



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV UVOLŇOVÁNÍ ZINKU PŘI SLINOVÁNÍ NA
PERMEABILITU/INDUKČNOST FERITOVÉ KERAMIKY**

INFLUENCE OF ZINC LOSS DURING THE SINTERING ON PERMEABILITY/INDUCTANCE OF FERRITE
CERAMICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vendula Kvapilová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1593/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Vendula Kvapilová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Vliv uvolňování zinku při slinování na permeabilitu/indukčnost feritové keramiky

Zadání diplomové práce:

- literární rešerše
- příprava testovacích těles z průmyslových surovinových směsí
- řízený výpal feritové keramiky a stanovení průběhu uvolňování zinku při výpalu v závislosti na podmínkách
- stanovení míry a hloubky úbytku zinku ve feritové keramice
- stanovení vlivu úbytku zinku na permeabilitu/indukčnost feritových jader

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Vendula Kvapilová
student(ka)

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na zkoumání vlivu uvolňování zinku při slinování feritů na permeabilitu/indukčnost feritové keramiky. Teoretická část pojednává o postavení feritů mezi ostatními keramickými materiály. Jsou zde popsány základní charakteristické vlastnosti feritů, jejich krystalová struktura a nakonec problémy, které se bezprostředně pojí s jejich výrobou a které zásadně ovlivňují magnetické vlastnosti feritů.

Ve druhé části práce byl u připravených testovacích těles z průmyslových surovinových směsí zkoumán vliv teploty a času slinování a polohy jader v peci při výpalu na ztrátu zinku ze vzorku a následně na elektromagnetické vlastnosti. Jedná se o prvotní experimenty, na které bude navazovat další výzkum, jehož snahou bude odstranění problému ztráty zinku při výrobě Mn-Zn feritů.

ABSTRACT

The diploma thesis is focused on the investigation of the effect of zinc release during ferritic sintering on the permeability/inductance of ferrite ceramics. The theoretical part deals with the position of ferrites among other ceramic materials. It describes the basic characteristics of ferrites, their crystal structure and finally the problems that are directly related to their production and which fundamentally affect the magnetic properties of ferrites.

In the second part of the work, the influence of the temperature and time of sintering and the position of the cores in the furnace during firing on the loss of zinc from the sample and subsequently on the electromagnetic properties of the prepared test specimens from industrial raw material mixtures was investigated. These are initial experiments, which will be followed by further research aimed at eliminating the problem of zinc loss in the production of Mn-Zn ferrites.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ferit, zinek, slinování, vypařování zinku, permeabilita

KEYWORDS

Ferrite, zinc, sintering, zinc evaporation, permeability

KVAPILOVÁ, Vendula. *Vliv uvolňování zinku při slinování na permeabilitu/indukčnost feritové keramiky*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131435>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce František Šoukal.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem citovala správně a úplně. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Ráda bych touto cestou vyjádřila poděkování vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Františkovi Šoukalovi, Ph.D. za odborné vedení práce, cenné rady a čas, který mi věnoval. Dále bych chtěla poděkovat vedoucímu vývojového oddělení panu Ing. Janu Šimečkovi a dalším zaměstnancům společnosti TDK Electronics s.r.o. za poskytnutí nezbytných údajů, praktických rad a pozitivní energie, kterou mi dodávali. Nakonec bych ráda poděkovala své rodině a příteli za podporu během celého období studia.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. CÍL PRÁCE	8
3. TEORETICKÁ ČÁST	9
3.1. KERAMIKA	9
3.1.1.Tradiční keramika	9
3.1.2.Pokročilá keramika	10
3.2. FERITY	18
3.2.1.Základní charakteristika feritů	18
3.2.2.Dělení feritů	23
3.2.3.Krystalová struktura feritů	24
3.2.4.Výroba feritů.....	27
3.3. PROBLÉMY SPOJENÉ SE SLINOVÁNÍM Mn-Zn FERITŮ	31
3.3.1.Teplota a čas výpalu	33
3.3.2.Atmosféra při výpalu a následném chlazení	33
3.3.3.Parciální tlak kyslíku	33
3.4. VÝROBNÍ SPOLEČNOST TDK	37
3.4.1.Výroba feritů.....	37
3.4.2.Výroba pozistorů.....	37
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
4.1. VÝBĚR MATERIÁLŮ	38
4.2. PŘÍPRAVA VZORKŮ	39
4.2.1.Pro stanovení vlivu teploty a času slinování na ztrátu zinku.....	39
4.2.2.Pro stanovení vlivu teploty slinování na hloubku úbytku zinku a permeabilitu....	40
4.2.3.Pro stanovení vlivu polohy jader v peci na ztrátu zinku a permeabilitu.....	40
4.3. POUŽITÉ METODY CHARAKTERIZACE	42
4.3.1.Termogravimetrická analýza (TGA)	42
4.3.2.Trubková pec	42
4.3.3.SEM/EDS.....	43
4.3.4.Metodika měření permeability	44
4.3.5.Rentgenová fluorescenční spektrometrie.....	47

4.4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	49
4.4.1. Vyhodnocení vlivu teploty a času slinování na ztrátu zinku	49
4.4.2. Vyhodnocení vlivu teploty výpalu na hloubku úbytku zinku a permeabilitu.....	51
<i>Vyhodnocení SEM/EDS.....</i>	51
<i>Vyhodnocení elektromagnetických vlastností</i>	55
4.4.3. Vyhodnocení vlivu polohy jader v peci na ztrátu zinku a permeabilitu	58
4.4.3.1. Vyhodnocení jader R12,5 mm.....	58
<i>Vyhodnocení procentuálního úbytku zinku z povrchu jader</i>	58
<i>Vyhodnocení SEM/EDS.....</i>	59
<i>Vyhodnocení elektromagnetických vlastností</i>	61
4.4.3.2. Vyhodnocení jader R38,1 mm.....	65
<i>Vyhodnocení procentuálního úbytku zinku z povrchu jader</i>	65
<i>Vyhodnocení elektromagnetických vlastností</i>	69
4.4.3.3. Vyhodnocení el. magnetických vlastností - uložení lodiček v peci	72
5. ZÁVĚR	75
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	77
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	85
8. PŘÍLOHY	87

1. ÚVOD

Ferity jsou inovativní magnetické materiály, které byly vynalezeny v Japonsku ve 30. letech 20. století a před 70 lety byly představeny jako nová kategorie magnetických materiálů. Již od svého představení získaly ferity přední postavení mezi konkurenčními materiály a to díky svým specifickým vlastnostem, které neměly ekvivalenty v existujících materiálech. Během jejich vývoje proběhla celá řada plnohodnotných výzkumných činností, která vedla k objevení mnoha vysoce výkonných produktů. Zpočátku měly ferity pouze omezené využití. S rozkvětem elektronického průmyslu po 50. letech 20. století však ferity rozšířily škálu svých aplikací a v dnešní době jsou považovány za materiály s neomezeným potenciálem. Používají se v mnoha oborech komunikačního a elektronického inženýrství – od transformátorů, přes indukční snímače, komponenty pro vysokofrekvenční stínění až po bezdrátový přenos energie. Díky své široké rozmanitosti kompozic a vlastností zásadně podpořily rozvoj elektronického průmyslu [1-3].

Ferity jsou keramické materiály, tmavě šedého nebo černého vzhledu. Jsou velmi tvrdé a křehké. Patří mezi materiály se spinelovou strukturou. Obecný vzorec spinelových feritů je zapisován jako $MeFe_2O_4$, kde Me obvykle představuje jeden (ve smíšených feritech více než jeden) z dvojmocných přechodových kovů – Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg nebo Cd. Na základě interakcí mezi kovovými ionty zaujímajícími určité pozice vzhledem k iontům kyslíku v krystalové struktuře vznikají užitečné magnetické vlastnosti. Ty lze obecně řídit volbou kationtů a jejich distribucí mezi A a B pozicemi a také podmínkami přípravy, chemickým složením, teplotou slinování a dalšími [1-3].

Většinu současné produkce tvoří ferity na bázi Mn-Zn a Ni-Zn (zástupci měkkých feritů). Jedná se o materiály, které se využívají pro aplikace s vysokou permeabilitou a nízkými ztrátami. Rozdílným poměrem zinku k manganu nebo niklu, popřípadě jiným způsobem mohou být oba druhy feritů vyráběny v různých jakostních třídách, přičemž každá jakostní třída má vlastnosti, které jí vyhovují pro určitou třídu použití [1-3].

Stejně tak jako i v ostatních odvětvích, je v elektrotechnickém průmyslu, v oblasti speciální technické keramiky na bázi feritů nutnou podmínkou dosažení co nejvyšší kvality produktů a současně efektivní proces jejich výroby. Výroba feritů je založena na technologii práškové metalurgie, kterou v dnešní době můžeme nalést téměř ve všech průmyslových odvětvích. Mezi výhody práškové metalurgie patří rychlost výroby, přesnost hotového výrobku a také umožňuje vyrábět produkty velmi hospodárně díky sériovosti výroby [1-3].

2. CÍL PRÁCE

Cílem teoretické části diplomové práce bylo vypracování literární rešerše zaměřené na feritovou keramiku. Cílem experimentální části byla příprava testovacích těles z průmyslových surovinových směsí, řízený výpal feritové keramiky a stanovení průběhu uvolňování zinku při výpalu v závislosti na podmínkách, stanovení míry a hloubky úbytku zinku ve feritové keramice a stanovení vlivu úbytku zinku na permeabilitu/indukčnost feritových jader.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. KERAMIKA

Keramika zahrnuje širokou škálu materiálů, které se od sebe liší svým chemickým složením, strukturou a vlastnostmi. Lze ji definovat z různých úhlů pohledu. Z pohledu historika, chemika, fyzika nebo výrobce. Neexistuje proto jediná definice, na které by se všichni shodli. Z chemického hlediska se jedná o materiál anorganický, nekovový, ve vodě prakticky nerozpustný a převážně krystalický. Výroba keramiky je založena na tepelném zpracování výchozí, předem vysušené, práškové suroviny, která během kroku slinování získává typické vlastnosti jako je tvrdost, pevnost, nízká elektrická vodivost a křehkost. Keramiku můžeme v nejjednodušším případě rozdělit na keramiku tradiční a pokročilou [4, 5].

3.1.1. Tradiční keramika

K výrobě tradičních keramických materiálů se využívají běžně se vyskytující přírodní suroviny, jako jsou jílové minerály a křemenné písky. Složení použitých jílů, typy přísad a teploty výpalu určují povahu konečných produktů, které se běžně používají k výrobě tepelných a elektrických izolátorů, neboť po vypálení obsahují velký podíl skelné fáze a pórů. Mezi tradiční keramiku řadíme zdravotnickou keramiku, kameninu a porcelán [5, 6].

Zdravotnická keramika

Ze zdravotnické keramiky se vyrábí výrobky, které splňují základní požadavky hygieny a v podstatě je nemožné bez nich bydlet. Jedná se o záchody, umyvadla, výlevky, dřezy, bidety a další. Výrobky se používají nejen pro chod domácnosti, ale také pro veřejná sociální zařízení. Střep zdravotnické keramiky je slinutý, jemnozrný, bílý, vždy glazovaný, s vysokým obsahem skelné fáze a nízkou hmotnostní nasákavostí [7].

Kamenina

Typ keramiky, který má pevný neprůhledný střep šedé až hnědé barvy. Vyrábí se z přírodních surovin, do kterých se přidávají lépe tavitelné příměsi, jako jsou vápence, kaoliny či živce. Kameninu můžeme rozdělit na jemnou a hrubou. Liší se od sebe složením výchozí surovinové směsi, technologií přípravy, tvarováním, výpalem a použitím. Jemná kamenina se používá pro výrobu slinutých dlaždic, zatímco hrubá pro výrobu kameninových troub či komínových vložek [8].

Porcelán

Dříve označovaný jako porculán. Jedná se o zástupce jemné keramiky. Vyrábí se ze směsi kaolinu, křemene a živce. Střep porcelánu je bílý, homogenní, transparentní, prakticky s nulovou nasákavostí a s relativně dobrou mechanickou a chemickou odolností. Typicky se používá pro výrobu nádobí, sanitární keramiky, elektrických izolátorů a dlaždic [8].

3.1.2. Pokročilá keramika

Pokročilá keramika, rovněž známá pod pojmem technická keramika nebo high-tech keramika, je materiál, který se zásadně liší od keramiky tradiční. Vyrábí se ze syntetických, vysoce rafinovaných surovin s převládajícím obsahem anorganických nekovových fází, které výslednému materiálu poskytují přesně definované atributy. Při výrobě je nezbytná přísná kontrola výrobních postupů. Důležité je i plánování a kontrola mikrostruktury – velikost zrn, tvar zrn, pórovitost, fázové distribuce. Díky pečlivému zpracování a kontrole kvality nabízejí tyto materiály jedinečné a neuvěřitelně silné fyzikální, tepelné a elektrické vlastnosti, které otevírají výrobcům v široké škále průmyslových odvětví zcela nový svět možností vývoje. Uplatňují se ve strojírenství, metalurgii, slévárenství, robotice, chemii, energetice, automobilovém průmyslu, ale také třeba v medicíně a leckdy jsou i výbornou alternativou tradičních materiálů jako jsou kovy, plasty, sklo. Pokročilou keramiku můžeme rozdělit podle různých kritérií – dle chemického složení, dle použití atd. Obecné dělení keramiky je uvedeno v tabulce 3.1 [5, 9, 10].

Tabulka 3.1 Obecné dělení pokročilé keramiky

KONSTRUKČNÍ	BIOKERAMIKA	FUNKČNÍ
oxidová		optická
neoxidová		elektrická
		magnetická

a) Konstrukční keramika

Je vhodná pro širokou škálu aplikací nejenom díky schopnosti udržování mechanické pevnosti a rozměrové tolerance při vysokých teplotách, ale také díky chemické odolnosti, otěruvzdornosti a tvrdosti. Specifické vlastnosti u těchto materiálů jsou zapříčiněny charakterem vazeb, chemickým složením a fázovým složením. Konstrukční keramika zahrnuje keramiku oxidovou a neoxidovou [5, 11].

Oxidová keramika

Oxidové keramické materiály jsou tvořeny jedním oxidem, popřípadě směsí několika málo oxidů, které disponují určitými vlastnostmi a jsou zpravidla syntetické. Vyznačují se vysokými teplotami tání, vysokou odolností proti opotřebení, širokou škálou elektrických vlastností a odolností vůči korozi. Uplatňují se jako řezné destičky k obrábění kovů, jako konstrukční materiály pro součásti vysokoteplotních zařízení, tavící kelímky či při obrábění litiny. Z hlediska konstrukčního má největší význam keramika na bázi oxidu hlinitého a oxidu zirkoničitého [5, 6].

Oxid hlinitý Al_2O_3 , neboli slinutý korund je nejznámějším a nejčastěji využívaným keramickým materiálem. Je vynikajícím elektrickým izolátorem a navíc je extrémě odolný proti opotřebení, korozi a proti vysokým teplotám. Komponenty z oxidu hlinitého se používají zejména pro konstrukci zařízení používaných za vysokých teplot a také se uplatňují jako izolátory zapalovacích svíček [5, 6, 8].

Druhou nejrozšířenější keramikou je keramika na bázi oxidu zirkoničitého ZrO_2 . Nejdůležitější surovinou pro přípravu ZrO_2 je minerál zirkon, což je křemičitan zirkoničitý $ZrSiO_4$. Teplota tání oxidu zirkoničitého je $2710\text{ }^\circ\text{C}$ a používá se jako žárovzdorný materiál. Přestože je použití ZrO_2 významně ovlivněno polymorfismem, je mezi oxidovými keramickými materiály nezastupitelný. Vyskytuje se ve třech krystalických modifikacích – kubické, tetragonální a monoklinické. Přechod mezi modifikací monoklinickou a tetragonální je doprovázen velkou objemovou změnou, a proto se výrobky z čistého ZrO_2 nepoužívají. Přeměna se také označuje jako martenzitická, neboť se podobá přeměně martenzitu v ocelích [4, 5, 8].

Neoxidová keramika

Zahrnuje širokou škálu materiálů s vysokými teplotami tání – $1800\text{ }^\circ\text{C}$, vysokou tvrdostí, dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí a s dalšími neobvyklými kombinacemi vlastností, využívaných v různých technických aplikacích. Mezi nejznámější neoxidovou keramiku patří materiály na bázi karbidů, nitridů, boridů a silicidů [5, 8].

Karbidy jsou materiály s nejvyššími teplotami tání, dále se vyznačují extrémní tvrdostí, dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí a poměrně vysokou stabilitou. Nejznámějším a nejhojněji využívaným karbidem je karbid křemíku SiC . Extrémní tvrdost a stálost mechanických vlastností i při teplotách okolo $1400\text{ }^\circ\text{C}$ patří mezi jeho výhody. Uplatňuje se jako brusný materiál, používá se však i v elektrotechnice nebo při vysokoteplotních konstrukčních aplikacích [5, 8].

Skupinu s druhými nejvyššími teplotami tání označujeme jako nitridy. Z technického hlediska má význam keramika na bázi nitridu boru BN . Kubická modifikace BN je označována jako borazon a má po diamantu nejvyšší tvrdost. Hexagonální modifikace je výborným izolantem s vysokou odolností proti náhlým změnám teplot [5, 8].

b) Biokeramika

Speciální třída materiálů, která se používá v klinické medicíně k vyplňování vad zubů a kostí, k fixaci kostních štěpů, zlomenin nebo k nahrazování kostní tkáně. Všechny tyto materiály musí být pro lidské tělo biokompatibilní, antitrombogenní, netoxické a nesmí být karcinogenní či teratogenní. Běžnými biokeramikami jsou oxid hlinitý, oxid zirkoničitý a forma fosforečnanu vápenatého známá jako hydroxyapatit [12, 13].

c) Funkční keramika

Neboli také elektrokeramika je skupina pokročilých keramických materiálů, které se používají v široké škále elektrických, optických a magnetických aplikacích. Jedná se relativně o nový fenomén, který se začal vyvíjet od druhé světové války. Během své krátké historie však měl zásadní dopad na takzvanou elektronickou revoluci a na kvalitu života ve vyspělých zemích. V dnešní době je elektrokeramika téměř všudypřítomná a v našem životě hraje důležitou roli. Má stále větší význam v mnoha klíčových technologiích včetně komunikace, přeměny a skladování energie, elektronice a automatizaci. Materiály pro takové aplikace se obvykle připravují ze specificky formulovaných kompozic a zpracovávají se za přísně kontrolovaných podmínek. Návrh takové keramiky musí

být účelný a praktický, méně zaměřený na estetiku. Největší výhodou této třídy materiálů jsou kombinace elektrických vlastností s vlastnostmi, jako jsou mechanická síla, teplotní odolnost, odolnost proti teplotním šokům, tepelná vodivost a odolnost proti korozi [5, 14, 15].

Keramika pro optické aplikace

Je extrémně odolná, krystalická a průmyslově vyspělá skupina materiálů s vynikající optickou transparentností v ultrafialovém, viditelném a infračerveném spektru. Pro dosažení transparentnosti musí mít keramika vysoce symetrickou krystalovou strukturu, což vyžaduje přísnou kontrolu nad zpracováním. Počínaje syntézou prášku přes zhutnění až po konečné vyleštění povrchu keramiky. Optická transparentnost keramiky závisí také na čistotě a hustotě keramiky. Mezi běžné transparentní materiály patří skla, polymery a alkalické hydridy, které jsou však mechanicky slabé a chemicky nestabilní. Právě optická keramika se ukázala jako slibný kandidát na nahrazení svých protějšků kvůli jejich vynikajícím výhodám, které zahrnují nízké náklady, velkovýrobu, tvárnost a vysokou mechanickou pevnost. Oblast použití transparentní keramiky je velmi široká – optoelektronické lasery, čočky, scintilační aplikace a dokonce i aplikace biomedicínské. Transparentní keramické systémy, které jsou v současné době zkoumány, zahrnují transparentní oxid hlinitý jako polykrystalický submikronový oxid hlinitý a monokrystalický safír Al_2O_3 , oxynitrid hlinitý AlON, spinel MgAl_2O_4 a keramiku na bázi sulfidu zinečnatého ZnS. Všechny tyto materiály nachází díky své jedinečné kombinaci mechanických a přenosových vlastností různorodé uplatnění ve strategických i civilních odvětvích [16, 17, 18, 19].

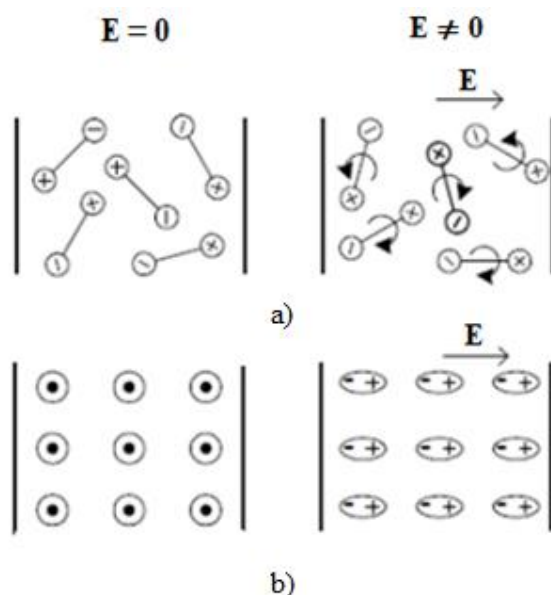
Keramika pro elektrické aplikace

Je skupina materiálů, která má schopnost reagovat na vnější elektrické pole. Nejčastěji se tento typ keramiky používá pro tvorbu elektrických izolátorů (dielektrik). Určitým kompozičním laděním lze připravit i keramiku polovodivou a vodivou. V posledních letech je věnována pozornost také keramice supravodivé. O tom zda je keramika vodičem, polovodičem nebo izolantem rozhoduje hodnota měrné elektrické vodivosti. Materiály s měrnou elektrickou vodivostí $G > 10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ se označují jako vodiče, za polovodiče se považují látky, jejichž měrná elektrická vodivost je $10^{-8} < G < 10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ a za izolanty (dielektrika) látky s měrnou elektrickou vodivostí $G < 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ [4].

Termínem dielektrikum se označují materiály, které nevedou elektrický proud. V technické praxi se však místo pojmu dielektrikum používá pojem izolant. Dielektrikum a izolant se od sebe liší svou aplikací. Použije-li se dielektrikum k izolační aplikaci, označuje se jako izolant. Pokud se ale použije pro akumulaci elektrické energie, jedná se o dielektrikum [5, 21].

Právě keramické materiály se osvědčily jako vynikající dielektrické materiály, které jsou pro dané aplikace vhodnější v porovnání s polymery či skly. Navíc dosahují lepších izolačních vlastností, jsou odolné vůči ionizujícímu záření, chemickým činidlům, prudkým změnám teplot, jsou mechanicky stabilní a nehořlavé [4, 5, 22].

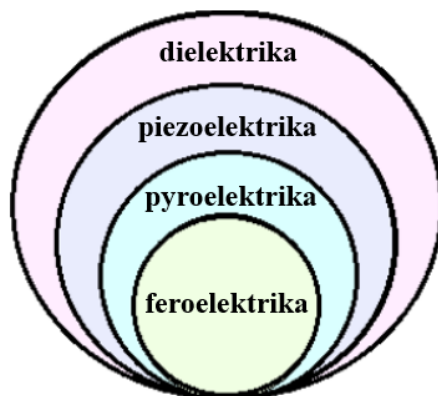
Hlavním parametrem dielektrika je relativní permitivita a hlavní vlastností dielektrika je schopnost se v elektrickém poli zpolarizovat. Čím vyšší hodnotu permitivity materiál má, tím snadněji se v elektrickém poli zpolarizuje. Polarizace je děj, při kterém působí elektrické pole určité intenzity na atom nebo molekulu a tím dochází k narušení symetrie rozdělení elektrických nábojů v atomech dielektrika. Polární dielektrika mají náboje v molekule rozloženy tak, že i bez působení vnějšího elektrického pole vykazují permanentní elektrický dipólový moment – obr. 3.1 a). Nepochární dielektrika naopak permanentní dipólový moment nemají a tvoří se až po působení vnějšího elektrického pole – obr. 3.1 b). Dipóly se působením přitažlivých a odpuzivých sil orientují. Kladné náboje se orientují ve směru pole a záporné náboje proti směru pole. Existují různé typy polarizace jako například polarizace elektronová, iontová, mezivrstevová, spontánní (samovolná). Spontánní polarizace je typická pro feromagnetické materiály s doménovou strukturou, která nastává při tuhnutí taveniny látky bez přítomnosti elektrického pole [21, 23, 24].



Obr. 3.1: Dielektrika ve vnějším elektrickém poli a) nepolární dielektrikum
b) polární dielektrikum [24]

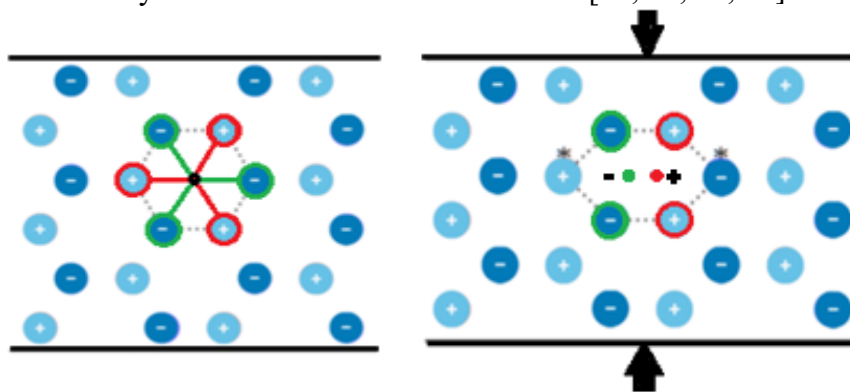
Dielektrika se široce využívají v kondenzátorech, zařízeních, která se používají k ukládání elektrického náboje v prostoru mezi dvěma oddělenými, opačně nabitými elektrodami. Dielektrikum se ukládá do prostoru oddělujícího elektrody a přispívá tím ke zvýšení kapacity. Kapacita je schopnost vodiče pojmout elektrický náboj. Použití materiálu s vysokou kapacitou umožňuje ukládání velkého množství náboje na extrémě malé kondenzátory. Toho se využívá při miniaturizaci elektroniky – notebooků, mobilních telefonů, ale i sluchátek [21, 25].

Dielektrické materiály můžeme rozdělit na materiály piezoelektrické, pyroelektrické a feroelektrické. Obrázek 3.2 ukazuje vztahy mezi těmito materiály. Všechna feroelektrika jsou jak pyroelektrická, tak piezoelektrická a všechna pyroelektrika jsou piezoelektrická [26].



Obr. 3.2: Vztahy mezi materiály dielektrickými, piezoelektrickými, pyroelektrickými a feroelektrickými [26]

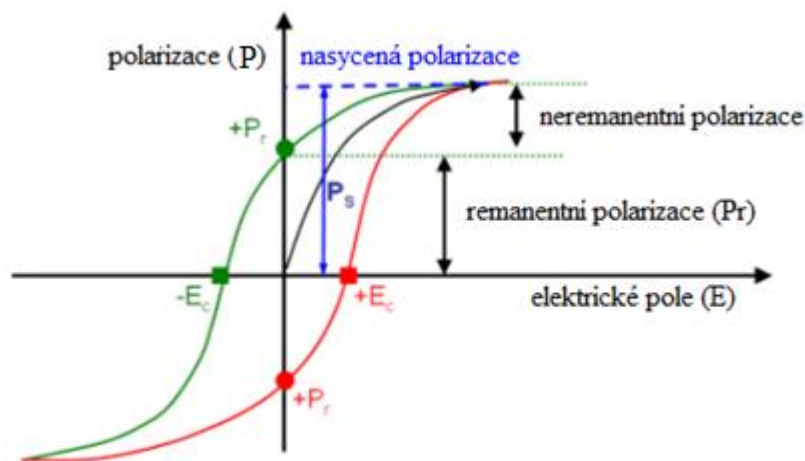
Piezoelektrika – třída dielektrických materiálů, kterou lze polarizovat vnějším mechanickým namáháním – tahem, tlakem, ohybem nebo krutem. Vlivem mechanického namáhání dochází u piezoelektrické látky k posunu kladných a záporných nábojů v krystalové mřížce tak, že se na povrchu krystalu vytvoří měřitelný elektrický náboj – přímý piezoelektrický jev. Naopak působením elektrického napětí na povrch krystalu látky dojde k posunu kladných a záporných nábojů v krystalové mřížce a krystal se deformuje – nepřímý piezoelektrický jev. Na obr. 3.3 je znázorněno generování elektrického náboje v důsledku síly vyvíjené na materiál. Před vystavením materiálu vnějšímu namáhání se středy záporného a kladného náboje v každé molekule shodují - výsledkem je elektricky neutrální molekula, účinky nábojů se přesně vyruší. V přítomnosti vnějšího mechanického namáhání dochází k deformaci krystalu a ionty se v krystalové mřížce vychylují. Dochází k tvorbě dipól momentů, účinky nábojů se nyní navzájem nevyrušují a na protilehlých krystalických plochách se objevují čisté kladné a záporné náboje. Velikost dipól momentů je úměrná velikosti působícího tlaku. Piezoelektrického jevu se dá využít v ultrazvukových zařízeních, mikrofonech či gramofonech. Mezi nejznámější piezokeramiku patří tzv. PZT keramika, keramika na bázi tuhých roztoků oxidu zirkonu a titanu [23, 27, 28, 29].



Obr. 3.3: Polarizace piezoelektrického materiálu vlivem mechanického namáhání [28]

Pyroelektrika – podobně jako piezoelektrika generují elektrický náboj vlivem mechanického namáhání, tak pyroelektrika generují elektrický náboj vlivem změny teploty materiálu. Změna teploty materiálu vede k objemové roztažnosti a ke změně polohy atomů. Mění se rozložení elektrického náboje a vzájemná vzdálenost těžiště kladných a záporných nábojů, což způsobuje spontánní polarizaci materiálu a dochází ke generování elektrického náboje. Jedná se pouze o dočasné napětí, které po ustálení teploty zaniká. Pyroelektrina se projevuje pouze v krystalických nevodivých látkách, které mají alespoň jednu osu symetrie a které jsou polární. Opačným jevem jevu pyroelektrického je jev elektrokalorický, kdy látka mění svou teplotu po vložení do elektrického pole. Hlavní aplikací pyroelektrických materiálů je detekce infračerveného záření [26, 30, 31].

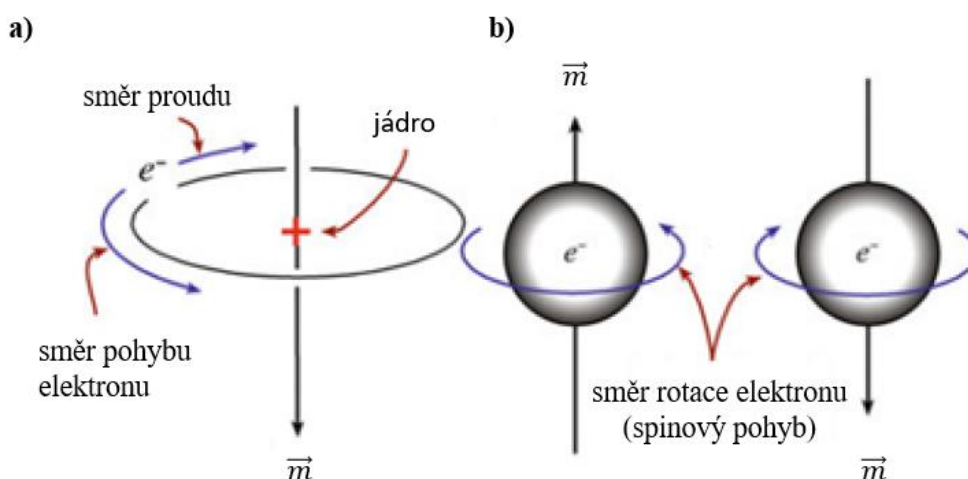
Feroelektrika – skupina dielektrických látek, které jsou v jistém teplotním intervalu spontánně polarizovány bez působení vnějšího elektrického pole. Elektrickým nebo mechanickým napětím u nich lze měnit směr vektoru polarizace, díky čemuž se vyčleňují ze širší skupiny pyroelektrik. V nulovém elektrickém poli jsou těžiště kladných a záporných nábojů vzájemně posunuty a tvoří dipól momenty, které jsou orientovány v určitých význačných krystalografických směrech. Celý krystal je rozdělen do několika domén. Každá doména má svůj vlastní výsledný dipól moment s určitou orientací. Závislost vektoru polarizace na intenzitě pole znázorňuje feroelektrická hysterezní smyčka – obr 3.4, která je pro feroelektrické látky charakteristická. Přiloží-li se ke krystalu vnější elektrické pole, budou se domény orientované ve směru pole zvětšovat na úkor ostatních. Při určité intenzitě pole budou všechny vektory polarizace všech domén rovnoběžné s elektrickým polem a krystal se stane jedinou doménou. Po odstranění vnějšího pole bude krystal vykazovat remanentní (zbytkovou) polarizaci, kterou lze odstranit působením elektrického pole opačného směru. Při určité teplotě tzv. Curieově teplotě, látka ztrácí schopnost spontánní polarizace, přestává být feroelektrickou a stává se paraelektrickou. Díky anomálnímu chování v elektrickém poli a vysoké hodnotě permitivity se feroelektrika využívají při výrobě kondenzátorů a paměťových mediích pro uchování dat. Svým chováním a vlastnostmi se podobají feromagnetikům [21, 31, 32, 33, 34].



Obr. 3.4: Hysterézní smyčka feroelektrika [35]

Keramika pro magnetické aplikace

Jedná se o skupinu materiálů, která má schopnost reagovat na vnější magnetické pole. U všech magnetických látek je důležitý tzv. úhrnný magnetický moment, který je dán vektorovým součtem orbitálních a spinových magnetických momentů, které spolu interagují a navzájem se ovlivňují. Orbitální magnetický moment vzniká pohybem elektronů po uzavřených drahách kolem jádra obr. 3.5 a) a spinový magnetický moment je způsoben rotací elektronu kolem vlastní osy obr. 3.5 b). Dle velikosti magnetického momentu a dle chování látek ve vnějším magnetickém poli lze látky rozdělit na diamagnetické, paramagnetické, feromagnetické, antiferomagnetické a ferimagnetické [20, 21].



Obr. 3.5: Generování atomových magnetických momentů: a) pohybem elektronů kolem jádra b) rotací elektronu kolem vlastní osy [36]

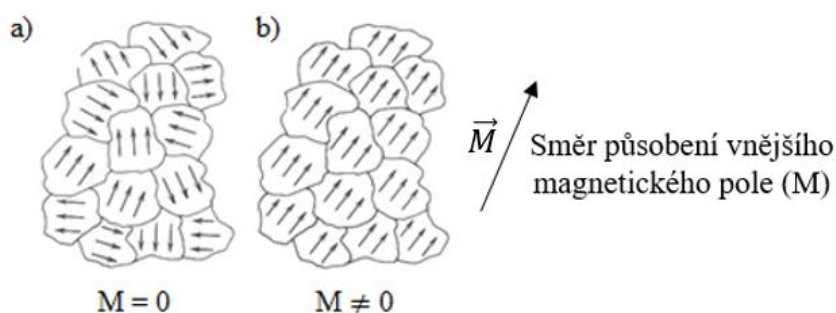
Diamagnetika – mají zcela vykompenzované spinové i orbitální magnetické momenty. V elektronové struktuře se nenacházejí žádné nepárové elektrony a výsledný magnetický moment je nulový. Vloží-li se však diamagnetikum do vnějšího magnetického pole, získá magnetický moment. Vytvoří se velice slabé indukované magnetické pole, které směřuje proti vektoru vnějšího pole a diamagnetikum bude z magnetického pole vypuzováno [20, 21, 24].

Paramagnetika – jedná se o látky, které mají permanentní atomový magnetický moment, jehož nositelem je nepárový elektron. Každý atom ve struktuře má svůj vlastní magnetický atomový moment, který je zcela náhodně orientovaný a to je důvod, proč je výsledný magnetický moment nulový. Ve vnějším magnetickém poli se momenty nepárových elektronů snaží orientovat ve směru vnějšího působícího magnetického pole. Paramagnetikum získává výsledný magnetický moment ve směru působícího pole a je do vnějšího magnetického pole vtahováno [20, 21, 24].

Chování feromagnetik bylo poprvé popsáno P. Weisssem, který pro jeho vysvětlení zavedl dva postuláty. Pod Curieovou teplotou T_c se feromagnetika dělí do oblastí – domén, které jsou spontánně zmagnetované. Uvnitř feromagnetických domén působí na jednotlivé magnetické momenty výměnné pole (Weissovo pole), které vzájemně orientuje magnetické

momenty. Dle orientace magnetických momentů se látky dělí na feromagnetické, antiferomagnetické a ferimagnetické [20, 21, 24].

