

PRIPRAVA FERITOV Mn Zn S HIDROTERMALNO OBDELAVO OKSIDOV

THE PREPARATION OF MnZn FERRITES USING A HYDROTHERMAL TREATMENT OF STARTING OXIDES

Darko Makovec¹, Andrej Žnidaršič², Miha Drofenik^{1,3}

¹Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

²ISKRA Feriti, d. o. o., Stegne 29, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

³Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru, Smetanova 17, SI-2000, Maribor, Slovenija
darko.makovec@ijs.si

Prejem rokopisa – received: 2003-12-10; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-02-02

V članku poročamo o rezultatih raziskovalnega dela v okviru sodelovanja med Institutom "Jožef Stefan" in tovarno ISKRA Feriti, d. o. o., v katerem smo razvili nov postopek za masovno pripravo Mn Zn-feritov, ki temelji na pripravi feritnih prahov s hidrotermalno obdelavo izhodnih oksidov. Z omenjeno metodo smo dobili feritne prahove, ki so po fazni sestavi podobni tistim, pripravljenim po klasičnem keramičnem postopku. Priprava prahov po hidrotermalni metodi je zahtevala prilagoditev celotnega tehnološkega procesa priprave feritov. Prednost hidrotermalne metode pred klasičnim keramičnim postopkom je predvsem v manjši porabi energije, saj poteka termična obdelava oksidne mešanice pri relativno nizkih temperaturah (260 °C – 320 °C) ter bistveno krajših časih, hkrati pa se je izkazalo, da imajo hidrotermalni prahovi velik potencial pri pripravi feritov Mn Zn z izboljšanimi lastnostmi.

Ključne besede: priprava prahov, hidrotermalna sinteza, magnetni materiali, feriti Mn Zn

This article reports the results of a project to develop a new method for the preparation of MnZn ferrites, which was performed in the framework of a cooperation between the Jožef Stefan Institute and ISKRA Feriti d.o.o.. The new method, which is based on the hydrothermal preparation of ferrite powders with a hydrothermal treatment of the usual starting oxides, results in powders with a similar phase composition to that of calcined powder. The hydrothermal preparation of the ferrite powders demanded an adaptation of the whole technological process of ferrite production. The advantage of the hydrothermal method, when compared to classic ceramic technology, is mainly in the reduced energy consumption related to the low processing temperatures (260–320 °C) and times. The hydrothermally synthesized powders have great potential when it comes to the preparation of MnZn ferrites with improved magnetic properties.

Key words: powder preparation, hydrothermal synthesis, magnetic materials, Mn Zn ferrites

1 UVOD

Feritne keramike Mn Zn so mehkomagnetni materiali, ki se odlikujejo predvsem po visoki magnetni polarizaciji pri visoki upornosti. Ločimo dve osnovni vrsti feritov Mn Zn:¹

- Visokopermeabilni feriti Mn Zn se odlikujejo po visoki magnetni permeabilnosti. Uporabljajo se v elektromagnetnih sklopkih, ki delujejo pri nižjih frekvencah, predvsem za razne transformatorje, senzorje, dušilke in visoko selektivne filtre.
- Močnostni feriti Mn Zn se uporabljajo pri višjih frekvencah za vgradnjo v različne napajalnike, transformatorje in visoko selektivne filtre na področju telekomunikacij, mobilne in klasične telefonije, računalništva, satelitskih komunikacij in avtomobilske industrije, kjer pride do veljave njihova visoka upornost in z njo povezane majhne močnostne izgube v širokem frekvenčnem območju.

V tovarni ISKRA Feriti² proizvajajo visoko permeabilne ferite Mn Zn s permeabilnostjo do 15000 in močnostne ferite Mn Zn, ki so primerni za uporabo v frekvenčnem območju do 1,5 MHz.

