



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MOŽNOSTI OMEZENÍ UVOLŇOVÁNÍ ZINKU Z
POVRCHOVÝCH VRSTEV PŘI VÝPALU FERITOVÉ
KERAMIKY**

POSSIBILITIES OF REDUCING ZINC LOSSES DURING HEAT TREATMENT OF FERRITE CERAMIC

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Patrik Buday

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1741/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Patrik Buday**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Možnosti omezení uvolňování zinku z povrchových vrstev při výpalu feritové keramiky

Zadání diplomové práce:

Příprava a popis vlastností vzorků feritové keramiky.

Návrh možností pro omezení vzniku zinkem ochuzené vrstvy v průběhu výpalu.

Ověření navrženého postupu pálení zkouškou.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

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

Bc. Patrik Buday
student

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práca je zameraná na štúdium vplyvu teploty výpalu na vyparovanie zinku z Mn- Zn-feritovej keramiky. Študovaná bola reakčná kinetika vyparovania zinku, zároveň mala táto práca za cieľ navrhnúť a overiť metódu, ktorá by vyparovanie zinku obmedzila. V teoretickej časti sú zhrnuté základné poznatky o vlastnostiach, klasifikácii, použití a výrobe Mn- Zn -feritov. Koniec teoretickej časti popisuje stratu zinku a možné riešenie tohoto nežiadúceho deja. Začiatok experimentálnej časti obsahuje zhrnutie princípov infračervenej spektroskopie, elektrónovej skenovacej mikroskopie a röntgenovej kryštalografie. Experimentálna časť diplomovej práce je zameraná na popis výroby feritových vzoriek, charakterizáciu vstupného materiálu a na stanovenie reakčnej kinetiky výpalu, a jej porovnanie s kinetikou vzorky ošetrenej ochrannou vrstvou.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Ferit, Mn-Zn-ferit, zinok, výpal, vyparovanie zinku, redukcia vyparovania zinku

ABSTRACT

The diploma thesis is focused on the study of the influence of sintering temperature on the evaporation of zinc from Mn-Zn-ferrite ceramics. The main focus of the study is on the reaction kinetics of the zinc evaporation process, at the same time the aim of this work is to propose and verify a method that would limit the evaporation of zinc. The theoretical part summarizes the basic knowledge about the properties, classification, application, and production of Mn-Zn-ferrites. The end of the theoretical part describes the loss of zinc and a possible solution to this undesirable phenomenon. The beginning of the experimental part contains a summary of the principles of infrared spectroscopy, electron scanning microscopy, and X-ray crystallography. The experimental part of the diploma thesis is focused on the description of the production of ferrite samples, the characterization of the input material and the determination of the reaction kinetics of the sintering, and its comparison with the kinetics of the sample treated with a protective layer.

KEYWORDS

Ferrite, Mn-Zn- ferrite, zinc, sintering, zinc evaporation, zinc loss reduction

BUDAY, Patrik. *Možnosti omezení uvolňování zinku z povrchových vrstev při výpalu feritové keramiky* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139148>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Ptáček.

Čestné prehlásenie

Prehlasujem, že som túto diplomovú prácu vypracoval samostatne a, že všetky literárne zdroje, z ktorých som čerpal, sú uvedené v zozname použitej literatúry. Obsah diplomovej práce je majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne.

V Brne dňa 3. mája 2022

.....
podpis

Podakovanie

Na tomto mieste by som sa rád poďakoval svojmu vedúcemu diplomovej práce prof. Ing. Petrovi Ptáčkovi, Ph.D. za vedenie, trpezlivosť, podnetné rady a čas, ktorý mi venoval pri vypracovaní práce, a Ing. Jiřímu Švecovi za prípravu vzoriek, ochotu a neoceniteľnú pomoc s analýzou TGA. Ďalej by som sa chcel poďakovať všetkým kolegom a pracovníkom Fakulty Chemickej VUT v Brne, ktorý mi poskytli cenné rady a pomoc pri meraniach. Nakoniec by som sa chcel poďakoval svojej rodine a priateľom za podporu počas celého vysokoškolského štúdia.

Obsah

1	Úvod	8
2	Cieľ práce	9
3	Materiály pre magnetické aplikácie	10
3.1	Diamagnetiká	10
3.2	Paramagnetiká	11
3.3	Feromagnetiká	11
3.4	Antiferomagnetiká	11
3.5	Ferimagnetiká	12
4	Ferity	12
4.1	Vlastnosti feritov	13
4.1.1	Magnetizácia	13
4.1.2	Saturácia	14
4.1.3	Domény a Blochové steny	14
4.1.4	Curieho teplota	15
4.1.5	Hysteréza slučka	15
4.1.6	Permeabilita	16
4.1.7	Remanencia	17
4.1.8	Koercivita	17
4.1.9	Kryštalová anizotropia	18
4.1.10	Magnetostrikcia	18
4.1.11	Permeabilita v závislosti na teplote	19
4.2	Delenie feritov	19
4.2.1	Magneticky mäkké ferity	20
4.2.2	Magneticky tvrdé ferity	21
4.3	Kryštalová štruktúra feritov	21
4.3.1	Spinelové ferity	21
4.3.2	Granátové ferity	23
4.3.3	Hexagonálna štruktúra	23
4.4	Použitie feritov	24
4.5	Výroba feritov	25
4.5.1	Príprava vstupných surovín	26
4.5.2	Váženie a homogenizácia	26
4.5.3	Kalcinácia	26
4.5.4	Mletie a homogenizácia	26

4.5.5	Sušenie	27
4.5.6	Tvarovanie.....	27
4.5.7	Výpal	27
4.5.8	Povrchová úprava	29
4.6	Strata zinku pri výpale Mn-Zn-feritov.....	29
4.6.1	Atmosféra pri výpale	29
4.6.2	Parciálny tlak kyslíka	30
4.6.3	Teplota a dĺžka výpalu	30
4.6.4	Chladenie feritov	30
4.6.5	Prevencia straty zinku	30
5	Experimentálna časť	31
5.1	Príprava vzoriek.....	31
5.1.1	Použitý materiál.....	31
5.1.2	Lisovanie vzoriek	31
5.1.3	Stanovenie objemovej hmotnosti granulátu	33
5.2	Charakterizácia vzoriek	33
5.2.1	Termogravimetrická analýza.....	33
5.2.2	Stanovenie objemovej hmotnosti vypálených vzoriek.....	35
5.2.3	Infračervená spektroskopia	36
5.2.4	Röntgenová kryštalografia	37
5.2.5	Skenovacia elektrónová mikroskopia.....	38
5.2.6	Príprava ochrannej vrstvy.....	39
5.2.7	Prítomnosť zinku v ochrannej vrstve	40
5.2.8	Laserová difrakcia	40
6	Výsledky a diskusia	42
6.1	Príprava vzoriek.....	42
6.2	Objemová hmotnosť granulátu	42
6.3	Objemová hmotnosť vypálených vzoriek.....	43
6.4	Stanovenie veľkosti častíc granulátu	45
6.5	Minerálové zloženie granulátu	46
6.6	Vyhodnotenie tvaru častíc granulátu	47
6.7	Infračervené spektrum granulátu	48
6.8	Stanovenie reakčnej kinetiky	49
6.9	Stanovenie množstva Zn v ochrannej vrstve	64
6.10	Reakčná kinetika upravených vzoriek	65

6.11	Stanovenie úbytku zinku pomocou SEM	67
7	Záver	71
8	Zoznam použitých skratiek	73
9	Literatúra	75

1 Úvod

Feritová keramika je keramika s feromagnetickými vlastnosťami založená na oxide železitom (Fe_2O_3), ktorý v kombinácii s niektorými dvojmocnými oxidmi prechodných prvkov, napr. Fe, Mn, Cu..., tvorí spinelovú štruktúru. Podmienkou vzniku magnetického momentu je prítomnosť aspoň jedného nepárového elektrónu u niektorého z katiónov. ČSN EN 14232:2010 definuje ferity ako špeciálnu keramiku obsahujúcu ako prevládajúcu zložku oxidy železa a vyznačuje sa ferimagnetickými vlastnosťami. Feritová keramika patrí do skupiny označovanej ako keramika magnetická. Tá zahrňuje mäkké magnetické jadrá schopné polarizácie v rytme poľa a magneticky tvrdé permanentné magnety [6].

Magneticky mäkké ferity sú materiály reprezentované obecným vzorcom $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, kde $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \dots$. Na chemickom zložení v elektrotechnike používaných feritov, ktorými sú napríklad technicky najvýznamnejšie Mn-Zn a Ni-Zn-ferity, sa často podieľa zinok. V priebehu výpalu feritovej keramiky, môže pri vysokej teplote na povrchu pálených jadier dochádzať ku zníženiu koncentrácie zinku. Vzniká tým vrstva so zníženou hodnotou permeability, ktorú je potrebné odleptať [7].

Elektrotechnický priemysel kladie vysoký dôraz na kvalitu materiálu a efektivitu procesu výroby v oblasti špeciálnej technickej keramiky na bázy feritu. Podmienkou pre použitie feritovej keramiky v priemysle je vysoká kvalita materiálu s optimálnymi magnetickými vlastnosťami. Tradičná metóda výroby je založená na technológii práškovej metalurgie. Výhodou tejto metódy je rýchla výroba kvalitných feritov za relatívne nízke výrobné náklady, avšak jej nevýhodou je, že ferit vystavuje zvýšeným teplotám, pri ktorých dochádza ku spomínanému vyparovaniu zinku. Pochopiteľne preto existuje záujem vymyslieť spôsob, ktorý by stratu zinku obmedzil a ušetriť tak nemalé finančné náklady, ktoré výrobcovia musia vynaložiť na úpravu feritov po výpale [8, 9].