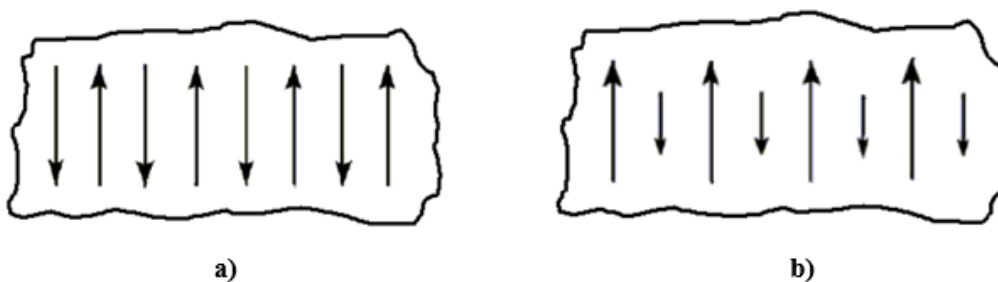
Feromagnetika – jsou látky u nichž i malé vnější magnetické pole vyvolá velkou magnetizaci. Jsou obdobou paramagnetik, ovšem feromagnetické látky jsou rozděleny do mikroskopických oblastí, domén. V doménách jsou magnetické momenty orientovány souhlasně, neboť mají schopnost spolu silně interagovat a jsou stejně velké. Každá doména je v nezmagnetizovaném vzorku orientovaná nahodile a výsledná magnetizace je nulová – obr. 3.6 a). Přiložením vnějšího magnetického pole se domény otáčejí a srovnávají ve směru vnějšího magnetického pole – obr. 3.6 b). V takovém případě se z feromagnetika stává permanentní magnet, který si zachovává magnetické vlastnosti i po odstranění vnějšího magnetického pole. Uspořádaná struktura feromagnetika mizí při překročení tzv. Curieovi teploty a následně se látka stává paramagnetikem [20, 21, 24].



Obr. 3.6: Uspořádání domén ve feromagnetické látce a) bez působení vnějšího magnetického pole b) při působení vnějšího magnetického pole [37]

Antiferomagnetika – jsou jako feromagnetika, jejich magnetické momenty jsou stejně velké, ale opačně orientované – obr. 3.7 a). V důsledku toho má každá doména nulovou magnetizaci [20, 21].

Ferimagnetika – látky, které mají obdobnou orientaci magnetických momentů jako antiferomagnetika. Sousední momenty jsou však různě veliké – obr. 3.7 b), což vede k nenulovému magnetickému momentu v rámci dané domény. Ferimagnetismus se vyskytuje u látek krystalických. Typickým příkladem jsou ferity [20, 21].



Obr. 3.7: Doménová struktura a) antiferomagnetika b) ferimagnetika [38]

3.2. FERITY

Jsou polykrystalické keramické materiály, které hrají důležitou roli v elektrotechnickém průmyslu. Svými vlastnostmi se blíží feromagnetikům. Nejznámějším a nejdéle člověku známým feromagnetikem je minerál magnetit – $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Jedná se o podvojný oxid železnato železitý, známý jako ladestone. Záměnou FeO v magnetitu za oxid jiného kovu vznikne ferit. Může se jednat o oxid manganu (MnO), zinku (ZnO), hořčíku (MgO), mědi (CuO), niklu (NiO) a dalších. Obecný vzorec feritů je tedy zapisován jako $\text{Me}\cdot(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, kde $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}$ a další.[8].

3.2.1. Základní charakteristika feritů

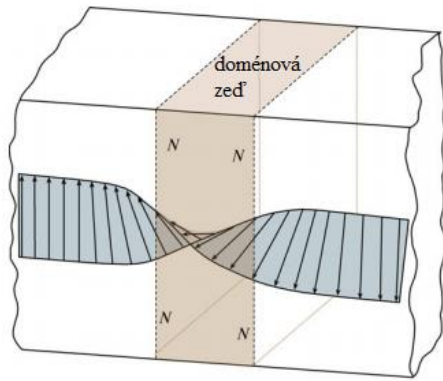
Ferimagnetické materiály, stejně jako materiály feromagnetické, vykazují nenulový magnetický moment při absenci vnějšího magnetického pole, skládají se z domén – oblastí, které mají pravidelné uspořádání magnetických momentů a vykazují charakteristické hysterezní chování. Na druhou stranu se tyto dvě třídy materiálů od sebe zásadně liší měrným elektrickým odporem (rezistivitou). Ten je u feritů, v závislosti na složení o šest až dvanáct řádů vyšší, než u feromagnetických materiálů. Díky tomu mají ferity mnohem nižší ztráty vířivými proudy. Dalším technologicky významným rysem feritů je možnost měnit jejich elektromagnetické vlastnosti v závislosti na chemickém složení a v závislosti na požadavcích zákazníka [8, 39].

Domény a Blochovy stěny

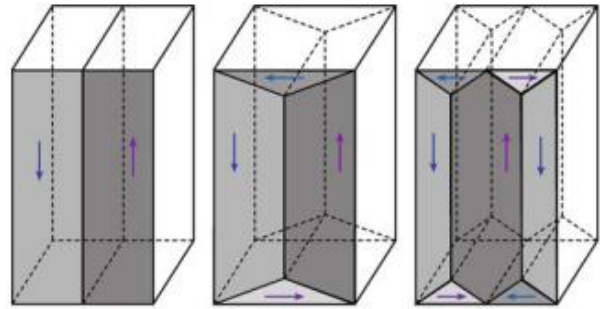
Ferimagnetické materiály se dělí do mnoha malých spontánně magnetizovaných oblastí, označovaných jako Weissovy domény. Jedná se o malé oblasti řádově 10^{-4} cm. Jednotlivé domény jsou od sebe odděleny doménovými nebo také Blochovými stěnami. Jedná se o oblasti s vysokou energií o tloušťce přibližně 100 nm. V Blochově stěně mezi různými doménami dochází k postupné změně orientace magnetického dipólu, jak je znázorněno na obr. 3.8. Pod Blochovými stěnami si lze také představit prostorové útvary, na kterých dochází k plynulému přechodu z jedné orientace magnetických momentů do druhé. Existence domén a doménových stěn vede ke snížení energetické bilance v krystalu. V doménách jsou magnetické momenty uspořádány v určitém směru. Magnetické domény jsou vůči sobě orientovány nahodile (tím i směry magnetických momentů). Výsledný magnetický moment je nulový. Tato situace je pro několik různých domén ilustrovaná na obr. 3.9. Vloží-li se ferimagnetický materiál do vnějšího magnetického pole, dojde nakonec k orientaci veškerých magnetických momentů do směru vnějšího pole. Tato orientace se částečně zachová i po odstranění vnějšího magnetického pole [36, 39].

Curieův bod

Curieův bod – T_c je teplota, nad níž spontánní magnetizace ferimagnetického materiálu úplně vymizí a materiál se chová jako by byl paramagnetický. Uspořádaná struktura se změní ve strukturu neuspořádanou. Tepelné kmity atomů jsou natolik intenzivní, že neumožňují vzájemnou koordinaci atomových magnetických momentů [20].



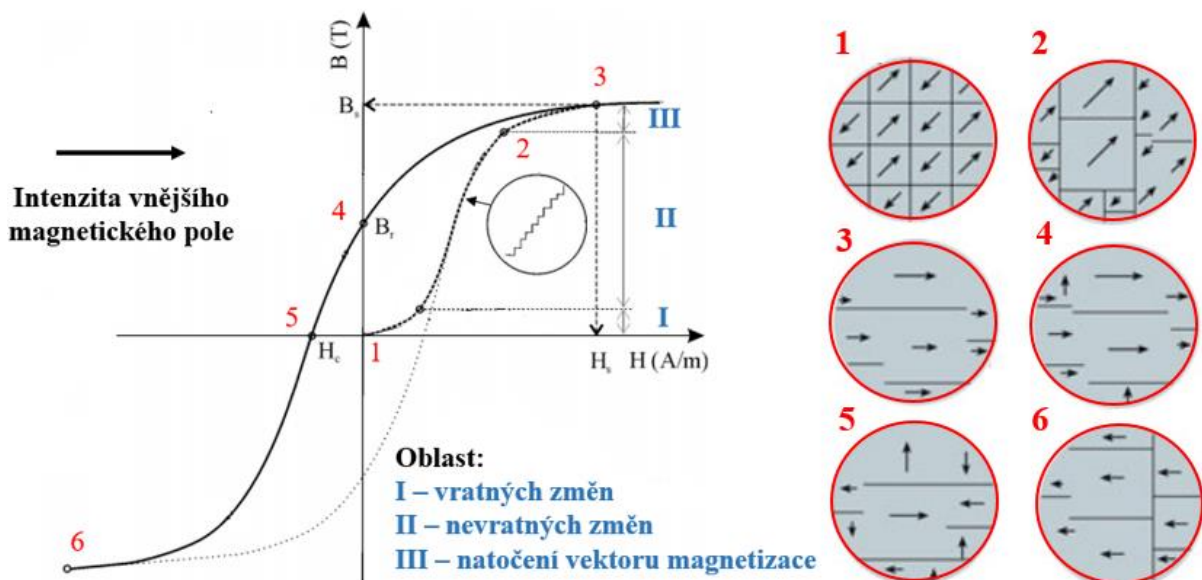
Obr. 3.8: Změna orientace magnetického dipólu prostřednictvím doménové zdi [36]



Obr. 3.9 : Příklady doménových struktur, každá s nulovou magnetizací [36]

Hysterézní smyčka

Hysterézní smyčka nebo také magnetizační křivka, představuje závislost magnetické indukce B na intenzitě magnetického pole H – obr. 3.10. Jedná se o uzavřenou křivku magnetování, která nám poskytuje informaci o vlivu působícího vnějšího magnetického pole na magnetické schopnosti materiálu, který se v daném poli nachází. Závislost $B = f(H)$ není pro látky ferimagnetické lineární [20, 36, 39].



Obr. 3.10: Hysterézní smyčka a struktura domén v různých bodech hysterézní smyčky [36]

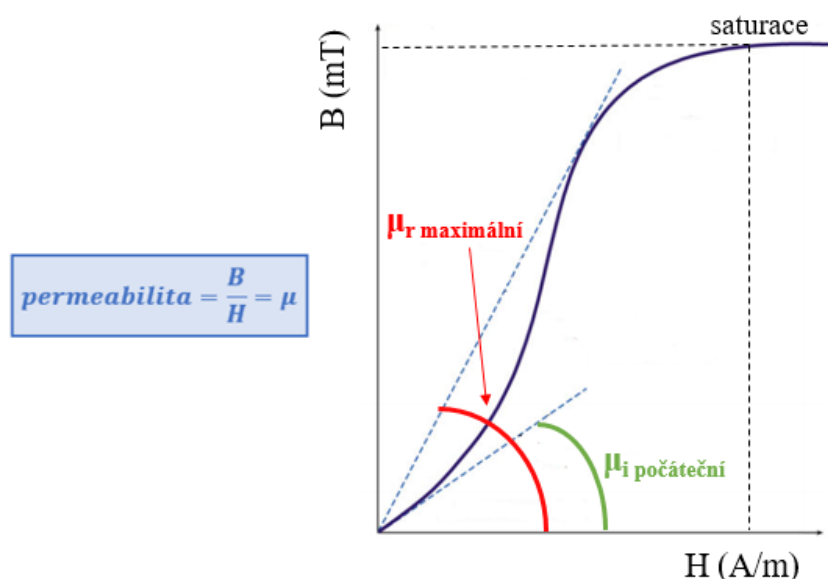
Na hysterézní křivce rozeznáváme několik důležitých bodů. Bod 1 na hysterézní křivce na obr. 3.10 představuje výchozí stav. Celkový vektor magnetizace je nulový. Bude-li se zvyšovat intenzita vnějšího magnetického pole, magnetizace začne opisovat dráhu od bodu 1 do bodu 3 (obr. 3.10). Tato dráha se označuje jako křivka prvotního magnetování (panenská křivka). Můžeme ji rozdělit do tří hlavních částí, dle převládajících mechanismů magnetování. Oblast velmi slabých polí ($H \ll 1$) je charakterizována vratnými procesy, tj. při vypnutí pole se magnetizace vrací do počátku. V této oblasti dochází v působícím poli k “průhybu” Blochových stěn. Nedojde však k jejímu zachycení. Oblast II je charakterizována nevratnými procesy. Průhyb Blochových stěn je tak velký, že dojde

k jejímu ukotvení na poruše/překážce krystalu za současného snížení energie Blochových stěn. Tento proces není kontinuální, ale skokový – křivka prvotního magnetování není hladká, ale má charakteristické “schody“. Oblast III je charakterizována procesem rotace magnetizace. Tento proces je energeticky náročný, a proto k němu dochází až v relativně vysokých polích. Pro velmi vysoká pole se již magnetizace nezvyšuje – dochází k jejímu nasycení. Hodnotu nasycení magnetizace označujeme B_s . Vypneme-li magnetické pole, vektor magnetizace se vrátí do polohy, jakou měl na konci oblasti nevratných posunů stěn. Blochovy stěny jsou zafixovány nevratnými procesy v nových polohách – látka tak v nenulovém magnetickém poli vykazuje částečnou (remanentní) magnetizaci B_r . Velikost tohoto pole při nulové magnetizaci označujeme koercivním polem H_c [20, 36, 39].

Permeabilita

Je veličina, která nás informuje o vlivu magnetického pole na magnetický stav materiálu. Je parametrem úměrnosti mezi magnetickou indukcí (B) a intenzitou magnetického pole (H) – obr. 3.11. Čím vyšší má materiál hodnotu permeability, tím větší indukce se u něj vybudí magnetickým polem stejné intenzity. Značí se řeckým písmenem μ a má jednotku Henry na metr [$H \cdot m^{-1}$]. Velmi často se uvádí tzv. relativní permeabilita μ_r , která udává, kolikrát je permeabilita vakua nižší (vyšší), než permeabilita daného materiálu. Ferimagnetické látky mají $\mu_r \gg 1$. Tato hodnota není stálá a závisí na hodnotě intenzity magnetického pole [20, 23].

Na obr. 3.11 je počáteční magnetizační křivka, ze které se určuje počáteční a maximální permeabilita. Počáteční permeabilita je definovaná pro oblast velmi slabých magnetických polí. Je úměrná směrnici tečny ke křivce prvotní magnetizace v počátku souřadnic a slouží jako nejdůležitější prostředek pro srovnání magneticky měkkých materiálů [20, 23, 40].



Obr. 3.11: Část magnetizační křivky (křivka prvotní magnetizace) a určení počáteční a maximální permeability [36]

Ztráty v magnetickém obvodu

Ztráty v magnetickém obvodu se dělí do tří skupin. Ztráty vířivými proudy, hysterezní ztráty a zbytkové ztráty. Obecně se jedná o mechanismy rozptylu energie, ke kterým dochází, když je magnetický materiál vystaven časově proměnlivému vnějšímu magnetickému poli. Část elektromagnetické energie, která se vkládá do systému vnějším magnetickým polem, se vlivem ztrát nenávratně přeměňuje v teplo. Vysoké ztráty mohou způsobit přehřátí materiálu. Teplota se může následně přiblížit Curieově teplotě [41, 42, 43].

Ke ztrátě vířivými proudy dochází ve vodivých materiálech, které jsou vystaveny pulzujícímu nebo časově proměnlivému magnetickému toku. Pulzující tok indukuje proudy ve vodiči, které způsobují ohmickou ztrátu v důsledku odporu v materiálu. Faktor ztrát vířivých proudů je úměrný d^2f^2/ρ , kde d je nejmenší rozměr materiálu, f frekvence a ρ měrný odpor. V Mn-Zn feritech je měrný odpor nízký, kvůli obsahu iontů Fe^{2+} , což vede k vyšším ztrátám při vysokých frekvencích [21, 42].

Hysterezní ztráty vznikají při přemagnetování materiálu, během kterého dochází k nucenému pohybu domén ve směru vnějšího magnetického pole. Hysterezní ztráta na cyklus je úměrná ploše hysterezní smyčky B-H feritových materiálů. Při vysokých hodnotách magnetického pole (H) a vysokých hodnotách magnetické indukce (B) jsou tyto ztráty velmi výrazné a měří se ve $watt \cdot cm^{-3}$ [21, 42].

Mechanismus zbytkových ztrát je složitější, ale zkušenosti ukazují, že zbytkové ztráty jsou úměrné frekvenci a maximální hustotě toku magnetické indukce B [42].

Ferity jsou považovány za materiály s nízkými elektrickými ztrátami, což jim poskytuje schopnost efektivně zpracovávat vysokofrekvenční signály. Na druhou stranu stále rostoucí provozní frekvence zařízení a naléhavé potřeby miniaturizace zařízení vyžadují další snižování ztrát jádra, což je výkon vyžadující úplné pochopení základních fyzikálních mechanismů a jejich chování na širokém rozsahu frekvencí [42, 44].

Magnetická anizotropie

Magnetickou anizotropií se rozumí, že magnetické vlastnosti vykazují směrovou závislost. Magnetická anizotropie silně ovlivňuje tvar hysterezních smyček, řídí koercitivitu a remanenci. Má rovněž značný praktický význam, protože se využívá při konstrukci většiny komerčně významných magnetických materiálů. Jedná se o vnitřní vlastnost ferimagnetu, která je nezávislá na velikosti a tvaru zrn. Nejsnadněji ji lze zjistit změřením magnetizačních křivek v různých směrech monokrystalu. V určitých krystalografických směrech je magnetování snazší, než v jiných. Rozeznáváme tedy snadné a obtížné směry magnetování, vzhledem k osám krystalu. Pokud musí být magnetizační vektor přesunut ze snadného směru magnetizace, musí být energie dodávána z externího magnetického pole. Míra této energie je daná hodnotou anizotropní konstanty K . Anizotropní konstanta K představuje odpor neboli energetickou bariéru, kterou musí magnetické dipóly překonat, aby opustili svou původní orientaci a byli vyrovnány v souladu se směrem externě aplikovaného pole. Čím menší je anizotropní konstanta K , tím snadnější je orientace magnetických dipólů do směrů příznivých pro směr vnějšího magnetického pole a tím vyšší je magnetická permeabilita a nakonec nižší ztráty hystereze. Ve většině feritů se spinelovou

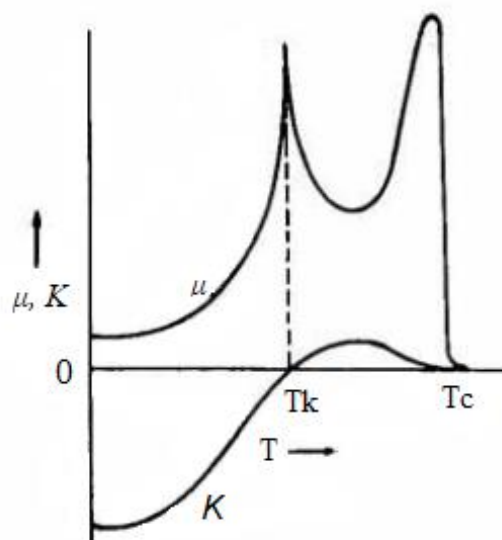
strukturou je snadným směrem úhlopříčka krystalu [111]. V tomto směru je potřeba nejméně energie na zmagnetování, než v kterémkoliv jiném [21, 39, 43].

Magnetostrikce

Během magnetizačního procesu dochází u feritů ke změně délky krystalu nebo objemu materiálu v magnetickém poli. Tento jev nazýváme magnetostrikce. Magnetizace materiálu vlivem aplikovaného vnějšího magnetického pole mění magnetostrikční napětí a to až do okamžiku, než je dosaženo stavu nasycení. Všechny ferity, kromě feritu železno-železitého vykazují negativní magnetostrikci, tj. dochází u nich ke zkrácení délky ve směru magnetizace [39].

Teplotní průběh permeability

Hodnota permeability feritů je závislá na teplotě a souvisí s krystalovou anisotropií a magnetostrikcí. Krystalová anisotropie i magnetostrikce jsou veličiny, které jsou samy o sobě závislé na teplotě, a proto kolísání permeability s teplotou závisí na mnoha parametrech. Na obr. 3.12 vidíme závislost permeability na teplotě pro vysokopermeabilní ferity Mn-Zn. Nejdříve permeabilita stoupá s rostoucí teplotou a dosahuje maxima těsně před teplotou Curie (T_c). U feritů Mn-Zn je ještě jeden pík, nazývaný sekundární maximum permeability, který leží blízko teploty, při které krystalová anisotropie K prochází nulou. Polohu tohoto maxima můžeme v širokém intervalu teplot měnit změnou technologie výroby. Sekundární maximum permeability je normálně nastaveno tak, aby bylo v teplotním rozmezí 25 – 100 °C, což je nejužívanější interval teplot pro využití feritového materiálu. Teplotní faktor permeability je užitečný pro předvídaní změn magnetických vlastností materiálů v aplikacích [45].



Obr. 3.12: Krystalová anisotropie (K) a permeabilita (μ) jako funkce teploty (T) pro MnZn ferity [45]

3.2.2. Dělení feritů

Ferity můžeme v nejjednodušším případě rozdělit na ferity měkké a tvrdé. Tyto dvě skupiny materiálů se od sebe liší silou magnetického pole, které je potřeba k vyrovnaní magnetických domén. Tvrdé ferity potřebují k magnetizaci silné magnetické pole a měkké ferity se naopak magnetují i při slabém magnetickém poli [46].

Měkké ferity

Pro magneticky měkké ferity je závislost magnetické indukce B na intenzitě magnetického pole H charakterizována úzkou hysterezní smyčkou – obr. 3.13. Jedná se o ferity s nízkou koercivitou. Snadno se slabým vnějším polem magnetují, ale snadno se i odmagnetují. Vykazují nízké elektrické ztráty a mají vysokou relativní permeabilitu, která se v průběhu magnetizace snižuje. Kombinace vysokého elektrického odporu, široké škály magnetických vlastností a snadnost výroby za použití standardních keramických technik udělala z těchto feritů vynikající užitečné materiály, které se využívají do transformátorů a cívek [23, 47].

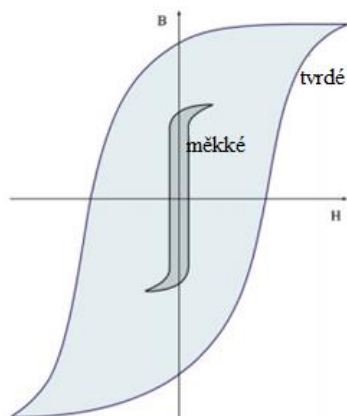
Na základě chemického složení mohou být měkké ferity rozděleny do dvou hlavních kategorií, ferit Mn-Zn a ferit Ni-Zn. Jedná se o dvě skupiny nejběžnějších komerčních měkkých feritů, které se navzájem doplňují a umožňují tak použití měkkých feritů od zvukových frekvencí až po několik set megahertzů. Obecně jsou magnetické vlastnosti silně závislé na složení a na mikrostruktuře, a proto se od sebe tyto dvě skupiny materiálů liší – tab. 3.2. Ferity Mn-Zn mají vyšší permeabilitu, vyšší magnetickou indukci, nižší elektrický odpor a nižší Curieovu teplotu ve srovnání s ferity Ni-Zn. Díky vyššímu měrnému odporu jsou ferity Ni-Zn vhodnější pro aplikace s vyššími frekvencemi, až 300 MHz, zatímco ferity Mn-Zn se primárně používají pro frekvence nižší než 2 MHz [48, 49].

Tab. 3.2: Vybrané vlastnosti feritů Mn-Zn a Ni-Zn [49]

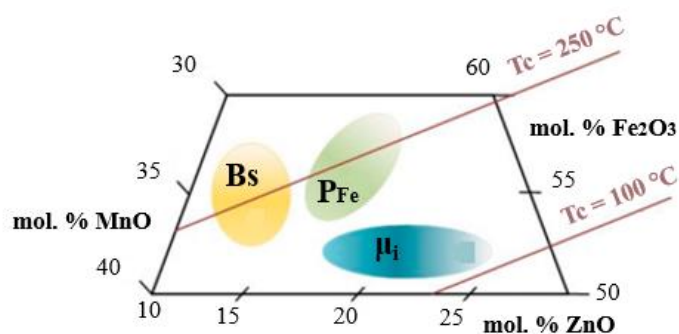
Ferit	Mn-Zn	Ni-Zn
Magnetická indukce [T]	0,4 – 0,6	0,3 – 0,4
Rezistivita [$\Omega \cdot m$]	0,1 – 10	10^6
Curieova teplota [$^{\circ}C$]	90 – 220	100 – 500
Počáteční permeabilita	1000 – 18000	10 – 2000
Koercivita	0,02 – 0,15	0,3 – 4

Nejvíce používanými měkkými ferity jsou ferity Mn-Zn které, jak už bylo zmíněno, vynikají vysokou hodnotou permeability a nízkými elektrickými ztrátami. Další výhodou Mn-Zn feritů je možnost přípravy těchto feritů s různou stechiometrií a tedy s různými vlastnostmi, které se odvíjí od dané aplikace. Ke zjištění vhodného složení pro danou aplikaci se využívá fázového diagramu Mn-Zn feritů, kde jsou na jednotlivých osách vyneseny mol. % oxidu železitého, oxidu manganatého a oxidu zinečnatého – obr. 3.14. Graf také zaznamenává složení, které poskytuje optimální výkon feritů, tedy hustotu nasyceného magnetického toku (B_s), nízké ztráty (P_{Fe}) a vysokou počáteční permeabilitu (μ_i). Identifikuje i Curieovu teplotu pro 100 $^{\circ}C$ a 250 $^{\circ}C$. Z fázového diagramu je zřejmé,

že žádné složení feritu Mn-Zn nemůže zároveň splnit všechny požadované cíle – vysoké sycení, nízké ztráty a vysokou počáteční permeabilitu [48, 50].



Obr. 3.13: Velikost a tvar hysterezních smyček tvrdých a měkkých feritů [36]



Obr. 3.14: Fázový diagram Mn-Zn feritů: MnO-ZnO-Fe₂O₃ [51]

Tvrdé ferity

Jedná se o materiály, které mají na rozdíl od měkkých feritů postupně rostoucí magnetizační křivku a velkou plochu hysterezní smyčky – obr. 3.13. Vyznačují se velkými energetickými ztrátami pro každý cyklus magnetizace, mají vysokou hodnotu koercivity, která zaručuje jejich vysokou stabilitu proti odmagnetování. Vykazují po magnetizaci vysokou hodnotu remanence. Používají se k výrobě permanentních magnetů pro aplikace, jako jsou reproduktory, elektromotory nebo záznamová média. Jsou odolné vůči chemikáliím. Složení tvrdých magnetických feritů vyjadřuje vzorec $MeO \cdot 6Fe_2O_3$, kde Me je baryum (Ba), stroncium (Sr) nebo kobalt (Co). Od měkkých feritů se liší zejména svou krystalovou strukturou [46, 52].

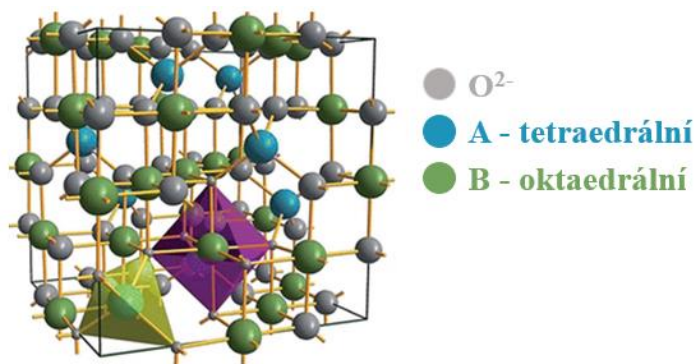
3.2.3. Krystalová struktura feritů

Krystalovou strukturu feritů lze považovat za vzájemně propojenou síť kladně nabitých kovových iontů Fe^{3+} , M^{2+} a záporně nabitých dvojmocných iontů kyslíku O^{2-} . Distribuce iontů v krystalové mřížce, jejich valence a poloha, kterou preferují, to vše hraje roli při určování magnetických interakcí a tedy magnetických vlastností látek. U komerčních feritů rozeznáváme tři odlišné krystalové struktury. Jedná se o strukturu spinelovou a granátovou, které jsou typické pro měkké ferity a o strukturu hexagonální nebo také označovanou jako strukturu magnetoplumbickou, typickou pro ferity tvrdé [3, 39].

Spinelová struktura

Spinelová struktura je typická pro Mn-Zn a Ni-Zn ferity. Obecný vzorec magnetického spinelu je zapisován jako MFe_2O_4 , kde M je dvojmocný ion kovu (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}). Jedná se o vzorec odvozený od minerálu spinelu, aluminátu hořečnatého $MgAl_2O_4$. Struktura spinelu se skládá z jedné hlavní jednotkové buňky, která je složená z 8 podjednotkových buněk. Jednotková buňka má strukturu kubickou, plošně centrovanou s kyslíkovými atomy v hlavních mřížových polohách se dvěma typy míst pro kationty. Jedná se o místa, která

mají tetraedrické nebo oktaedrické okolí kyslíku a označují se jako tetraedrální místa (A) a oktaedrální místa (B) – obr. 3.15. V ideálním spinelu obsahuje elementární buňka 32 kyslíkových iontů O^{2-} , 16 iontů Fe^{3+} a 8 iontů M^{2+} . Celkem tak buňka obsahuje 24 kovových kationtů. Kovové kationty jsou rozděleny do 8 tetraedrálních intersticiálních poloh (A), které jsou obklopeny 4 ionty O^{2-} a do 16 oktaedrálních intersticiálních poloh (B), které jsou obklopeny 6 ionty O^{2-} . Dle rozložení kationtů na tetraedrálních a oktaedrálních polohách rozlišujeme spinely na normální, inverzní a smíšené [3, 39, 53].



Obr. 3.15: Model spinelové krystalové mřížky [54]

Normální spinely – v těchto feritech jsou všechny dvojmocné kationty M^{2+} v tetraedrálních (A) místech, zatímco trojmocné kationty Fe^{3+} jsou v místech oktaedrálních (B). Pro normální spinely se využívá značení $Me^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$, kde hranatá závorka představuje obsazení oktaedrálních poloh. Typickým zástupcem je ferit $ZnFe_2O_4$ [36, 53].

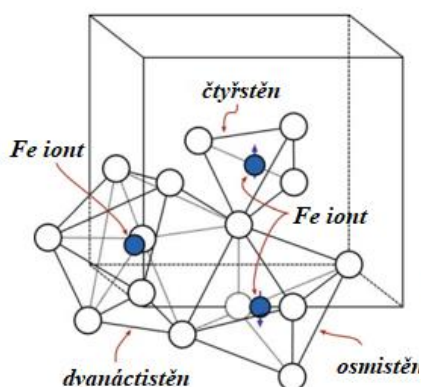
Inverzní spinely – v inverzním spinelu jsou všechny dvojmocné kationty M^{2+} v místech oktaedrálních (B) a trojmocné ionty Fe^{3+} jsou rovnoměrně rozděleny mezi místa oktaedrická (B) a místa tetraedrická (A). Označují se vzorcem $Fe^{3+}[Fe^{3+}M^{2+}]O_4$. Typickým inverzním spinelem je magnetit Fe_3O_4 [36, 53].

Smíšené spinely – jedná se o přechod mezi spinely normálními a inverzními. Označují se vzorcem $Fe_x^{3+}M_{1-x}^{2+}[Fe_{2-x}^{3+}M_x^{2+}]O_4$. Písmeno x začí stupeň inverze, který je pro normální rozložení roven nule a pro rozložení inverzní je roven jedné. Mezi zástupce smíšených spinelů patří například Mn-Zn ferity [39, 53].

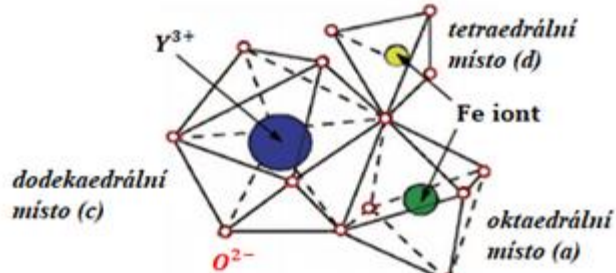
Granátová struktura

Magnetické granáty krystalizují ve dvanáctistěnné struktuře a souvisí s minerálem granátem. Jejich obecný vzorec je dán vzorcem $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, kde M je jeden z iontů vzácných zemin nebo yttrium (Y). Yttrium železo granát je nejdůležitější a nejčastěji studovaný magnetický granát. Jeho vzorec se zapisuje jako $Y_3^cFe_2^aFe_3^dO_{12}$, kde horní indexy označují typ mřížového místa, ve kterém se daný iont nachází. Na obr. 3.16 je znázorněna jedna z osmi podjednotkových buněk, které tvoří hlavní jednotkovou buňku YIG (z ang. yttrium iron garnet). Jednotková buňka je kubická, prostorově středná mříž, která obsahuje 24 iontů Y^{3+} , 40 iontů Fe^{3+} a 96 iontů O^{2-} . Ionty yttria jsou umístěny v poloze c , jsou obklopeny osmi ionty O^{2-} a tvoří dvanáctistěn. Šestnáct iontů Fe^{3+} je umístěno v poloze a a zbylých 24 v poloze d

– obr. 3.17. Poloha *a* se označuje jako poloha oktaedrální, protože je obklopena 6 ionty O^{2-} a poloha *d* se označuje jako poloha tetraedrální, je obklopena 4 ionty O^{2-} [36, 55].



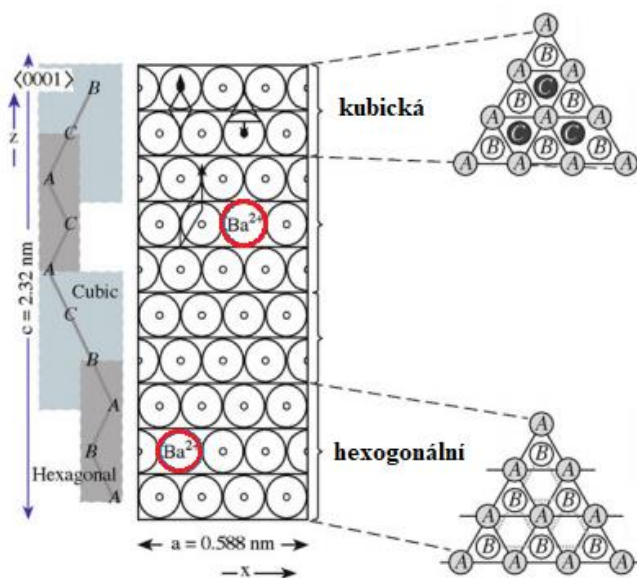
Obr. 3.16: Podjednotková buňka YIG – umístění Fe iontů v mřížce [36]



Obr. 3.17: Schématické znázornění rozložení iontů v mřížce YIG [56]

Hexagonální struktura

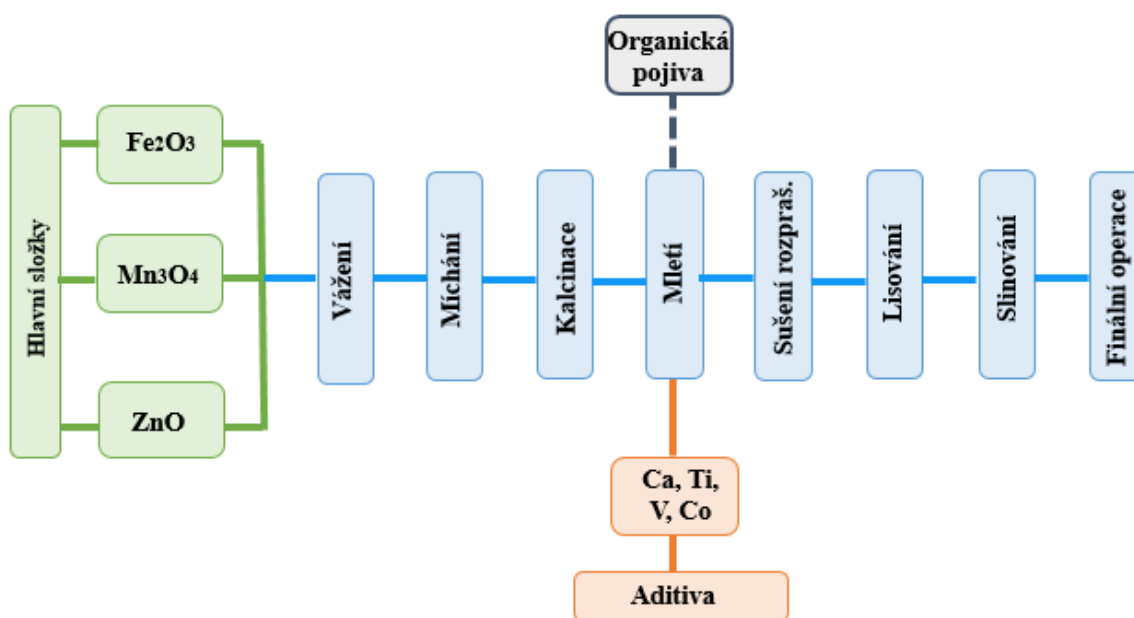
Hexagonální ferity mají stejnou strukturu jako magnetoplumbit, minerál jehož složení je $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$. Typickým zástupcem hexagonálních feritů je hexaferit barnatý $BaO \cdot 6Fe_2O_3$. Jedná se o tvrdý ferit. Hlavním rysem hexagonální struktury je velký rozdíl ve velikosti mřížových parametrů, kde *c* je 2,32 nm a *a* 0,588 nm. Základní hexagonální buňka se skládá z 10 kyslíkových vrstev znázorněných na obr. 3.18. Ionty tvoří těsně uspořádanou hexagonální mřížku, jejíž posloupnost vrstev je ABAB a nebo kubickou mřížku, kde je posloupnost vrstev ABCABC. Každá vrstva je složena ze čtyř velkých iontů, přičemž existují čtyři po sobě jdoucí vrstvy se čtyřmi kyslíky, následované vrstvou pátou, která obsahuje tři kyslíky a barnatý iont. Na rozdíl od spinelových feritů, jsou zde Fe ionty rozmístěny ve třech různých intersticiálních polohách. Jedná se o polohy tetraedrické, oktaedrické a o polohy, které jsou obklopeny 5 ionty kyslíku [36, 39].