Masovna proizvodnja feritov Mn Zn vključuje pripravo feritnih prahov po klasičnem keramičnem postopku. Ta postopek priprave prahov temelji na kalcinaciji izhodnih oksidov in mletju kalcinata. Med postopkom kalcinacije na zraku pri temperaturah okoli 1000 °C potečejo med izhodnimi oksidi kemijske reakcije feritizacije in tvorijo se različni spinelni produkti, hkrati pa pride do dodatne kemijske homogenizacije prahu. Feritni prah v nadaljevanju postopka stisnemo v željene oblike in sintramo pri visokih temperaturah nad 1300 °C. Priprava feritnega prahu v veliki meri določa končne uporabne lastnosti feritne keramike¹. Glavna pomanjkljivost klasičnega postopka priprave feritnih prahov je predvsem v veliki porabi energije na enoto proizvoda, ki je povezana z visoko temperaturo kalcinacije in s porabo energije med mletjem kalcinata. Klasičen postopek priprave feritov je relativno zapleten, sestavljen je iz velikega števila posameznih operacij. Navsezadnje lahko ugotovimo, da pri pripravi feritnih prahov s klasičnim keramičnim postopkom ne moremo pričakovati bistvenega napredka v kvaliteti prahov, ki v veliki meri določajo kvaliteto keramičnega materiala.

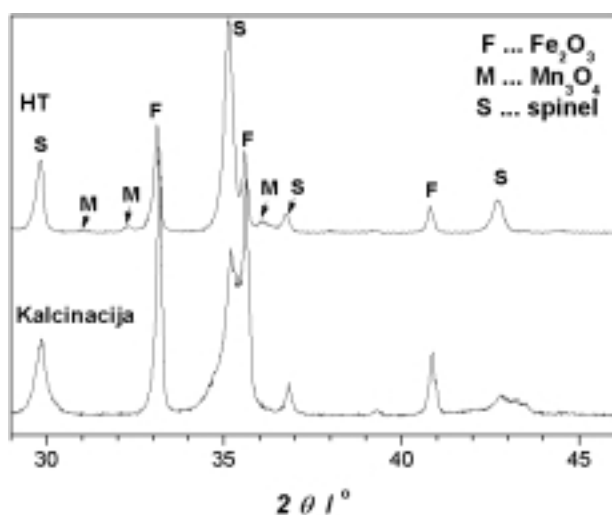
Kot alternativa klasičnemu keramičnemu postopku priprave feritnih prahov so bili na laboratorijskem nivoju

razviti različni t. i. mokri postopki priprave prahov, kot so na primer koprecipitacija, sol - gel ali hidrotermalna sinteza. Te metode priprave prahov so za masovno proizvodnjo predrage, saj uporabljajo relativno drage vodotopne izhodne surovine. Leta 1997 so raziskovalci tovarne Siemens poročali o možnosti priprave feritnih prahov Mn Zn s hidrotermalno reakcijo med oksidi. Med hidrotermalno obdelavo oksidov potečejo reakcije feritizacije v vodnem mediju pri povišani temperaturi in tlaku, navadno kar pri ravnotežnem tlaku vodne pare. Postopek velja zaradi enostavnosti in relativno cenjenih surovin za primerne tudi za masovno proizvodnjo feritov Mn Zn³.

V tem prispevku poročamo o rezultatih raziskav postopka priprave feritov Mn Zn z metodo hidrotermalne obdelave izhodnih oksidov, opravljenih v okviru sodelovanja med Institutom "Jožef Stefan" in tovarno ISKRA Feriti.

2 PRIPRAVA FERITNEGA PRAHU S HIDROTHERMALNO OBDELAVO

Osnova pri razvoju nove metode priprave feritnih prahov Mn Zn je bil študij kemijskih reakcij, ki potekajo med hidrotermalno obdelavo izhodnih oksidov. Vodno suspenzijo mešanice oksidov z nazivno izhodno sestavo Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₃ smo hidrotermalno obdelovali različno dolgo pri ravnotežnem tlaku vodne pare in temperaturah med 240 °C in 330 °C. Za izvedbo eksperimentov smo

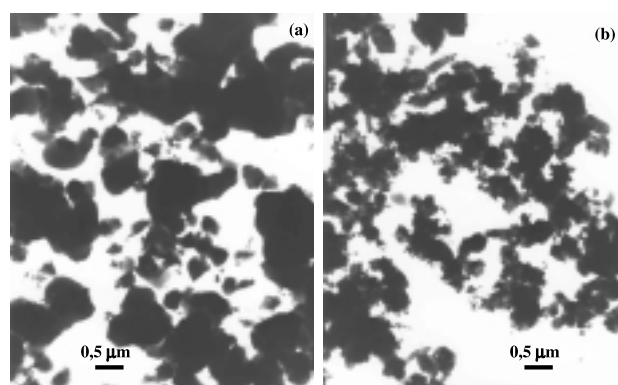


Slika 1: Rentgenska difraktograma klasično pripravljene prahu (kalcinacija) in hidrotermalno pripravljene prahu (HT). "Klasičen" prah je bil pripravljen s kalcinacijo izhodnih oksidov Fe₂O₃, Mn₃O₄ in ZnO pri 900 °C, 2 uri, na zraku, medtem ko je bil hidrotermalen prah pripravljen s hidrotermalno obdelavo oksidov pri 300 °C, 10 ur, v atmosferi Ar.