Existuje niekoľko spôsobov, ako regulovať vyparovanie zinku. Každý výrobca má svoju metódu, ktorú si chráni a radí ju medzi svoje technologické know-how. Jedným zo spôsobov je úprava a regulácia parametrov (atmosféra, teplota) pri výpale a chladení feritovej keramiky. Ďalšou metódou je zvýšenie parciálneho tlaku kyslíka, ktorý by mal zabrániť parám zinku unikať do atmosféry nad feritom. Pravdepodobne najlepším riešením je obaliť ferit povrchovou ochrannou vrstvou, prídavkom do tváriacich prísad alebo nanosením vrstvy na výlisok pred výpalom, ktorá by obmedzila vyparovanie zinku [10].

2 Cieľ práce

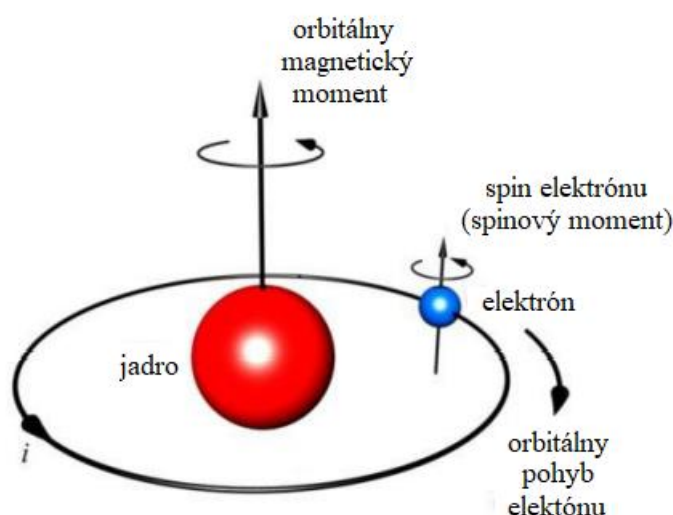
Cieľ tejto diplomovej práce je návrh a overenie možností obmedzenia vzniku vrstvy so zníženým obsahom zinku na povrchu pálených jadier magneticky mäkkej feritovej keramiky.

Týmto cieľom zodpovedá nasledujúci rozpis:

- ✓ Príprava a popis vlastností vzoriek feritovej keramiky.
- ✓ Návrh možností obmedzenia vzniku vrstvy so zníženým obsahom zinku v priebehu výpalu.
- ✓ Overenie navrhnutého postupu páliacou skúškou.

3 Materiály pre magnetické aplikácie

Niektoré materiály sú schopné interagovať s vonkajším magnetickým poľom. Touto interakciou získavajú magnetické vlastnosti, ktoré sú vyvolané magnetickými momentmi pohybujúcich sa elektrónov. Elektrón môžu nadobúdať orbitálny a spinový magnetický moment, ktoré spolu navzájom interagujú. Orbitálny magnetický moment je vyvolaný pohybom elektrónu po atómových orbitáloch okolo jadra a spinový magnetický moment je vyvolaný rotáciou elektrónu okolo svojej osy (obr. 1). Výsledný magnetický moment atómu je daný súhrnným magnetickým momentom, ktorý je vektorovým súčtom orbitálnych a spinových magnetických momentov jednotlivých elektrónov. Magnetické materiály môžeme rozdeliť podľa veľkosti ich magnetického momentu a podľa ich chovania v magnetickom poli na diamagnetické, paramagnetické, feromagnetické, antiiferomagnetické a ferimagnetické [1, 11].



Obr. 1: Magnetické momenty atómu [1].

3.1 Diamagnetiká

Diamagnetické materiály (diamagnetiká) sú látky, ktorých atómy majú úplne vykompenzované orbitálne aj spinové magnetické momenty. Ich elektrónová štruktúra neobsahuje nepárové (voľné) elektróny, preto je ich výsledný magnetický moment nulový. Vložením do vonkajšieho magnetického poľa získa diamagnetikum magnetický moment. Presnejšie dôjde v ňom k zoslabeniu vonkajšieho magnetického poľa, dôsledkom vzniku magnetických dipólov, ktorých magnetické pole pôsobí proti vektoru vonkajšieho magnetického poľa. Rozdielny smer vektorov magnetického poľa spôsobuje odpudzovanie diamagnetika z magnetického poľa. Hodnota permeability diamagnetík je menšia ako 1. Diamagnetiká sú napríklad inertné plyny, organické látky alebo niektoré kovy [1, 2].

3.2 Paramagnetiká

Paramagnetické látky (paramagnetiká) majú nevykompenzované magnetické momenty atómov, preto majú permanentní atómový magnetický moment. Nositeľom tohoto magnetického momentu je nepárový elektrón. Magnetický moment každého atómu je špecifický a náhodne orientovaný z tohoto dôvodu je výsledný magnetický moment nulový. V prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa sa vektory magnetických momentov nepárových elektrónov snažia orientovať v smere pôsobenia vonkajšieho magnetického poľa. Výsledný vektor magnetického momentu paramagnetika je orientovaný v smere vonkajšieho magnetického poľa, dôsledkom čoho je látka priťahovaná do vonkajšieho magnetického poľa. Paramagnetiká majú relatívnu magnetickú permeabilitu väčšiu ako 1. Jedná sa o kovy ako platina, hliník, horčík, kvapalný alebo plyný kyslík a iné [1, 2].

3.3 Feromagnetiká

Feromagnetické materiály (feromagnetiká), sú látky, ktoré majú podobne ako paramagnetiká nevykompenzované magnetické momenty atómov, s tým rozdielom, že sú rozdelené do miniatúrnych oblastí (domén). Ich magnetický moment je daný nevykompenzovanými spinovými magnetickými momentmi nepárových elektrónov. Vplyvom vnútorných síl, majú magnetické momenty v doménach rovnakú paralelnú orientáciu a veľkosť. V nezmagnetizovanom materiály má každá doména náhodnú orientáciu magnetických momentov, preto je výsledná magnetizácia nulová. Feromagnetiká sú silne magnetické a aj malé vonkajšie magnetické pole u nich dokáže vyvolať veľkú magnetizáciu. Do skupiny feromagnetík patria látky ako nikel, kobalt alebo železo [1, 2].

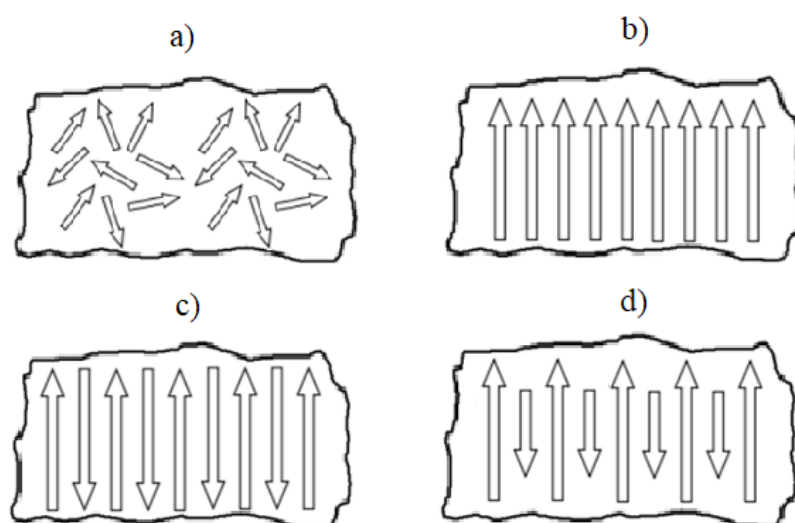
Feromagnetiká majú schopnosť získať magnetické vlastnosti a trvalo si ich ponechať. Vložením vonkajšieho magnetického poľa sa magnetické momenty v doménach začnú orientovať v smere vonkajšieho magnetického poľa. Orientácia magnetických momentov ostáva zachovaná aj po odstránení vonkajšieho magnetického poľa, a z feromagnetík sa tak stávajú permanentné magnety. Táto vlastnosť sa využíva pri výrobe permanentných magnetov a nazýva sa magnetická hysterézia. Paralelná orientácia magnetických momentov ostáva zachovaná až do Curieho teploty (T_c). Nad teplotou T_c feromagnetické látky strácajú permanentnú magnetizáciu a menia sa na látky paramagnetické. Podľa orientácie magnetických momentov môžeme magnetické látky rozdeliť na feromagnetické, antiferomagnetické a ferimagnetické [1, 2].

3.4 Antiferomagnetiká

Antiferomagnetické materiály (antiferomagnetiká) sú podobné ako feromagnetiká. Magnetické momenty ich atómov majú rovnakú veľkosť, ale opačnú orientáciu. Výsledkom tohoto usporiadania je, že má každá doména nulovú magnetizáciu. Príkladom antiferomagnetického látky je mangán [1, 2].

3.5 Ferimagnetiká

Ferimagnetické materiály (ferimagnetiká) majú magnetické momenty orientované podobne ako antifemagnetiká. Ich jediným rozdielom sú veľkosti susedných magnetických momentov, ktoré sa líšia. Rozdielna veľkosť magnetických momentov v doméne vedie ku vzniku nenulového magnetického momentu v rámci celej domény. Ferimagnetizmus sa môže vyskytovať v kryštalických látkach, častým príkladom sú ferity, čo sú látky zložené z oxidov kovov obsahujúce nekovovú väzbu, ktoré majú v poly-kryštalickej štruktúre nevykompenzované antiparalelne orientované magnetické momenty o rozdielnej veľkosti. Sila a permanentnosť magnetizácie týchto látok závisí od ich kryštalickej pod-mriežky. Najčastejšie sa jedná o zlúčeniny oxidu železitého s oxidmi iných kovov [1, 2].