Obr. 3.18: Struktura krystalu barnatého feritu [36]

3.2.4. Výroba feritů

Ferity se tradičně připravují technologií práškové metalurgie. Jedná se o velmi úspěšnou metodu s vysokou produktivitou, snadnou přizpůsobitelností a dobrou hospodárností. Celkovou výrobu lze rozdělit do čtyř hlavních kroků: příprava prášku, zhutnění prášku, slinování a finální operace, kdy je jádro vystaveno dalším výrobním operacím jako je broušení, lapování nebo povlakování epoxidovým práškem. Každý krok musí být pečlivě optimalizován a musí stavět na výsledcích dosažených v předchozím kroku. Na obr. 3.19 je schéma, které vystihuje výrobu měkkých manganato-zinečnatých feritů [3, 39, 45].



Obr. 3.19: Konvekční zpracování Mn-Zn feritů [45]

Výběr surovin

Výběr surovin se odvíjí od požadovaných vlastností výrobku, od typu použitého zařízení, typu zpracování a v neposlední řadě se odvíjí od ekonomických aspektů. Důležitou roli při výrobě feritů hraje čistota vstupních materiálů, protože přímo přispívá ke kvalitě konečného produktu. Výroba proto začíná chemickou analýzou vstupních surovin – oxidů nebo uhličitánů. Celkový obsah nečistot by měl být menší než 0,1 hm. %. V některých případech může i velmi nízký obsah nečistot, v řádu několik ppm vést k diskontinálnímu růstu zrn či ke snížení permeability [3, 39, 48].

V případě výroby Mn-Zn feritu je základní složkou směs oxidů železa, manganu a zinku. Do směsi se dále dle požadovaných výsledných vlastností při operaci mletí přidávají látky označované jako aditiva. Jedná se o vápník, křemík, titan, vanad, kobalt, nikl atd., v různých sloučeninách (oxidy, oxaláty, uhličitany). V průběhu let byla zkoumána celá řada aditiv a jejich vliv na magnetické charakteristiky feritů. Jsou používána zejména pro svůj vliv na slinování a zhutňování, případně na strukturu hranic zrn pro modifikaci elektrických a mechanických vlastností [3, 45].

Vážení a míchání

Vybrané suroviny se v požadovaných poměrech naváží a následuje míchání. Při této výrobní operaci se jednotlivé složky důkladně zhomogenizují. Mletí se typicky provádí v kulových mlýnech za mokra, kde se jako mlecího média využívá demi-vody. Po mletí se směs suší. Pro sušení se většinou používá technologie granulace [3, 39, 45].

Kalcinace

Prášková směs sestávající z oxidů, popřípadě uhličitánů je nevhodná k lisování a nevykazuje magnetické vlastnosti. Ty materiál získává až při kalcinaci, jejímž úkolem je zahájení formování feritové mřížky. V průběhu kalcinace se výchozí surová dávka „červená směs“ (barva dodávaná červeným oxidem železa) zahřeje na teplotu mezi 900 – 1200 °C ve vzdušné atmosféře. Uhličitany se rozkládají a oxidy reagují za vzniku spinelu. Dochází k odpaření nečistot a smrštění se u konečného produktu sníží na 17 až 18 %, namísto 20 až 21 %, což snižuje možnost vzniku trhlin během chlazení slinutého produktu. Kalcinace navíc pomáhá homogenizovat materiál. Řada chemických reakcí popisujících tvorbu feritu je uvedena v tab. 3.3. Uvedené reakce jsou reverzibilní a při chládnutí za přístupu kyslíku probíhají opačným směrem [39, 57].

Tab. 3.3: Reakce vyskytující se během tvorby feritů [39]

	Reakce	Teplota
Rozklad uhličitánů	$\text{MnCO}_3 \leftrightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$	500 – 700 °C
Tvorba feritu zinku	$\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$	670 – 850 °C
Tvorba feritu manganu	$\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4$	650 – 850 °C
	$1/3 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4 + 1/6 \text{O}_2$	800 – 1000 °C
Tvorba Mn-Zn feritu	$\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{MnZnFe}_2\text{O}_4$	700 – 1000 °C

Mletí

Následuje mletí kalcinovaného feritového materiálu, které se provádí pomocí speciálního zařízení, označovaného jako attritor. Mletí přispívá k lepší homogenizaci produktu, snížení velikosti částic a k dosažení požadované morfologie a lisovatelnosti prášku. K tomu, aby byla prášková směs dobře lisovatelná, je zapotřebí do mletého prášku přidat vhodná organická pojiva. Úkolem pojiva není pouze zlepšení lisovatelnosti, ale také vhodné ovlivnění reologických vlastností těsta při tvarování a zajištění dostatečné pevnosti při vysušení. Nejběžnějším organickým pojivem je polyvinylalkohol. Používají se i jiné látky jako například roztoky škrobu, dextrinu, polyethylenglykolu. Organická pojiva jsou nakonec při výpalu z výlisku odstraněna [39, 45, 48].

Sušení rozprašováním

Sušení rozprašováním nebo také atomizace je posledním krokem přípravy prášku. Spočívá v rozstříkávání suspenze v proudu horkých spalin 110 – 300 °C, pod vysokým tlakem, kdy je mletá suspenze (mokrý směs) převáděna na granule různých tvarů a velikostí. Prášek se tedy často označuje jako granulát [3, 39].

Lisování

Druhým krokem v technologii zpracování feritů je lisování. Účelem lisování je z připraveného prášku za působení tlakové síly připravit polotovary (zelený výlisek) daného tvaru a velikosti. Nejčastěji používanou technikou je suché lisování prášku. Dalšími technikami jsou vytláčování a izostatické lisování. Velikost tlakové síly se volí v závislosti na požadované hustotě výlisku a vlastnostech prášku. Během lisování dochází ke tření prášku podél stěny lisovnice, což následně vede ke tvorbě gradientu hustoty. K potlačení tohoto jevu se používají externí maziva jako je stearát zinečnatý. Lisování je velmi důležitou operací při výrobě feritů. Špatný design razníků, nastavení lisu, popřípadě špatně připravený prášek mohou mít fatální důsledky na konečný produkt [3, 39, 48].

Slinování

Slisované práškové polotovary nedisponují dostatečnou pevností a je nutné je slinout. Ve fázi slinování produkt dosahuje svých konečných magnetických i mechanických vlastností. Jedná se o nejkritičtější a nejdražší krok výroby. Během slinování je výlisek po dobu několika hodin umístěn v peci, kde je vystaven teplotám, které leží pod teplotou tavení materiálu. Proces se při výrobě feritů označuje jako výpal [39, 48, 57].

Konečné rozměry výrobku jsou ovlivněny teplotou a dobou slinování. Na elektromagnetické vlastnosti, které jsou pro použití feritů signifikantní, má vliv teplota a atmosféra uvnitř pece. Atmosféru v peci tvoří vzduch s upravenými poměry kyslíku a dusíku [3, 39, 48, 57].

Vzhledem k tomu, že se cíle při výpalu liší v závislosti na aplikaci, tak se odpovídajícím způsobem liší i podmínky slinování, včetně profilů teplot a atmosféry. Pro každý typ feritů je tedy vyžadován specifický slinovací cyklus. Na druhou stranu existuje i několik společných cílů slinování. Jedná se o kompletní formaci spinelové mřížky, dosažení chemické homogenity a o dosažení jednotné mikrostruktury. Variabilními cíli, které závisí na aplikaci, jsou: střední velikost zrn a distribuce velikosti zrn, pórovitost, umístění pórů (intergranulární nebo intragranulární), hustota, valence kovových iontů (Fe^{2+} , Mn^{3+}) a hranice zrn [3, 39, 48, 57].

Slinovací cyklus feritů zahrnuje čtyři jasně definované zóny: zóna vyhořívání pojiv, zóna ohřevu, zóna výdrže a chlazení. Schematické znázornění procesu slinování v tunelové peci a odpovídající teplotní profil pro ferity Mn-Zn je uveden na obrázku obr. 3.20 [39, 57].

Prvním krokem v každém procesu slinování feritů je odstranění pojiv, které byly původně zavedeny, aby usnadnily lisování. Běžné teploty vyhořívání pojiv se pohybují od 350 do 500 °C. Doba vyhořívání se může pohybovat od 4 do 8 hodin v závislosti na velikosti jádra. Důležitá je kontrola rychlosti vyhořívání pojiv, z důvodu potenciální

hrozby prasknutí výrobku, díky současnému uvolnění velkého množství spalin. Atmosférou v této části slinovacího cyklu je vzduch [39, 48, 57].

Následuje zóna ohřevu, ve které dochází k postupnému navyšování teploty na teplotu slinování. Navyšování teploty musí být postupné, aby nedošlo k tvorbě defektů. Obvykle se rychlost ohřevu pohybuje okolo 4,5 °C/min. Celá fáze pak trvá přibližně 6 hodin. Zatímco se teplota zvyšuje, do pece se zavádí kyslík [39, 48, 57].

Po dosažení slinovací teploty následuje výdrž na této teplotě a to po dobu 1 – 5 hodin a pro velká jádra to může být až 20 hodin. Teplota se v této oblasti v závislosti na složení materiálu pohybuje v rozmezí od 1150 °C až do 1450 °C, kdy dochází k intenzivnímu slinování granulí. Při výpalech s velmi vysokými teplotami a nízkými hladinami kyslíku může docházet k závažnému problému, kterým je vypařování zinku. Tento problém bude diskutován v kapitole 3.3 [39, 48, 57].

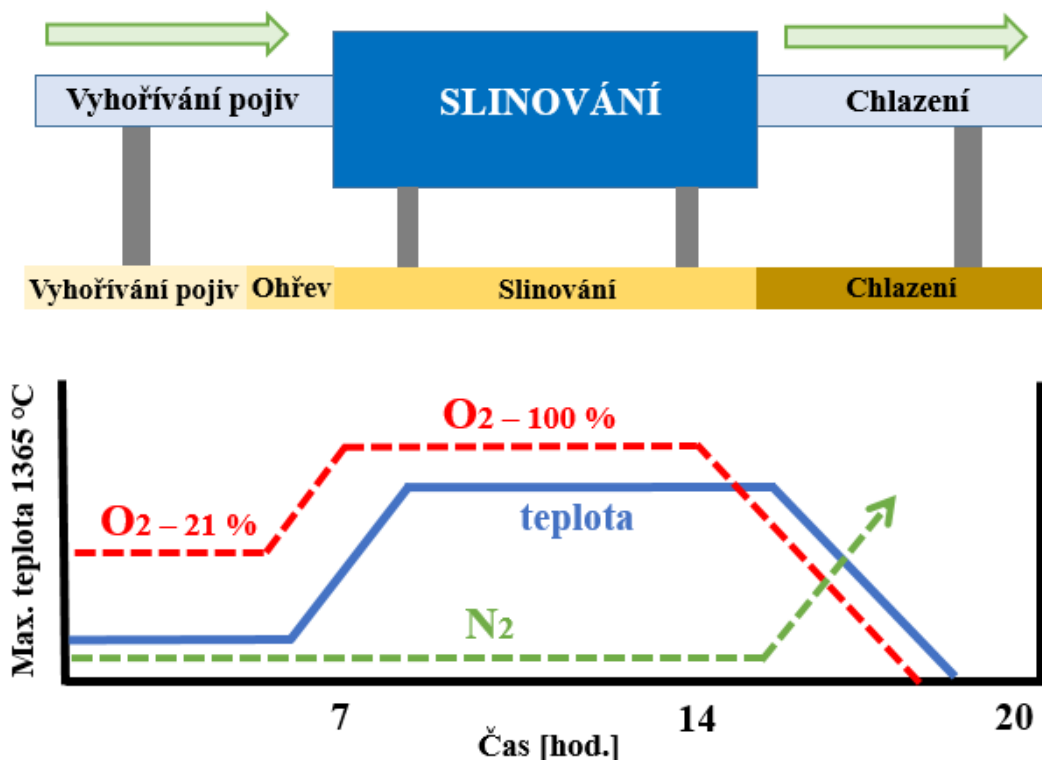
Dalším krokem je chladicí část cyklu. Jedná se o nejdůležitější proces výpalu. Všechny požadované vlastnosti, které byly vyvinuty při předchozích operacích, mohou být poškozeny, pokud není zajištěna správná regulace atmosféry [39, 48, 57].

Během slinování se součásti smršťují na své konečné rozměry. Různé materiály a techniky zpracování vedou k odchylkám v tomto smrštění. Typické lineární smrštění se pohybuje od 10 až 20 % formovaných rozměrů [57].

Slinování může probíhat ve dvou typech pecí – komorových a kontinuálních. U komorových pecí je zapotřebí nejdříve vzorky odplynit, zbavit je organických pojiv. Odplynění se provádí v tzv. předkomorových pecích, ve kterých je teplota nižší, než v samotných pecích komorových. V případě komorových pecí se jádra při výpalu ukládají na speciální vozík, který je po celou dobu výpalu na stejném místě, na rozdíl od pecí kontinuálních, kde se jádra ukládají na keramické desky, které jsou pomocí dopravního pásu unášeny skrze tři zóny pece, které se liší teplotou a složením atmosféry. Zatímco u kontinuálních pecí je dosahováno nižších provozních nákladů, tak výhodou komorových pecí je možnost nastavování individuálního vypalovacího programu s různou dobou výdrže a slinovací teploty, doby nájezdu nebo atmosféry. Jsou ale extrémně energeticky náročné [39, 58].

Finální operace

Rozměry výrobků vycházejících z pece se obvykle od uživatelem požadovaných rozměrů liší v rozmezí 1 až 2 %. Míra odlišnosti rozměrů závisí na složitosti součásti, na jejím tvaru, velikosti a způsobu jakým byla připravena. Z tohoto důvodu a z důvodu splnění požadavků zákazníka je žádoucí, aby byly slinuté díly podrobeny finální operaci. Mezi tyto operace se řadí především broušení, leštění, povlakování a lapování. Řada z těchto operací je finančně náročná, a proto musí být pečlivě vybrány. Přestože jsou vnitřní magnetické vlastnosti nastaveny již během slinování a nelze je měnit, správné dokončovací techniky mohou optimalizovat magnetickou výkonnost feritových jader [39, 48, 57].



Obr. 3.20: Schematické znázornění slinování Mn-Zn feritů v tunelové peci [57]

3.3. PROBLÉMY SPOJENÉ SE SLINOVÁNÍM Mn-Zn FERITŮ

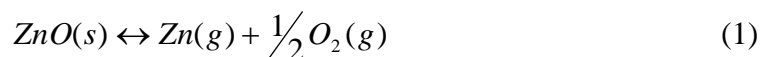
Mn-Zn ferity jsou známé jako materiály, které jsou využívány pro svoji vysokou počáteční permeabilitu a nízké magnetické ztráty. Na tyto vlastnosti feritů má klíčový vliv výběr složení a technologie výroby. Jak bylo již zmíněno výše, tyto vlastnosti nemohou být dosaženy zároveň (případně pouze za cenu ústupků, jak za cenu snížení permeability případně zvýšení ztrát). Nadále se budeme zabývat vlivem technologie přípravy materiálu na vysokou permeabilitu [39, 59, 71].

Vysokopermeabilní materiály obsahují zhruba 53 až 55 mol. % Fe_2O_3 a ZnO se pohybuje v rozmezí 18 – 23 mol. % – viz obr. 3.14. Začlenění zinku do spinelové mřížky vede k modifikaci vlastností feritů, protože dochází k přerozdělení kovových iontů na tetraedrických a oktaedrických polohách [39, 59, 71].

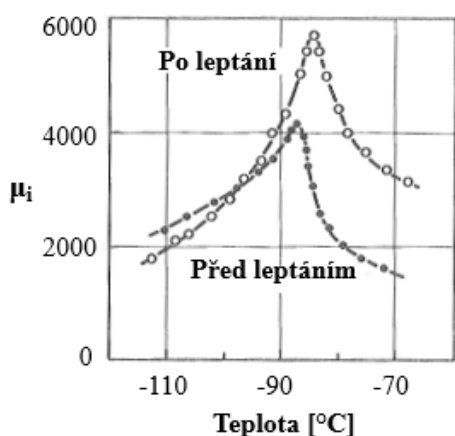
Zinečnaté ionty ve spinelové struktuře Mn-Zn feritů přednostně zaujímají tetraedrické polohy A, kde nahrazují ionty železité. Zbytek železitých a manganatých iontů je rozdělen mezi zbylé tetraedrické A a oktaedrické B polohy. To vede ke zvýšení magnetického momentu a následně ke zvýšení počáteční permeability μ_i . Navýšení můžeme pozorovat do koncentrace ZnO 20 – 25 mol. % [59].

Slinování polykrystalických feritů Mn-Zn je značně komplikované. Je spojené s potřebou dosažení co nejvyšší hustoty, maximální a jednotné velikosti zrn, minimem vad uvnitř zrn (zachycené pórovitosti), s dosažením správné stechiometrie ve spinelové fázi ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, obsah kyslíku) a s problémem potlačení těkání zinku, který začíná být významný

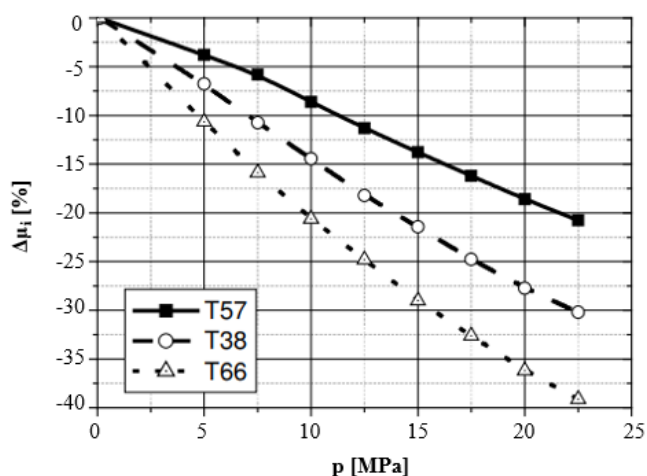
při teplotách nad 1200 °C. Nad touto teplotou se přítomný oxid zinečnatý snadno při slinování odpařuje ze vzorku – snadno podléhá redukci dle rovnice:



Odpařování zinku má za následek redukci Fe^{3+} iontů na Fe^{2+} ionty z důvodu vykompenzování zinkového deficitu. Současně také dochází ke ztrátě kyslíku ze vzorku z důvodu udržení neutrality náboje. Ztráty zinku mají velmi nepříznivý účinek na mikrostrukturu feritů. Vedou k nadměrnému růstu zrn, způsobují vnitřní pnutí materiálu, vedou k vytvoření nehomogenní struktury (různé krystalické fáze Mn-Zn spinelů) a významně ovlivňují permeabilitu. I malé změny ve složení (například z důvodu odpaření zinku z vnějšího povrchu jádra) mohou vést ke snížení permeability. Tato malá změna ve složení totiž způsobí povrchové napětí materiálu. Na obr. 3.21 je vidět, že pouhé odstranění této vnější namáhané vrstvy materiálu vede ke značnému zvýšení permeability. Obr. 3.22 pak zachycuje závislost počáteční permeability jako funkci hydrostatického tlaku při 25 °C. Obecně platí, že čím vyšší napětí v materiálu je, tím nižší je hodnota permeability [3, 39, 59, 60, 61, 62, 63, 71].



Obr. 3.21: Závislost permeability na teplotě (vzorek před a po leptání) [62]



Obr. 3.22: Závislost změny permeability na hydrostatickém tlaku [63]

Ztrátu zinku ze vzorku lze do jisté míry regulovat pečlivou kontrolou a nastavením všech slinovacích parametrů. Právě podmínky během slinování a ochlazování feritů jsou kritické a mají zásadní vliv na magnetické vlastnosti, protože se v materiálu tvoří finální mikrostruktura. Mezi nejdůležitější proměnné patří teplota výpalu, atmosféra při výpalu a následném chládnutí a parciální tlak kyslíku. Správné nastavení proměnných vede k vytvoření feritu s požadovanými magnetickými, chemickými, krystalografickými a mikrostrukturálními vlastnostmi [3, 59, 66].

Kromě již zmiňovaných potíží se z hlediska daného složení během slinování Mn-Zn feritů setkáváme s vlivem proměnlivé valence manganu. Ta se projevuje již za nižších teplot a má za následek vznik prasklin. Tímto jevem se ale zde nebudeme zabývat [3, 39, 59, 60, 61, 71].

3.3.1. Teplota a čas výpalu

Jedním z faktorů, který přispívá ke zvýšení permeability Mn-Zn feritů je vysoká hustota. K dosažení požadované hustoty a tedy vysoké permeability je nutné Mn-Zn ferity pálit při teplotách okolo 1300 – 1400 °C. Tyto teploty vedou ke zvýšení permeability, ovšem okolo 1200 °C a výš se začíná z feritů postupně vypařovat zinek. Začíná se zrychlovat růst zrn a následně se v materiálu generuje vnitřní pnutí. Toto pnutí, jak bylo zmíněno výše, zásadně ovlivňuje permeabilitu – snižuje ji. Počáteční permeabilita se tedy s rostoucí teplotou zvyšuje, ovšem od jistého okamžiku klesá (z důvodu existence pnutí v materiálu) Vypařování zinku ze vzorku může mít fatální důsledky na konečné vlastnosti produktů a proto musí být přijata vhodná opatření zejména v oblasti atmosféry [3, 64, 65].

Čas výpalu se pohybuje v průměru okolo 24 hodin. Optimální teplota a stejně tak i optimální časové podmínky jsou minimem potřebným k dosažení požadované homogenity a mikrostruktury feritů Mn-Zn. Vyšší teplota a delší čas výpalu mohou degradovat ferit atmosférickou kontaminací, přehnaným růstem zrna nebo zvýšenou pórovitostí. K výpalu Mn-Zn feritů se nejčastěji využívají komorové pece, ve kterých lze dosáhnout dobré regulace atmosféry v závislosti na aktuální teplotě v každé fázi slinovacího cyklu [3, 66].

3.3.2. Atmosféra při výpalu a následném chlazení

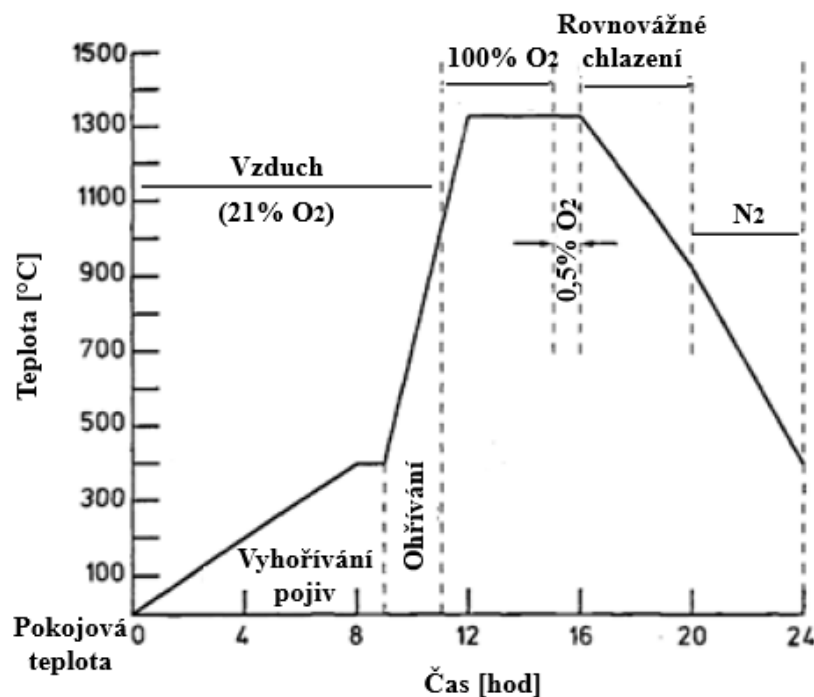
Regulace atmosféry patří k nejdůležitějším slinovacím proměnným při výpalu feritů Mn-Zn. Na obr. 3.23 je křivka výpalu Mn-Zn feritů včetně použité atmosféry v každé části slinovacího cyklu. Kontrola atmosféry hraje klíčovou roli při nejvyšších teplotách slinování, kdy je možná potenciální ztráta zinku ze vzorku, která vede ke kolísání chemického složení a následně ke zhoršení permeability a dalším problémům. K potlačení odpařování zinku se ferity ve vysokoteplotní části pálí v atmosféře s vysokým obsahem kyslíku, popřípadě v čistém kyslíku, který je následně při snižování teploty ekvilibrován na správnou hodnotu. Atmosféra kyslíku napomáhá také k přemístování póru z objemu na hranice zrn, kde se následně póry spojují ve větší celky [3, 39, 64, 67].

Nutné je také řízení atmosféry v závislosti na teplotě při chlazení feritů na pokojovou teplotu. Je potřeba, aby se zachovalo složení a struktura, která se vyvinula při vysoké teplotě. Přibližně od teploty 1100 °C je proto naprosto nezbytná atmosféra inertního plynu, čistého dusíku, která brání reoxidaci Mn^{2+} a Fe^{2+} iontů, což brání tvorbě mikrotrhlinkám ve slinutých výliscích a také se zachová poměr Fe^{2+}/Fe^{3+} iontů ve feritu [45].

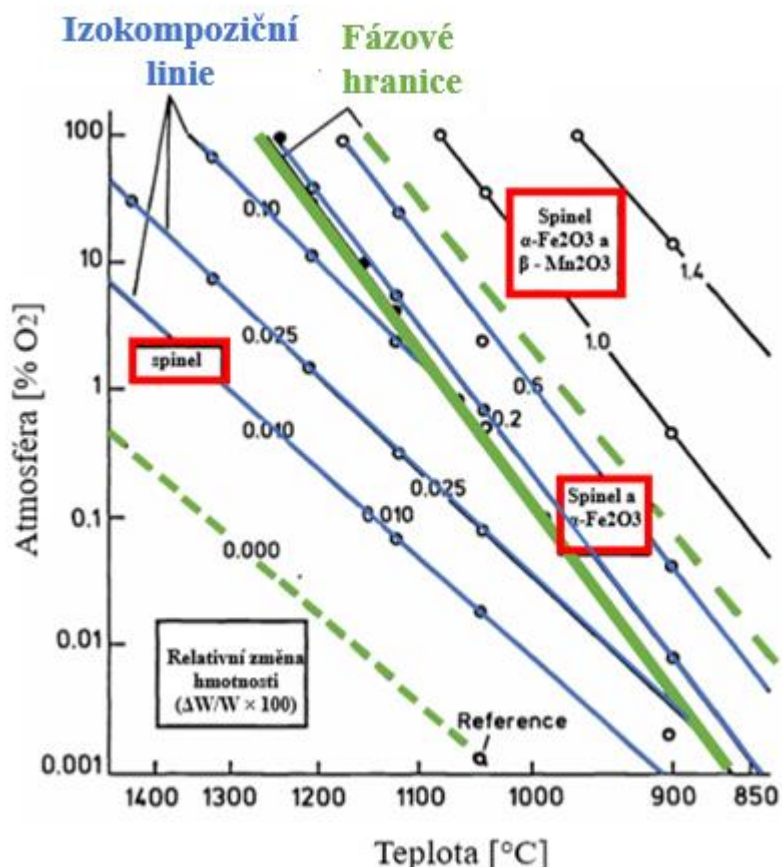
3.3.3. Parciální tlak kyslíku

Nastavení správného parciálního tlaku kyslíku je jedním z nejobtížnějších úkolů při opakované produkci Mn-Zn feritů. Nejen, že různé parciální tlaky kyslíku mají za následek různou těkavost zinku, ale také nevhodný parciální tlak kyslíku mění stupeň oxidace (obsah Fe^{2+} kationtů), jejichž množství zásadně ovlivňuje magnetické vlastnosti materiálů. Stejně tak, jako je nezbytná kontrola teploty výpalu a atmosféry je nutná i regulace rovnovážného parciálního tlaku kyslíku s ohledem na danou atmosféru při výpalu a na konkrétní složení feritů [60, 67, 68].

Parciální tlak kyslíku nestačí regulovat pouze v závislosti na dané atmosféře, ale je třeba jej regulovat i v závislosti na teplotě. Blank (1961), Slick (1971) a další studovali vztah mezi rovnovážným parciálním tlakem kyslíku a teplotou – obr. 3.24. Jedná se o rovnovážný atmosferický diagram, kde je na ose x vynesena teplota ve stupních Celsia a na ose y je obsah kyslíku v okolní atmosféře v procentech. Čárkované zelené čáry ohraničují oblast, uvnitř které jsou teploty a procentuální hodnoty kyslíku kompatibilní se spinelovou fází. Tenké modré čáry vyznačují linie s konstantním obsahem železnatých iontů. Tyto čáry jsou označovány také jako tzv. izokompoziční linie. V oblasti jednofázového spinelu jsou vyznačeny tři izokompoziční linie. Obsah kyslíku se na těchto rovnoběžných přímkách zvyšuje se snižující se teplotou a se zvyšujícím se obsahem kyslíku v atmosféře. Paralelní izokompoziční linie jsou také patrné v oblasti pro teploty pod hranicí spinel-hematitové fáze. Tyto izokompoziční linie mají jiný sklon, než linie pozorované v oblasti jednofázového spinelu a jsou rovnoběžné s hranicí fáze spinel-hematit. Silná přerušovaná zelená čára je současně fázovou hranicí, která odděluje oblast dvou fází (spinel a α -Fe₂O₃) od oblasti tří fází (spinel, α -Fe₂O₃ a β -Mn₂O₃). Dosáhne-li ferit rovnováhy při reakci s kyslíkem ve své okolní atmosféře při určité teplotě a daném procentuálním obsahu kyslíku na jedné z izokompozičních linií (např. 1400 °C a 100 % kyslíku), je možné (při ochlazování) snížit teplotu feritu bez znatelného přírůstku nebo ztráty kyslíku, tedy, je-li množství kyslíku v okolní atmosféře nastaveno na odpovídající hodnotu parciálního tlaku kyslíku, náležící dané izokompoziční linii (procházející bodem 1400 °C a 100 % kyslíku). Jinými slovy, se změnou teploty feritu je nutné změnit množství kyslíku v okolní atmosféře (musíme se pohybovat po izokompoziční linii). Pokud se například ferit ochladí na 1390°C, okolní atmosféra by se měla upravit na přibližně 92 % kyslíku [3, 61, 69, 70].

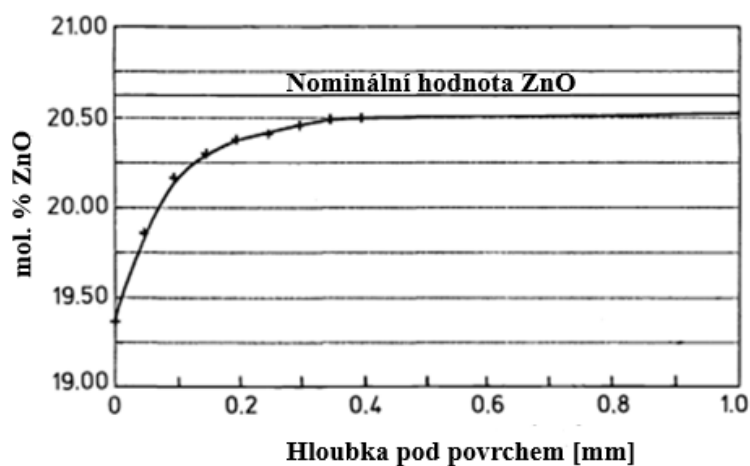


Obr. 3.23: Schéma vypalovacího cyklu pro Mn-Zn ferit [39]



Obr. 3.24: Rovnovážná změna hmotnosti jako funkce atmosférického kyslíku a teploty systému: $(\text{MnO})_{26,8}(\text{ZnO})_{18,3}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{54,9}$ [39]

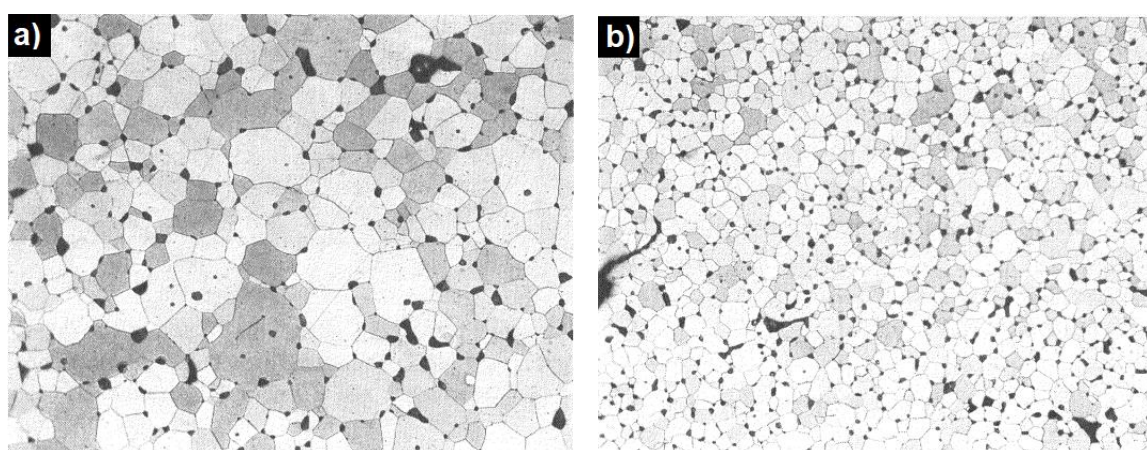
Navzdory všem opatřením a přístupům, která jsou během výroby pečlivě dodržována je často určitá ztráta zinku ze vzorku nevyhnutelná. Na obr. 3.25 je znázorněn koncentrační gradient zinku od povrchu k vnitřku feritu Mn-Zn s vysokou permeabilitou [39].



Obr. 3.25: Závislost koncentrace zinku na hloubce pod povrchem ve feritu s výchozím složením $(\text{MnO})_{27,0}(\text{ZnO})_{20,6}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{52,4}$ [39]

Každý z výrobců má své typy a triky jak tento efekt minimalizovat. Mezi nimi lze uvést například udržování téměř stagnující atmosféry, která je bohatá na kyslík a to do doby, dokud není připravena provést rovnovážný krok. Další možností je pokrytí dílů hrubým slinutým feritovým práškem podobného složení [39].

Na obr. 3.26 a) a 3.26 b) jsou typické mikrostruktury dvou komerčně dostupných feritů s vysokou permeabilitou ($\mu_i = 11\ 000$). Obě fotografie jsou pořízené při stejném zvětšení. Z obrázků jsou patrné rozdíly ve velikosti zrn, uniformitě velikosti zrn a velikosti pórů. Ferit na obr. 3.26 a) má obecně větší zrna, na rozdíl od feritu na obr. 3.26 b), který má mnohem menší a jednotnou velikost zrn. Rozdíly v mikrostrukturách jsou s největší pravděpodobností způsobeny výchozími prášky (nečistotami, chemickou homogenitou, velikostí částic) a také typem pecí a cykly výpalu používanými k výrobě těchto feritů [39].



Obr. 3.26: Mikrostruktury dvou komerčních feritů s vysokou permeabilitou, vykazující diametrálně odlišné mikrostruktury (zvětšeno 150 \times) [39].

