9. N. Mitrović, S. Roth and M. Stoica, “Magnetic Softening of Bulk Amorphous FeCrMoGaPCB Rods by Current Annealing Technique”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 434-435 (2007) pp. 618-622.
 10. A. M. Willard and M. Daniil, “Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys Two Decades of Progress”, *Handbook of Magnetic Materials*, ed. K. H. J. Buschow, North Holland, London, Vol. (21) (2013), pp. 173-342
 11. S. Djukić, V. Maričić, A. Kalezić-Glišović, L. Ribić-Zelenović, S. Randjić, N. Mitrović and N. Obradović, “The Effect of Temperature and Frequency on Magnetic Properties of the $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ Amorphous Alloy”, *Science of Sintering*, Vol. 43(2) (2011) pp. 175-182.
 12. A. Maričić, M. Spasojević, A. Kalezić-Glišović, L. Ribić-Zelenović, S. Djukić and N. Mitrović, “The Stress Effect on Electrical Resistivity Sensitivity of FeBSiC Amorphous Ribbon”, *Sensors and Actuators: A Physical*, Vol. 174 (2012) pp.103-106.
 13. Y. Wang, J. Li, and D. Viehland, „Magnetoelectrics for Magnetic Sensor Applications: Status, Challenges and Perspectives“, *Materials Today*, Vol. 17(6) (2014) pp. 269-275.
 14. J. Qiu, Y. Wen, P. Li, and H. Chen, „The Giant Magnetoelectric Effect in $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ /PZT Thick Film Composites“, *Journal of Applied Physics* Vol. 117 (2015) pp. 17D701.
 15. F. Lin, D. Jiang, X. Ma, and W. Shi, “Influence of Doping Concentration on Room-Temperature Ferromagnetism for Fe-doped BaTiO_3 Ceramics”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320 (2008) pp. 691–694.
 16. F. Lin and W. Shi, “Magnetic Properties of Transition-Metal Codoped BaTiO_3 Systems”, *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 475 (2009) pp. 64–69.
 17. X. J. Ye, Z. Z. Zhou, W. Zhong, D. L. Hou, H. T. Cao, C. T. Au, and Y. W. Du, “Magnetic, Ferroelectric and Magnetoelectric Coupling Properties of Fe-implanted BaTiO_3 Films”, *Thin Solid Films* Vol. 519 (2011) pp. 2163–2167.
 18. M. Maksutoglu, S. Kazan, N.I. Khalitov, V. I. Nuzhdin, R. I. Khaibullin, L. R. Tagirov, V. V. Roddatis, K. E. Prikhodko, and F. A. Mikailzade, „Magnetic Resonance and Magnetization in Fe Implanted BaTiO_3 Crystal“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 373 (2015) pp. 103–107.
 19. S. Filpović, N. Obradović, V. B. Pavlović, D. Kosanović, M. Mitrić, N. Mitrović, V. Pouchly, M. Kachlik, and K. Maca, „Advantages of Combined Sintering Compared to Conventional Sintering of Mechanically Activated Magnesium Titanate“, *Science of Sintering*, Vol. 46 (3) (2014) pp. 283-290.
 20. D. Kosanović, J. Živojinović, N. Obradović, V. P. Pavlović, V. B. Pavlović, A. Peleš, and M. M. Ristić, “The Influence of Mechanical Activation on the Electrical Properties of $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$ Ceramics“, *Ceramics International*, Vol. 40 (8 part A) (2014) pp. 11883-11888.
 21. Ž. Cvejić, Doctoral dissertation, Faculty of Science, (2008) University of Novi Sad.

22. B. Xu, K. B. Yin, J. Lin, Y. D. Xia, X. G. Wan, J. Yin, X. J. Bai, J. Du, and Z. G. Liu, „Room-temperature Ferromagnetism and Ferroelectricity in Fe-doped BaTiO₃“, Physical Review B, Vol.79 (2009) 134109.
23. B. Deka, S. Ravi, A. Perumal, D. Pamu, „Ferromagnetism and Ferroelectricity in Fe doped BaTiO₃“, Physica B, Vol. 448 (2014) pp. 204–206.
24. D. Hou, Z. Zhou, X. Ye, Q. Zhang, L. Ma, C. Zhen, „Multiferroicity in Ion-implanted Fe:BaTiO₃ Film“, Physics Procedia, Vol. 32 (2012) pp. 498 – 502.

Садржај: У раду су испитивана својства BaTiO₃-Fe_xO_y смеше прахова добијене механохемијском активацијом у трајању од 60, 80, 100, 120 и 150 минута. Узорци за испитивање су добијени изостатичким пресовањем. Током млевења једнаких маса баријум титаната и гвожђа на ваздуху, одиграва се оксидација гвожђа и појава оксида FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄ чији садржај зависи од дужине трајања млевења. Рендгеноструктурном анализом је показан пораст садржаја оксида гвожђа и смањење садржаја баријум титаната. Одгревањима на више различитих температура до максималне температуре од око 640 °C остварена је релаксација структуре праћена повећањем вредности магнетизације механохемијски активираних смеше прахова. Након термичких третмана регистровано је повећање вредности нормализоване пермеабилности од око 10 % до 22 %. Синтеровањем на температури од 1200 °C добија се изражен магнетоелектрични ефекат код узорака млевених 100 мин. и 150 мин.

Кључне речи: BaTiO₃-Fe_xO_y смеша прахова, механохемијска активација, термомагнетна својства, магнетоелектрична својства.