Figure 1: X-ray diffractograms of the ferrite powder, prepared by a conventional calcination route (Kalcinacija) and the hydrothermally prepared powder (HT). The "conventional" powder was obtained by calcination of the starting oxides, Fe₂O₃, Mn₃O₄ and ZnO, at 900 °C for 2 hours, whereas the hydrothermally prepared powder was obtained by hydrothermal treatment of the starting oxides for 10 hours at 300 °C in an argon atmosphere.

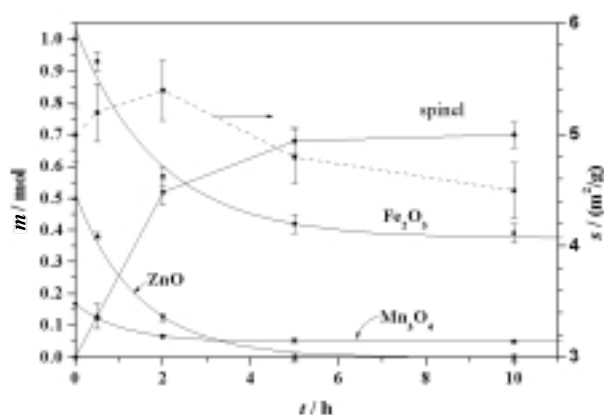
uporabljali avtoklav Parr 4522 M, prostornine 2 L. Pri hidrotermalno obdelanih prahovih smo izmerili specifično površino in jih analizirali z rentgensko praškovo difrakcijo (XRD) ter elektronsko mikroskopijo (TEM, SEM). Na osnovi kvantifikacije XRD-spektrov smo določili fazno sestavo prahov produkta. Pri eksperimentih smo spreminjali vrsto in gradacijo izhodnih surovin, predvsem vrsto manganovega oksida (MnO, Mn₃O₄) in pa gradacijo (velikost delcev / specifično površino) Fe₂O₃, ki ga je v reakcijski mešanici največ in v največji meri vpliva na kinetiko reakcij feritizacije. Sistematično smo raziskali tudi vplive tehnoloških pogojev hidrotermalne obdelave na reakcije feritizacije; razen vpliva temperature in časa obdelave še vplive atmosfere med hidrotermalno obdelavo (v avtoklavu je bil zrak ali pa Ar), koncentracijo suhe snovi v vodni suspenziji, mešanje med reakcijo itd.

XRD-analiza prahov po hidrotermalni obdelavi izhodne mešanice oksidov je pokazala, da ima prah podobno sestavo kot feritni prah, pripravljen po klasičnem postopku s kalcinacijo pri 900 °C (slika 1). Analiza prahu s TEM je pokazala, da je prah polidisperzen, sestavljen iz podolgovatih delcev ostankov Fe₂O₃ in kristalitiv spinelnega produkta. Med hidrotermalno obdelavo nastaneta dva tipa spinelnih produktov: oktaedrski kristaliti ferita (Zn(Mn)Fe₂O₄) velikosti od 0,3 μm do 0,5 μm in majhni (≈ 0,1 μm) delci manganata (ZnMn₂O₄). Sestava feritnega produkta in pa razmerje med feritom in manganatom sta odvisna predvsem od valence uporabljenega izhodnega manganovega oksida in atmosfere v avtoklavu med hidrotermalno obdelavo. Tako dobimo kot produkt predvsem ferit Mn Zn, če uporabimo MnO kot vir mangana in poteka reakcija v inertni atmosferi Ar, medtem ko nastaneta med obdelavo na zraku Zn-ferit in Zn-manganat⁴. Velikost delcev



Slika 2: TEM-posneteka klasično (a) in hidrotermalno (b) pripravljene prahu. "Klasičen" prah je bil pripravljen s kalcinacijo izhodnih oksidov Fe₂O₃, Mn₃O₄ in ZnO pri 900 °C, 2 uri, na zraku, medtem ko je bil hidrotermalen prah pripravljen s hidrotermalno obdelavo oksidov pri 300 °C, 10 ur, v atmosferi Ar.