K získání vysoce výkonného materiálu pro konkrétní aplikace je nutný nejen správný výběr výchozích surovin o vysoké čistotě a dané velikosti částic, ale také optimalizovaný proces výroby práškového feritu, přes lisování až po slinování feritů s kritickými opatřeními jako je velmi pečlivá kontrola vypalovací teploty, správné rychlosti ohřevu, chlazení, nastavení vhodné atmosféry a parciálního tlaku kyslíku a zajisté potlačení vypařování zinku z feritu. Za předpokladu, že budou všechny výše zmíněné podmínky dodrženy, získáme ferit s požadovanou distribucí iontů v krystalové mřížce a danou valencí, které primárně zodpovídají za konečné magnetické vlastnosti látek [45].

3.4. VÝROBNÍ SPOLEČNOST TDK

Firma TDK Electronics s.r.o Šumperk je významným evropským výrobcem feritových jader z magneticky měkkých materiálů a keramických pozistorů. Tradice zdejší výroby feritů metodou práškové metalurgie spadá do roku 1956. Výroba v závodě Šumperk byla zahájena v roce 2000, v loňském roce tak firma oslavila 20 let své existence. Na obr. 3.27 je logo firmy TDK [72].

Elektronické součástky a komponenty produkované firmou TDK Šumperk se nacházejí ve většině elektrických a elektronických zařízení vyskytujících se kolem nás. Jejich úkolem je zajištění spolehlivého napájení, zpracování elektrických signálů a také chrání obvody před selháním a poruchou. Veškeré výrobky jsou určeny zejména pro zahraniční zákazníky, mezi které patří výrobci z oblasti automobilového průmyslu, telekomunikací, zdravotnictví a solární a dopravní techniky. Společnost je nositelem certifikátů ISO 9001:2015, IATF 16949:2016, ISO 14001:2015 a ISO 50001:2011. Patří tak mezi certifikované firmy nejvyšší kvality [72].

3.4.1. Výroba feritů

Výroba feritových jader z magneticky měkkých materiálů probíhá na divizi MAG (Magnetic Business Group). Nejčastěji se feritová jádra uplatňují jako součástky zdrojů elektického napětí (transformátory), dále se využívají v indukčních snímačích, ve výkonových měničích pro solární, lékařskou a dopravní techniku, v zařízeních určených pro měření spotřeby elektrického proudu, ale také k bezdrátovému přenosu energie. Vedení výroby feritových jader sídlí v německém Heidenheimu. Ve výrobním portfoliu je přibližně 4000 druhů feritů, ukázka feritových jader je na obr. 3.28 [72].

3.4.2. Výroba pozistorů

Výrobou keramických pozistorů se zabývá divize PPD (Piezo and Protection Devices Business Group), která sídlí v rakouském Deutschlandsbergu. Vyráběné pozistory se uplatňují jako vyhřívače sedaček automobilů, teplotní senzory, senzory hladiny kapaliny, prepětřová ochrana, v parkovacích senzorech a nově i v elektroautomobilech [72].



Obr. 3.27: Logo firmy TDK [72]



Obr. 3.28: Různé tvary feritových jader [73]

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

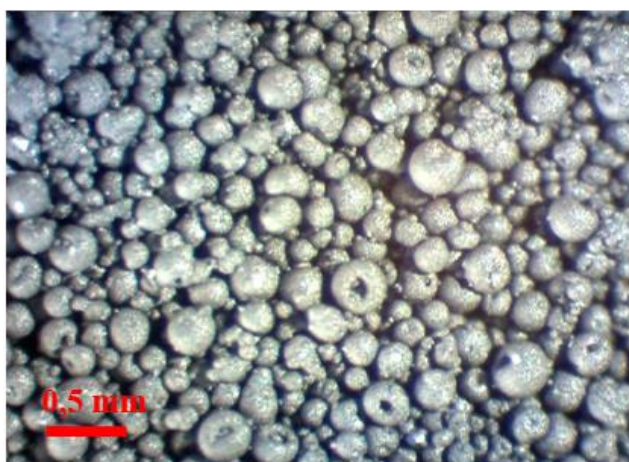
V experimentální části byl zkoumán vliv uvolňování zinku z Mn-Zn feritů při slinování na permeabilitu. Vliv uvolňování zinku byl v první části práce studován v závislosti na teplotě a času slinování a ve druhé části z pohledu umístění jader v peci při výpalu. Diplomová práce byla vypracovaná ve spolupráci s firmou TDK Electronics s.r.o. Šumperk.

4.1. VÝBĚR MATERIÁLŮ

Materiály (granuláty), použité v této práci, pocházely ze šumperské firmy TDK. Celkem byly vybrány tři typy materiálů – tab. 4.1. Vybrané materiály se od sebe lišily obsahem oxidu zinečnatého a obsahem dopantů. První materiál – A, který byl testován, obsahoval 3 – 16 mol. % oxidu zinečnatého. Jednalo se o materiál, který se používá k výrobě výkonových feritů. Tento materiál zastupoval skupinu materiálů s nižším obsahem oxidu zinečnatého. U dalších dvou materiálů – B, C se obsah oxidu zinečnatého pohyboval v rozmezí 19 – 22 mol. %. Tyto materiály se naopak používají k výrobě vysokopermeabilních feritů a zastupovaly materiály s vysokým obsahem oxidu zinečnatého. Materiály B a C měly stejný obsah základních složek, ale lišily se obsahem dopantů – tab. 4.1. Na obr. 4.1 je ilustrační fotografie granulátu, pořízená pomocí stereomikroskopu. Z obrázku je patrné, že se v granulátu nacházely převážně kulovité částice.

Tab. 4.1: Souhrn materiálů vybraných pro experimenty

Označení materiálu	Obsah ZnO [mol. %]	Materiál pro výrobu feritů	Poznámka
A	3 – 16	Výkonových	
B	19 – 22	Vysokopermeabilních	
C	19 – 22	Vysokopermeabilních	jiné dopanty, než u B



Obr. 4.1: Fotografie feritového granulátu pořízená pomocí stereomikroskopu

4.2. PŘÍPRAVA VZORKŮ

Z každého materiálu (granulátu) byly připraveny vzorky pro termogravimetrickou analýzu ke stanovení odpařování zinku v závislosti na teplotě a času slinování. Dále byly připraveny vzorky ze dvou materiálů pro řízený výpal v trubkové peci a ke stanovení vlivu teploty výpalu na hloubku úbytku zinku z povrchové vrstvy. Ke zhodnocení vlivu polohy jader v peci při výpalu na ztrátu zinku byly připraveny jádra z jednoho materiálu o dvou různých velikostech – jádra R12,5 mm, kde písmeno R znamená tvar jádra – prstenec a číslo 12,5 znamená vnější průměr jádra po slinutí a R38,1 mm.

4.2.1. Vzorky pro stanovení vlivu teploty a času slinování na ztrátu zinku

Z každého materiálu byly připraveny vzorky pro termogravimetrickou analýzu ve tvaru nízkých disků o průměru 13 mm a výšce přibližně 3 mm – obr. 4.2. Nejprve bylo na laboratorních vahách naváženo 12 vzorků o hmotnosti $1,30 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$. Navážený materiál byl přesypán do lisovacího nástroje, který se skládal z matrice, spodního trnu, horního trnu a pístu. Na spodní trn byl volně nasypán materiál, který se mírným poklesem setřesl a poté byl přikryt horním trnem a následně pístem. Takto připravený lisovací nástroj byl vložen do univerzálního trhacího stroje Instron 5985 mezi jeho čelisti, vždy do stejné polohy. Horním příčnickem se sjelo těsně nad píst lisovacího nástroje a přes připojený počítač s daným programem, s předem nastavenými parametry, byl přístroj spuštěn.

Tablety byly lisovány působením horního příčnicku, který tlačil na píst, čímž došlo k vylisování tablety. Po skončení lisování byl horní příčnick ručně vysunut do výchozí polohy a lisovací nástroj byl z lisu odebrán. Zatlačením na píst došlo k vysunutí spodního trnu a následně tablety. Před lisováním nové tablety byly všechny části lisovacího nástroje očištěny.

Lisovací síly pro materiál A, B a C byly 16 kN, 23 kN a 34 kN. Při této síle se vždy na píst působilo po dobu 30 s, kdy se síla ladila pomocí jemného ručního šroubu. Ze známé výšky a hmotnosti tablet a z rozměrů matrice byly vypočítány hustoty výsledných výlisků. Pro materiál A se hustota výlisku pohybovala v rozmezí $2,99 - 3,01 \text{ g/cm}^3$, pro materiál B $3,00 - 3,03 \text{ g/cm}^3$ a pro materiál C $3,14 - 3,16 \text{ g/cm}^3$. Do připravených tablet se následně pomocí stojanové vrtačky vyvrtala vždy do středu výlisku díra pomocí vrtáku o velikosti 3 mm.



Obr. 4.2: Ukázka nalisované tablety s vyvrtanou dírou ve středu vzorku pro TGA analýzu

4.2.2. Vzorčky pro stanovení vlivu teploty slinování na hloubku úbytku zinku a permeabilitu

Z materiálu B a C s obsahem Zn 19 – 22 mol. % byla vylisována jádra R12,5 mm, která byla použita pro řízený výpal v trubkové peci. Tato nevypálená tzv. zelená jádra byla dodána firmou TDK. Jádra z materiálu B byla lisována na hustotu 3,02 g/cm³ a jádra z materiálu C na 3,14 g/cm³. Ukázka jádra je na obr. 4.3.



Obr. 4.3: Ukázka jádra nalisovaného pro řízený výpal v trubkové peci

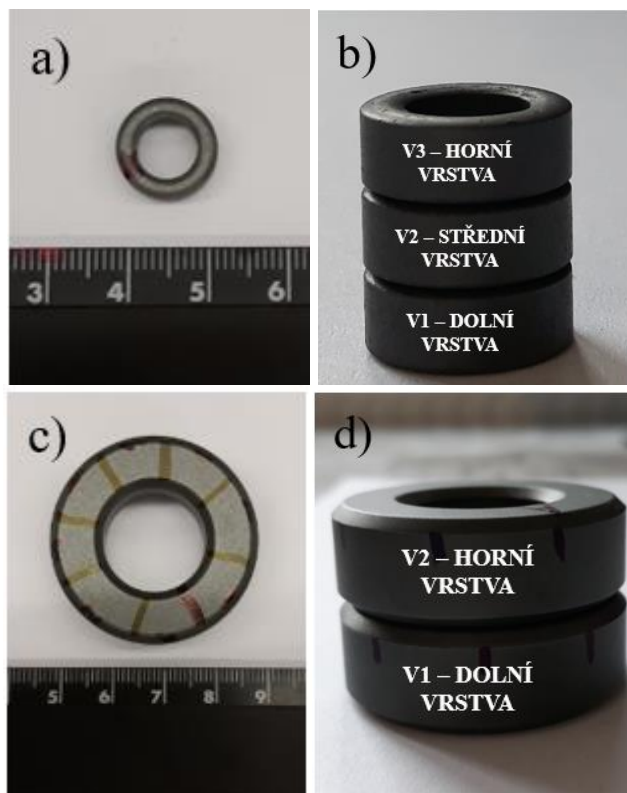
4.2.3. Vzorčky pro stanovení vlivu polohy jader v peci na ztrátu zinku a permeabilitu

a) Jádra R12,5 mm

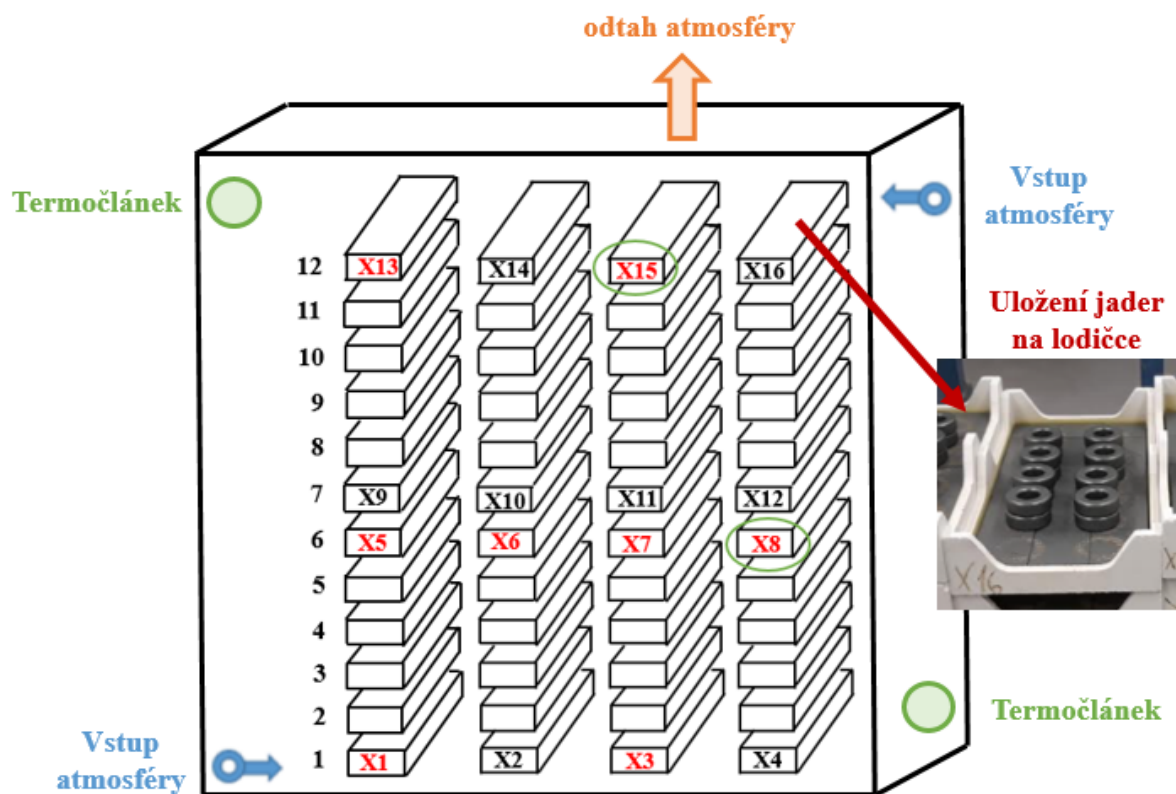
Jádra R12,5 mm byla dodána firmou TDK. Byla vyrobena z materiálu B (19 – 22 mol. % ZnO) a byla lisována na hustotu 3,2 g/cm³. Ukázka jádra je na obr. 4.4 a). Slinování jader bylo provedeno v komorové peci při standardním teplotním programu pro plnou pec ve třech vrstvách s označením: V1 – dolní, V2 – střední a V3 – horní vrstva, viz obr. 4.4 b). V každé vrstvě bylo vždy 16 jader. Horní strana jádra nesla označení A, dolní B a plášť P.

b) Jádra R38,1 mm

Jádra R38,1 mm byla dodána firmou TDK a byla vyrobena z materiálu B (19 – 22 mol. % ZnO). Hustota lisování byla 3,2 g/cm³. Ukázka jádra je na obr. 4.4 c). Horní strana jádra nesla označení A a spodní B. Před slinováním byla u jader označena jejich přesná poloha na lodičce, na které byla jádra při výpalu uložena. Ke slinování byla využita komorová pec se standardním teplotním programem pro plnou pec. Jádra byla slinována ve dvou vrstvách – V1 dolní a V2 horní viz obr. 4.4 d). V každé vrstvě bylo 8 jader, 16 jader na jedné lodičce. Celkem bylo v peci při výpalu 16 lodiček, jejichž polohu v peci znázorňuje obr. 4.5. Na obr. 4.5 je také schematicky znázorněno umístění vstupů atmosféry do pece, umístění výstupu atmosféry a termočlánků.



Obr. 4.4: Ukázka a) Mn-Zn feritu R 12,5 mm b) výpalu jader R12,5 mm ve třech vrstvách c) Mn-Zn feritu R38,1 mm d) výpalu jader R 38,1 mm ve dvou vrstvách



Obr. 4.5: Uložení lodiček v komorové peci. Ukázka umístění vstupů atmosféry, výstupu atmosféry a termočláneků (schematicky)

4.3. POUŽITÉ METODY CHARAKTERIZACE

V této kapitole jsou popsány přístroje a zařízení, které byly použity během experimentů k řízenému výpalu feritové keramiky, ke stanovení průběhu vypařování zinku z Mn-Zn feritů v závislosti na podmínkách výpalu a k vlivu úbytku zinku na permeabilitu.

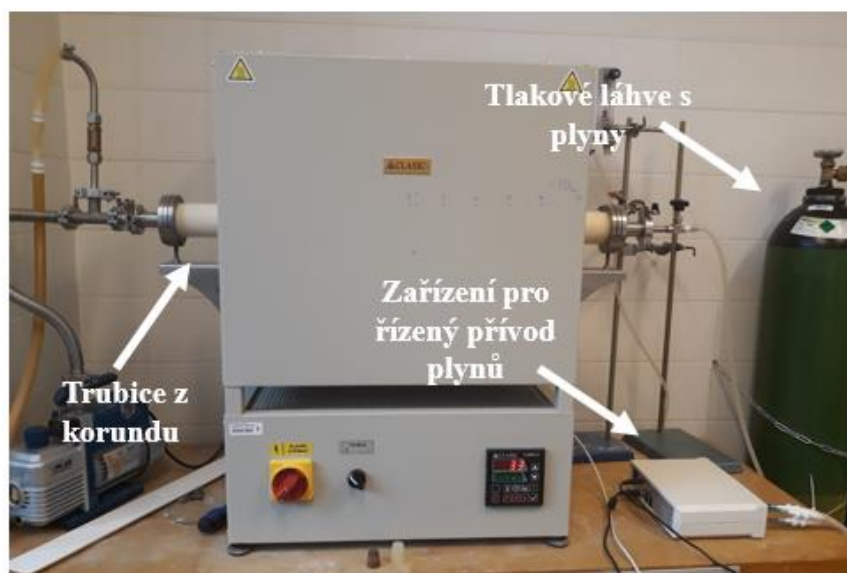
4.3.1. Termogravimetrická analýza (TGA)

Jedná se o metodu termické analýzy látek, která slouží k určení hmotnostního úbytku látky v definovaném teplotním režimu. Výsledky měření pomáhají určit termicky aktivované děje v látkách, například: odpařování látek, oxidačně-redukční reakce, degradaci organických látek a další děje, u nichž dochází ke změně hmotnosti [74,75].

Termogravimetrie byla použita pro stanovení odpařování Zn v závislosti na teplotě a délce prodlevy v isothermickém stavu. Měření bylo provedeno na zařízení Setaram SETSys s řízenou atmosférou v režimu TGA. Vzorky kruhového průřezu o průměru 13 mm s vyvrtanou dírou ve středu vzorku o průměru 3 mm byly pomocí platinových drátů zavěšeny přímo na mikrovahách bez jakéhokoliv kelímku. Teplotní profil a atmosféra byly zvoleny tak, aby se co nejvíce přiblížily technologickým podmínkám výroby vysokopermeabilních materiálů. U každého materiálu byla provedena tři měření při třech různých teplotách. Jednalo se vždy o standardní slinovací teplotu (T) a o teploty, které byly o 50 °C nižší (T-50) a 50 °C vyšší (T+50), než je standardní slinovací teplota.

4.3.2. Trubková pec

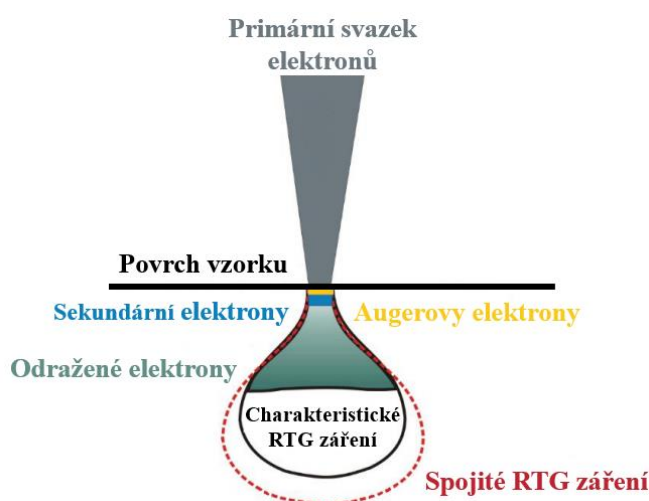
Pro výpal feritů s řízenou atmosférou byla použita trubková pec (Clasic) – obr. 4.6. Teplotní profil i atmosféra byly nastaveny dle standardních podmínek výroby vysokopermeabilních materiálů. K testování byly vybrány materiály B a C s obsahem Zn 19 – 22 mol. %. Jádra byla při výpalu uložena na pomocné pálicí podložce z korundu ve dvou řadách po čtyřech jádrech a byla podsypána oxidem zirkoničitým. Každý materiál byl slinován při třech různých teplotách. Při standardní slinovací teplotě a při teplotě o 50 °C nižší a o 50 °C vyšší.



Obr. 4.6: Ukázka použité trubkové pece

4.3.3. SEM/EDS

Skenovací elektronová mikroskopie (zkratka SEM z anglického Scanning Electron Microscope) nebo také rastrovací či řádkovací elektronová mikroskopie je nedestruktivní metoda, která se využívá pro pozorování povrchu materiálu. Princip pozorování spočívá ve skenování (rastrování) povrchu vzorku bod po bodu, řádek po řádku primárním elektronovým paprskem o určité energii. Energie primárního elektronového paprsku je daná urychlovacím napětím a spolu se složením materiálu ovlivňuje tvar oblasti pod povrchem preparátu, ve kterém se generují jednotlivé signály. Jedná se o oblast označovanou jako excitační objem – obr. 4.7. Mezi signály, které vznikají při interakci primárních vysokoenergetických elektronů s povrchem zkoumaného materiálu, patří sekundární elektrony (SE), zpětně odražené elektrony (BSE), rentgenové záření a Augerovy elektrony. Tyto signály je nutné odlišovat, protože se navzájem od sebe liší. Každý typ signálu potenciálně nese informaci o různých aspektech zkoumaného vzorku. Sekundární elektrony nesou informaci o povrchové topografii, zpětně odražené elektrony o složení vzorku a rentgenové záření o chemickém složení [79, 80].



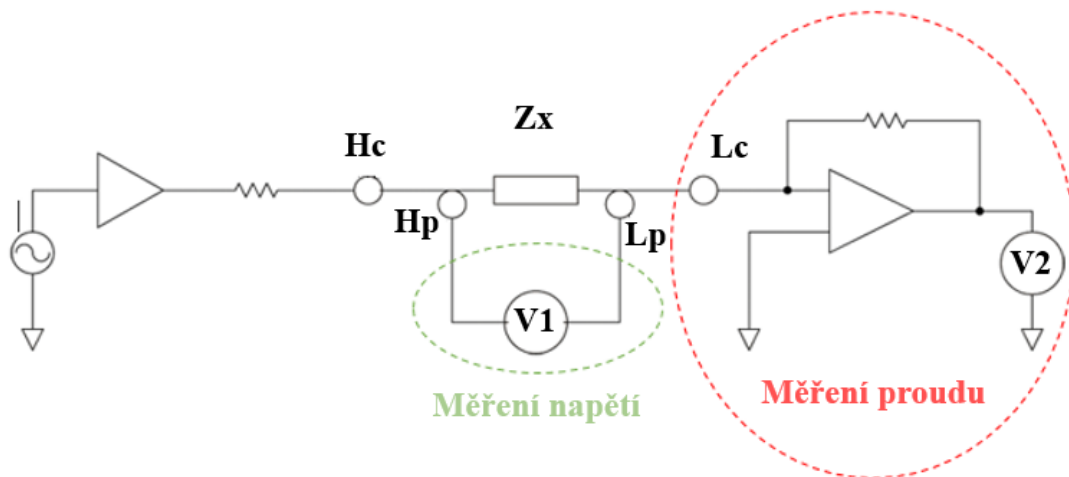
Obr. 4.7: Schéma excitačního objemu a oblastí generování signálů [79]

V této práci bylo analyzováno charakteristické rentgenové záření o dané energii, pomocí energiově-disperzního spektrometru (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy). EDS analýza se v rastrovací elektronové mikroskopii používá k prvkové analýze zkoumaného vzorku. Výstupem EDS analýzy je spektrum četnosti rentgenového signálu v jednotlivých energetických oblastech. Vznikají tak charakteristické píky, které odpovídají daným prvkům a jejich výška je úměrná koncentraci daného prvku.

Pro vyhodnocení koncentračního profilu zinku v blízkosti povrchu byly vzorky přeríznuty a byly připraveny metalografické výbrusy. Měření probíhalo ve skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM 7600F s EDS spektrometrem UltimaX (Oxford Nanoanalysis) při urychlovacím napětí 15kV a spotsize 16. Byly vyhotoveny prvkové mapy do hloubky cca 500 μm a z nich byly získány liniové profily koncentrace prvků. Měřena byla jak jádra vypálená v trubkové peci, tak jádra slinutá za standardních výrobních podmínek firmou TDK.

4.3.4. Metodika měření permeability

Měření počáteční permeability je popsáno normou IEC a standardně se měří při velikosti magnetické indukce do 1 mT. Počáteční permeabilitu nelze měřit přímo, ale je nutné ji vypočítat z měřitelných veličin (proud, napětí, fázový posun mezi proudem a napětím). Měření je prováděno pomocí automatického RLC můstku, jehož principiální schéma je na obrázku 4.8. Můstek RLC umožňuje měření impedance Z_x na různých frekvencích. Impedance Z_x je připojena pomocí čtyřvodičové připojení na svorky Hc, Hp, Lp a Lc. Pomocí svorek Hc a Lc je přiveden budící proud, jehož velikost je přepočítána z velikosti magnetické indukce. Měřené napětí V1 na neznámé impedanci Z_x je snímáno pomocí svorek Hp a Lp. Měření proudu je realizováno pomocí převodníku proudu na napětí – V2 viz červená oblast na obr. 4.8.



Obr. 4.8: Schéma RLC můstku

Ze změřené velikosti proudu a napětí je možné vypočítat velikost měřené impedance. Napětí a proud jsou měřeny vektorovými voltmetry, které umožňují zjistit i velikost fázového rozdílu mezi těmito veličinami. Veličiny tedy vyjadřujeme pomocí vektoru a výsledná impedance je tedy také vektorová veličina (označeno stříškou). Z impedance dále můžeme vypočítat velikost indukčnosti, kterou použijeme pro výpočet počáteční permeability.

Výpočet impedance z naměřených hodnot proudu a napětí pomocí Ohmova zákona:

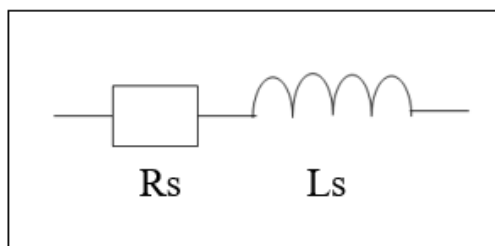
$$\hat{Z}_x = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \quad (1)$$

Impedanci je možné vyjádřit zápisem pomocí absolutní hodnoty impedance a fázového úhlu:

$$\hat{Z} = |Z| \cos \varphi + j|Z| \sin \varphi \quad (2)$$

A dále (obr. 4.9) do formy představující náhradní zapojení induktoru v podobě sériově spojeného ideálního rezistoru a ideální indukčnosti:

$$\hat{Z} = |Z|\cos\varphi + j|Z|\sin\varphi = R_s + j\omega L_s \quad (3)$$



Obr. 4.9: Schéma zapojení induktoru v podobě sériově zapojeného ideálního rezistoru a ideální indukčnosti

Automatický RLC metr umožňuje zobrazit velikost výsledné impedance ve formě náhradního sériového obvodu, tudíž hodnotu indukčnosti L_s můžeme odečíst z displeje zařízení a použít ji pro výpočet počáteční permeability podle následujícího vzorce:

$$\mu_i = \frac{L_s A_e}{N^2 l_e \mu_0}, \quad (4)$$

kde:

A_e , l_e jsou efektivní parametry jádra,

N je počet závitů,

L_s je změřená indukčnost,

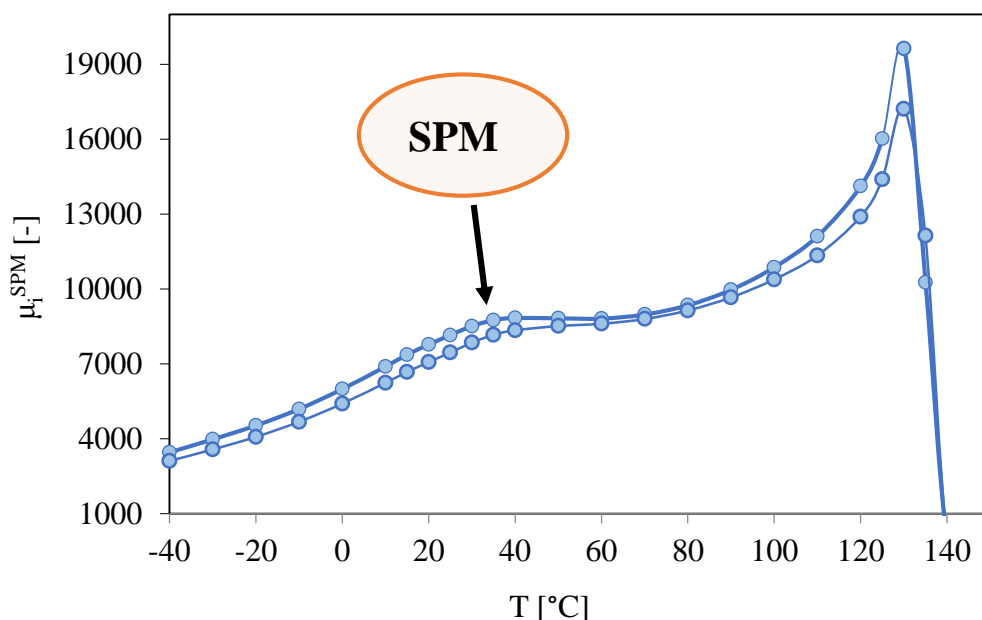
μ_0 je permeabilita vakua.

Všechna elektrická měření byla provedena ve společnosti TDK Electronics s.r.o. v Šumperku standardními postupy, dle odpovídajících měřících specifikací. K měření byl využit můstek HP4284A – obr 4.10.



Obr. 4.10: Můstek pro měření permeability

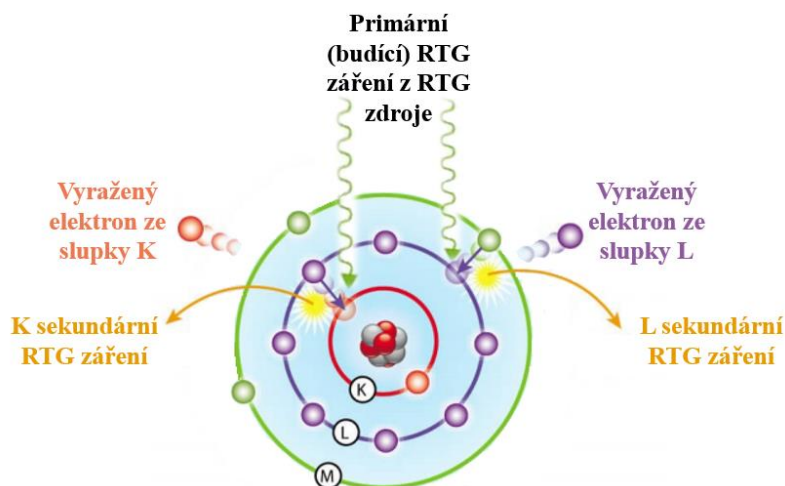
U vzorků byla proměřena charakteristická závislost počáteční permeability na teplotě. Na této charakteristice byla vyhodnocena poloha sekundárního maxima počáteční permeability – SPM – obr. 4.11. Pro vyhodnocení polohy SPM byla navržena a otestována metoda aproximace bodů v okolí SPM polynommickou funkcí druhého stupně, ze které byla určena teplota SPM - T^{SPM} a hodnota počáteční permeability při této teplotě - μ_i^{SPM} viz příloha, obr. 8.1 a 8.2. Měření bylo provedeno v intervalu teplot od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jednalo se o typický interval pro vysokopermeabilní materiály určující použití daných materiálů. Dále byla u vybraných vzorků proměřena frekvenční závislost permeability, která je důležitá z hlediska použití. Měření elektromagnetických vlastností bylo provedeno u vzorků vypálených v trubové peci a u vzorků slinutých za standardních výrobních podmínek firmou TDK.



Obr. 4.11: Graf závislosti počáteční permeability na teplotě - ukázka polohy SPM

4.3.5. Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (zkratka XRF z anglického X-ray fluorescence) je jednou z metod analytické chemie a slouží k prvkovému složení materiálu. Využívá se pro analýzu pevných a kapalných matric. Jedná se o metodu srovnávací. Princip metody spočívá v ozáření vzorku primárním rentgenovým zářením a následným měřením charakteristického sekundárního rentgenového záření. Ozáření atomu rentgenovým zářením s dostatečnou energií vede k vyražení elektronu z vnitřní slupky atomů jednotlivých prvků, nejčastěji ze slupky K, případně L, M – obr. 4.12. Místo vyraženého elektronu je zaplněno elektronem z vyšší energetické hladiny. Na obr. 4.12 vidíme přesun elektronu z hladiny L do díry na hladině K a také přesun z hladiny M do díry na hladině L. Přesun elektronu z vyšší hladiny do nižší hladiny je spojen s vyzářením kvanta energie rentgenového záření, jehož velikost odpovídá energetickému rozdílu zúčastněných orbitalů. Vzniklé sekundární rentgenové záření je charakteristické pro každý prvek a k jeho detekci se využívají dva typy detektorů – scintilační a plynový detektor. Výstupem z měření je fluorescenční spektrum. Z vlnových délek charakteristických čar ve spektru lze zjistit, o jaký typ prvku se jedná a intenzita čar poskytuje informaci o poměru zastoupení prvků. XRF lze využít k analýze složení keramických materiálů, slitin, minerálů, umělých hmot, barviv a různých biologických materiálů [76, 77, 78].



Obr. 4.12: Princip rentgenové fluorescence [78]

Pro měření byl využit ruční spektrometr Thermo scientific Niton XL3t, který byl propojen s počítačem za účelem provedení analýzy a přenosu dat – obr. 4.13. Průměr analyzované oblasti byl 3 mm. Během analýzy byl spektrometr upevněn tak, aby byla zajištěna bezpečnost uživatele před rentgenovými paprsky. Vzorek byl bez jakékoliv předchozí úpravy analyzován přes speciální fólii, položením vzorku do prostoru analytického okénka. Analýza byla provedena v módu základní kovy po dobu 60 s. Jednotkou výstupních dat byla hmotnostní procenta. Průběžné výsledky měření byly během analýzy viditelné okamžitě na displeji PC – obr. 4.14. Nakonec byly výsledky pomocí softwaru převedeny do automaticky generovaného protokolu s prvkovou analýzou vzorku.

Měřena byla jádra R12,5 mm a R38,1 mm dodaná firmou TDK. Jádra byla slinuta za standardních výrobních podmínek. U jader byla měřena koncentrace zinku na povrchu

(C_{Zn_povrch}) a na lomu (C_{Zn_lom}). Ze změřených hodnot byl následně vypočítán relativní úbytek zinku ΔZn na povrchu vůči objemu v procentech dle rovnice:

$$\Delta Zn = 100 - \left(\frac{100 \cdot C_{Zn_povrch}}{C_{Zn_lom}} \right) \quad (5)$$

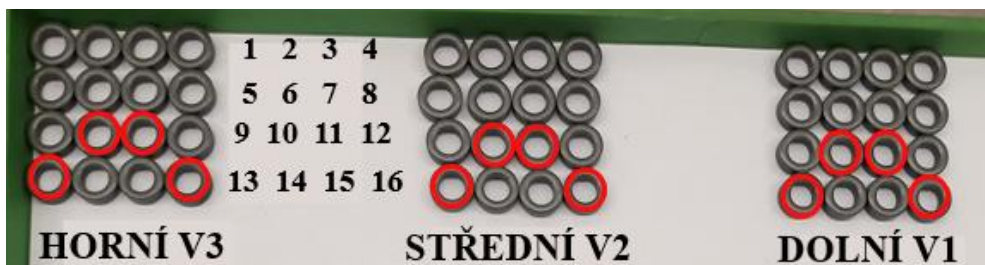


Obr. 4.13: Měřicí pracoviště



Obr. 4.14: Záznam z měření během analýzy

U jader R12,5 mm byla k měření vybrána 4 jádra z každé vrstvy – jádra 10, 11, 13 a 16 – obr. 4.15 (červené kroužky). Každé jádro bylo měřeno jednou, vždy na třech místech. Na horní straně jádra (A), na dolní straně jádra (B) a na plášti (P). Odchylka byla odhadnuta při opakovaném měření na jednom jádře na 0,08 hm. % prvku.