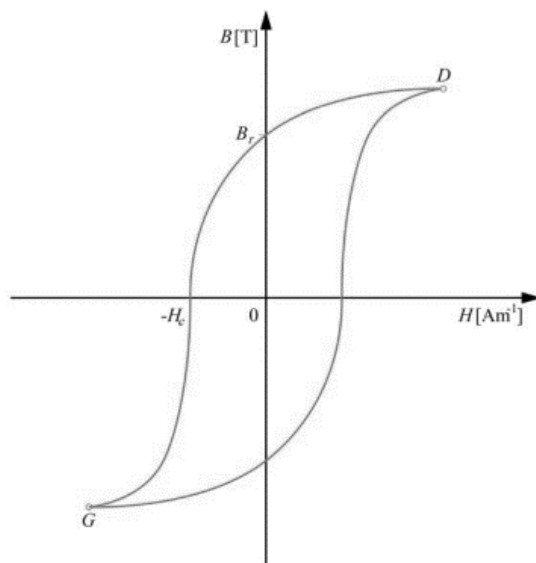
Obr. 2: Orientácia magnetických momentov v látkach: (a) Paramagnetiká, (b) Feromagnetiká, (c) Antiiferomagnetiká, (d) Ferimagnetiká [3].

4 Ferity

Ferity sú druh poly-kryštalickej keramickej zlúčeniny. Patria do skupiny magnetických oxidov, ktorých základnou zložkou je oxid železa (Fe_2O_3) v kombinácii s ďalšími zložkami, ako sú oxidy alebo uhľičitany prechodných kovov, alebo alkalických zemín. Najbežnejšími zložkami bývajú oxid niklu (NiO), mangánu (MnO), kobaltu (CoO), medi (CuO) alebo zinku (ZnO). Ferity sú všeobecne popisované vzorcom (MeFe_2O_4), kde Me je zastúpené prvkom kovu (Mg , Zn , Co , Mn , Cu ...) [7, 12].

Feritové materiály vykazujú permanentný typ magnetizmu označovaný ako ferimagnetizmus. Ferimagnetizmus navrhol v roku 1936 Louis Néel, ktorý zdefinoval jav magnetického poriadku vo feritoch. Ferimagnetické materiály vykazujú aj v neprítomnosti magnetického poľa spontánny magnetický moment a podobne ako feromagnetické materiály vykazujú aj hysterézne správanie pod hodnotou Curieho teploty (T_c). Tento jav je zobrazený na obr. 3. Paramagnetické správanie ferimagnetických materiálov nad Curieho teplotou je podobné ako u feromagnetických materiálov. Ferity sú rovnako ako feromagnetické materiály

zložené z domén, ktoré majú pravidelne usporiadané magnetické momenty a vykazujú hysterézne správanie. Magnetické momenty atómov feritov sa vyrovnávajú v paralelnom aj antiparalelnom smere, čo spôsobuje, že ich celkové magnetické pole je slabšie ako magnetické pole feromagnetických materiálov, pretože dochádza k čiastočnému narušeniu magnetického poľa. Ďalším rozdielom feritov a feromagnetických materiálov je ich merný elektrický odpor (rezistivita). Ten majú ferity v závislosti na zložení podstatne vyšší než je merný odpor feromagnetických materiálov a vďaka ich vysokej rezistivite majú ferity výrazne nižšie straty vírivými prúdmi [1, 4, 28].



Obr. 3: Hysterézne chovanie magnetických materiálov [1].

4.1 Vlastnosti feritov

Medzi významné vlastnosti feritov môžeme zaradiť ich vysoký elektrický odpor, nízke dielektrické straty, vysokú saturačnú magnetizáciu, vysokú permeabilitu a schopnosť spontánne sa magnetizovať. V porovnaní s diamagnetikami alebo paramagnetikami je ich saturačná magnetizácia vysoká, ale v porovnaní s feromagnetikami je výrazne nižšia. Z toho vyplýva, že v porovnaní s mnohými magnetickými materiálmi nie je ich saturačná magnetizácia až taká vysoká, rovnako to platí aj pre ich permeabilitu. Ďalšou technologicky významnou vlastnosťou feritov je možnosť meniť ich elektromagnetické vlastnosti v závislosti na chemickom zložení a požiadavkách spotrebiteľa [4, 5].

4.1.1 Magnetizácia

Magnetizácia je celkový magnetický moment materiálu. Aplikáciou dostatočne silného vonkajšieho magnetického poľa dochádza ku postupnej zmene orientácie magnetických momentov až do bodu, kedy už magnetizácia ďalej nerastie, lebo sú všetky magnetické momenty orientované v smere magnetického poľa. Magnetizácia môže byť dočasná, trvá len

počas pôsobenia vonkajšieho magnetického poľa (napríklad diamagnetiká, paramagnetiká) alebo trvalá ako v prípade feromagnetík, antiferomagnetík a ferimagnetík [13, 15].

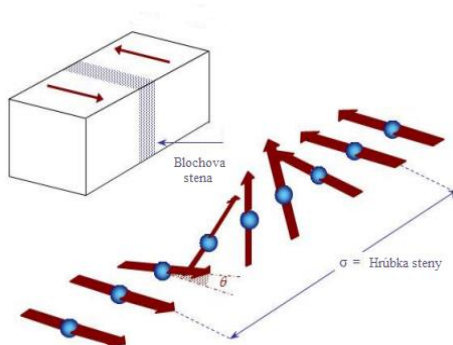
4.1.2 Saturácia

Saturácia taktiež známa ako polarizácia, je maximálna možná hodnota magnetizácie, ktorú môže určitý materiál dosiahnuť. Polarizovaný materiál už nedokáže absorbovať silnejšie magnetické pole, preto zvyšovanie magnetizácie nespôsobuje významnú zmenu hustoty magnetického toku [16, 19].

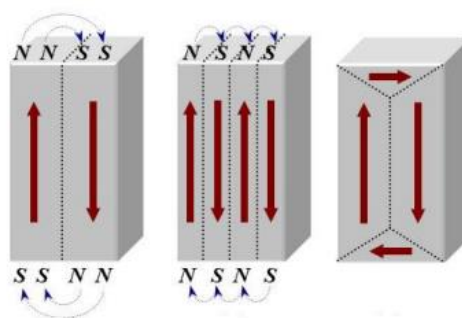
4.1.3 Domény a Blochové steny

Ferimagnetické materiály sú rozdelené do mnohých mikroskopických oblastí o veľkosti rádovo 10^{-4} cm, ktoré môžu podliehať spontánnej magnetizácii. Tieto oblasti sa označujú ako Weissové domény a boli objavené v roku 1907 pánom P. Weissom. Každá z týchto domén vykazuje saturačnú magnetizáciu a smer tejto magnetizácie nemusí byť nutne paralelný s osou ľahkej magnetizácie. Domény sú od seba oddelené hranicami domén, tzv. doménovými alebo Blochovými stenami. Blochové steny sú oblasti s vysokou energiou o hrúbke približne 100 nm. Svojimi vlastnosťami pripomínajú tenké vrstvy. V priestore Blochovej steny dochádza ku zmene orientácie magnetického dipólu, to znamená, že sú to priestorové útvary, na ktorých dochádza k postupnej premene orientácie magnetických momentov. Existencia domén a Blochových stien vedie ku zníženiu energetickej bilancie kryštálu, zároveň nám umožňuje popísať množstvo rôznych vlastností magnetických systémov [14, 16].

Ferimagnetické materiály majú špeciálnu vlastnosť. V magnetických doménach sú ich magnetické momenty usporiadané v pravidelnom paralelnom smere, ale zároveň sú ich magnetické domény orientované náhodne voči ostatným doménam. Z toho vyplýva, že je výsledný magnetický moment materiálu nulový. Orientáciu vnútorných magnetických domén je možno pozorovať na obr. 5. V prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa dôjde vo ferimagnetickom materiály k postupnej zmene orientácie magnetických momentov v smere vektora vonkajšieho magnetického poľa. Zmena orientácie ostáva čiastočne zachovaná aj po odstránení vonkajšieho magnetického poľa [15-17].



Obr. 4: Zmena orientácie magnetického momentu v Blochovej stene [18].



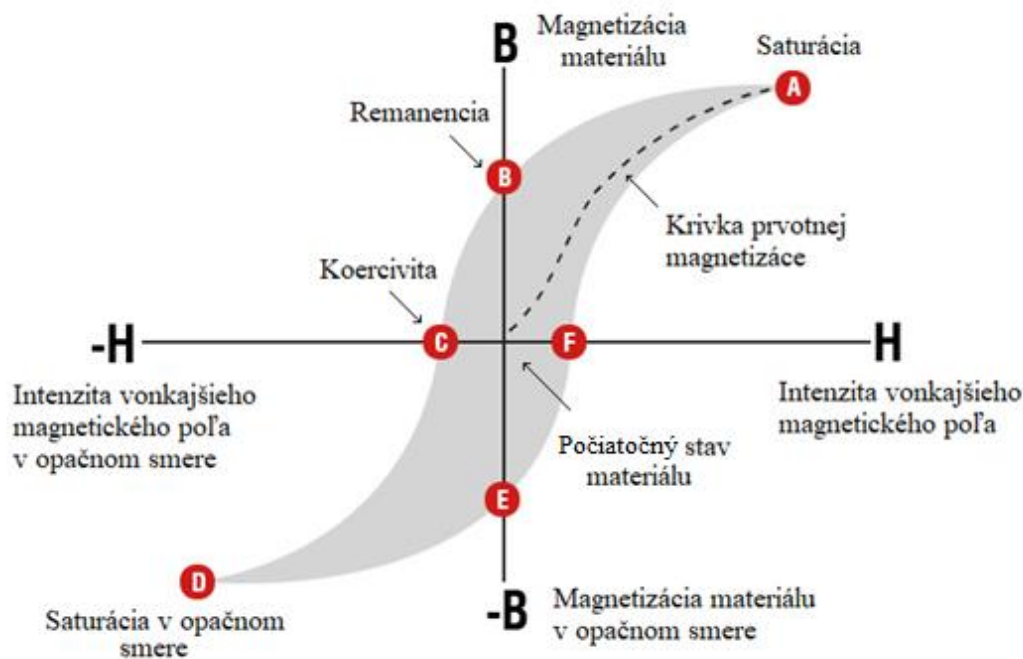
Obr. 5: Schéma rozdelenia ferimagnetického materiálu do domén [18].