Figure 2: TEM micrographs of conventionally (a) and hydrothermally (b) prepared ferrite powders. The "conventional" powder was obtained by calcination of the starting oxides, Fe₂O₃, Mn₃O₄ and ZnO, at 900 °C for 2 hours, whereas the hydrothermally prepared powder was obtained by hydrothermal treatment of the starting oxides for 10 hours at 300 °C in an argon.

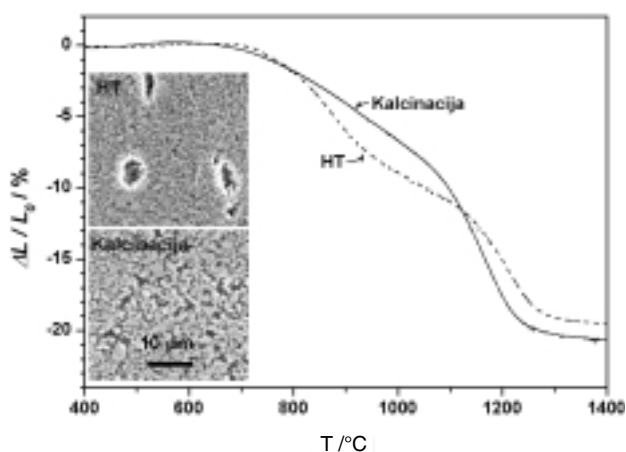


Slika 3: Spreminjanje količine m reaktantov Fe_2O_3 , Mn_3O_4 in ZnO in spinelnih produktov (polne črte) ter specifične površine (črtkana črta) s časom hidrotermalne obdelave pri $300\text{ }^\circ\text{C}$ v atmosferi Ar

Figure 3: Change in the amounts of reactants m (Fe_2O_3 , Mn_3O_4 in ZnO) and spinel products (solid lines) and specific surface (broken line) with time of hydrothermal treatment at $300\text{ }^\circ\text{C}$ in an argon atmosphere

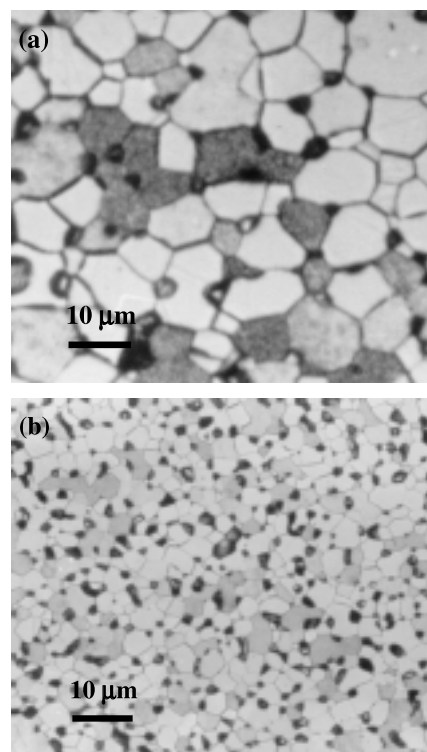
nastalih spinelnih produktov je približno enaka velikosti delcev izhodnih oksidov, zato se specifična površina mešanice oksidov med hidrotermalno obdelavo bistveno ne spreminja. Specifična površina hidrotermalno pripravljene prahe je bila višja ($\approx 5\text{ m}^2/\text{g}$) od specifične površine klasično pripravljene prahe ($\approx 3\text{ m}^2/\text{g}$). **Slika 2** prikazuje TEM posnetka hidrotermalno in klasično pripravljene feritne prahe.

Na **sliki 3** je prikazano spreminjanje vsebnosti izhodnih oksidov (reaktantov) in spinelnih produktov s časom hidrotermalne obdelave pri $300\text{ }^\circ\text{C}$. Vsebnost reaktantov s časom obdelave eksponentno pada, medtem ko vsebnost spinelnih produktov narašča. Padanje



Slika 4: Krivulji sintranja za klasično (polna črta) in hidrotermalno pripravljene feritne prahe (črtkana črta). SEM-sliki prikazujeta mikrostrukture obeh vzorcev, ohlajenih s temperature $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Sintranje je potekalo v atmosferi N_2 .