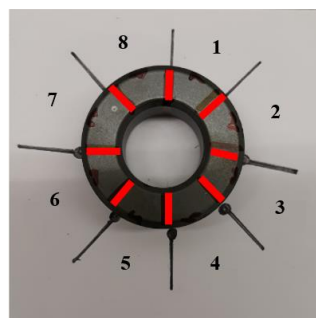


Obr. 4.15: Označení jader 12,5 mm dle uložení v peci

U jader R38,1 mm byla u vybraných lodiček proměřena vždy všechna jádra z vrstvy, jádra 1 – 8 viz obr. 4.16. Jádra z lodičky X8 a X15 byla proměřena vždy na čtyřech místech na horní straně jádra (A) a na dolní straně jádra (B). Dále bylo u jader z horní – V2 vrstvy u lodiček X1, X3, X5, X6, X7, X8, X13 a X15 (obr. 4.5) měřeno po obvodu prvkové složení na osmi místech, viz obr. 4.17. Jádra z dolní vrstvy byla takto proměřena pouze u lodičky X15.



Obr. 4.16: Označení jader R38,1 dle polohy na lodičce



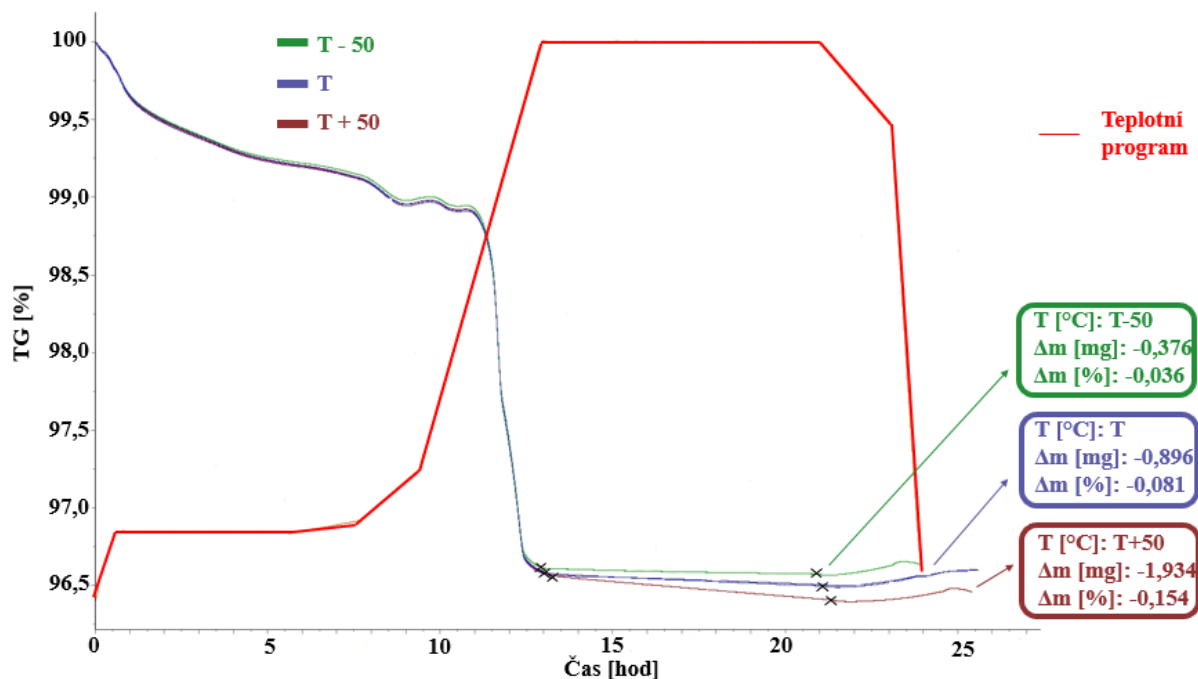
Obr. 4.17: Ukázka rozdělení jádra na 8 částí (měřeno mezi červenými čarami)

4.4. VÝSLEDKY A DISKUZE

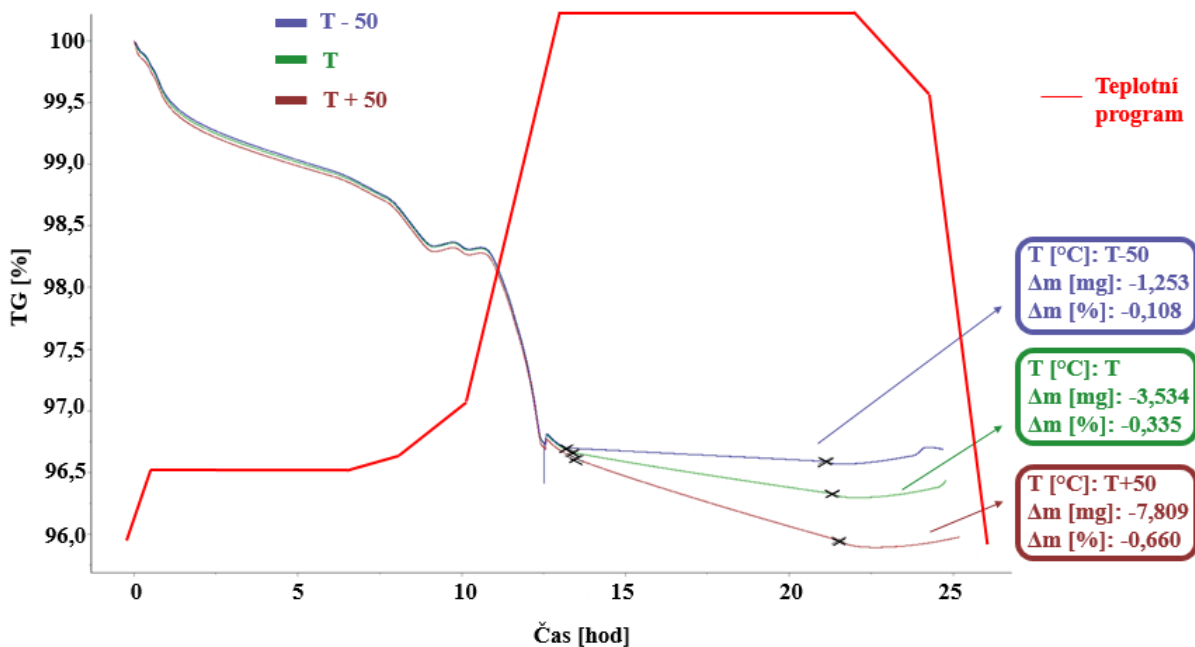
V této části práce jsou zaznamenány a odiskutovány výsledky všech prováděných analýz. Jako první byla vyhodnocena TGA analýza, která byla provedena za účelem zjištění vlivu teploty a času slinování na ztrátu zinku ze vzorku. Dále byla vyhodnocena u vzorků vypálených v trubkové peci při třech různých teplotách hloubka úbytku zinku z povrchové vrstvy a elektromagnetické vlastnosti. Vyhodnocení vlivu polohy jader při výpalu na ztrátu zinku ze vzorku, a tedy na elektromagnetické vlastnosti bylo rozděleno do dvou samostatných kapitol. Nejdříve byly popsány dosažené výsledky u jader R12,5 mm a následně u jader R38,1 mm.

4.4.1. Vyhodnocení vlivu teploty a času slinování na ztrátu zinku

Velikost ztráty zinku byla měřena jako funkce času při různých teplotách metodou termogravimetrické analýzy. Na obr. 4.18 a 4.19 jsou termogravimetrické křivky materiálů A a C. Termogravimetrická křivka materiálu B měla podobný charakter, jako křivka materiálu C. Ke ztrátě zinku ze vzorku docházelo u všech materiálů při zvýšené teplotě, izoterma na teplotním programu. Ztráta zinku byla s časem lineární a s rostoucí teplotou byla intenzivnější. Úbytek hmotnosti byl měřen v oblasti, která je vyznačena na jednotlivých křivkách černými křížky, oblast vypařování zinku. Z grafů je patrné, že mnohem větší efekt úbytku zinku na slinovací teplotě měl materiál C (a tedy i B) s obsahem zinku v oblasti 19 – 22 mol. %. Materiál A, který měl obsah zinku zhruba poloviční, vykazoval na slinovací teplotě přibližně třetinový úbytek hmotnosti. Bylo ověřeno, že úbytek zinku těsně souvisel s vlastní koncentrací zinku v materiálu.



Obr. 4.18: Termogravimetrická křivka materiálu A



Obr. 4.19: Temogravimetrická křivka materiálu C

Tab. 4.2 shrnuje naměřené úbytky hmotnosti třech vybraných materiálů při různých maximálních teplotách. Nejvyšší teploty vedly u všech materiálů k nejvyšší ztrátě zinku a naopak při teplotách, které byly o 50 °C nižší, v porovnání se standardními slinovacími teplotami, došlo vždy k nejmenšímu úbytku zinku. Například pro materiál C byl úbytek zinku při standardní slinovací teplotě -0,335 %. Snížení teploty o 50 °C vedlo ke snížení úbytku hmotnosti na -0,108 % a naopak zvýšení teploty o 50 °C vedlo k navýšení úbytku hmotnosti na -0,660 %. Z naměřených dat lze konstatovat, že teplota slinování zásadně ovlivnila velikost ztráty zinku ze vzorku. Čím vyšší byla teplota slinování, tím větší byl úbytek zinku. Na základě výsledků TGA byl dále studován pouze vliv teploty slinování na ztrátu zinku ze vzorku, a to u materiálů B a C s obsahem Zn 19 – 22 mol. %.

Tab. 4.2. Tabulka shrnující úbytek hmotnosti při různých teplotách pro materiály A, B a C

Materiál	Slinovací teplota [°C]	Δm [%]
A	T - 50	-0,036
	T	-0,081
	T + 50	-0,154
B	T - 50	-0,094
	T	-0,278
	T + 50	-0,632
C	T - 50	-0,108
	T	-0,335
	T + 50	-0,660

4.4.2. Vyhodnocení vlivu teploty výpalu na hloubku úbytku zinku a permeabilitu

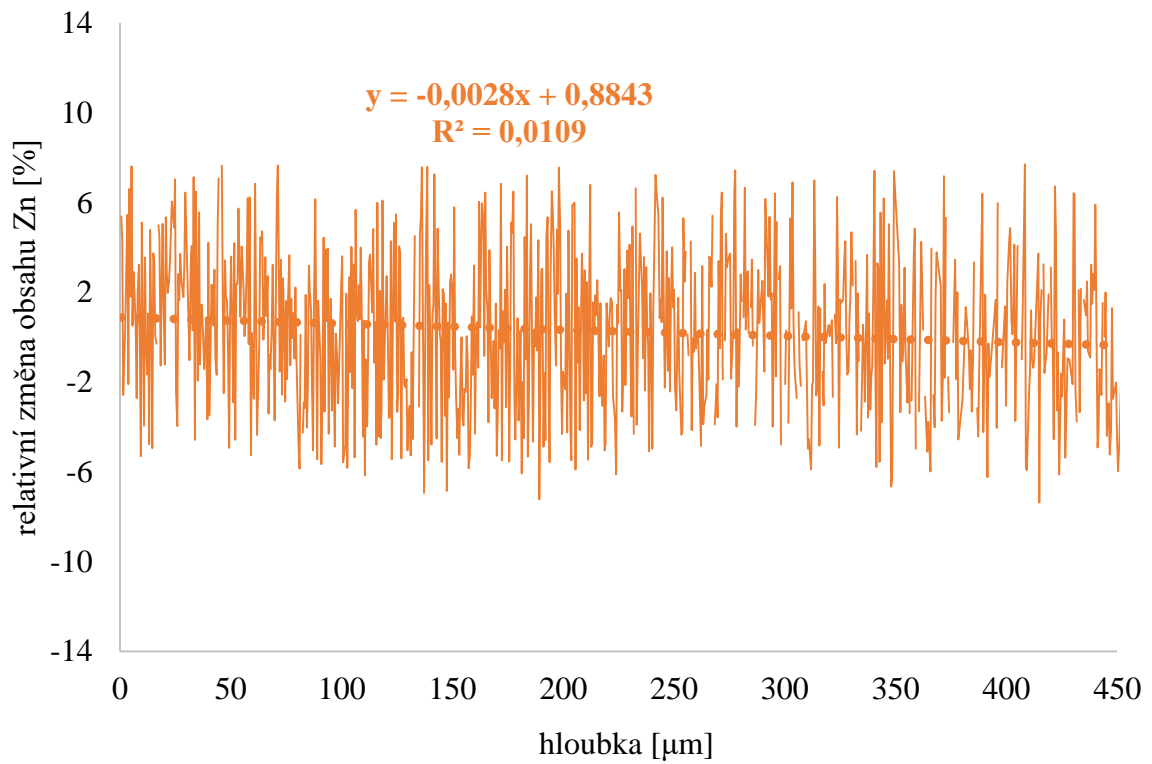
Nalisovaná jádra z materiálu B a C byla pálena v trubkové peci při třech různých maximálních teplotách. Standardní slinovací teplotě (T), teplotě o 50 °C nižší (T-50) a teplotě o 50 °C vyšší (T+50). Teplotní profil a atmosféra byly nastaveny tak, aby se co nejvíce shodovaly s obvyklými technologickými podmínkami výroby Mn-Zn feritů.

Vyhodnocení SEM/EDS

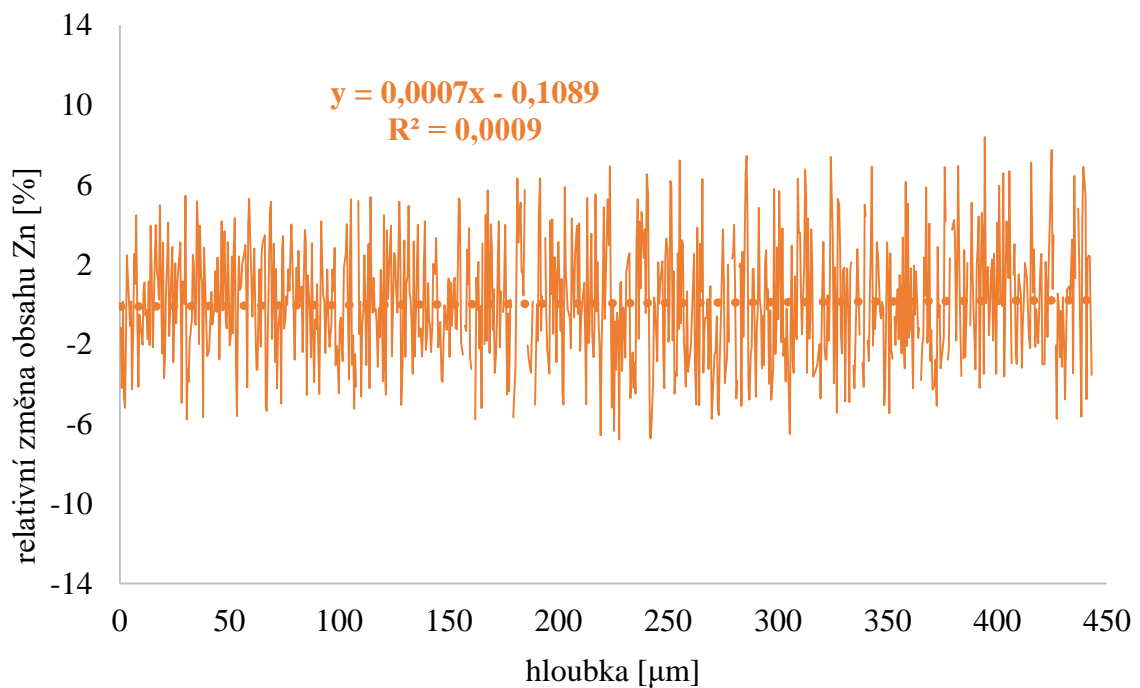
U vzorků byla vyhodnocena hloubka úbytku zinku z povrchové vrstvy v závislosti na různých teplotách výpalu. Tab. 4.3 shrnuje tloušťky vrstev ochuzených o zinek u vybraných materiálů při jednotlivých teplotách výpalu. Na dolních stranách jader nebyla ztráta zinku u žádného vzorku naměřena, a to ani u jader pálených při teplotách T+50. Vrstva ochuzená o zinek byla detekována pouze na horních stranách jader přístupnějších pro atmosféru při teplotách výpalu T a T+50. Při nejnižších teplotách výpalu (T-50) nebyla vrstva ochuzená o zinek ve vzorcích z materiálu B ani C naměřena. Graf závislosti relativní změny obsahu zinku na hloubce pro materiály B a C je na obr. 4.20 a 4.21. Při standardních slinovacích teplotách již byla ve vzorcích oddělena oblast se sníženou koncentrací zinku od oblasti s konstantní koncentrací zinku u obou materiálů. U materiálu B byla tloušťka vrstvy ochuzené o zinek přibližně 125 μm, viz obr. 4.22 a u materiálu C 100 μm – obr. 4.23. K ještě většímu prohloubení vrstvy ochuzené o zinek došlo při teplotě výpalu T+50. Tloušťka vrstvy ochuzené o zinek byla v tomto případě dvojnásobná v porovnání s tloušťkou vrstvy ochuzené o zinek při standardní teplotě výpalu, a to jak u materiálu B, tak u materiálu C – obr. 4.24 a 4.25. Teplota výpalu měla přímý vliv na vypařování zinku ze vzorku a s rostoucí teplotou výpalu docházelo k vypařování zinku z větší hloubky.

Tab. 4.3: Tabulka shrnující tloušťky povrchových vrstev ochuzených o Zn v mikrometrech pro materiály B a C při teplotách výpalu T-50, T a T+50

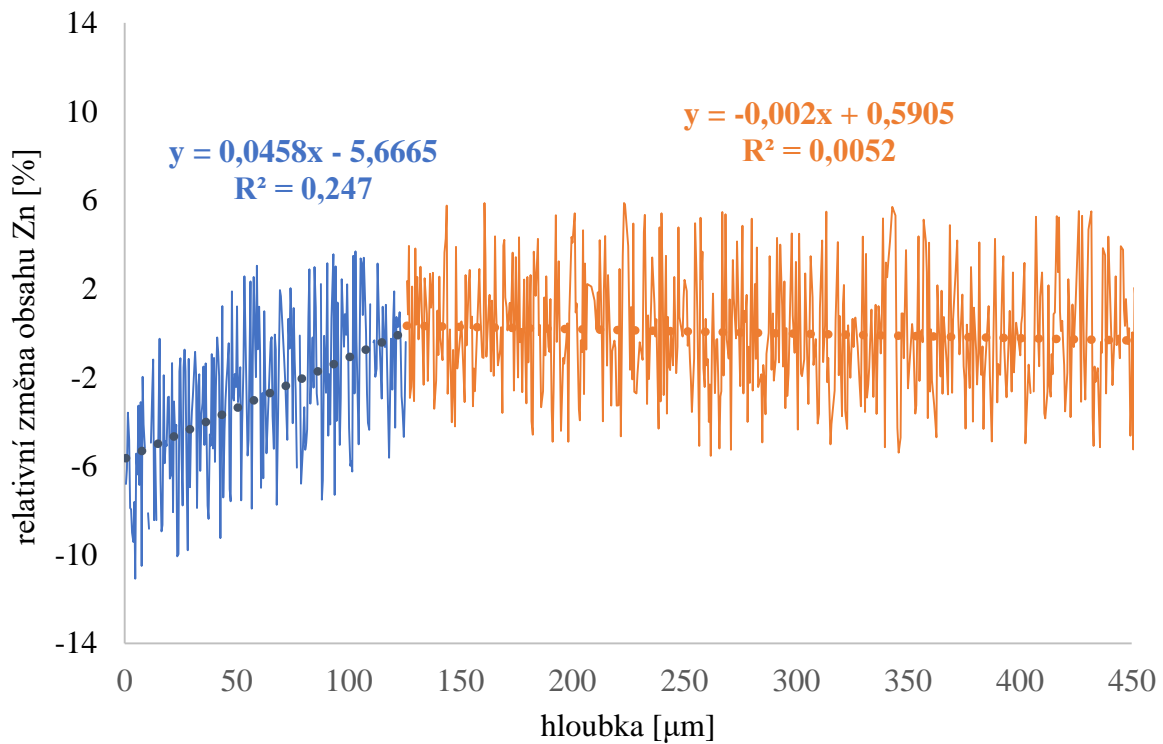
Materiál	Teplota výpalu	Tloušťka vrstvy ochuzené o Zn [μm] (horní strana jader)
B	T-50	0
	T	125
	T+50	200
C	T-50	0
	T	100
	T+50	200



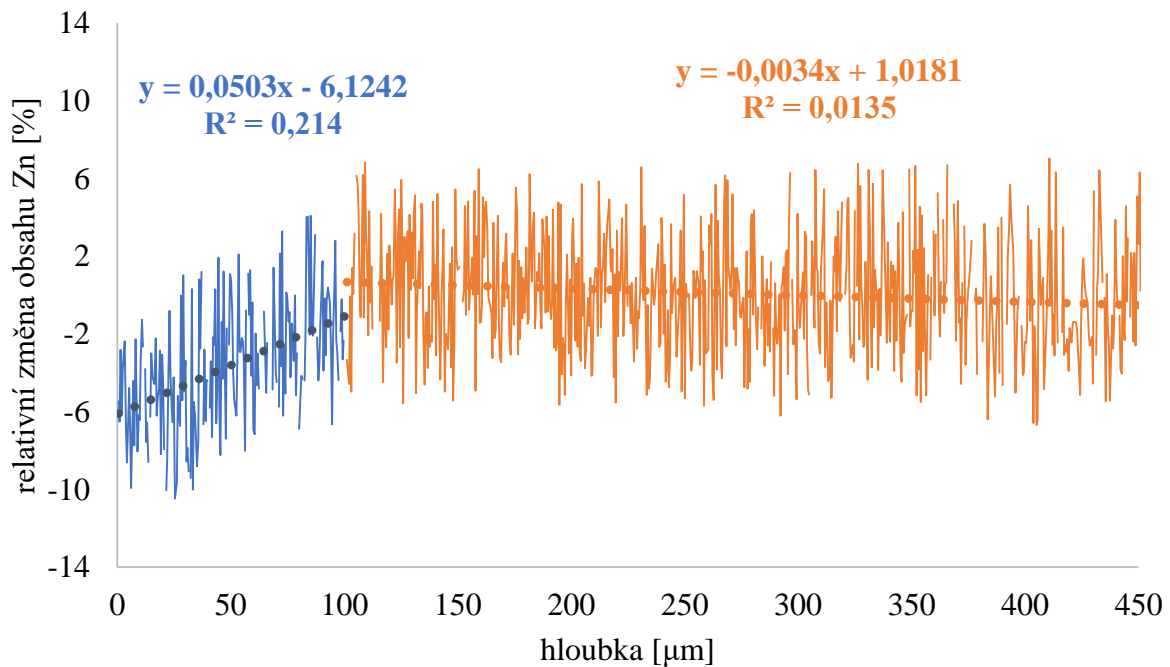
Obr. 4.20: Graf závislosti relativní změny obsahu Zn na hloubce pod povrchem feritu – materiál B, teplota výpalu T-50



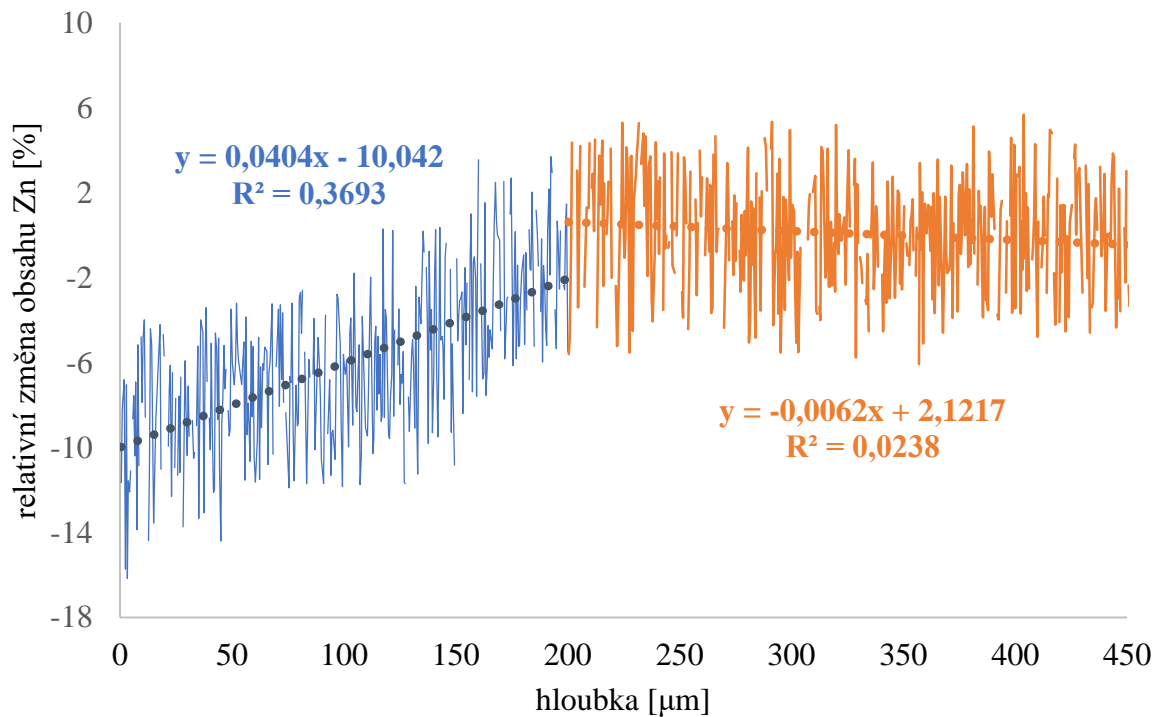
Obr. 4.21: Graf závislosti relativní změny obsahu Zn na hloubce pod povrchem feritu – materiál C, teplota výpalu T-50



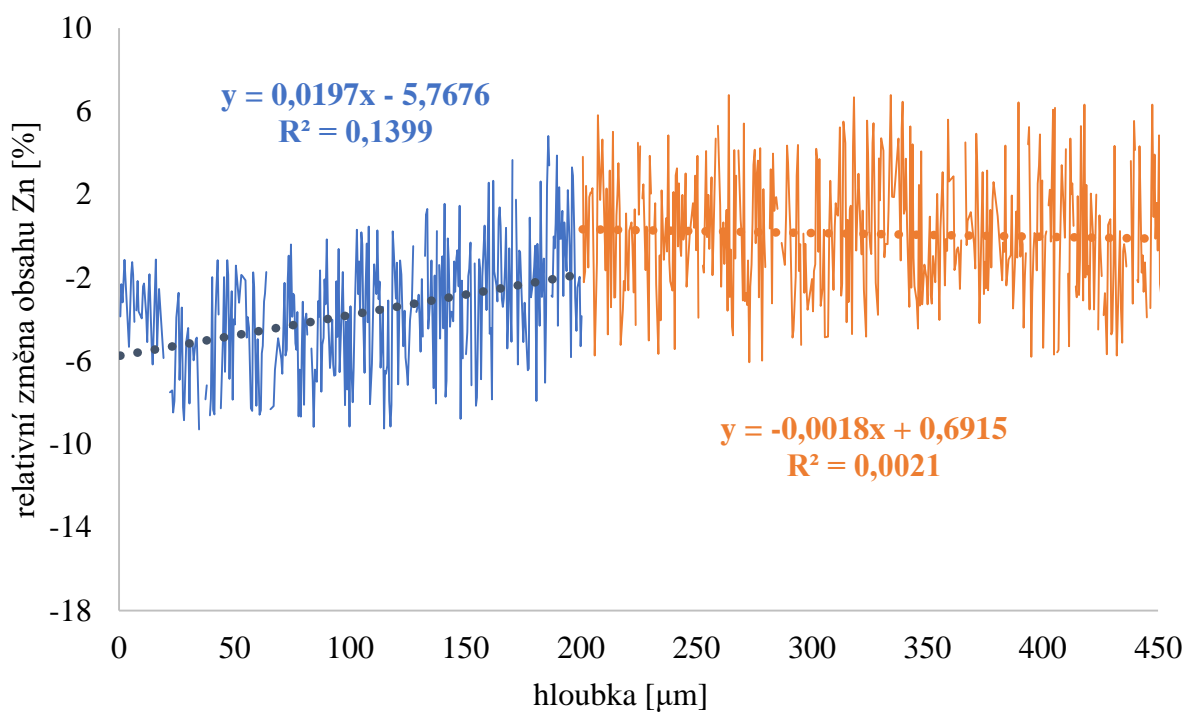
Obr. 4.22: Graf závislosti relativní změny obsahu Zn na hloubce pod povrchem feritu – materiál B, teplota výpalu T



Obr. 4.23: Graf závislosti relativní změny obsahu Zn na hloubce pod povrchem feritu – materiál C, teplota výpalu T



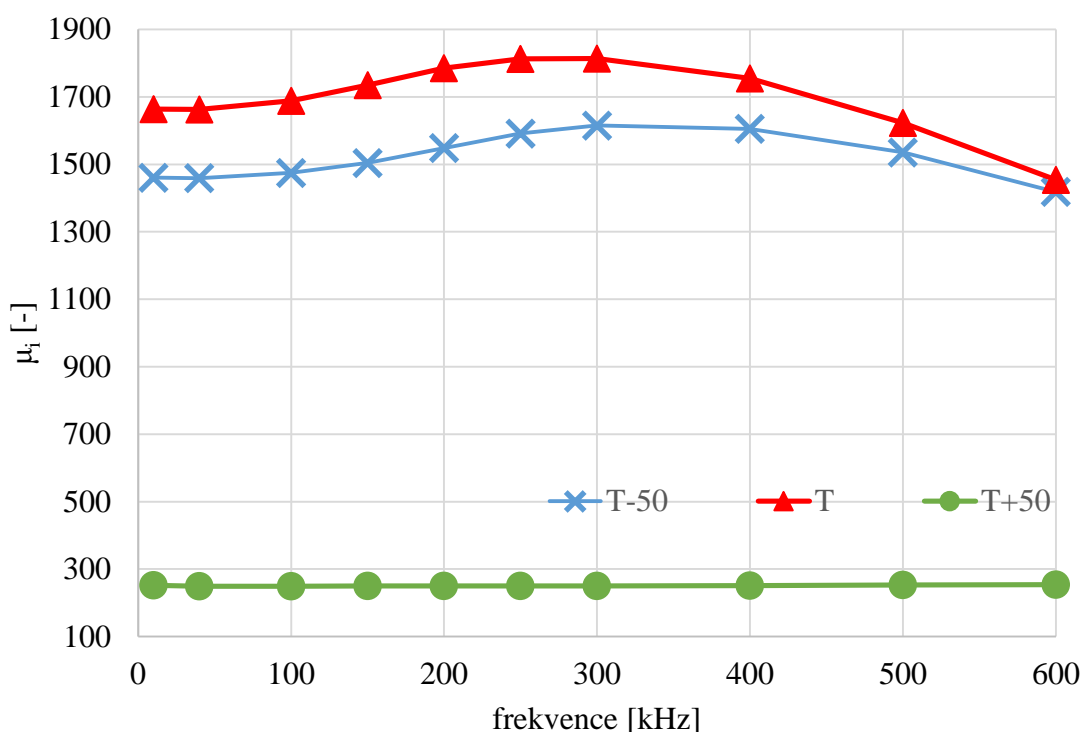
Obr. 4.24: Graf závislosti relativní změny obsahu Zn na hloubce pod povrchem feritu – materiál B, teplota výpalu T+50



Obr. 4.25: Graf závislosti relativní změny obsahu Zn na hloubce pod povrchem feritu – materiál C, teplota výpalu T+50

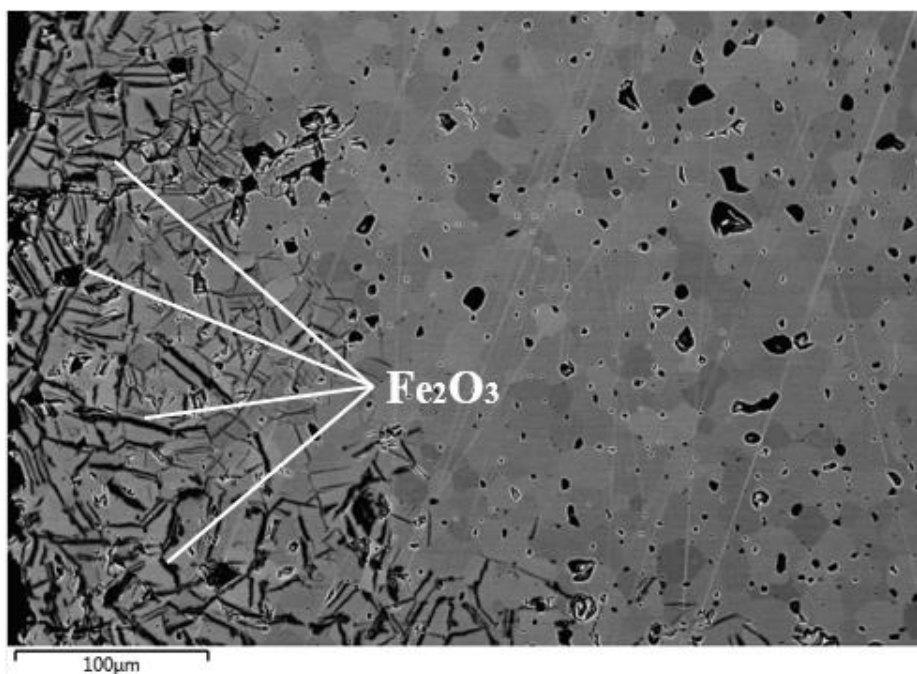
Vyhodnocení elektromagnetických vlastností

Pro proměření frekvenční závislosti permeability byla z každého výpalu při dané teplotě (T-50, T a T+50) proměřena vždy tři jádra. Naměřené hodnoty byly zprůměrovány a byly vyneseny do grafu. Na obr. 4.26 je graf závislosti počáteční permeability na frekvenci pro jádra z materiálu B, jádra pálená při třech různých teplotách. Přestože jádra pálená při standardní slinovací teplotě T dosahovala nejvyšší permeability přibližně okolo 1700, jednalo se o velmi nízkou hodnotu. Očekávaná hodnota permeability byla 10000. Snížení hodnoty permeability tedy nebylo možné přisoudit vlivu teploty výpalu a vypařování zinku z povrchu vzorku.

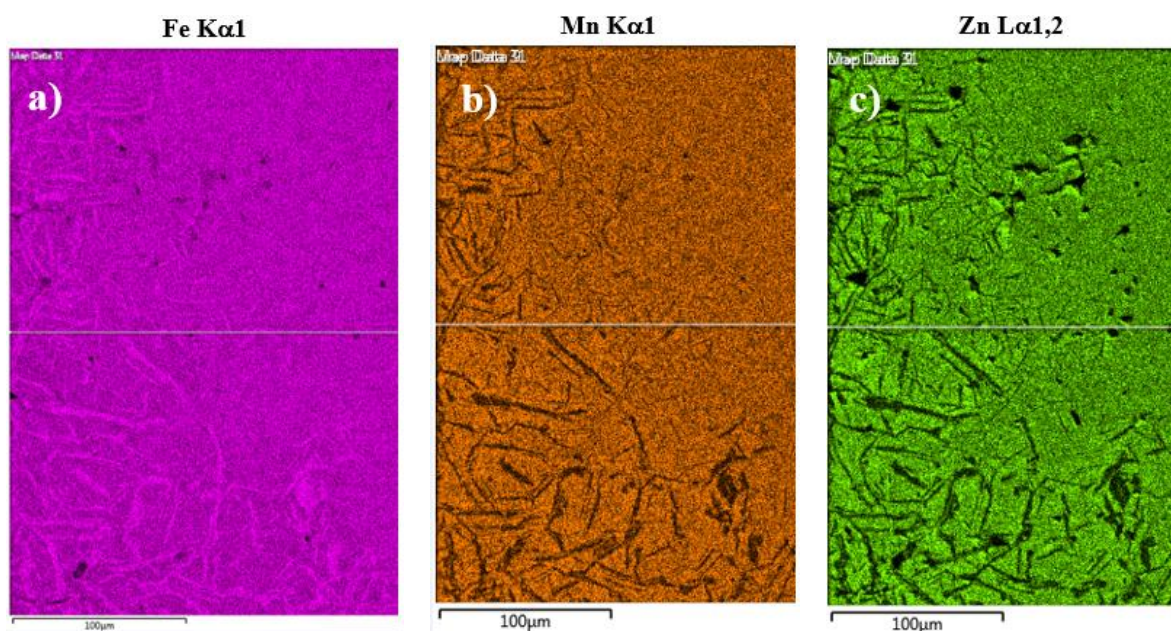


Obr. 4.26: Graf závislosti počáteční permeability na frekvenci pro jádra z materiálu B pálená při teplotách T-50, T a T+50

Snímky ze SEM ukázaly, že byly u všech vzorků v povrchových vrstvách přítomny narostlé jehličky, tmavé žilky, které sahaly do tloušťky přibližně 100 – 300 μm . Z prvkových map železa, zinku a manganu a z prvkového složení bylo zjištěno, že tmavé žilky na obrázku ze SEM mikroskopu byly krystalky oxidu železitého – obr. 4.27. Prvkové mapy železa, manganu a zinku znázorňuje obr. 4.28. Tab. 4.4 shrnuje obsahy prvků v místě výskytu tmavých žilek. Nejvíce zastoupenými prvky byly kyslík – 59,58 at. % a železo – 36,85 at. %. V místě se nevyskytoval téměř žádný mangan ani zinek.