4.1.4 Curieho teplota

Curieho teplota (T_c) je bod, ktorý charakterizuje prechodnú teplotu nad ktorou feromagnetické materiály strácajú spontánnu magnetizáciu a stávajú sa paramagnetickými. Usporiadaná orientácia magnetických momentov sa zmení na neusporiadanú, dôsledkom vysokej tepelnej energie systému [11, 20].

4.1.5 Hysterézná slučka

Hysterézná slučka je magnetizačná krivka, ktorá popisuje závislosť magnetickej indukcie (magnetizácia) B na intenzite magnetického poľa H . Magnetická indukcia (B) predstavuje silové pôsobenie magnetov a intenzita magnetického poľa (H) vyjadruje hustotu magnetického poľa. U feromagnetických materiálov nie je závislosť magnetickej indukcie na intenzite magnetického poľa lineárna. Krivka získava svoj tvar vďaka cyklickému pohybu magnetického poľa od nuly do maximálnej saturácie a následne do maximálnej saturácie v opačnom smere. Krivky sú zvyčajne symetrické vzhľadom na počiatok súradnicového systému. Presný tvar tejto uzatvorenej krivky popisuje vplyv pôsobenia vonkajšieho magnetického poľa na magnetické vlastnosti materiálu prítomného v predmetnom magnetickom poli [9, 19, 23].



Obr. 6: Hysterézná slučka [19].

Hysterézná slučka pozostáva z niekoľkých dôležitých bodov. Nezmagnetizovaný materiál sa spoiatku nachádza v počiatočnom stave, kde je celkový vektor magnetizácie nulový. Umiestnením materiálu do vonkajšieho magnetického poľa a postupným zvyšovaním jeho intenzity dochádza ku zvyšovaniu hustoty magnetického toku B po dráhe, ktorú

označujeme ako krivka prvotnej magnetizácie, až na hodnotu maximálneho nasýtenia (saturácie), pri ktorej sú všetky atómové magnetické momenty orientované v rovnakom smere [9, 19, 23].

Postupné znižovanie intenzity vonkajšieho magnetického poľa má za následok pokles hustoty magnetického toku (**B**). Tento pokles zaostáva za zmenou intenzity poľa (**H**), takže v skutočnosti, keď **H** klesne na nulu, tak **B** má stále kladnú hodnotu, ktorá sa nazýva remanencia. Tá predstavuje zvyškovú indukciu, preto je dôležitou vlastnosťou permanentných magnetov. Magnetizácia nedosiahne nulovú hodnotu, kým intenzita poľa **H** nenadobudne záporné hodnoty. Hodnota intenzity poľa **H**, pre ktorú je magnetizácia **B** nulová, sa nazýva koercivita [9, 19, 23].

Ďalšie zvýšenie intenzity poľa **H** (v zápornom smere) spôsobí, že magnetizácia začne nadobúdať záporné hodnoty, až do bodu dosiahnutia hodnoty maximálnej saturácie v opačnom smere, kde sú všetky atómové magnetické momenty orientované v opačnom smere, ako v prípade saturácie [9, 19, 23].

Cyklus hysteréznej krivky pokračuje tak, že sa zvýšením intenzity poľa začne zvyšovať magnetizácia až kým opäť nedosiahne bod saturácie. Výsledný tvar hysterézneho cyklu je známy ako hysterézna slučka. Počas celého cyklu dochádza ku premene energie na teplo. Tento proces je známy ako hysterézna strata a je priamo úmerný ploche hysterézneho slučky. Hysterézna strata je dôvodom, prečo sa jadrá transformátorov vyrábajú z materiálov s úzkymi hysteréznymi slučkami, aby boli energetické straty čo možno najnižšie [9, 19, 23].

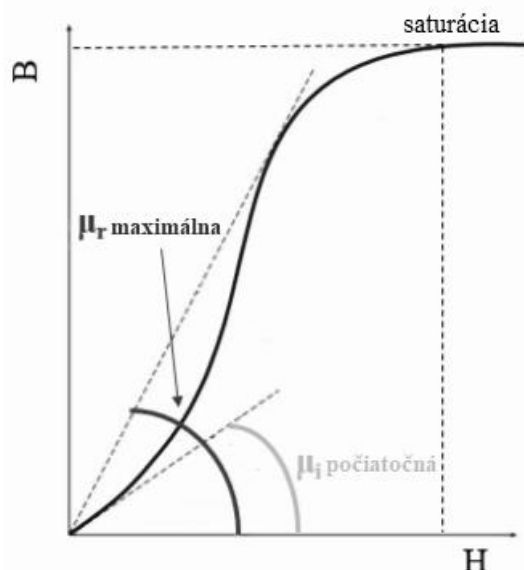
4.1.6 Permeabilita

Permeabilita je veličina, ktorá pojednáva o vplyve magnetického poľa na magnetický stav materiálu. Popisuje úmernosť medzi magnetickou indukciou (**B**) a intenzitou magnetického poľa (**H**). Z tejto úmernosti možno odvodiť schopnosť materiálu "viesť" magnetický tok (magnetickú vodivosť). Čím vyššia je hodnota permeability materiálu, tým vyššia bude magnetická indukcia vyvolaná magnetickým poľom o rovnakej intenzite. Magnetická permeabilita sa značí gréckym písmenom μ (mu) a je definovaná rovnicou 1 [1, 9, 24].

$$\text{permeabilita} = \mu = \frac{B}{H} \quad (1)$$

Kde **B** je hustota magnetického toku v materiáli, ktorá je považovaná za koncentráciu siločiar magnetického poľa na jednotku prierezu plochy, a **H** je intenzita magnetického poľa, ktorá definuje mieru magnetizačného poľa vytvoreného tokom elektrického prúdu prierezom. Jednotkou permeability je Henry na meter [$\text{H} \cdot \text{m}^{-1}$]. V prázdnom alebo voľnom priestore je hustota magnetického toku **B** rovnaká ako magnetizačné pole. Permeabilita pre takéto systémy sa nazýva absolútna permeabilita (μ). Absolútna permeabilita nedokáže presne popísať mnohé materiály, preto sa veľmi často používa tzv. relatívna permeabilita (μ_r), ktorá udáva pomer absolútnej permeability (μ) ku permeabilite vákua (μ_0). Je to bezrozmerná veličina, ktorá nám povie o koľko krát je permeabilita vákua vyššia/nížšia než permeabilita daného materiálu. Relatívna permeabilita voľného priestoru alebo vákua je 1. Ferimagnetické materiály majú

$\mu_r \gg 1$. Hodnota relatívnej permeability materiálov nie je konštantná, ale mení sa v závislosti na intenzite magnetického poľa [11, 24].



Obr. 7: Magnetizačná krivka prvotnej magnetizácie [17].

Z magnetickej krivky prvotnej magnetizácie je možné vyčítať počiatočnú a maximálnu permeabilitu. Počiatočná permeabilita je definovaná ako pomer magnetického toku ku intenzite magnetického poľa. Stanovuje sa pre oblasť veľmi slabých magnetických polí a je priamo úmerná smernici dotyčnice ku krivke prvotnej magnetizácie. Počiatočná permeabilita nám umožňuje porovnávať magneticky mäkké materiály [11, 24].

4.1.7 Remanencia

Remanencia je zvyšková magnetizácia materiálu, ktorá ostáva zachovaná aj po odstránení vonkajšieho magnetického poľa. Jej hodnota zodpovedá pomeru doménových momentov, ktoré zostali orientované v jednom smere. Patrí medzi dôležité vlastnosti permanentných magnetov [19].

4.1.8 Koercivita

Poznáme dva druhy koercivity, skutočnú a vnútornú. Skutočná koercivita je hodnota magnetického poľa, pri ktorej je celková magnetická indukcia materiálu nulová. Skutočnú koercivitu je možné nazývať aj koercívna sila, lebo udáva schopnosť permanentného magnetu odolávať odmagetizovaniu externým magnetickým poľom, ale aj vlastným demagnetizačným poľom. Vnútorná koercivita je hodnota magnetického poľa, pri ktorej je celková polarizácia materiálu nulová. Tento stav je spôsobený vzájomným rušením vektorov polarizácie jednotlivých magnetických domén [19].

4.1.9 Kryštáľová anizotropia

Spontánna magnetizácia ferimagnetík má tendenciu orientovať svoje magnetické momenty do jednej, prípadne viacerých osí. Tento jav sa nazývaná magnetická anizotropia a je to fyzikálna vlastnosť, ktorá spôsobuje, že na magnetizáciu permanentného magnetu v rôznych smeroch (osách) je potrebné rozdielne množstvo magnetickej energie. V podstate popisuje smerovú závislosť magnetických vlastností materiálu. Magnetická anizotropia napomáha vzniku hysterézie, remanencie a koercivity, a významne ovplyvňuje tvar hysteréznej slučky [9, 22].

Najefektívnejší spôsob určenia magnetickej anizotropie je zmeranie a porovnanie magnetizačných kriviek v rôznych smeroch monokryštálu. Určité kryštalografické smery je možné zmagnetizovať jednoduchšie, ako iné. Preto rozoznávame tzv. ľahké (easy axis) a ťažké (hard axis) kryštalografické osy magnetizácie. Ľahké osy sú z pravidla tie kryštalografické osy, ktoré majú nízku hustotu zaplnenia a obsahujú menší počet atómov. Naopak ťažké osy majú zvyčajne vo svojich kryštalografických osách vysokú hustotu zaplnenia [9, 22].