Figure 4: Sintering curves for conventionally (solid line) and hydrothermally (dashed line) prepared ferrite powders. The samples were sintered in a N_2 atmosphere. SEM micrographs of samples cooled from $1000\text{ }^\circ\text{C}$ are inset in the graph.



Slika 5: Tipični mikrostrukture močnostnih feritov Mn Zn, pripravljene s sintranjem "klasičnega" prahe (a) in hidrotermalnega prahe (b).

Figure 5: Typical microstructures of samples prepared by a conventional ceramic process (a), and by the hydrothermal process (b).

vsebnosti Fe_2O_3 s časom hidrotermalne obdelave je merilo za kinetiko reakcij feritizacije. Reakcije feritizacije so potekale mnogo hitreje med hidrotermalno obdelavo v Ar kot v zraku. Na hitrost reakcij je bistveno vplivala tudi specifična površina uporabljenega Fe_2O_3 .

3 PRIPRAVA KERAMIKE S SINTRANJEM HIDROTERMALNIH PRAHOV

Uporaba hidrotermalno pripravljene prahe za pripravo feritov Mn Zn je zahtevala prilagoditev pogojev celotnega tehnološkega postopka⁵, predvsem pogojev sintranja. Izkazalo se je, da prihaja v hidrotermalno pripravljene feritne prahe do intenzivne aglomeracije delcev, bogatih z manganom⁶. **Slika 4** prikazuje krivulji sintranja za hidrotermalno in klasično pripravljene feritne prahe. Prisotnost aglomeratov je povzročila nastanek velikih por v mikrostrukтури (**slika 4**), ki so bile vidne predvsem v začetni fazi sintranja (pri nižjih temperaturah). Aglomeraciji smo se izognili z rahlim mletjem prahe in primerno kemijsko obdelavo vodne suspenzije prahe po hidrotermalni obdelavi. Suspenziji smo uravnali pH na vrednost ≈ 10 in dodali ustrezno količino anionskega disperganta.

Z delno prilagoditvijo celotnega procesa prahe pripravljene s hidrotermalno obdelavo izhodnih oksidov, nam je uspelo dobiti feritne keramike Mn Zn, ki so

po magnetnih lastnostih presegale klasično pripravljene ferite. Najboljše lastnosti smo dobili v primeru močnostnih feritov Mn Zn. Pri tej skupini feritnih materialov je zelo pomembna mikrostruktura, ki mora biti sestavljena iz majhnih zrn. **Slika 5** prikazuje mikrostrukturi hidrotermalno in klasično pripravljenih močnostnih feritov Mn Zn. Pri hidrotermalnih prahovih smo dobili mnogo manjša zrna v mikrostrukturi.

Primerna mikrostruktura hidrotermalno pripravljenih močnostnih feritov Mn Zn je privedla do izboljšanih magnetnih lastnosti. Vzorci, pripravljene s sintranjem prahov, ki so bili hidrotermalno obdelani 10 ur pri 260 °C na zraku, so imeli močnostne izgube za približno 20 % nižje (160 mW/cm³ pri 400 kHz, 0,5 mT) kot klasično pripravljene vzorci (200 mW/cm³).

4 SKLEPI

S hidrotermalno obdelavo izhodnih oksidov je možno pripraviti ustrezne feritne prahove. Njena prednost pred

klasično metodo je v manjši porabi energije, cenejšem tehnološkem procesu ter boljših končnih elektromagnetnih lastnostih. Raziskave so pokazale, da imajo hidrotermalni prahovi velik potencial za pripravo ustreznih močnostnih feritov Mn Zn z izboljšanimi lastnostmi, ki bodo namenjeni vgradnji v frekvenčnem območju (≥ 2 MHz).

5 LITERATURA

- ¹ A. Goldman, Modern ferrite technology, Van Nostrand Reinhold, NY, 1990
- ² Iskra Feriti, "Soft magnetic ferrites", Data Book 2003
- ³ R. Lucke, E. Schlegel, R. Strienitz, J. Phys. IV, FRANCE 7 (1997) C1-63 – C1-64
- ⁴ D. Makovec, M. Drogenik, A. Žnidaršič, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999), 1113–20
- ⁵ A. Žnidaršič, M. Drogenik, D. Makovec, Slovene Patent No. SI20940 A (2002)
- ⁶ D. Makovec, M. Drogenik, A. Žnidaršič, J. Europ. Ceram. Soc., 21 (2001), 1945–49