Obr. 4.27: Snímek ze SEM vzorku slinovaného při teplotě T+50, ukázka přítomnosti Fe_2O_3 – tmavé žilky

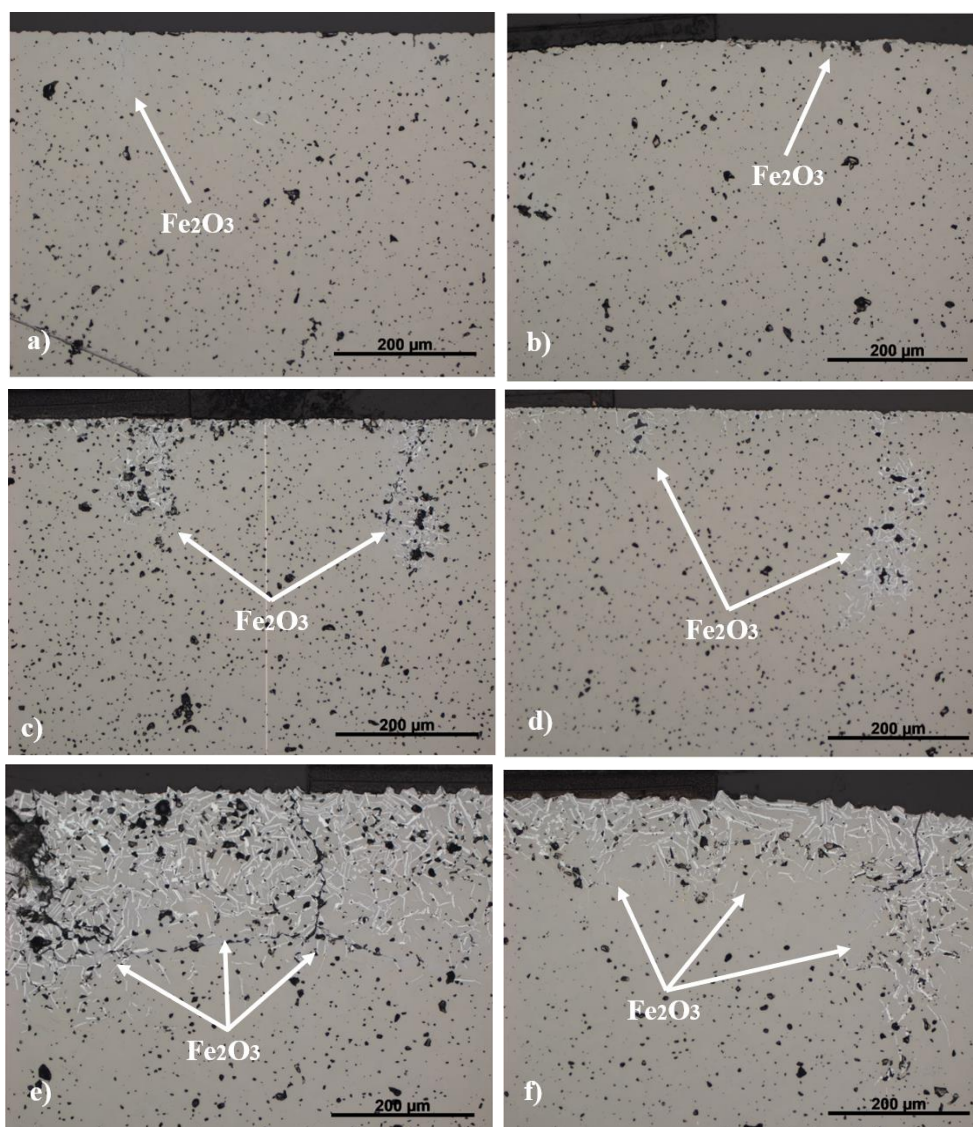


Obr. 4.28: Prvková mapa a) železa b) manganu c) zinku

Tab. 4.4: Prvkové složení vzorku v místě výskytu Fe_2O_3

Prvek	O	Mn	Fe	Zn
atomová procenta [%]	59.58	2.72	36.85	0.84
směrodatná odchylka [%]	0.96	1.08	0.71	0.20

Ze snímků z optického mikroskopu obr. 4.29 bylo zjištěno, že největší obsah Fe_2O_3 byl u vzorků pálených při nejvyšších teplotách $T+50$ a naopak nejnižší obsah Fe_2O_3 byl u vzorků pálených při standardní slinovací teplotě. Na základě zjištěné přítomnosti Fe_2O_3 ve vzorcích bylo předpokládáno, že při chlazení byla překročena fázová hranice spinelu a spinelu + Fe_2O_3 viz obr. 3.24. V atmosféře byl pravděpodobně při chlazení přebytek kyslíku, což ve svém důsledku vedlo k rozpadu spinelové struktury, a tedy k rapidnímu snížení permeability. Nejvýraznější pokles permeability a současně nejvyšší obsah Fe_2O_3 byl zaznamenán u vzorků pálených při teplotě $T+50$ a naopak k nejnižšímu snížení hodnoty permeability došlo u vzorků slinovaných při standardní slinovací teplotě s pouze malým obsahem Fe_2O_3 v povrchové vrstvě.



Obr 4.29: Snímky z optického mikroskopu: a) materiál B, teplota slinování T b) materiál C, teplota slinování T c) materiál B, teplota slinování T-50 d) materiál C, teplota slinování T-50 e) materiál B, teplota slinování T+50 e) materiál C, teplota slinování T+50

4.4.3. Vyhodnocení vlivu polohy jader v peci na ztrátu zinku a permeabilitu

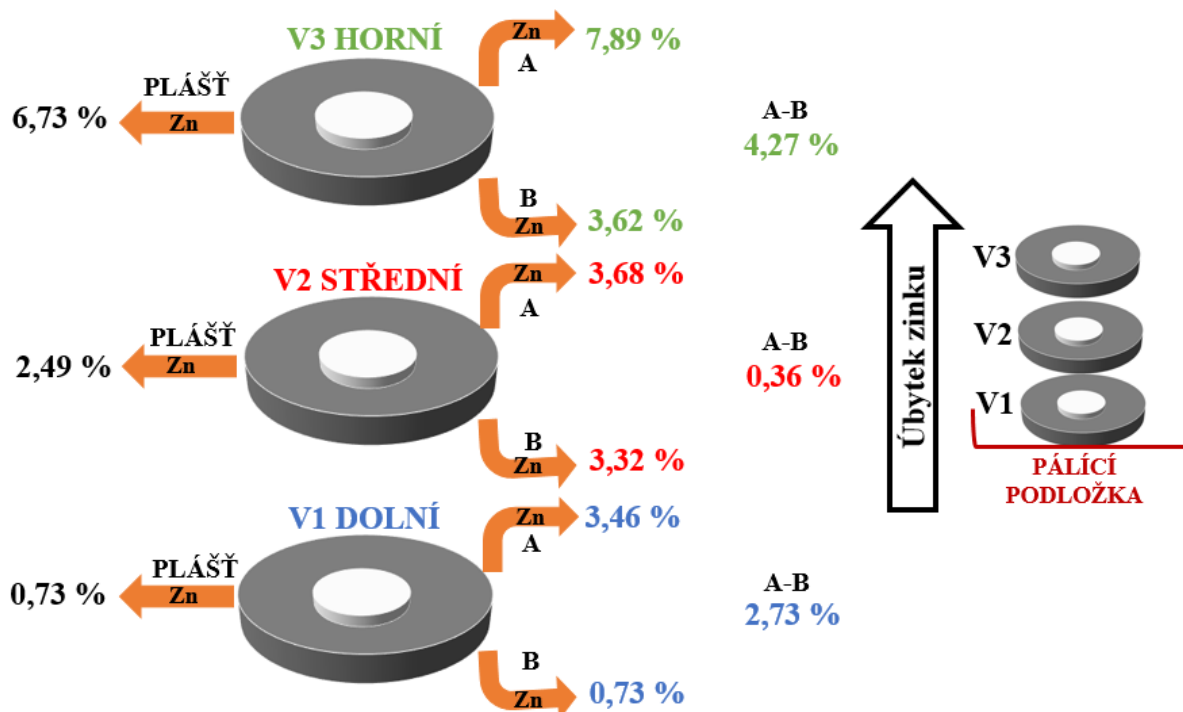
4.4.3.1. Vyhodnocení jader R12,5 mm

Vyhodnocení procentuálního úbytku zinku z povrchu jader

Tabulka 4.5 shrnuje naměřené hodnoty relativního úbytku zinku z povrchu jader vůči koncentraci zinku v objemu – měřeno na lomu. Z naměřených výsledků bylo zjištěno, že k největšímu úbytku zinku docházelo na jádrech, která byla při výpalu umístěna v horních vrstvách – V3. Konkrétně se jednalo o horní strany jader (A), které byly nejméně kryté, a tedy nejvíce přístupné pro atmosféru. Relativní úbytek zinku se zde pohyboval v průměru okolo 7,65 %. Naopak nejmenší relativní úbytek zinku byl naměřen na spodních stranách jader (B) z dolní vrstvy (V1) – v průměru okolo 0,73 %. Na stykových plochách jader z vrstvy V1 a V2 byl naměřen relativní úbytek zinku okolo 3,3 % a nepatrně vyšší úbytek, okolo 3,6 % byl zjištěn na stykových plochách jader z vrstvy V2 a V3. Pro přehlednější interpretaci dat byl vytvořen obr. 4.30 s výsledky pro jádra 10. Obecně lze říci, že byl vyzorován trend úbytku zinku, který se zvyšoval od spodní vrstvy V1 přes vrstvu V2 až po horní vrstvu V3 – obr. 4.30 černá šipka. Stejný trend v relativním úbytku zinku byl pozorován i na vnějších obvodech jader (plášť) – v dolní vrstvě byl naměřen relativní úbytek zinku 0,73 %, ve střední 2,49 % a v horní 6,73 %. Dále bylo zjištěno, že minimální rozdíl v úbytku zinku při porovnání dolní (B) a horní (A) strany jader byl naměřen u jader ze střední vrstvy, v průměru okolo 0,36 % a naopak největší rozdíl byl naměřen u jader z horní vrstvy v průměru okolo 4,27 %.

Tab. 4.5: Naměřené relativní úbytky zinku na povrchu jader – R12,5 mm

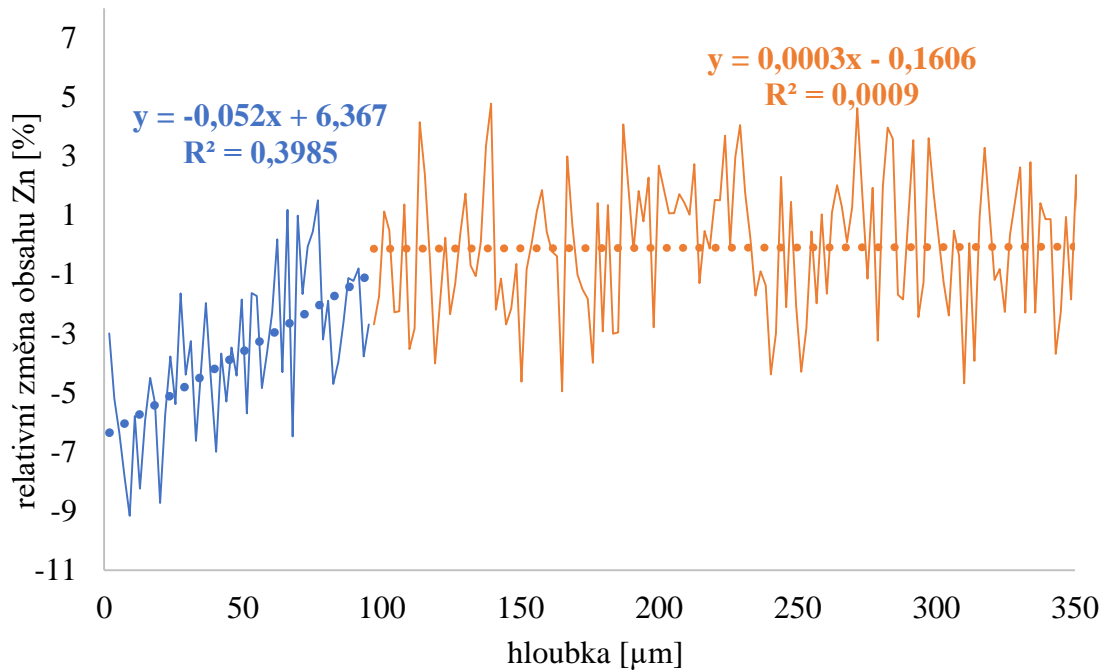
R12,5 mm		Relativní úbytek Zn [%]			
vrstva	část jádra	Jádro 10	Jádro 11	Jádro 13	Jádro 16
V3 (horní)	horní A	7,89	7,68	7,51	7,53
	dolní B	3,62	3,60	4,36	4,34
	plášť P	6,73	6,75	6,20	6,64
V2 (střed)	horní A	3,68	3,97	4,03	4,76
	dolní B	3,32	3,20	3,74	3,81
	plášť P	2,49	3,68	4,10	3,34
V1 (dolní)	horní A	3,46	4,28	3,83	3,89
	dolní B	0,73	0,57	1,97	1,15
	plášť P	1,94	1,87	2,25	2,55



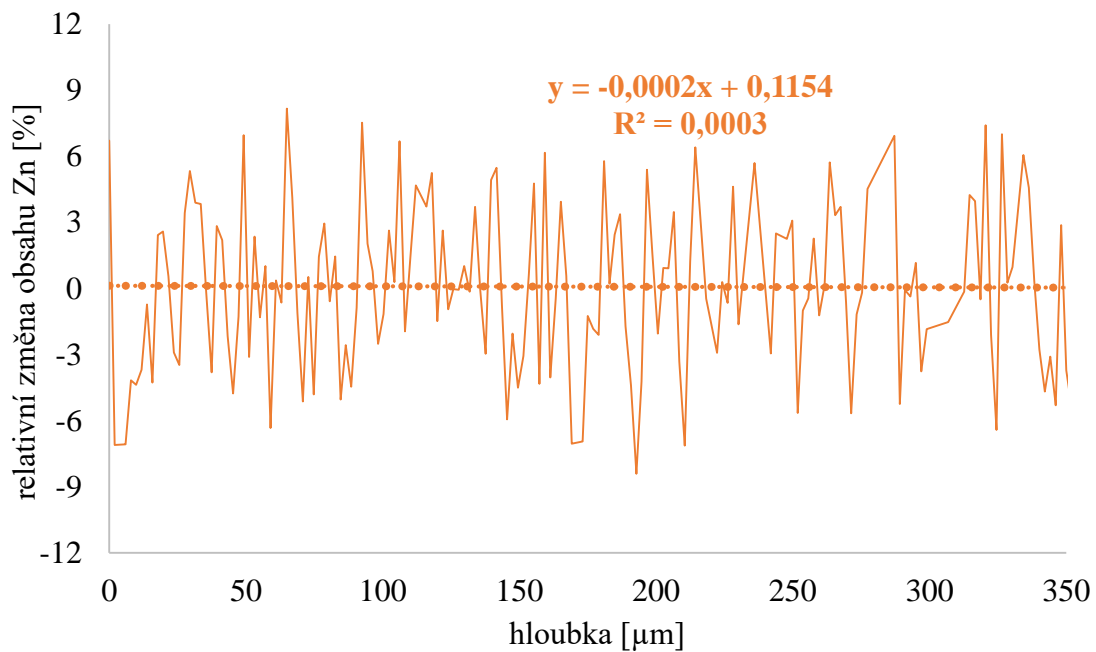
Obr. 4.30: Schéma relativního úbytku zinku v jednotlivých vrstvách – jádra č. 10 (hodnoty úbytku převzaty z tabulky 4.5)

Vyhodnocení SEM/EDS

Zvolená metoda měla nižší přesnost určení složení (% úbytku Zn). I přes toto omezení byla přibližně oddělena oblast se sníženou koncentrací zinku poblíž povrchu a oblast s konstantní koncentrací zinku v objemu. Vzhledem k omezením byly tyto oblasti aproximovány přímkami. Podle očekávání byl naměřen největší úbytek zinku na horním povrchu horní vrstvy jader – V3. Odhadovaná hloubka oblasti ochuzené o zinek byla přibližně 100 μm – obr. 4.31. Změna koncentrace zinku na povrchu vůči objemu byla zhruba 6,5 %. Tato hodnota byla ve velice dobré shodě s hodnotou naměřenou pomocí ručního spektrometru XRF Niton, viz tabulka 4.5. U jader, kde úbytek zinku nebyl tak velký, nebyla v rámci přesnosti metody SEM/EDS žádná oblast ochuzená o zinek pozorována – obr. 4.32. Úbytek zinku tak byl prokázán pouze měřením pomocí ručního XRF spektrometru.



Obr. 4.31: Graf závislosti relativní změny obsahu Zn na hloubce pod povrchem feritu – vrstva V3, horní strana jádra A

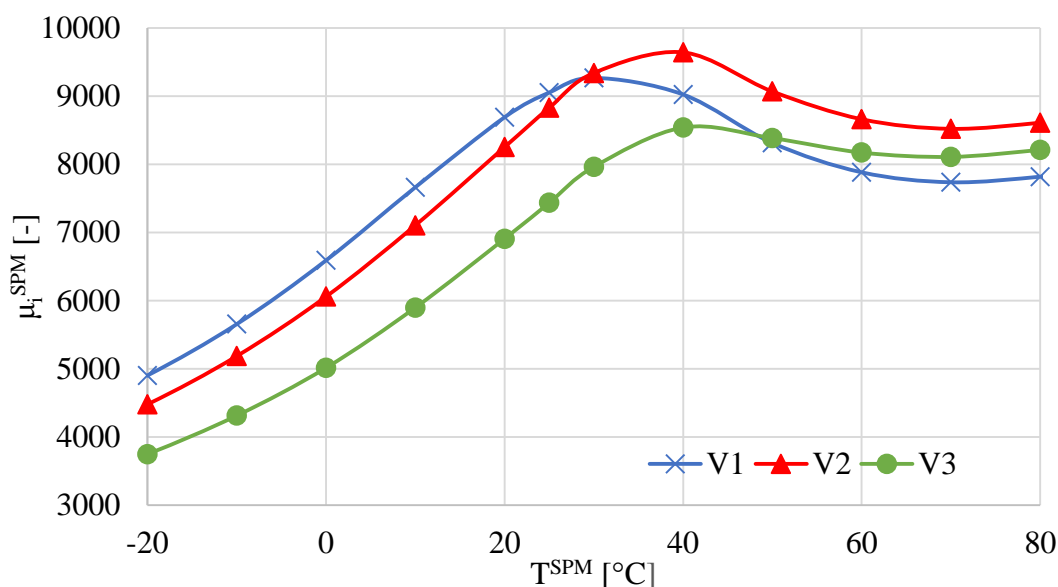


Obr. 4.32: Graf závislosti relativní změny obsahu Zn na hloubce pod povrchem feritu – vrstva V1, horní strana jádra A

Vyhodnocení elektromagnetických vlastností

a) Vyhodnocení teplotní závislosti permeability

U vybraných jader z jednotlivých vrstev byly proměřeny závislosti počáteční permeability na teplotě. Tyto hodnoty byly zprůměrovány a byly vyneseny do grafu obr. 4.33.

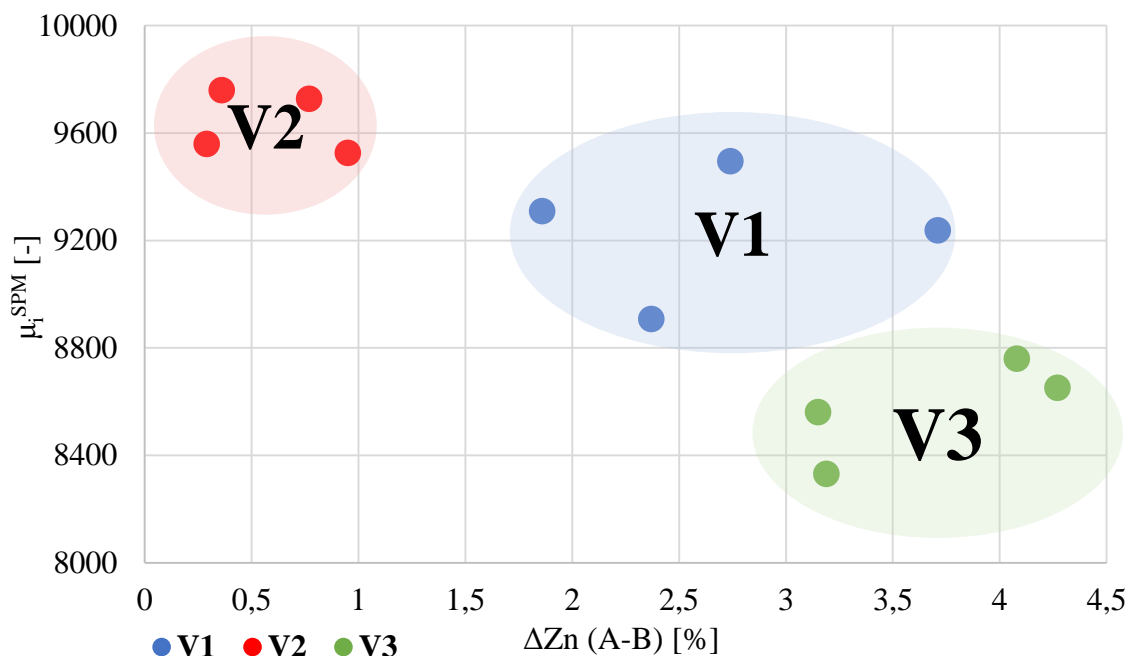


Obr. 4.33: Graf závislosti počáteční permeability na teplotě – okolí SPM

Detailnější analýzou SPM byly určeny hodnoty T^{SPM} a μ_i^{SPM} – tab. 4.6. Nejnižší hodnota μ_i^{SPM} byla naměřena u jader ležících v horní V3 vrstvě 8570 a nejvyšší hodnota byla naměřena u jader ve střední V2 vrstvě 9658. Rozdíl v naměřených permeabilitách mezi těmito vrstvami byl přibližně 1000. Tento jev byl přisouzen vlivu vypařování zinku z povrchu feritu. Pro detailnější vyhodnocení byl sestaven graf závislosti permeability na relativním úbytku zinku, kdy byla hodnota relativního úbytku zinku na horní straně jádra A odečtena od relativního úbytku zinku na dolní straně jádra B – obr. 4.34. Z grafu je patrné, že s rostoucím relativním úbytkem zinku docházelo ke snížení permeability. Největší relativní úbytek zinku a nejnižší permeabilita byly naměřeny u jader z horní vrstvy V3. Naopak nejvyšší permeabilita, a tedy nejmenší relativní úbytek zinku byly naměřeny u jader ze střední vrstvy V2, kde byl rozdíl v úbytku zinku mezi horní a dolní stranou pouze okolo 0,8 %. Bylo předpokládáno, že právě tento koncentrační rozdíl měl rozhodující vliv na vzniklé napětí ve vzorku a tím na hodnotu permeability. Napětí způsobené změnou koncentrace zinku na vnějším plášti, které bylo stejné po celém obvodu, mělo jistě také vliv na hodnotu počáteční permeability, ovšem hlavní efekt měl patrně koncentrační rozdíl mezi horním a dolním povrchem vzorku.

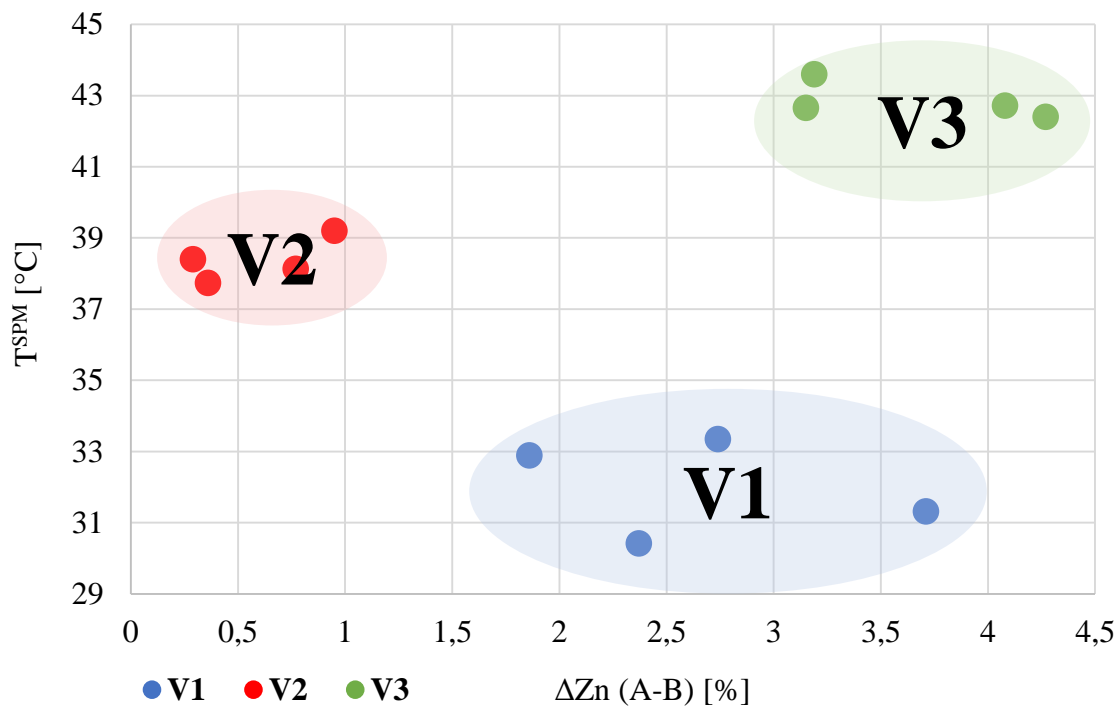
Tab. 4.6: Zjištěné hodnoty T^{SPM} a μ_i^{SPM} pro jednotlivé vrstvy

Vrstva	T^{SPM} [°C]	μ_i^{SPM} [-]
V1 dolní	32,3	9291
V2 střední	38,5	9658
V3 horní	42,9	8570

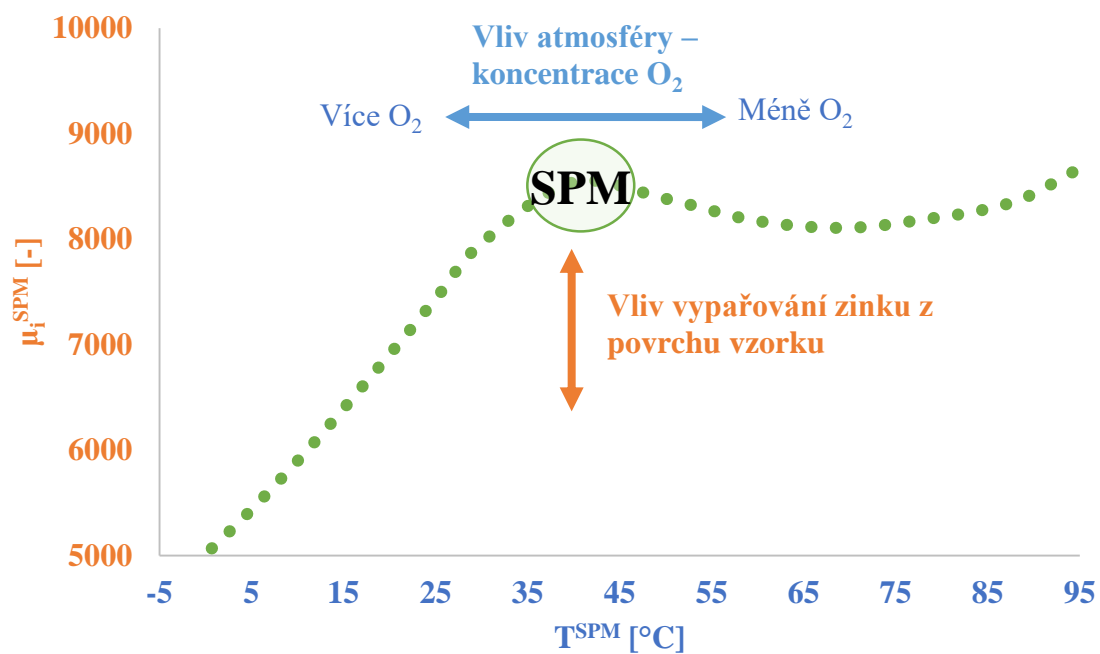


4.34: Graf závislosti počáteční permeability na relativním úbytku zinku

Obrázek 4.35 dává do souvislosti zjištěnou teplotu T^{SPM} a rozdíl relativního úbytku zinku mezi horními a dolními stranami jader. Kromě snížení hodnot permeabilit bylo vypořádkováno, že u jader, která ležela ve vyšších vrstvách s nižším obsahem Zn, byla hodnota T^{SPM} vyšší o několik stupňů, než byla hodnota u jader ve spodní vrstvě. Tento posun polohy SPM byl pravděpodobně způsoben ještě jiným efektem, než ztrátou zinku během slinovacího procesu. Na základě literatury bylo zjištěno, že obdobný posun polohy SPM byl pro vysokopermeabilní materiály pozorován i jinými autory, kteří posun SPM přiřadili jednoznačně vlivu slinovací atmosféry v průběhu výroby feritů [81, 82]. Toto chování bylo pozorováno jak při izotermických experimentech [81], tak při různé délce slinování [82]. Autoři [81] navíc určili, že se poloha SPM při stejně dlouhém výpalu může redukcí kyslíkové atmosféry z 0,05 % na 0,0125 % změnit až o 50 °C. Vysvětlení tohoto efektu přiřadili změně valence Fe iontů v krystalové mříži v závislosti na oxidačně-redukčních reakcích při slinování feritů. V souladu s tím bylo předpokládáno, že vzorky z horních vrstev (V2 a V3) mohly být při výpalu vystaveny atmosféře s nižší koncentrací kyslíku, v porovnání s vrstvou spodní – V1. Vzorky z horních vrstev při slinování v redukční atmosféře získaly jiný poměr Fe^{2+}/Fe^{3+} iontů než spodní, což ve svém důsledku vedlo k posunu SPM k vyšším teplotám. Posun polohy SPM nebyl velký, pouze několik stupňů. Případný rozdíl v koncentraci O_2 byl tedy také malý a mohl být způsoben například: tvarem lodičky, nakládkou vzorků, tvarem vzorků, prouděním atmosféry během slinovacího cyklu [81], nastavením slinovací atmosféry (plná/prázdná komora) apod. Pro názornější představu posunu polohy SPM v závislosti na vypařování zinku a vlivu slinovací atmosféry byl vytvořen graf, obr. 4.36. Vypařování zinku vedlo k posunu SPM k nižším hodnotám permeability a v závislosti na koncentraci kyslíku ve slinovací atmosféře docházelo k posunu polohy SPM k vyšším/nižším teplotám (čím více kyslíku, tím nižší teploty a naopak).



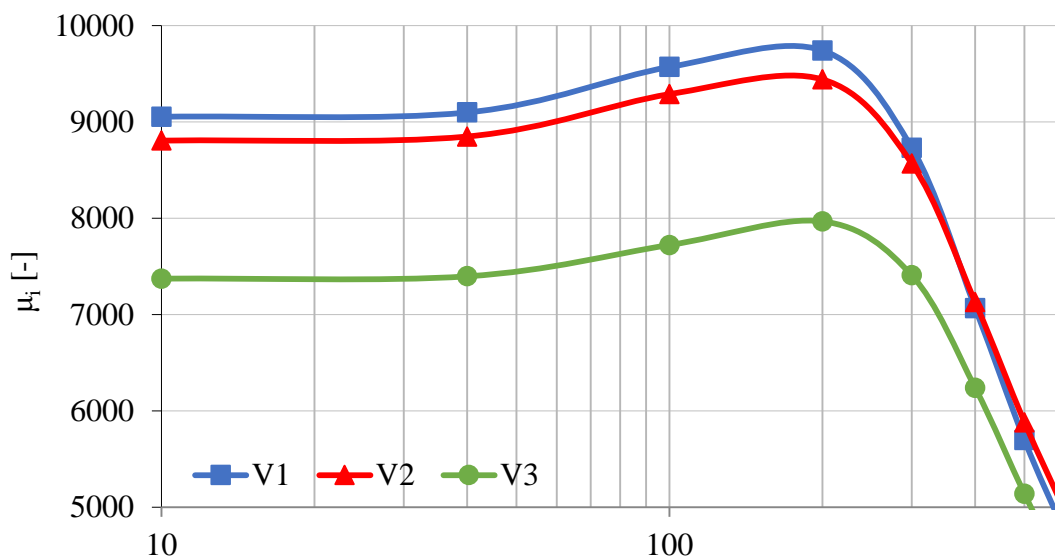
Obr. 4.35: Graf závislosti teploty SPM na relativním úbytku zinku



Obr. 4.36: Ukázka posunu polohy SPM – vliv atmosféry (obsah O_2) a vliv vypařování Zn z povrchu vzorku

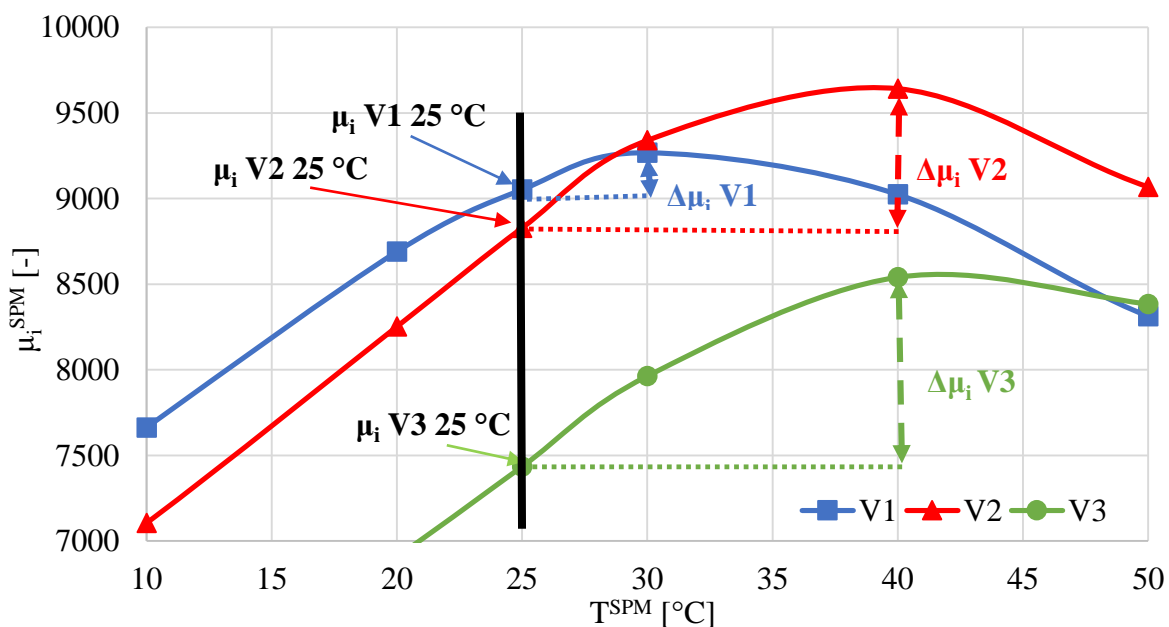
b) Vyhodnocení frekvenční závislosti permeability

Na obr. 4.37 je znázorněna počáteční permeabilita vzorků v závislosti na frekvenci. I v tomto případě byla nejnižší počáteční permeabilita naměřena u jader, která při výpalu ležela v horní vrstvě – V3. Permeabilita se zde pohybovala okolo 7500.



Obr. 4.37: Graf závislosti počáteční permeability na frekvenci

Nejvyšší hodnotu permeability pak vykazovala jádra z dolní vrstvy V1 (modrá křivka), nikoli jádra z vrstvy V2, tak jak ukázala teplotní závislost permeability. Tento fakt lze vysvětlit pomocí obr. 4.38. Zatímco frekvenční závislost permeability byla měřena při 25 °C (černá čára) – obr 4.38, teplotní závislost byla měřena v intervalu teplot od - 40 °C do 150 °C. Nárůst na hodnotu μ_i^{SPM} byl v případě vrstvy V1 mnohem menší, v porovnání s nárůstem u vrstvy V2. Z tohoto důvodu byla hodnota μ_i při 25 °C pro vrstvu V1 nejvyšší, ale při hodnotě μ_i^{SPM} nižší ve srovnání s vrstvou V2.