V prípade, že chceme vektor magnetizácie presunúť zo smeru ľahkej magnetizácie, musí byť dodaná energia z vonkajšieho magnetického poľa. Presné množstvo energie, ktorú je potrebné dodať, je dané hodnotou tzv. anizotropnej konštanty (**K**). Tá reprezentuje energetickú bariéru, ktorú musia magnetické dipóly prekonať, aby dokázali zmeniť svoju pôvodnú orientáciu a zarovnali sa v smere vonkajšieho magnetického poľa. Nízka hodnota anizotropnej konštanty má za následok ľahšiu zmenu orientácie magnetických dipólov v smere vonkajšieho magnetického poľa, čím sa zvyšuje hodnota magnetickej permeability materiálu, ale zároveň sa znižujú hysterézne straty [9, 22].

4.1.10 Magnetostrikcia

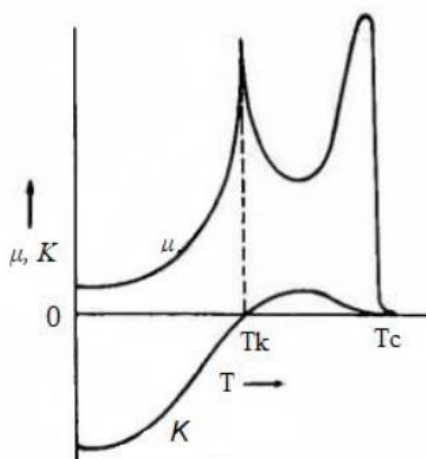
Pri magnetizácii feritov dochádza ku zmene tvaru, rozmeru alebo objemu kryštálov, ktorými sú tvorené. Tento jav sa nazýva magnetostrikcia. Magnetizácia materiálu mení magnetostrikčné napätie pôsobením vonkajšieho magnetického poľa, až do momentu dosiahnutia nasýteného (saturovaného) stavu. Magnetostrikcia sa delí na tri druhy, priečnu, pozdĺžnu a objemovú, podľa typu rozmerovej zmeny ku ktorej dochádza (zmena dĺžky, šírky alebo objemu). Ďalej sa magnetostrikcia rozlišuje podľa toho, či je kladná alebo záporná. V prípade kladnej magnetostrikcie dochádza ku predĺženiu telesa v smere pôsobiaceho magnetického poľa a naopak pri zápornej ku jeho skráteniu [21].

Kryštály môžu byť naraz deformované aj viacerými typmi magnetostrikcie, napríklad pôsobením pozdĺžnej magnetostrikcie dochádza ku vzniku priečnej magnetostrikcie. Tento stav je spôsobený tým, že sa kryštál začne pri predlžovaní zužovať. Pozdĺžna ani priečna magnetostrikcia nevyvoláva objemové zmeny kryštálu (objemovú magnetostrikciu), tie sa objavujú iba pri veľmi vysokých intenzitách magnetického poľa. Miera magnetostrikcia býva posudzovaná podľa relatívneho skrátenia/predĺženia materiálu v magnetickom poli. Relatívne skrátenie/predĺženie môže byť vyjadrené pomocou koeficientu magnetostrikcie (λ) a ten závisí na hodnote intenzity vonkajšieho magnetického poľa, pri ktorom materiál dosiahne saturáciu,

ktorá sa už ďalej nemení. Väčšina feritov vykazuje negatívnu hodnotu magnetostrikcie, takže u nich dochádza ku skracovaniu dĺžky kryštálu v smere magnetizácie [21].

4.1.11 Permeabilita v závislosti na teplote

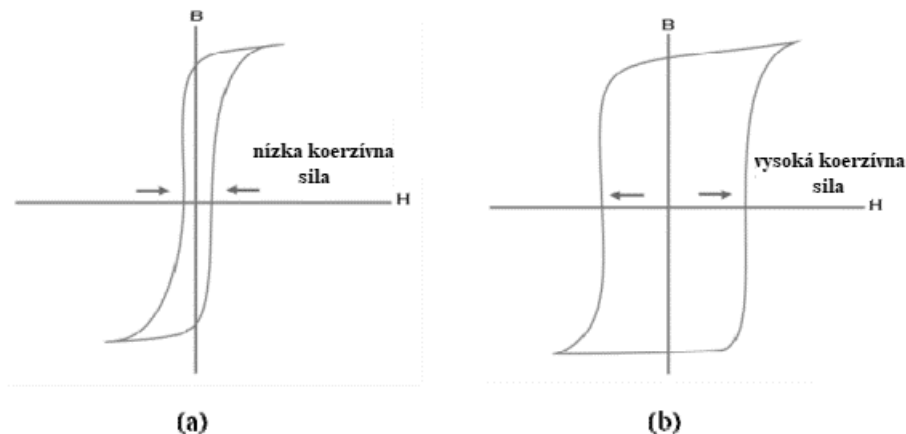
Permeabilita, kryštalická anizotropia a magnetostrikcia feritových materiálov sú veličiny, ktorých hodnoty sú závislé na teplote. Zmena permeability spôsobená zmenou teploty teda závisí na mnohých parametroch, ako je možné vidieť na obr. 8. Ten zobrazuje závislosť permeability na teplote pre Mn-Zn-ferity s vysokou permeabilitou. Permeabilita spočiatku s rastúcou teplotou stúpa do dosiahnutia maxima tesne pod bodom Curieho teploty (T_c). U Mn- Zn-feritov existuje ešte jedno maximum, tzv. sekundárne maximum permeability, ktoré sa nachádza blízko teploty, pri ktorej kryštalová anizotropia K prechádza bodom nula. Polohu sekundárneho maxima možno upraviť, zmenou výrobných technológií. V priemysle sa ferity vyrábajú tak, aby sa sekundárne maximum permeability nachádzalo v teplotnom intervale 25 – 100 °C, vďaka čomu sú ferity použiteľné, pre bežné technické aplikácie [9, 25].



Obr. 8: Teplotná závislosť permeability (μ) a kryštálovej anizotropie (K) [25].

4.2 Delenie feritov

Ferity, ktoré vykazujú spontánnu magnetizáciu je možné rozdeliť na základe ich magnetických vlastností, ako je magnetická koercivita alebo odolnosť proti demagnetizácii do dvoch skupín na, tzv. mäkké ferity a tvrdé ferity. Navzájom sa líšia silou magnetického poľa, potrebnou na zmenu orientácie magnetických domén. Mäkké ferity majú nízku koercivitu, sú charakterizované úzkou hysteréznou slučkou ako je možné vidieť na obr. 9 (a). Ľahko sa magnetizujú/odmagnetizujú aj v slabom magnetickom poli. Tvrdé ferity majú naopak vysokú koercivitu a na ich magnetizáciu je potrebné silné magnetické pole. Tvrdé ferity sú charakterizované širokou hysteréznou slučkou viditeľnou na obr. 9 (b) [12, 26].



Obr. 9: Hysterézná slučka (a) mäkkého feritu, (b) tvrdého feritu [26].

4.2.1 Magneticky mäkké ferity

Materiálové zloženie magneticky mäkkých feritov je obecné reprezentované vzorcom $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, tento typ feritov môže mať kubickú, perovskitovú alebo granátovú štruktúru. Mäkké ferity sa používajú v elektrotechnickom priemysle na výrobu feritových jadier, elektromagnetov, transformátorov alebo vo vysokofrekvenčných zväracích zariadeniach. Ich využitie je do značnej miery ovplyvnené ich chemickým zložením a kryštalickou štruktúrou. Napríklad v rámci štruktúry je veľmi dôležité rozdelenie katiónov v kubickej mriežke kyslíkových iónov na tetraedrické (poloha A) a oktaedrické (poloha B), zároveň je dôležitý uhol medzi týmito polohami a iónom kyslíka, ten môže nadobúdať hodnoty od 90° do 180° . Ako bolo spomenuté vyššie, ich závislosť magnetickej indukcie $\mathbf{B}$ na intenzite magnetického poľa $\mathbf{H}$ je charakterizovaná úzkou hysteréznou slučkou, ktorej tvar je možné ovplyvniť prídavkom rôznych oxidov [7, 12].

Mäkké ferity sa rozdeľujú podľa chemického zloženia na mangánato-zinočnaté Mn-Zn-ferity a nikel-zinočnaté Ni-Zn-ferity. Komerčne najviac využívané sú Mn-Zn-ferity, ktoré vykazujú vysokú hodnotu magnetickej permeability, nižšiu Curieho teplotu a nízke dielektrické straty až do frekvencie 1 MHz. Výhodou je možnosť pripraviť Mn-Zn ferity s rôznou stechiometriou, ktorá má priamy vplyv na vlastnosti feritov. Úpravou makroštruktúry a podmienok pri výpale teda možno pripraviť ferit so špecifickými vlastnosťami, ktoré zodpovedajú danej aplikácii. Vysoká hodnota permeability umožňuje aby bol materiál použitý pre výkonové aplikácie, avšak na jej dosiahnutie musí byť ferit vypálený pri vysokej teplote, aby bola dosiahnutá nízka pórovitosť. Vysoká teplota výpalu môže spôsobiť zníženie koncentrácie zinku na povrchu feritu a vznik vrstvy so zníženou hodnotou permeability. Túto vrstvu je potrebné odstrániť, aby bola zachovaná homogenita vlastností feritu [7, 12, 26].

Ni-Zn ferity majú nižšie magnetické parametre a vyšší merný odpor než Mn-Zn-ferity. Ich magnetické vlastnosti sú však stabilnejšie a majú aj vyššiu teplotnú stabilitu. Vďaka týmto vlastnostiam sú vhodnejšie pre aplikácie s vysokou frekvenciou nad 1 MHz [7, 12, 26].