Obr. 4.38: Graf závislosti počáteční permeability na teplotě pro jednotlivé vrstvy

4.4.3.2. Vyhodnocení jader R38,1 mm

Vyhodnocení procentuálního úbytku zinku z povrchu jader

Vzhledem k tomu, že se hodnoty naměřené pomocí ručního XRF spektrometru během měření lišily v rámci daného jádra, byly vzorky proměřeny nejdříve na čtyřech místech na horní a dolní straně jádra a následně na osmi místech po obvodu pláště.

a) Horní a dolní strana jádra

Pro měření relativního úbytku zinku na horních a dolních stranách jádra byly vybrány lodičky X8 a X15. Jedná se o lodičky, které se při výpalu lišily polohou v peci – obr. 4.5. Naměřené hodnoty byly zprůměrovány, protože si byly velmi podobné. Z výsledků měření bylo zjištěno, že ke ztrátě zinku docházelo, stejně tak jako u jader R12,5 mm, především z horní strany jádra A z horní vrstvy V2 – tab. 4.7. Ztráta zinku se však poměrně výrazně lišila u jader z lodičky X8 a X15. U jader z lodičky X8 se relativní úbytek zinku na horních stranách jader z horní vrstvy pohyboval v průměru okolo 7,5 % a u jader z lodičky X15 okolo 9,2 %. Z důvodu detailnějšího prozkoumání úbytku zinku z povrchu jádra byly vzorky navíc proměřeny po obvodu vnějšího pláště na osmi místech.

Tab. 4.7: Naměřené procentuální úbytky zinku u jader na lodičce X8 a X15

R 38,1 mm			Relativní úbytek Zn [%]							
			jádro							
lodička	vrstva	strana jádra	1	2	3	4	5	6	7	8
X8	V2	horní A	7,84	7,99	8,09	7,72	7,57	7,18	7,48	7,65
		dolní B	0,50	0,87	1,06	0,49	0,58	0,35	0,57	0,66
X15	V2	horní A	10,40	9,05	9,65	8,39	9,24	8,36	9,56	8,38
		dolní B	0,98	0,41	1,19	0,24	1,05	0,00	0,89	0,82

b) Vnější obvod pláště

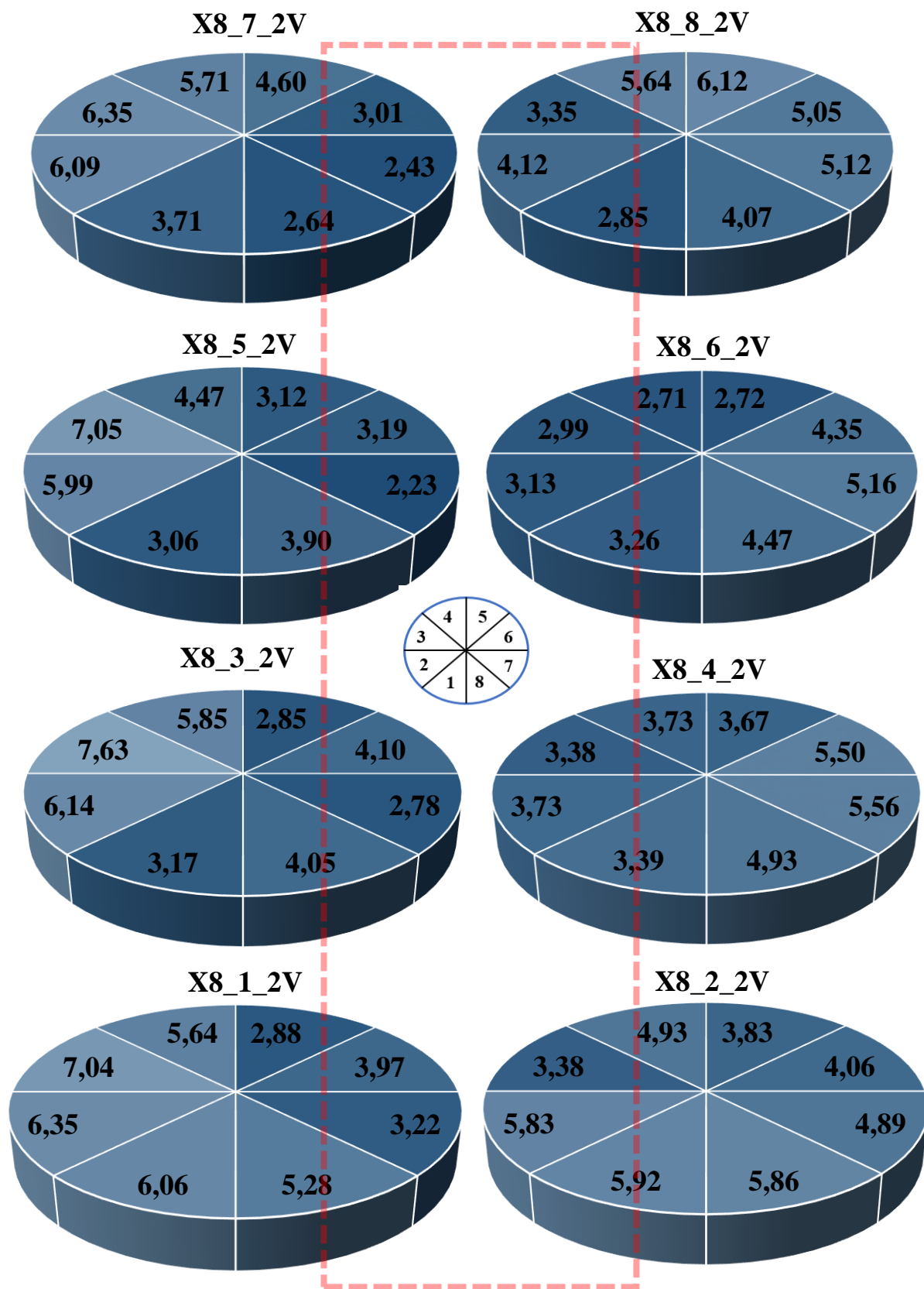
K měření úbytku zinku po obvodu pláště bylo vybráno 8 lodiček, které se lišily uložením v peci při výpalu. Konkrétně se jednalo o 2 lodičky ze spodní části pece - X1 a X3, o 4 lodičky ze střední části pece - X5, X6, X7, X8 a o 2 lodičky z horní části pece - X13 a X15 – obr. 4.5. Lodičky byly vybrány tak, aby mohl být proveden monitoring ztráty zinku v celé peci. U vybraných lodiček byla proměřena jádra z horní vrstvy V2 a u lodičky X15 byla navíc proměřena i jádra z dolní vrstvy V1. Pro ilustraci výsledků byly vybrány lodičky X8 a X15 – tab. 4.8. Bylo zjištěno, že průměrný relativní úbytek zinku po obvodu vnějšího pláště byl v rámci jader z lodičky X8 (z horní vrstvy V2) velmi podobný. Tento trend však nebyl porozován u jader z lodičky X15. Nejnižší relativní průměrný úbytek zinku (u lodičky X15 v horní vrstvě) byl naměřen u jádra 6, konkrétně 4,44 % a nejvyšší u jádra 1 – 7,18 %.

Dále je nutno konstatovat, že se relativní úbytek zinku lišil v rámci obvodu pláště. Tento jev byl pozorován u všech lodiček, a tedy u všech jader z horní vrstvy, ale také u jader z lodičky X15 z dolní vrstvy V1. Například lze uvést jádro číslo 1 z lodičky X8, kde na jedné z částí pláště byl naměřený relativní úbytek zinku 2,88 % a na jiné 7,04 %. Obecně lze říci,

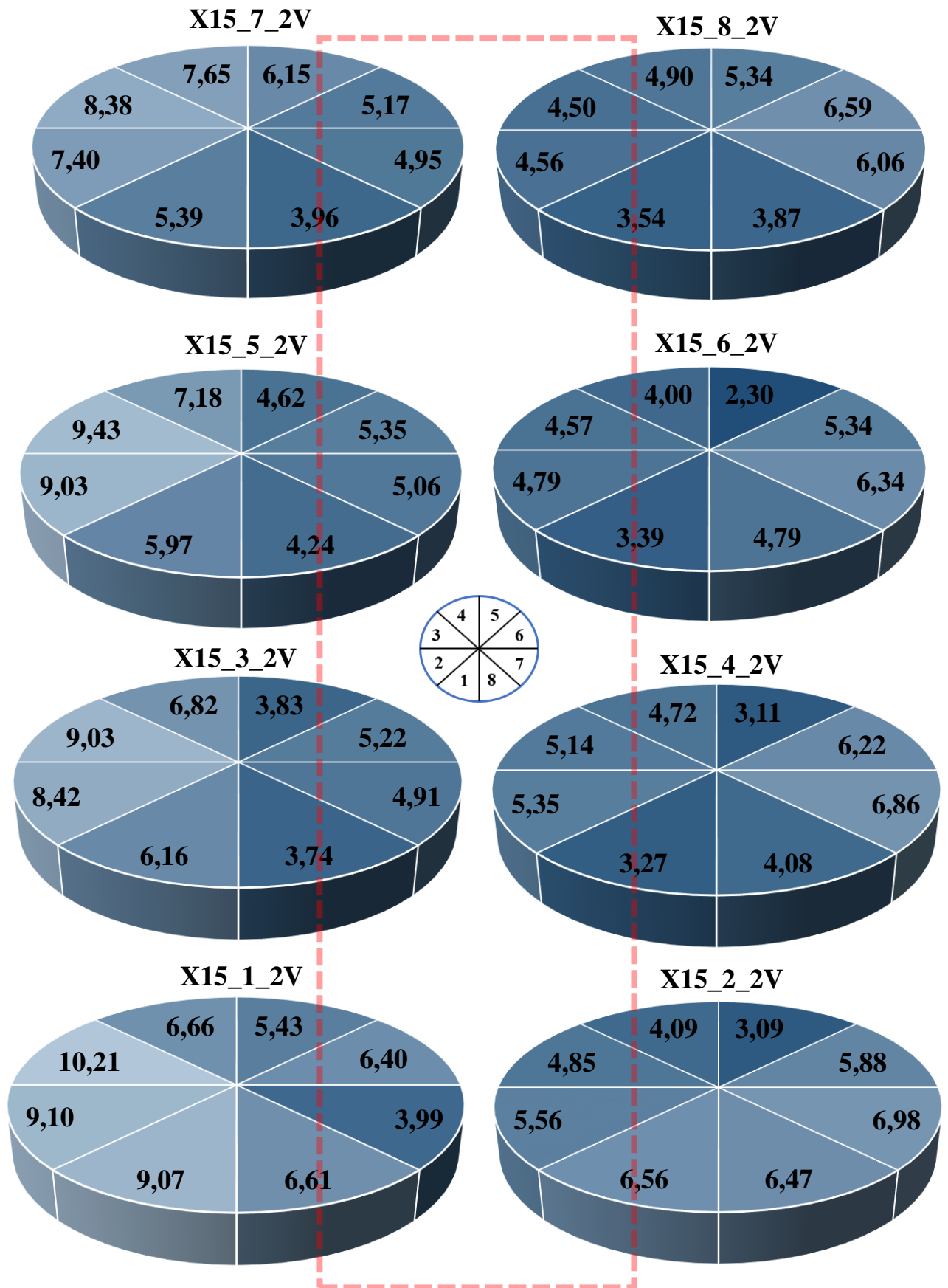
že krajní otevřené části jader, které byly dostupnější pro atmosféru, byly více ochuzené o zinek v porovnání se stranami jader přivrácených ke středu lodičky, kde spolu sousedily řady jader (tato oblast byla více obohacena o zinek). Tento jev ilustrují koláčové grafy jader z horní vrstvy V2 z lodičky X8 a X15 – obr. 4.39 a 4.40. Zde byl rozdíl oproti jádrům R12,5 mm, u kterých rozdíl v koncentraci zinku po obvodu pláště nebyl pozorován. Důvodem mohlo být to, že měla jádra R12,5 jiný tvar (zakřivení povrchu) a na lodičce byla rovnána s většími vzdálenostmi mezi sebou.

Tab. 4.8: Naměřené hodnoty pomocí ručního XRF spektrom. pro jádra z lodičky X8 a X15

R 38,1 mm			Relativní úbytek Zn [%]							
			jádro							
lodička	vrstva	část pláště	1	2	3	4	5	6	7	8
X8	2V	1	6,06	5,92	3,17	3,39	3,06	3,26	3,71	2,85
		2	6,35	5,83	6,14	3,73	5,99	3,13	6,09	4,12
		3	7,04	3,38	7,63	3,38	7,05	2,99	6,35	3,35
		4	5,64	4,93	5,85	3,73	4,47	2,71	5,71	5,64
		5	2,88	3,83	2,85	3,67	3,12	2,72	4,60	6,12
		6	3,97	4,06	4,10	5,50	3,19	4,35	3,01	5,05
		7	3,22	4,89	2,78	5,56	2,23	5,16	2,43	5,12
		8	5,28	5,86	4,05	4,93	3,90	4,47	2,64	4,07
				Průměr	5,06	4,84	4,57	4,24	4,13	3,60
X15	2V	1	9,07	6,56	6,16	3,27	5,97	3,39	5,39	3,54
		2	9,10	5,56	8,42	5,35	9,03	4,79	7,40	4,56
		3	10,21	4,85	9,03	5,14	9,43	4,57	8,38	4,50
		4	6,66	4,09	6,82	4,72	7,18	4,00	7,65	4,90
		5	5,43	3,09	3,83	3,11	4,62	2,30	6,15	5,34
		6	6,40	5,88	5,22	6,22	5,35	5,34	5,17	6,59
		7	3,99	6,98	4,91	6,86	5,06	6,34	4,95	6,06
		8	6,61	6,47	3,74	4,08	4,24	4,79	3,96	3,87
				Průměr	7,18	5,43	6,02	4,84	6,36	4,44
X15	1V	1	3,31	1,74	1,86	1,22	1,58	1,48	2,82	1,51
		2	3,54	2,99	3,81	2,20	3,12	2,25	4,26	2,33
		3	5,23	3,34	4,98	2,42	4,56	1,35	4,40	2,34
		4	3,79	2,52	3,89	2,01	2,71	1,30	2,93	2,27
		5	1,98	1,98	3,02	1,04	1,45	1,00	2,99	2,35
		6	2,13	2,20	2,04	2,35	1,68	2,19	2,25	2,67
		7	1,91	2,93	2,81	3,51	2,66	3,60	1,48	3,52
		8	2,86	1,93	1,74	2,50	2,14	1,18	2,31	1,71
				Průměr	3,09	2,45	3,02	2,16	2,49	1,80



Obr. 4.39: Grafické znázornění relativního úbytku Zn v jednotlivých částech jádra: lodička X8 – čím světlejší barva, tím větší úbytek Zn (červená oblast – oblast s vyšším obsahem Zn)

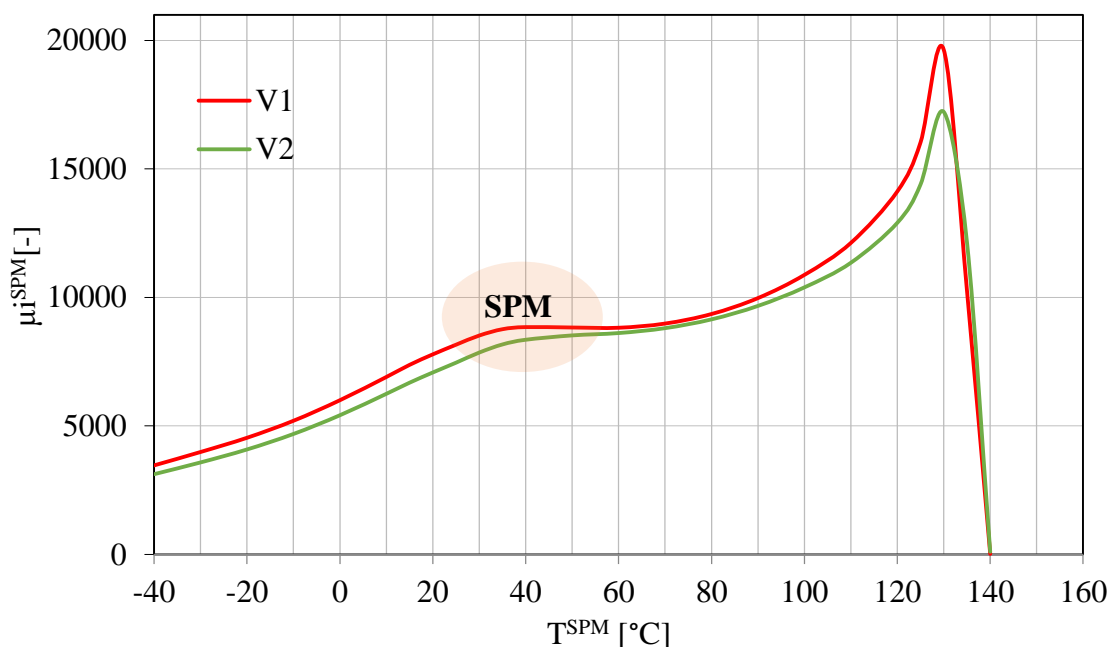


Obr. 4.40: Grafické znázornění relativního úbytku Zn v jednotlivých částech jádra: lodička X15 – čím světlejší barva, tím větší úbytek Zn (červená oblast – oblast s vyšším obsahem Zn)

Vyhodnocení elektromagnetických vlastností

a) Vyhodnocení teplotní závislosti permeability

U osmi jader z každé vrstvy byla proměřena závislost počáteční permeability na teplotě. Hodnoty byly způměrovány a následně vyneseny do grafu pro jednotlivé vrstvy – horní V2 a dolní V1. Na obr. 4.41 je vynesena tato závislost pro jádra z lodičky X8 a určené hodnoty T^{SPM} a μ_i^{SPM} jsou v tab. 4.9. U jader z dolní vrstvy V1 se μ_i^{SPM} pohybovala okolo 8850 a T^{SPM} okolo 41 °C. U jader z horní V2 vrstvy došlo v porovnání s vrstvou V1 ke snížení permeability na 8450, tj. o 4,5 % a naopak došlo ke zvýšení teploty na 47 °C, tj. o 6 °C.

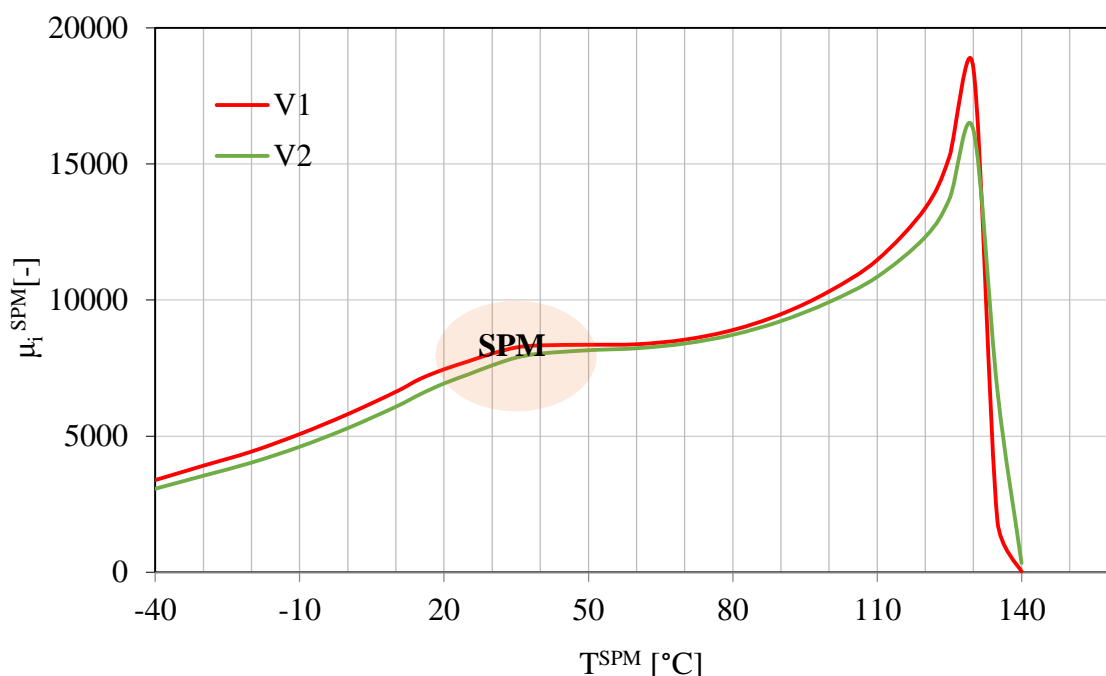


Obr. 4.41: Graf závislosti počáteční permeability na teplotě pro jádra z lodičky X8 (měřeno při 10 kHz)

Tab. 4.9: Zprůměrované hodnoty T^{SPM} a μ_i^{SPM} pro jádra z lodičky X8

Frekvence [kHz]	Vrstva	T^{SPM} [°C]	μ_i^{SPM} [-]
10	V1	41	8850
	V2	47	8450

Na obr. 4.42 je graf závislosti průměrných počátečních permeabilit na teplotě pro jádra z lodičky X15 a tab. 4.10 shrnuje zjištěné průměrné hodnoty T^{SPM} a μ_i^{SPM} pro jednotlivé vrstvy. V porovnání s jádry z lodičky X8 došlo ještě k většímu snížení permeability, a to jak u jader z vrstvy V1, tak u jader z vrstvy V2. U vrstvy V1 byla průměrná μ_i^{SPM} 8350, tedy o 5,65 % nižší v porovnání s jádry z lodičky X8 a u vrstvy V2 byla hodnota průměrné μ_i^{SPM} 8110, tedy o 4,02 % nižší v porovnání s jádry z lodičky X8. Naměřené hodnoty velice dobře korelovaly s naměřeným relativním úbytkem zinku pomocí ručního XRF spektrometru. Posuny poloh T^{SPM} k vyšším teplotám u jader s nižším obsahem zinku byly přisouzeny, stejně jako u jader R12,5 mm, vlivu atmosféry.



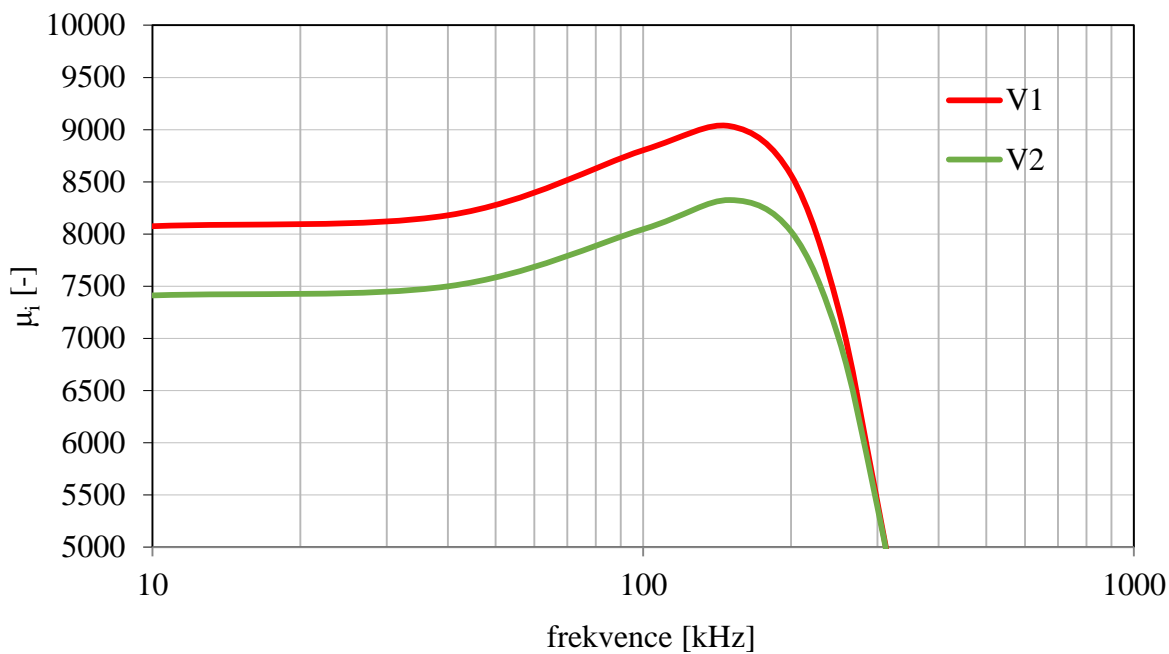
Obr. 4.42: Graf závislosti počáteční permeability na teplotě pro jádra z lodičky X15 (měřeno při 10 kHz)

Tab. 4.10: Zprůměrované hodnoty T^{SPM} a μ_i^{SPM} pro jádra z lodičky X15

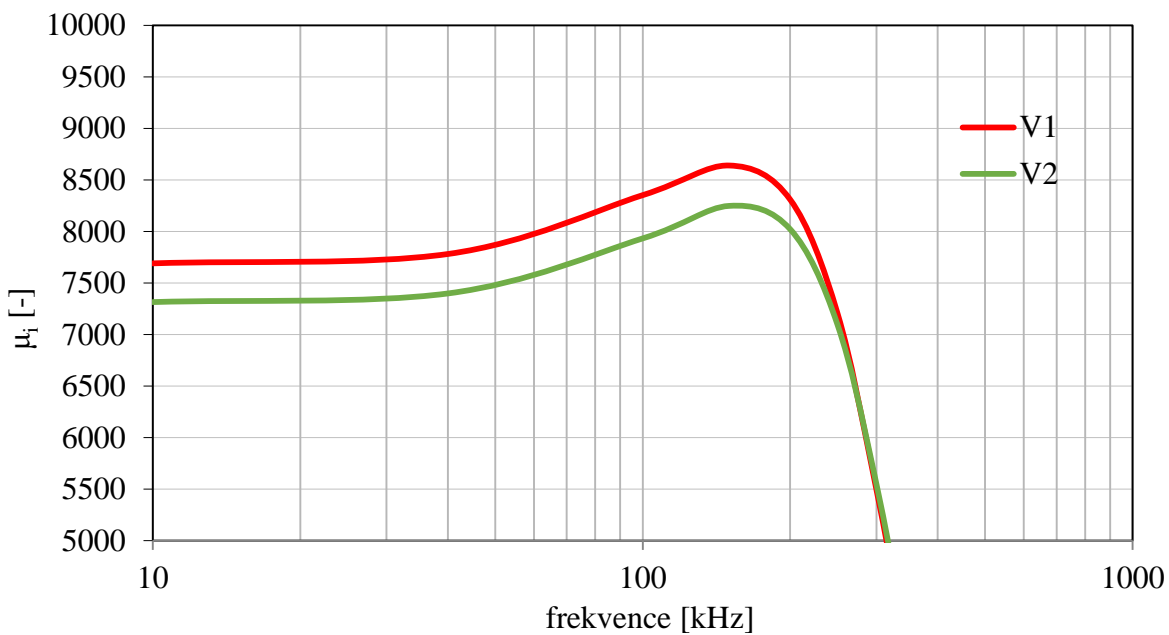
Frekvence [kHz]	Vrstva	T^{SPM} [°C]	μ_i^{SPM} [-]
10	V1	42	8350
	V2	46	8110

b) Vyhodnocení frekvenční závislosti permeability

Obrázky 4.43 a 4.44 zachycují frekvenční závislost permeability pro jádra z lodičky X8 a X15. Z grafů je patrné, že stejně tak jako u jader R12,5 mm, došlo k posunu křivek permeability pro jádra ze spodní (V1) a horní (V2) vrstvy. Posun permeability byl u jader z lodičky X15 u obou vrstev výraznější v porovnání s jádry z lodičky X8.



Obr. 4.43: Graf závislosti počáteční permeability na frekvenci pro jádra z lodičky X8 (horní a dolní vrstva)



Obr. 4.44: Graf závislosti počáteční permeability na frekvenci pro jádra z lodičky X15 (horní a dolní vrstva)

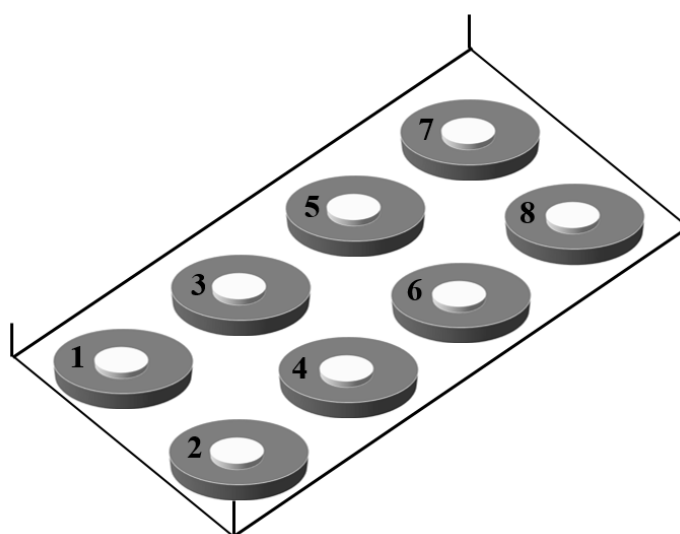
Tab 4.11 shrnuje naměřené hodnoty počáteční permeability. Zatímco jádra z lodičky X8 z horní vrstvy V2 dosahovala permeability v průměru okolo 7500, jádra z lodičky X15 pouze 7300. Ještě výraznější rozdíl byl mezi vrstvami V1, kde byla hodnota počáteční permeability u jader z lodičky X8 v průměru 8100 a u jader z lodičky X15 7700, tedy o 9,5 % nižší, v porovnání s jádry z lodičky X8.

Tab. 4.11: Hodnoty počátečních permeabilit naměřených pro jádra z lodičky X8 a X15

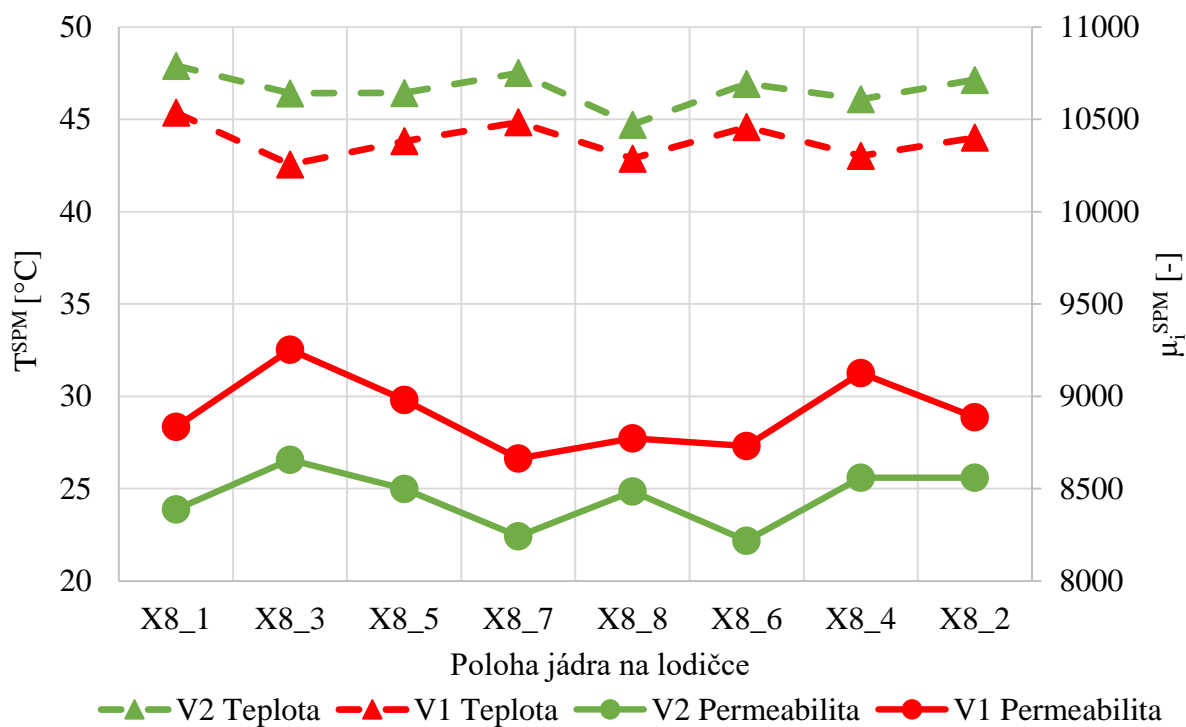
Lodička	V1	V2
X8	8100	7500
X15	7700	7300

4.4.3.3. Vyhodnocení el. magnetických vlastností - uložení lodiček v peci

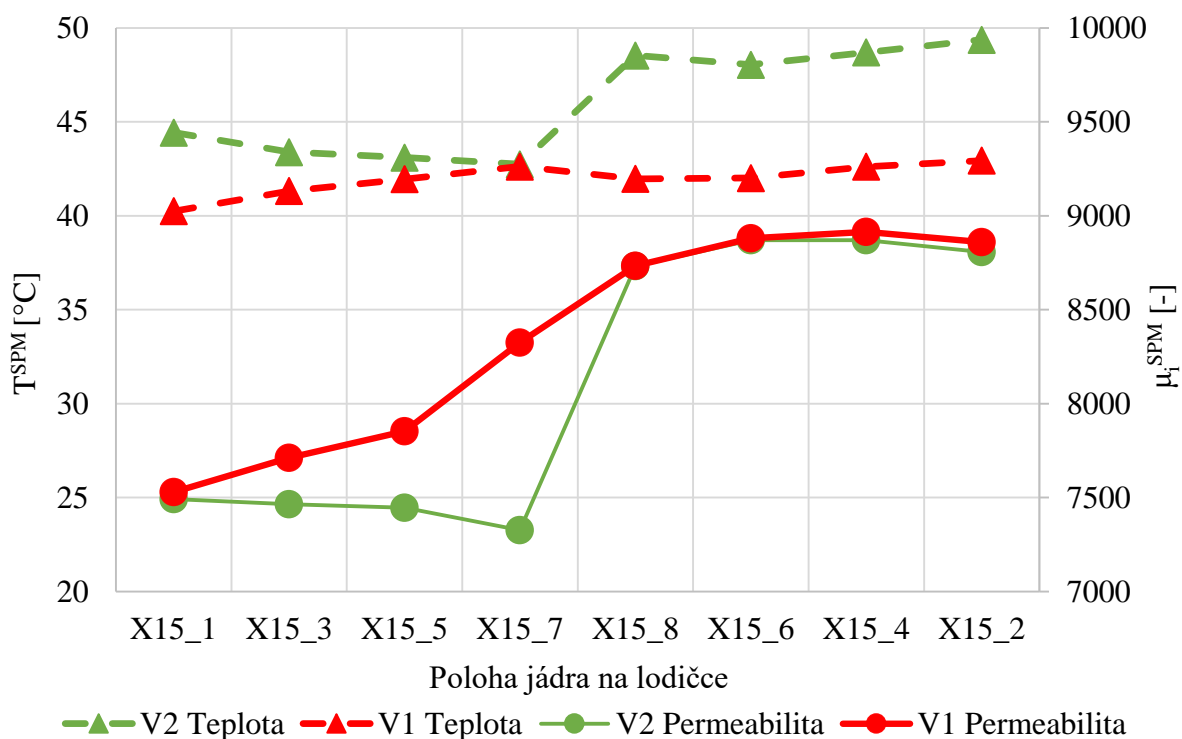
Z technologického hlediska bylo důležité srovnání elektromagnetických charakteristik jader slinutých v lodičkách X8 a X15 – obr. 4.5. Schématické znázornění uložení jader na lodičce znázorňuje obr. 4.45. Přestože jádra z lodiček X8 a X15 byla slinována společně (stejný výpal), naměřené hodnoty jejich permeability se od sebe výrazně lišily. K prozkoumání tohoto jevu byl sestaven graf závislosti T^{SPM} , μ_i^{SPM} na konkrétní poloze jádra na lodičce – obr. 4.46 a 4.47. V grafech jsou vyneseny závislosti jak pro vrstvy spodní, tak pro vrstvy horní. Z naměřených hodnot je zřejmé, že zatímco na lodičce X8 se hodnoty naměřených permeabilit pohybovaly přibližně na stejných hodnotách (u obou vrstev) u lodičky X15 nebyl tento trend pozorován. Jádra, která ležela při výpalu v levé části lodičky, tedy jádra 1,3,5 a 7 vykazovala nižší permeabilitu v porovnání s jádry, která ležela na stejné lodičce, ovšem na pravé části lodičky. K neobvyklému snížení permeability v tomto případě došlo i u jader z dolní vrstvy, opět u jader 1,3,5 a 7.