4.2.2 Magneticky tvrdé ferity

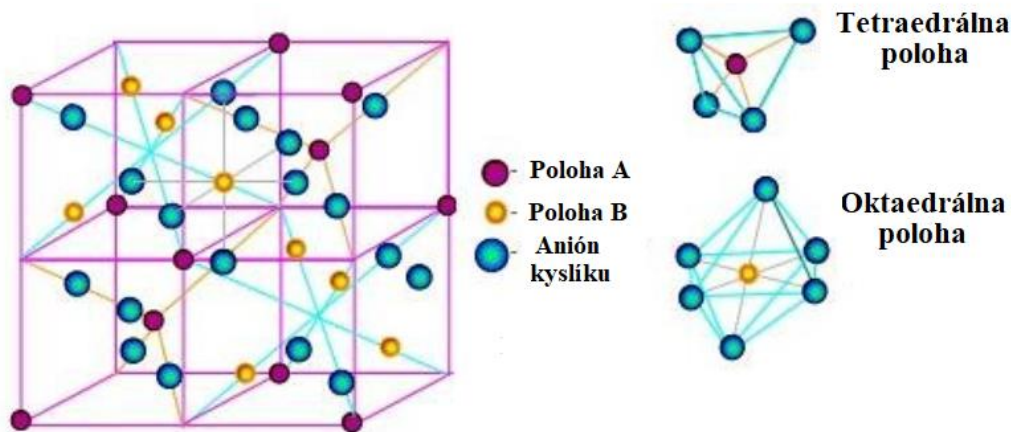
Magneticky tvrdé ferity alebo tzv. permanentné feritové magnety vykazujú po magnetizácii vysokú remanenciu. Od mäkkých feritov sa líšia plochou hysteréznej slučky a rastúcou magnetizačnou krivkou. Vyznačujú sa vysokými dielektrickými stratami a vysokou hodnotou koercivity, ktorá spôsobuje ich relatívne vysokú odolnosť proti odmagnetizovaniu. Ich zloženie je popísané vzorcom $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, kde Me je zastúpené atómom bária (Ba), stroncia (Sr) alebo kobaltu (Co). Barnaté a strontnaté ferity patria k najpoužívanejším materiálom na výrobu permanentných magnetov. Vykazujú výbornú chemickú stabilitu a vďaka ich vysokej koercívnej sile, Curieho teplote a pomerne dobrej koróznej odolnosti nachádzajú využitie v reproduktoroch, elektromotoroch alebo ako súčasť záznamových médií [7, 12, 26].

4.3 Kryštalová štruktúra feritov

Ferity nadobúdajú rôzne kryštalové štruktúry. Na základe týchto štruktúr možno ferity rozdeliť na spinelové, granátové a hexagonálne ferity. Pod pojmom kryštalová štruktúra sa rozumie prepojená sieť kladne nabitých kovových iónov Me^{2+} , Fe^{3+} a záporne nabitých iónov kyslíka O^{2-} . Táto sieť predstavuje tzv. kryštalovú mriežku a ióny v nej sú pravidelne usporiadané. Poloha a distribúcia iónov v rámci kryštalovej mriežky má významný vplyv na magnetické vlastnosti feritu [12, 26].

4.3.1 Spinelové ferity

Základná štruktúra spinelových feritov je tvorená tzv. hlavnou jednotkovou bunkou. Túto bunku všeobecne popisuje vzorec MeFe_2O_4 , kde Me je dvojmocný kation kovu (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ...). Štruktúra jednotkovej bunky je kubická a plošne centrovaná, a vytvára kryštalickú mriežku, ktorá v ideálnom prípade obsahuje 32 aniónov kyslíka (O^{2-}) a 24 kationov kovu (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}). Kationy môžu zaujímať dve kryštalografické polohy, pri ktorých sú anióny kyslíka usporiadané do polohy tetraédra (tetraédrická poloha (A) alebo do polohy oktaédra (oktaédrická poloha B). V hlavnej bunke existuje 8 tetraédrických polôh (A), kde sú kationy kovu obklopené 4 aniónmi (O^{2-}) a 16 oktaédrických polôh (B). Ferity sa podľa distribúcie kationov tetraedrálных a oktaedrálных polohách delia na spinely: normálové, inverzné a zmiešané [12, 26, 27].



Obr. 10: Spinelová štruktúra feritu [31].

Ferity s normálovou spinelovou štruktúrou majú všetky dvojmocné katióny Me^{2+} umiestnené v tetraedrálnej polohe (A) a všetky trojmocné katióny Fe^{3+} v oktaedrálnej polohe (B). Normálovú spinelovú štruktúru majú napríklad ferity zinku (minerál franklinit) ZnFe_2O_4 [26, 28].

Vo feritoch, ktoré majú inverznú spinelovú štruktúru sú všetky dvojmocné katióny Me^{2+} umiestnené v miestach oktaedrálnej polohy (B) a všetky trojmocné katióny Fe^{3+} sú rovnomerne rozdelené medzi oktaédrické (B) a tetraédrické (A) polohy. Do skupiny inverzných spinelov patria napríklad ferity niklu (NiFe_2O_4) alebo kobaltu (CoFe_2O_4). Pravdepodobne najvýznamnejším zástupcom spinelových feritov je minerál magnetit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), u ktorého boli prvýkrát pozorované magnetické vlastnosti materiálov [26, 28].

Ferity so zmiešanou spinelovou štruktúrou sú prechodom medzi normálovými a inverznými spinelmy. Všetky katióny (Me^{2+} a Fe^{3+}) obsadzujú tetraedrálne polohy (A) a oktaedrálne polohy (B). Jedným zo zástupcov zmiešaných spinelov sú napríklad Mn-Zn-ferity. Normálová štruktúra spinelov sa označuje vzorcom $(\text{Me})[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ a inverzná štruktúra vzorcom $(\text{Fe})[\text{MeFe}]\text{O}_4$. Prechodný stav medzi týmito štruktúrami je možné popísať vzťahom pre zmiešané spinely $(\text{Me}^{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Me}_x\text{Fe}^{2-x}]\text{O}_4$, kde x sa nazýva stupeň inverzie, ktorý je rovný 0 pri normálovom usporiadaní a 1 pri inverznom usporiadaní. Hranaté zátvorky označujú oktaédrické polohy (B), a guľaté zátvorky označujú tetraédrické polohy (A) [26, 28].

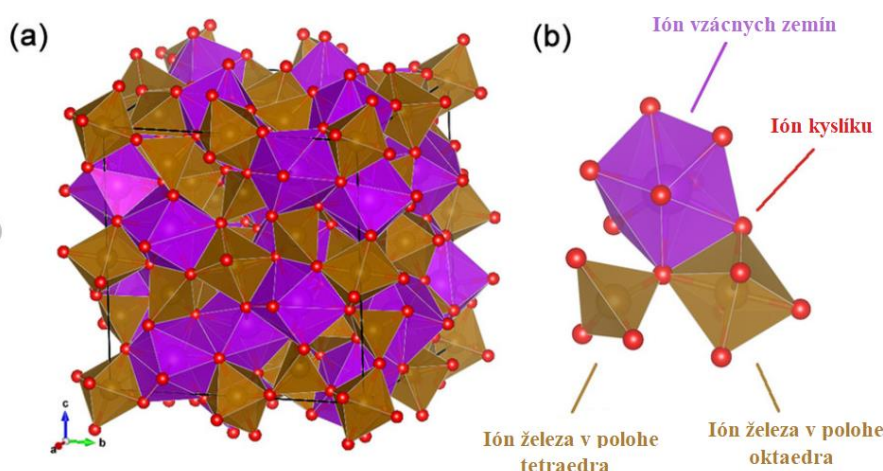
Ióny Mn-Zn-feritov majú tendenciu prednostne zaujímať tetraédrické polohy (A), ale časť železitých a mangánatých iónov je rozdelená medzi tetraédrické (A) a oktaédrické (B) polohy. Rozdelenie iónov v oboch polohách má za následok zvýšenie magnetického momentu a teda aj zvýšenie počiatkovej permeability, ale zvýšenie sa prejavuje len do určitého zvýšenia obsahu ZnO [30].

Zloženie spinelov môže byť vyjadrené pomocou útvaru nazývaného spinelový hranol, ktorého vnútorný priestor reprezentuje pevný roztok medzi šiestimi čistými zložkami. Spinelový hranol možno rozdeliť do oblastí, ktoré predstavujú rôzne tektonické prostredia, kde môžu tieto skupiny minerály vznikáť. Dáta spinelov z určitého tektonického prostredia vytvárajú jedinečný referenčný vzor, ktorý sa nechádza v konkrétnej oblasti hranolu. Na

vyhodnotenie týchto dát sa používajú steny hranola na ktorých sú premietnuté informácie o zložení [57].

4.3.2 Granátové ferity

Granátové ferity majú podobnú štruktúru ako nesilikát granát. Ich chemické zloženie je všeobecne dané vzorcom $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, kde Me je ytrium alebo kation prvku vzácnych zemín. Granátové ferity obsahujú okrem tetraédrických a oktaédrických polôh, ktoré sa vyskytujú napríklad v spineloch, aj dodekaedrálné polohy (C). Výsledný feromagnetizmus materiálu je spôsobený súčtom antiparalelného usporiadania spinov medzi týmito tromi polohami. Vyznaným zástupcom granátových feritov sú železité granáty vzácnych zemín so všeobecným vzorcom $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (RIG), kde R predstavuje trojmocné ióny vzácnych zemín R^{3+} , ktoré zaujímajú dodekaédrické polohy (C). Trojmocné ióny Fe^{3+} obsadzujú tetraédrickú polohu (A) aj oktaédrickú polohu (B). Ióny vzácnych zemín sú pri dodekaédrickej polohe (C) obklopené 8 aniónmi kyslíka. V prípade tetraédrickej polohy (A) je ión obklopený 4 aniónmi kyslíka a pri oktaédrickej polohe (B) je obklopený 6 aniónmi kyslíka. Na obr. 11 je znázornená kryštalická štruktúra železitých granátov (RIG). Hlavná jednotková bunka (RIG) je kubická a priestorovo centrovaná [31, 32].

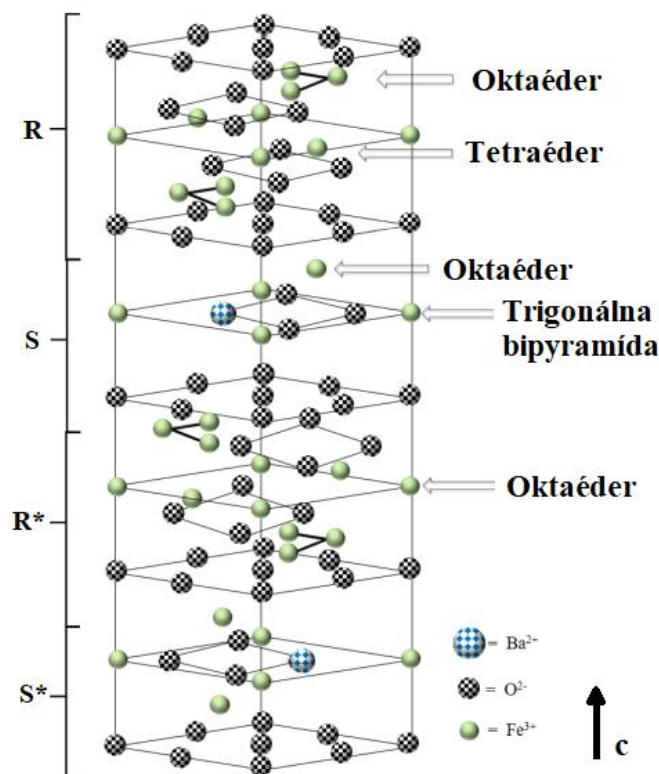


Obr. 11: Kryštalová štruktúra RIG (a) jednotková bunka, (b) lokálne polyhedróny [32].

4.3.3 Hexagonálna štruktúra

Hexagonálne ferity charakterizuje všeobecný vzorec $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$, kde Me je bárium (Ba), stroncium (Sr) alebo olovo (Pb). Štruktúru hexagonálnych feritov možno opísať ako zložitú sieť šesťuholníkov s jedinečnou osou magnetizácie (c). Os c sa nazýva aj os ľahkej magnetizácie, lebo smer magnetizácie nie je možné ľahko zmeniť na inú os. Kryštalická štruktúra hexagonálnych feritov je znázornená na obr. 12. Štruktúra je zložená z buniek R, S, R^* , S^* , kde bunky R^* a S^* vznikajú rotáciou o 180° okolo osy ľahkej magnetizácie. Bunka S má spinelovú štruktúru, zatiaľ čo bunka R vykazuje tetragonálnu štruktúru. Trojmocný ión Fe^{3+} zaujíma v hexagonálnych feritoch tri pozície, tetragonálnu (A), oktahedrálnu (B), a trigonálnu (D). Kryštalická štruktúra nepriamo pôsobí na interakcie magneticky aktívnych

iónov, čím ovplyvňuje vlastnosti feritov. Vlastnosti ako vysoká koercivita, vysoká saturačná magnetizácia a vysoká Curieho teplota zaradujú hexagonálne ferity do skupiny tvrdých feritov. Často sa používajú v aplikáciách, ako permanentné magnety, magnetické záznamové média alebo v mikrovlnných prístrojoch [26, 33].



Obr. 12: Kryštálová štruktúra hexagonálnych feritov [26].

4.4 Použitie feritov

Feritové jadrá môžu byť použité v transformátoroch, permanentných magnetoch alebo iných elektronických zariadeniach, podľa typu použitého feritu [8].

Magneticky tvrdé ferity sa používajú ako permanentné magnety, v mikrofónoch alebo ako tesnenia v reproduktoroch a chladničkách. Najrozšírenejším odvetvím priemyslu, kde sú permanentné magnety používané je oblasť malých motorov pre bezdrôtové prístroje a automobily [8, 9].

Magneticky mäkké ferity majú síce menšiu saturačnú magnetizáciu ako magneticky tvrdé ferity, ale sú oveľa odolnejšie voči elektrickým prúdom, preto sa používajú v elektrických obvodoch. Elektrická odolnosť sa získava oxidáciou hraníc zŕn počas spracovania, a tvorbou rezistívnej vnútornej vrstvy. Vyššia hodnota rezistivity znižuje výskyt vírivých prúdov, ktoré spôsobujú energetické straty. Tieto vlastnosti im umožňujú, aby boli použité v transformátoroch a telekomunikáciách, najmä pri vyšších frekvenciách. Ďalšie použitie nachádzajú v obvodoch tlačidlových telefónov na generovanie tónov, a ako záťažové cievky v prenosových vedeniach na zníženie signálových strát. Ich hlavným využitím sú spätné

transformátory a vychyľovacie strmene, ktoré ovládajú rastovanie elektrónového lúča v televíznych prijímačoch [8, 9].

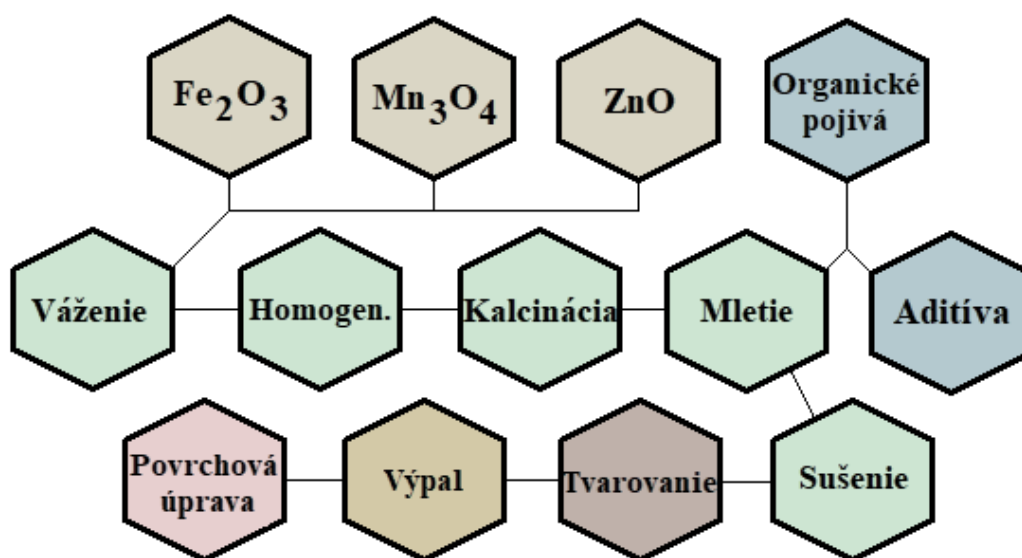
4.5 Výroba feritov

Vlastnosti feritov sú významne ovplyvnené metódou výroby. Na výrobu sa najčastejšie používa metóda sol-gél, hydrotermálna metóda alebo koprecipitačná metóda. Používajú sa aj iné metódy, ako kondenzácia inertného plynu, tepelný rozklad alebo metóda elektrospinningu [28].

Ďalším dôležitým spôsobom výroby feritov je metóda tradičnej keramickej výroby, ktorá využíva technológiu práškovej metalurgie. Používa sa na výrobu rôznych materiálov ako sú nitridy, hlinito kremičitany, sulfidy alebo zmiešané oxidy kovov (kam patria aj ferity). Keramická metóda spočíva v príprave plastickej hmoty, ktorá vzniká zmiešaním práškovej suroviny s vodou a jej následným tvarovaním a výpalom. Táto metóda je rozdelená na štyri stupne výroby:

- 1. Príprava prášku - zmiešanie dvoch alebo viacerých pevných zlúčenín a ich mletie (homogenizácia, regulácia veľkosti častíc).
- 2. Zhutnenie prášku - tvarovanie materiálu a prídavok aditív (zlepšenie vlastností a spracovateľnosti).
- 3. Slinovanie prášku - vystavenie zvýšenej teplote (zníženie porozity a zlepšenie mechanických vlastností).
- 4. Povrchová úprava - úprava slinutého materiálu brúsením, rezaním, poval'kovaním alebo lapovaním (zlepšenie odolnosti).

Cieľom každého stupňa výroby je vytvoriť materiál s vysokou homogenitou, čistotou a dobrými vlastnosťami, preto bývajú dôkladne kontrolované a optimalizované. Kompletná schéma výroby Mn-Zn feritov je zobrazená na obr. 13 [7, 36].



Obr. 13: Schéma výroby Mn-Zn Feritov.

4.5.1 Príprava vstupných surovín

Pri vstupných surovinách je kladený vysoký dôraz na ich zloženie a čistotu, lebo majú vplyv na vlastnosti výsledných feritov. Suroviny sú preto podrobené chemickému rozboru, kde je zistené ich zloženie a obsah prípadných nečistôt, ktorý by nemal prekročiť 0,1 hm. %. Základnou zložkou Mn-Zn-feritov je zmes oxidov železa, mangánu a zinku, do ktorej sú pridávané aditíva podľa požiadaviek. Ako aditíva môžu slúžiť prvky ako kremík, nikel, kobalt, horčík, vápnik a mnoho ďalších. Pridávajú sa vo forme čistého prvku, alebo chemickej zlúčeniny ako sú uhličitany alebo oxidy. Aditíva sú pridávané, lebo majú vplyv na mechanické vlastnosti, štruktúru zŕn a zároveň ovplyvňujú proces slinovania a zhutňovania [9, 36, 39].

4.5.2 Váženie a homogenizácia

Základné suroviny a aditíva vo vhodnej čistote a vlastnostiach sa zväžia a v požadovaných pomeroch zmiešajú v homogenizačnom zariadení. Podstatou tohoto kroku výroby je homogenizácia zložiek a správne nadávkovanie materiálu. Vstupné zložky majú väčšinou rozdielnu veľkosť častíc, preto je potrebné ich veľkosť regulovať. To zabezpečujú rôzne typy mlynov (rotačný, guľový,...), ktoré pracujú za mokra alebo sucha. Každý spôsob má svoje výhody, ale preferované je mletie za mokra, lebo znižuje celkovú prašnosť. Nevýhodou mokrého mletia je nutnosť sušenia mletej zmesi, čo zvyšuje energetické nároky procesu [36, 37].