Obr. 4.45: Schématické znázornění uložení jader na lodičce



Obr. 4.46: Graf závislosti T^{SPM} a μ_i^{SPM} v závislosti na konkrétní poloze jádra na lodičce – X8



Obr. 4.47: Graf závislosti T^{SPM} a μ_i^{SPM} v závislosti na konkrétní poloze jádra na lodičce – X15

Vliv zde patrně sehrála přesná poloha jader ve slinovací komoře. Lodička X15 byla umístěna pod odtahem vnitřní atmosféry z objemu pece kratší stranou u stěny. Během výpalu tak byla vystavena proudu vnitřní kontrolovatelné atmosféry, který měl vliv na podmínky slinování jader a následně na rozdíl v naměřených charakteristikách. Lodička X8 byla umístěna uprostřed komory, nad ní a pod ní bylo několik vrstev lodiček obr. 4.3. Tedy v oblasti dobře odstíněné od otvorů pro slinovací atmosféru. Jádra umístěná na lodičce X8 byla během výpalu vystavena „statické“ atmosféře a nebyl u nich pozorován žádný směrový efekt. Oproti tomu jádra z lodičky X15 byla vystavena „dynamické“ atmosféře s velkým rozdílem elektrických charakteristik v závislosti na poloze jader na lodičce, a to jak u jader z vrstvy V2, tak u jader z vrstvy V1. I přesto, že měla vstupující atmosféra do komory stejné složení, vliv proudění na elektrické charakteristiky jader byl velký a zároveň ne snadno předvídatelný. Obdobný jev byl pozorován i jinými autory [59], kteří kromě teploty a proudící atmosféry zařadili mezi faktory ovlivňující úbytek Zn během slinovacího procesu i tvar – především zakřivení jader. Bylo velice těžké odhadnout, jaká kombinace jevů při výpalu na jádra v lodičce X15 působila, anebo který jev převládal. Lze pouze konstatovat, že se s největší pravděpodobností podmínky slinování jader v lodičce X15 a X8 značně odlišovaly, a to na ploše celé lodičky. Obdobný rozptyl hodnot v rámci jedné lodičky, jako u X15, byl pozorován i u vzorků, které se slinovaly u vstupního otvoru kontrolované atmosféry do komorové pece. Eliminace tohoto jevu a důkladné zmapování proudění kontrolované atmosféry během slinování v peci by mohlo mít velký vliv na kvalitu slinovaných jader.

5. ZÁVĚR

Mezi unikátní vlastnosti feritů Mn-Zn bezesporu patří vysoká hodnota počáteční permeability, která umožňuje použití těchto materiálů v široké škále aplikací v mnoha oblastech. K dosažení vysoké hodnoty permeability je zapotřebí co možná nejvyšší obsah oxidu zinečnatého a použití vysokých slinovacích teplot při výpalu. Velmi důležitá je proto optimalizace slinovacího procesu.

V rámci diplomové práce byl u třech materiálů s různým obsahem oxidu zinečnatého zkoumán vliv teploty a času slinování a polohy jader v peci při výpalu na ztrátu zinku a následně na hodnotu počáteční permeability.

Pomocí termogravimetrické analýzy bylo zjištěno, že průběh ztráty hmotnosti při vypařování zinku byl lineární s dobou slinování a exponenciálně se zvyšující s rostoucí teplotou slinování. Při standardní slinovací teplotě byl úbytek zinku pro vysokopermeabilní materiál (B) -0,278 %. Snížení teploty o 50 °C vedlo ke snížení úbytku zinku na -0,094 % a naopak zvýšení teploty o 50 °C vedlo k navýšení úbytku zinku na -0,632 %. U materiálu výkonového s polovičním obsahem oxidu zinečnatého byly ztráty zinku při jednotlivých teplotách přibližně třetinové.

Metodou SEM/EDS bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou výpalu docházelo k uvolňování zinku z větší hloubky povrchu vzorku. Zvýšení teploty výpalu o 50 °C v porovnání se standardní slinovací teplotou vedlo ke zvětšení tloušťky vrstvy ochuzené o zinek ze 100 μm na 200 μm. Při nižší teplotě výpalu v porovnání se standardní teplotou slinování nebylo pozorováno snižování koncentrace zinku v profilu jádra.

Rentgenová fluorescenční spektrometrie ukázala, že k nejvýraznější ztrátě zinku docházelo především z částí vzorků, které byly v přímém kontaktu s proudící atmosférou – horní strany jader u vzorků v horních vrstvách. U těchto jader byla ve všech případech naměřena nejnižší hodnota počáteční permeability. V případě jader R12,5 mm zvýšení ztráty zinku z 0,36 % na 4,27 % vedlo ke snížení hodnoty počáteční permeability z 9658 na 8570. U jader R38,1 mm slinutých ve „statické“ atmosféře byla hodnota počáteční permeability pro jádra slinutá v dolní vrstvě 8850 a pro jádra slinutá v horní vrstvě 8450, tj. o 4,5 % nižší. U všech jader s nižším obsahem zinku došlo k posunu polohy SPM nejen k nižším hodnotám permeability, ale také k vyšším hodnotám teploty. Posun polohy T^{SPM} nebyl přiřazen vypařování zinku, ale koncentraci kyslíku ve slinovací atmosféře.

Z naměřených elektromagnetických charakteristik bylo vypočteno, že na hodnotu počáteční permeability, a tedy na ztrátu zinku měla vliv konkrétní poloha lodiček v peci při výpalu. Průměrný procentuální úbytek zinku byl u jader ležících ve střední části pece dobře odstítěné od otvorů slinovací atmosféry 7,5 % a hodnota počáteční permeability byla 8450. Jádra ležící pod odtahem atmosféry vykazovala relativní procentuální úbytek zinku 9,2 %, tj. vyšší o 18,5 % a hodnotu počáteční permeability 8110, tj. nižší o 4,0 %.

V případě lodiček slinutých pod odtahem atmosféry sehrála roli i přesná poloha jader na lodičce. Mezi jádry z levé a pravé strany lodičky byly extrémní rozdíly v relativních procentuálních úbytcích zinku a hodnotách počátečních permeabilit. Průměrná procentuální ztráta zinku byla pro jádra z pravé části lodičky 4,90 % a hodnota počáteční permeability 8900. V levé části lodičky došlo v porovnání s pravou k navýšení relativního procentuálního

úbytku zinku na 6,42 % tj. o 23,7 % a ke snížení hodnoty počáteční permeability na 7300, tj. o 18,0 %. Tento jev byl přisouzen vlivu polohy lodičky v peci těsně pod odtahem atmosféry, v prostoru s dynamicky se vyvíjejícími podmínkami atmosféry během slinování. Vliv proudění atmosféry na ztrátu zinku byl pozorován nejen u lodičky umístěné pod odtahem atmosféry, ale u všech lodiček, a tedy u všech proměřených jader. U všech lodiček vykazovaly méně dostupné strany jader pro atmosféru přivrácené ke středu lodičky nižší úbytek zinku, než tomu bylo po obvodu napříč celou pecí.

Zjištěné poznatky budou využity při výrobě Mn-Zn feritů ve firmě TDK Electronics s.r.o. v Šumperku. Práce bude pokračovat technologickou optimalizací výroby za účelem minimalizace vypařování zinku ze vzorku. Jednou z možností by mohlo být slinování feritů Mn-Zn v přítomnosti oxidu zinečnatého umístěného volně v peci, popřípadě využití pálících podložek z feritů podobného složení nebo zakrytování jader tak, aby byla v nejmenším možném přímém kontaktu s proudící atmosférou.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] TDK Global: *Ferrite world: Ferrite is a material with unlimited potential* [online], 2021. [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: <https://www.tdk.com/en/index.html>
- [2] SNELLING, E.C. *Soft Ferrites: Properties and Applications* [online]. London, 1969 [cit. 2021-03-22]. ISBN 978-0408027601. Dostupné z: https://ia802300.us.archive.org/22/items/SNELLING__SOFT-FERRITES__1969/SNELLING__SOFT-FERRITES__1969.pdf
- [3] GOLDMAN, Alex. *Modern Ferrite Technology*. 2. Springer, 2006. ISBN 978-0-387-28151-3.
- [4] HANYKÝŘ, Vladimír a Jiří HAVRDA. *Speciální technologie keramiky I*. 2. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 1991. ISBN 80-708-0135-2.
- [5] OVČAČÍKOVÁ, Hana a Jozef VLČEK, 2013. *Speciální keramické materiály*. 1. Ostrava. ISBN 978-80-248-3365-1.
- [6] JONŠTA, Zdeněk. *Technické materiály II: učební text* [online]. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012 [cit. 2020-09-10]. ISBN 978-80-248-2574-8.
- [7] KOLÁŘ, Karel a Pavel REITERMAN. *Stavební materiály: pro SPŠ stavební*. Praha: Grada, 2012. Studium (Grada). ISBN 978-80-247-4070-6.
- [8] HLAVÁČ, J., *Základy technologie silikátů*. Bratislava: SNTL, 1988, 515 s. ISBN 04-816-88
- [9] MASON, Thomas O. *Advanced ceramics* [online]. [cit. 2020-10-05]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/advanced-ceramics>
- [10] HEIMANN, Robert B. *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*. Weinheim: Wiley-VCH, c2010. ISBN 978-352-7325-177.
- [11] DEPOORTER, Gerald L. *Structural Ceramics* [online]. 2. 1990 [cit. 2020-09-10]. ISBN 978-1-62708-162-7. Dostupné z: <https://dl.asminternational.org/handbooks/book/14/chapter-abstract/190550/Structural-Ceramics?redirectedFrom=fulltext>
- [12] YAMAMURO, T. *Bioceramics. Biomechanics and Biomaterials in Orthopedics*. London: Springer London, 2004, 2004, 22-33. DOI: 10.1007/978-1-4471-3774-0_3. ISBN 978-1-4471-3776-4. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4471-3774-0_3
- [13] FISCHMAN, G., CLARE, A., HENCH, L. *Bioceramics: Materials and applications*. Ohio: The American Ceramic Society, 1995. 329 s. ISBN 0-944904-82-3.
- [14] QINGRUI, Yin. *Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics*. 1. 2009. ISBN 978-3-642-01693-6.

- [15] MASON, Thomas O. Electroceramics [online]. 1999 [cit. 2020-09-23]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/electroceramics>
- [16] XIAO, Zhuohao, Shijin YU, Yueming LI, Shuangchen RUAN, Ling Bing KONG, Qing HUANG, Zhengren HUANG, Kun ZHOU, Haibin SU, et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2020, **139**. DOI: 10.1016/j.mser.2019.100518. ISSN 0927796X. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X19301111>
- [17] WANG, S.F., J. ZHANG, D.W. LUO, F. GU, D.Y. TANG, Z.L. DONG, G.E.B. TAN, W.X. QUE, T.S. ZHANG, et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chemistry*. 2013, 41(1-2), 20-54. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002. ISSN 00796786. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678612000416>
- [18] JOHNSON, Roy, P. BISWAS, P. RAMAVATH, R. S. KUMAR a G. PADMANABHAM. Transparent Polycrystalline Ceramics: An Overview. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2012, 71(2), 73-85. DOI: 10.1080/0371750X.2012.716230. ISSN 0371-750X. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0371750X.2012.716230>
- [19] DAVID, Samuel Paul, Petr NAVRÁTIL a Martin HANUŠ, 2019. Transparentní keramika - požehnání pro společenství laserových vědců. *Československý časopis pro fyziku* [online]. **2019**(4) [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/aktuality/transparentni-keramika-pozehnani-pro-spolecenstvi-laserovych-vedcu>
- [20] KRATOCHVÍL, Bohumil. Základy fyziky a chemie pevných látek II [online]. Praha: VŠCHT, 1990 [cit. 2020-09-25]. ISBN 80-708-0055-0.
- [21] DRÁPALA, Jaromír a Miroslav KURSA. Elektrotechnické materiály: učební text [online]. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2012 [cit. 2020-09-25]. ISBN 978-80-248-2570-0.
- [22] HANYKÝŘ, Vladimír a Miroslav KURSA. Technologie keramiky: učební text [online]. Hradec Králové: Vega, 2000 [cit. 2020-09-25]. ISBN 80-900-8606-3.
- [23] MUDRUŇKOVÁ, Anna. Elektrotechnické materiály I. [online]. 2016 [cit. 2020-09-25]. ISBN 978-80-88058-90-8. Dostupné z: <https://publi.cz/books/353/Cover.html>
- [24] HOFMANN, Jaroslav a Marie URBANOVÁ. Fyzika I. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-708-0514-5.
- [25] MASON, Thomas O. Capacitor dielectric and piezoelectric ceramics [online]. 2011 [cit. 2020-10-02]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/capacitor-dielectric/Barrier-layer-capacitors>

- [26] BOWEN, C. R., H. A. KIM, P. M. WEAVER a S. DUNN. Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. *Energy Environ. Sci* [online]. 2014, 7(1), 25-44 [cit. 2020-10-02]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C3EE42454E
- [27] ARNAU, Antonio a David SOARES. Fundamentals of Piezoelectricity. *Piezoelectric Transducers and Applications* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, , 1-38 [cit. 2020-10-02]. ISBN 978-3-540-77507-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-77508-9_1
- [28] What is Piezoelectricity?, 2020. *OnScale* [online]. [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: <https://onscale.com/piezoelectricity/what-is-piezoelectricity/>
- [29] HEYWANG, Walter, Karl LUBITZ a Wolfram WERSING. Piezoelectricity [online]. 2008 [cit. 2020-10-02]. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-68683-5
- [30] THOMSON, William, Karl LUBITZ a Wolfram WERSING. II. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* [online]. 2009, 2008, 5(28), 4-27 [cit. 2020-10-02]. ISSN 1941-5982. Dostupné z: doi:10.1080/14786447808639378
- [31] ERHART, Jiří. Piezoelektrina a další elektromechanické jevy I. 3POL [online]. 2009, [cit. 2020-10-02]. Dostupný z WWW: <http://3pol.cz/812-piezoelektrina-a-dalsielektromechanicke-jevy-i>
- [32] THOMSON, William, Karl LUBITZ a Wolfram WERSING. A century of ferroelectricity. *Nature Materials* [online]. 2020, 2008, 19(2), 129-129 [cit. 2020-10-02]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/s41563-020-0611-1
- [33] NEWNHAM, Robert E., Karl LUBITZ a Wolfram WERSING. Structure-Property Relations. *Nature Materials* [online]. 2020, 1975, 19(2), 129-129 [cit. 2020-10-02]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-50017-6
- [34] CALLISTER, JR., William D., 2007. *Materials Science and Engineering* [online]. 1. United States of America: John Wiley & Sons [cit. 2021-5-25]. ISBN 978-0-471-73696-7. Dostupné z: <https://catatanabimanyu.files.wordpress.com/2011/09/callister-7th-edition.pdf>
- [35] YOUGUI, Liao. *Practical Electron Microscopy and Database: Ferroelectric Dielectric Hysteresis & Hysteresis Loop* [online]. 1. [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: <https://www.globalsino.com/EM/page1804.html>
- [36] CARTER, C. Barry a M. Grant NORTON. *Ceramic Materials* [online]. [cit. 2020-11-11]. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4614-3523-5

- [37] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS, 2006. Magnetické vlastnosti. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_4_8_magnet/obrazek48_1.htm?fbclid=IwAR3Ogo uQO123jMHxxI4r_gvL5m-x5tz-RgFJDmbKUE8RG-YHFVtcM7M3Xp8
- [38] MONTAZER, Majid a Tina HARIFI. Magnetic nanofinishes for textiles. *Nanofinishing of Textile Materials* [online]. Elsevier, 2018, 2018, 225-240 [cit. 2020-10-05]. ISBN 9780081012147. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-101214-7.00016-9
- [39] GHATE, B.B. and GOLDMAN, A. (2006). Ferrimagnetic Ceramics. In *Materials Science and Technology* (eds R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer). <https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0129>
- [40] Basics of Ferrite and Noise Countermeasures [online]. In: TDK Corporation, s. 1-9 [cit. 2020-11-16]. Dostupné z: https://product.tdk.com/en/products/emc/guidebook/eemc_basic_06.pdf
- [41] BERTOTTI, G. a F. FIORILLO. Magnetic Losses. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* [online]. Elsevier, 2016, 2016 [cit. 2020-11-11]. ISBN 9780128035818. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.02799-5
- [42] DONG TAN, F., J.L. VOLLIN a S.M. CUK. A practical approach for magnetic core-loss characterization. *IEEE Transactions on Power Electronics* [online]. 1995, 10(2), 124-130 [cit. 2020-11-12]. ISSN 0885-8993. Dostupné z: doi:10.1109/63.372597
- [43] ZASPALIS, V., V. TSAKALOUDI, E. PAPAZOGLU, M. KOLENBRANDER, R. GUENTHER a P. van der VALK. Development of a New MnZn-Ferrite Soft Magnetic Material for High Temperature Power Applications. *Journal of Electroceramics* [online]. 2004, 13(1-3), 585-591 [cit. 2020-11-16]. ISSN 1385-3449. Dostupné z: doi:10.1007/s10832-004-5162-3
- [44] SAOTOME, Hideo, Keisuke AZUMA, Hiroki KIZUKA a Takuma TANAKA. Properties of dynamic magnetic loss of ferrite. *AIP Advances* [online]. Elsevier, 2018, 2016, 8(5) [cit. 2020-11-11]. ISBN 9780128035818. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.5003858
- [45] DATE, S.K. a C.E. DESHPANDE, 1996. Indian Journal of Chemistry: Recent developments in processing of Mn-Zn ferrites - An overview. 1995, 1996(35A). *Indian Journal of Chemistry* [online]. (35A), 353-365 [cit. 2021-5-25]. Dostupné z: <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/41351/1/IJCA%2035A%285%29%20353-365.pdf>

- [46] SRIVASTAVA, Richa a B. C. YADAV. Ferrite Materials: Introduction, Synthesis Techniques, and Applications as Sensors. *International Journal of Green Nanotechnology* [online]. 2012, 4(2), 141-154 [cit. 2020-11-11]. ISSN 1943-0892. Dostupné z: doi:10.1080/19430892.2012.676918
- [47] SUNDAHL, R.C. a Y.S. KIM. Soft Magnetic Ferrites. *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials* [online]. Elsevier, 1991, 1991, 440-445 [cit. 2020-11-12]. ISBN 9780080347202. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-034720-2.50122-2
- [48] Soft ferrites: A users guide [online]. In: Chicago: Magnetic materials producers association [cit. 2020-11-12]. Dostupné z: <http://www.mmgca.com/standards/IMA-SFG-98.pdf>
- [49] WEILONG CAI. The physics of soft ferrite. *Proceedings: Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing and Coil Winding Conference (Cat. No.99CH37035)* [online]. IEEE, 1999, 701-706 [cit. 2020-11-12]. ISBN 0-7803-5757-4. Dostupné z: doi:10.1109/EEIC.1999.826295
- [50] SRIVASTAVA, Ravi Prakash, 2008. *Synthesis and Characterization of Mn-Zn Ferrite Nanomaterials by Chemical Co-precipitation Method*. Patiala. Master thesis. School of Physics and Material Science Thapar University. Vedoucí práce O.P. Pandey.
- [51] PETRESCU, Lucian-Gabriel, Maria-Cătălina PETRESCU, Valentin IONIȚĂ, Emil CAZACU a Cătălin-Daniel CONSTANTINESCU. Magnetic Properties of Manganese-Zinc Soft Ferrite Ceramic for High Frequency Applications. *Materials* [online]. 2019, 12(19) [cit. 2020-11-12]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12193173
- [52] DING, J., W.F. MIAO, P.G. MCCORMICK a R. STREET. High-coercivity ferrite magnets prepared by mechanical alloying: Introduction, Synthesis Techniques, and Applications as Sensors. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1998, 281(1), 32-36 [cit. 2020-11-16]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-8388(98)00766-X
- [53] JASWAL, Leena. History and applications of important ferrites. *Research advances* [online]. 2014, 1(1), 11-13 [cit. 2020-11-19].
- [54] TATARCHUK, Tetiana, Mohamed BOUOUDINA, J. JUDITH VIJAYA a L. JOHN KENNEDY. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017, 2017-05-10, , 305-325 [cit. 2021-5-17]. Springer Proceedings in Physics. ISBN 978-3-319-56244-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-56422-7_22
- [55] SUN, Yiyan a Mingzhong WU. Yttrium Iron Garnet Nano Films. *Recent Advances in Magnetic Insulators – From Spintronics to Microwave Applications* [online]. Elsevier, 2013, 2013, , 157-191 [cit. 2020-11-20]. Solid State Physics. ISBN 9780124081307. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-408130-7.00006-X

- [56] ZHANG, Huai-Wu, Jie LI, Hua SU, Ting-Chuan ZHOU, Yang LONG a Zong-Liang ZHENG. Development and application of ferrite materials for low temperature co-fired ceramic technology. *Chinese Physics B* [online]. 2013, 22(11) [cit. 2020-11-20]. ISSN 1674-1056. Dostupné z: doi:10.1088/1674-1056/22/11/117504
- [57] BHALLA, Deepak, DK. SINGH, Swati SINGH a Dipti SETH. Material Processing Technology for Soft Ferrites Manufacturing. *American Journal of Materials Science*. 2012, 2(6), 165-170. ISSN 2162-9382. Dostupné z: doi:10.5923/j.materials.20120206.01
- [58] HERAINOVÁ, M.: Sušení a výpal. 1. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2003, 56 s. ISBN 80-903-1137-7.
- [59] SUH, Jung Ju a Young Ho HAN. Quantitative Analysis of Zinc Vaporization from Manganese Zinc Ferrites. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2003, 86(5), 765-768 [cit. 2021-02-04]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03372.x
- [60] HAN, Y. H., J. J. SUH, M. S. SHIN a S. K. HAN. The Effect of Sintering Conditions on the Power Loss Characteristics of Mn-Zn Ferrites for High Frequency Applications. *Le Journal de Physique IV* [online]. 1997, 07(C1), C1-111-C1-112 [cit. 2021-02-04]. ISSN 1155-4339. Dostupné z: doi:10.1051/jp4:1997133
- [61] SLICK, P.I. A Thermogravimetric Study of the Equilibrium Relations between a Mn-Zn Ferrites and an O₂-N₂ Atmosphere: Ferrites: Proceeding of the International Conference [online]. 1970 [cit. 2021-02-04].
- [62] STOPPELS, D., U. ENZ, J.P.M. DAMEN a H.M.W. BOOIJ. Stress dependence of the magnetic permeability of MnZn ferrous ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 1980, 20(3), 231-235 [cit. 2021-03-22]. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/0304-8853(80)90439-4
- [63] MEUCHE, Helko, Anh Hung NGUYEN, Detlef LANGE a Mauricio ESQUERRA. *Influence of a mechanical stress on ferrite materials for broadband applications*.
- [64] TASAKI, Junzo a Tatsuo ITO. Effect of Sintering Atmosphere on the Permeability of Sintered Ferrite: FERRITES: Proceedings of the International Conference. Japan, 1970.
- [65] SUN, K, Z IAN, S CHEN, Y SUN a Z YU. Effect of sintering process on microstructure and magnetic properties of high frequency power ferrite. *Rare Metals* [online]. 2006, 25(6), 509-514 [cit. 2021-02-04]. ISSN 10010521. Dostupné z: doi:10.1016/S1001-0521(07)60135-1
- [66] GOLDMAN, Alex. Handbook of Modern Ferromagnetic Materials [online]. 1999 [cit. 2021-02-04]. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4615-4917-8

- [67] SAINAMTHIP, PRINYA a V.R.W. AMARAKOON. Role of Zinc Volatilization on the Microstructure Development of Manganese Zinc Ferrites. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1988, 71(8), 644-648 [cit. 2021-02-04]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1988.tb06382.x
- [68] MORINEAU, R. a M. PAULUS. Chart of PO_2 versus temperature and oxidation degree for Mn-Zn ferrites in the composition range: $50 < Fe_2O_3 < 54$; $20 < MnO < 35$; $11 < ZnO < 30$ (mole %). *IEEE Transactions on Magnetics* [online]. 1975, 11(5), 1312-1314 [cit. 2021-02-04]. ISSN 0018-9464. Dostupné z: doi:10.1109/TMAG.1975.1058882
- [69] GALLAGHER, Patrick K. United States Patent: Method of making MnZn ferrites. Uděleno Jan. 20, 1981.
- [70] BLANK, John M. Equilibrium Atmosphere Schedules for the Cooling of Ferrites. *Journal of Applied Physics* [online]. 1961, 32(3), S378-S379 [cit. 2021-02-04]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.2000479
- [71] VERMA, Anjali a Ratnamala CHATTERJEE. Effect of zinc concentration on the structural, electrical and magnetic properties of mixed Mn-Zn and Ni-Zn ferrites synthesized by the citrate precursor technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2006, 306(2), 313-320 [cit. 2021-02-05]. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2006.03.033
- [72] TDK: TDK Electronics s.r.o [online]. 2018 [cit. 2021-02-08]. Dostupné z: <https://www.pracevtdk.cz/co-vyrabi-tdk>
- [73] *Made-in-China: Soft Ferrite Core* [online]. [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://www.made-in-china.com/showroom/shboao2010/product-detailCeLxSIcDEbhH/China-Soft-Ferrite-Core.html>
- [74] GABBOTT, Paul. Principles and applications of thermal analysis [online]. Ames, Iowa: Blackwell Pub., 2008 [cit. 2021-02-16]. ISBN 978-1-4051-3171-1.
- [75] HAINES, P. J. Principles of thermal analysis and calorimetry [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002 [cit. 2021-02-16]. ISBN 08-540-4610-0. Dostupné z: <http://td.chem.msu.ru/uploads/files/courses/special/specprac-ta/lit/Haines%20-%20Principles%20of%20Thermal%20Analysis%20and%20Calorimetry.pdf>
- [76] Rentgen-fluorescenční spektrometrie [online]. [cit. 2021-02-27]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2017/C6920/um/XRFLIBS_teorie.pdf
- [77] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-X.
- [78] LACINA, Petr. *GEOCHÉMIA 2017: Využití rentgenové fluorescence pro on-site stanovení rozsahu kontaminace na základě detekce prvkového zastoupení v zeminách - případové studie*. ISBN 978-80-8174-027-5.

- [79] KUBÍNEK, Roman, Roman KUBÍNEK a Klára ŠAFÁŘOVÁ. Elektronová mikroskopie [online]. Olomouc: Vydala Univerzita Palackého v Olomouci, 2011 [cit. 2021-02-27]. ISBN 978-80-244-2739-3. Dostupné z: fyzika.upol.cz/cs/prostudenty/elektronova-mikroskopie
- [80] REIMER, Ludwig. *Scanning Electron Microscopy*. 1998. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-38967-5
- [81] KILBRIDE, I.P. a R. FREER. Effect of sintering enclosures and sintering parameters on the magnetic properties of a high permeability manganese-zinc ferrite. *IEEE Transactions on Magnetics* [online]. 2000, **36**(1), 375-380 [cit. 2021-5-16]. ISSN 0018-9464. Dostupné z: doi:10.1109/20.822550
- [82] SLICK, P.I. a H. BASSECHES. *Thermogravimetric study of the solid-gas interaction of a MnZn ferrite and the effect on its magnetic properties* [online]. 1966, vol.2(3) [cit. 2021-5-16]. ISSN 1941-0069. Dostupné z: doi:10.1109/TMAG.1966.1065947

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

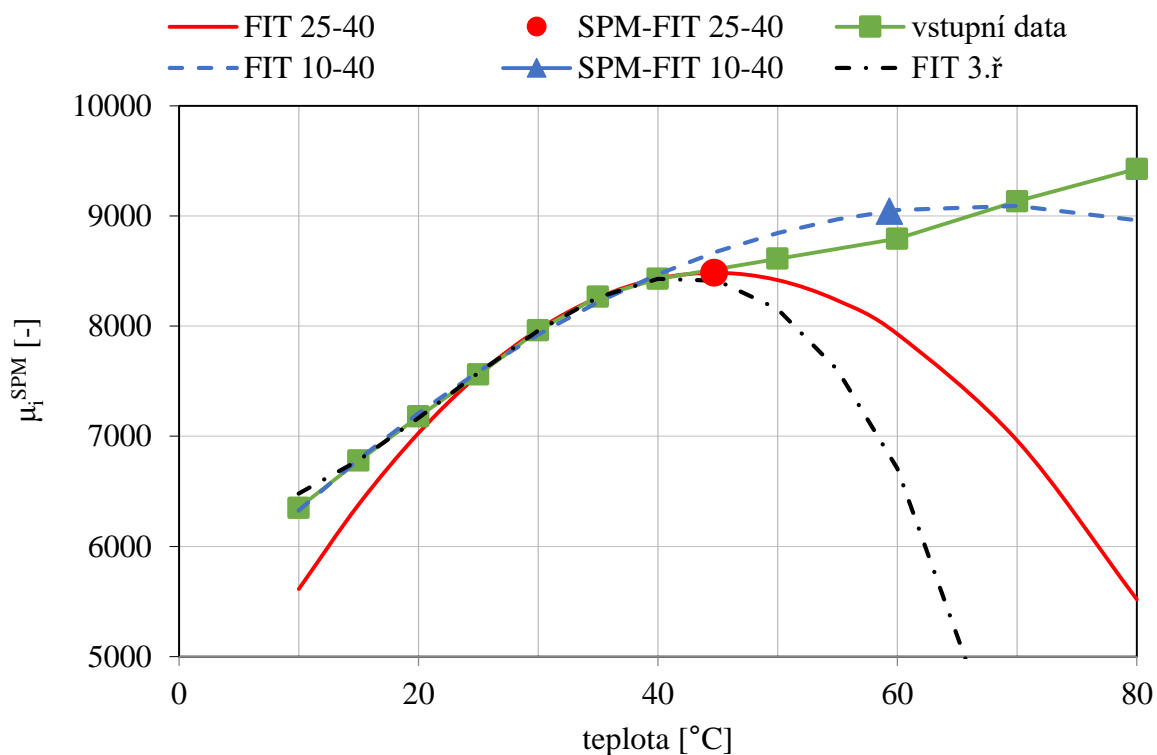
Al_2O_3	oxid hlinitý
ZrO_2	oxid zirkoničitý
ZrSiO_4	křemičitan zirkoničitý
SiC	karbid křemíku
BN	nitrid boru
AlON	oxynitrid hlinitý
MgAl_2O_4	spinel
ZnS	sulfid zinečnatý
G	měrná elektrická vodivost
E	vnější elektrické pole
M	vnější magnetické pole
$\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	magnetit
FeO	oxid železnatý
MnO	oxid manganatý
ZnO	oxid zinečnatý
MgO	oxid hořečnatý
CaO	oxid vápenatý
NiO	oxid nikelnatý
Mg	hořčík
Ni	nikl
Cu	měď
Mn	mangan
Zn	zinek
Tc	Curieův bod
B	magnetická indukce
H	intenzita magnetického pole
Bs	hodnota nasycené magnetizace
Br	remanentní magnetizace
Hc	koercivní pole
μ	permeabilita
μ_i	počáteční permeabilita
μ_r	relativní permeabilita
f	frekvence
ρ	měrný odpor
K	anizotropní konstanta
Ba	baryum
Sr	stroncium
Co	kobalt
Fe^{3+}	železitý iont
Fe^{2+}	železnatý iont
O^{2-}	záporně nabitý iont kyslíku

Fe ₃ O ₄	oxid železnato-železitý
x	stupeň inverze
Y	yttrium
YIG	granát yttrium-železo
BaO·6Fe ₂ O ₃	hexaferit barnatý
ppm	parts per million
MAG	Magnetic business group
PPD	Piezo and Protection Devices
V1	dolní vrstva
V2	střední vrstva
V3	horní vrstva
TGA	Termogravimetrická analýza
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
EDS	Energiově disperzní spektrometrie
SE	sekundární elektrony
BSE	zpětně odražené elektrony
SPM	sekundární maximum permeability
T ^{SPM}	teplota sekundárního maxima permeability
μ _i ^{SPM}	počáteční permeabilita sekundárního maxima permeability
XRF	Rentgenová fluorescenční spektrometrie

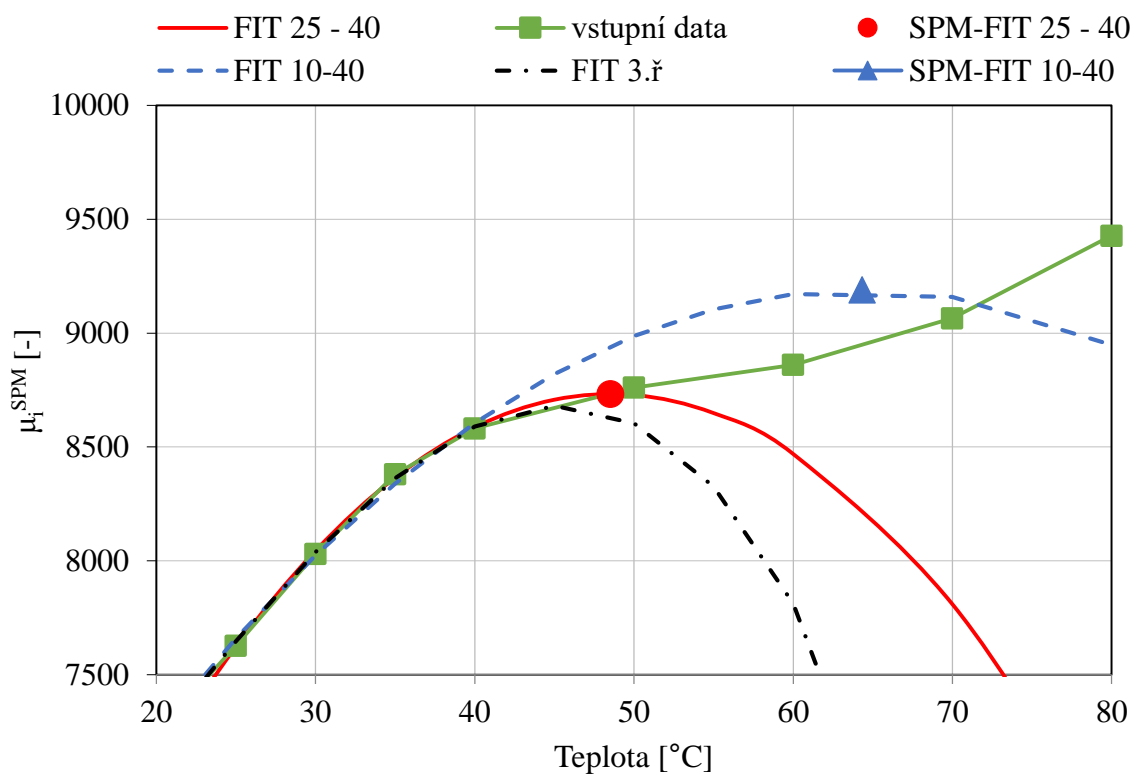
8. PŘÍLOHY

K detailnímu vyhodnocení polohy SPM bylo použito proložení experimentálních bodů polynomickou funkcí druhého stupně $y = ax^2 + bx + c$. Bylo třeba pečlivě zvolit prokládané body tak, aby nebyly zkresleny výsledky určení T^{SPM} a μ_i^{SPM} . Na obr. 8.1 a 8.2 je příklad takto provedených analýz: použitá funkce označení FIT 25 – 40 je polynom 2. řádu, kdy byly použity čtyři body z levého okolí SPM. Výsledkem byl bod SPM – FIT 25 – 40. Při použití stejné funkce, ale s více experimentálními body např. FIT 10 – 40, byla teplota SPM posunuta k vyšším hodnotám, viz bod SPM FIT 10 – 40. Z obrázku je jasné, že tato hodnota ležela za inflexním bodem křivky závislosti permeability na teplotě, tedy toto určení by nebylo správné. Také by šlo použít polynom 3. stupně, např. FIT 3 ř. Pro praktické použití však bylo výhodnější, bez ztráty přesnosti, použití polynomu 2. stupně. Detailnější analýzou bylo ověřeno, že použití jednotlivých funkcí nemělo zásadní vliv na kvalitativní určení vzájemných poloh SPM. Jak bylo již výše zmíněno, má však velký vliv na absolutní určení veličin. Porovnáním naměřených hodnot s tvarem křivky v okolí SPM bylo odhadnuto, že přesnost určení T^{SPM} je zhruba 2 °C, avšak vzájemná chyba stanovení mezi jednotlivými vzorky byla menší jak 1 °C. Rozdíl v určení μ_i v bodě SPM byl odhadnut menší jak 0,5 %. Hodnotu T^{SPM} a μ_i^{SPM} byla určena převedením rovnice paraboly na vrcholový tvar:

$$[T, \mu] = \left[-\frac{b}{2a}; \frac{-b + 4ac}{4a} \right] \quad (1)$$



Obr. 8.1: Ukázka vyhodnocení polohy SPM – T^{SPM} a μ_i^{SPM} (X8_8_2V_10kHz)



Obr. 8.2: Ukázka vyhodnocení polohy SPM – T^{SPM} a μ_i^{SPM} X15_8_2V_10kHz