4.5.3 Kalcinácia

Mleté základné zložky nemajú magnetické vlastnosti, preto je potrebné tieto magnetické vlastnosti vyvolať pomocou procesu tzv. kalcinácie. Pri kalcinácií dochádza ku počiatku tvorby feritovej kryštalickej mriežky. Mletá zmes oxidov alebo uhličitanov sa zahreje na teplotu 900 - 1200 °C v atmosfére vzduchu. Pri ohreve zmesi dochádza ku rozkladu uhličitanov a ku premene oxidov na spinely, zároveň dochádza ku zmršteniu spôsobenému odparovaním naviazanej vody a prípadných nečistôt, to znižuje riziko vzniku trhlín pri ďalšom spracovaní. Cieľom kalcinácie je vyrobiť čo možno najhomogennejší feritový materiál s magnetickými vlastnosťami [7, 9, 37].

4.5.4 Mletie a homogenizácia

Predposledným krokom prípravy feritového prášku je mletie feritovej zmesi, ktorá prešla kalcináciou. Vykonáva sa pomocou mokrého mlyna. Ten znižuje veľkosť častíc a tým umožňuje dosiahnuť požadovanú morfológiu. Mletie zlepšuje homogenitu a tvárnosť výsledného feritového prášku. V priebehu mletia sa do kalcinovanej zmesi pridávajú aditíva, najčastejšie sa jedná o organické spojivá, aby bola zmes lepšie tvarovateľná pri lisovaní. Aditíva neslúžia len na zlepšenie tvarovateľnosti, ale aj na zvýšenie pevnosti plastickej hmoty, aby nedošlo ku poškodeniu pri sušení. Organické spojivá sú z materiálu počas výpalu odstránené následkom termického rozkladu pri zvýšenej teplote [7, 6, 36].

4.5.5 Sušenie

Posledným krokom pri výrobe granulátu určenému na lisovanie je sušenie mokrej zmesi. To prebieha v rozprašovacej kotúčovej sušiarňi. Princíp spočíva v rozstrekaní suspenzie v prúde horúceho vzduchu, pri zvýšenom tlaku. Následkom sušenia je mokrá zmes prevedená na granulát (prášok) s rôznou veľkosťou a tvarom častíc (podľa podmienok sušenia) [9, 36, 37].

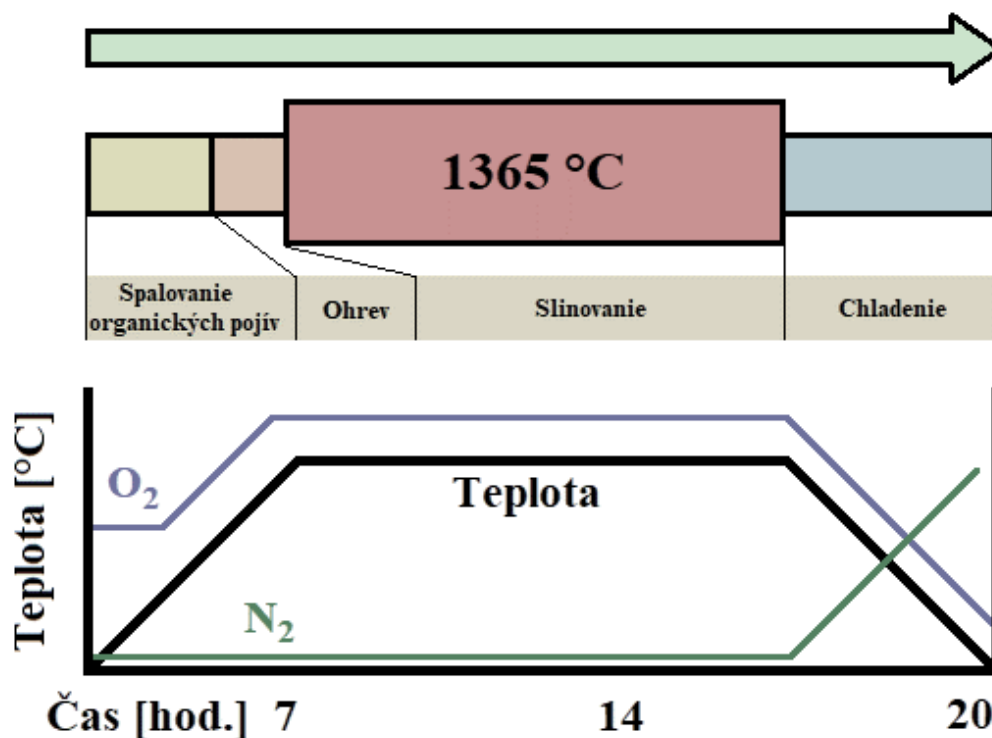
4.5.6 Tvarovanie

Zhutnenie feritového granulátu (s vhodnými vlastnosťami) je možné dosiahnuť pomocou technológie lisovania za vzniku výlisku tzv. green body, nevypálených keramických výrobkov. Majú relatívne vysoký obsah vody a nízku pevnosť. Princípom lisovania je umiestnenie feritového granulátu do lisovacej formy a vystavenie zvýšenému tlaku. To má za následok vytvorenie kompaktné súdržného materiálu. Rôzne technológie lisovania nám umožňujú pripraviť green bodies rozdielnych tvarov, veľkostí a hustôt. Často používané technológie sú izostatické lisovanie, unistatické lisovanie alebo vytlačovanie z formy. Vlastnosti a hustotu výlisku je možné ovplyvniť veľkosťou tlakovej sily, ktorá je na granulát aplikovaná. Počas lisovania dochádza ku treniu medzi granulátom a stenou formy, to má za následok vznik gradientu hustoty vo výlisku. Gradient hustoty má nepriaznivý vplyv na vlastnosti výlisku a znižuje homogenitu materiálu. Na potlačenie vzniku gradientu sa používajú lubrikanty, ktoré znižujú trenie medzi stenou formy a časticami feritu. Príkladom takéhoto lubrikantu je stearát zinočnatý [9, 36].

4.5.7 Výpal

Najdôležitejším technologickým krokom pri výrobe feritu je výpal. Podstatou výpalu je zvýšenie teploty pripraveného výlisku na teplotu slinovania, pri ktorej materiál zhutnie a zlepši svoje mechanické, a magnetické vlastnosti. Výpal zároveň spôsobuje zníženie pórovitosti materiálu, čo vedie ku objemovým zmenám (zmršteniu materiálu), tie sú materiálovo špecifické, ale zvyčajne sa pohybujú v rozmedzí od 10 do 20 %. Výlisok umiestnený v peci je vystavený vysokým teplotám po dobu niekoľkých hodín, preto je tento proces energeticky veľmi náročný a drahý. Slinovacia teplota určitého materiálu je zvyčajne tesne pod teplotou vzniku taveniny. Materiál sa vypaľuje preto, lebo nevypálené výlisky nemajú dostatočnú mechanickú pevnosť a magnetické vlastnosti, aké sa od feritov požadujú. Pri slinovaní sa vytvára konečná mikroštruktúra feritu a materiál dosahuje svoje finálne mechanické a magnetické vlastnosti. Magnetické vlastnosti a rozmery vypáleného feritu sú ovplyvnené teplotou výpalu, atmosférou v peci a dĺžkou výpalu. Výpal sa zvyčajne vykonáva v komorových peciach v atmosfére vzduchu v kombinácii s vhodnými pomermi kyslíka a dusíka [34 - 40].

Výpal feritu je rozdelený do niekoľkých zón, podľa procesu, ktorý pri danej teplote prebieha. Na obr. 14 je znázornená páliaca krivka Mn-Zn-feritov.



Obr. 14: Páliaca krivka Mn-Zn Feritov [38].

Zóna spaľovania – Pri výpale feritov dochádza najprv ku spaľovaniu organických spojív, ktoré boli pridané počas tvarovacieho procesu. Pôsobením zvýšenej teploty od 200 – 700 °C dôjde ku tepelnému rozkladu organických spojív, ktoré zhoria a dôsledkom rozdielnych parciálnych tlakov výlisok opustia. Počas spaľovania organických spojív tvorí atmosféru v peci výhradne vzduch. Dĺžka tohoto procesu závisí na veľkosti a tvare feritu, a môže trvať až niekoľko hodín. Je dôležité regulovať rýchlosť procesu v tejto zóne, aby nedošlo ku poškodeniu feritu následkom prudkého uniku zhorených spojív [40].

Zóna ohrevu – Po odstránení organických spojív dochádza ku zvyšovaniu teploty na teplotu slinovania. Zvyšovanie teploty musí byť regulované a nemalo by presiahnuť limitnú rýchlosť ohrevu 5 °C/min, pretože pri vyššej intenzite je riziko vzniku defektov a prasklín. Celý proces sa vykonáva v atmosfére kyslíka a trvá niekoľko hodín. V zóne ohrevu začína dochádzať ku slinovaniu feritu a vzniku mikroštruktúry [40].

Zóna stabilnej teploty – Dosiahnutím dostatočnej teploty nastáva samotný proces slinovania. Teplota feritu je udržiavaná na teplote slinovania niekoľko hodín, do úplného slinutia zŕn feritu a vytvorenia feritovej mikroštruktúry. V závislosti na zložení feritu sa mení aj jeho slinovacia teplota. Mn-Zn-ferity sa zvyčajne slinujú pri teplote od 1000 °C do 1400 °C. Rovnako ako ohrev, aj slinovanie prebieha v atmosfére kyslíka. Nízky parciálny tlak kyslíka v kombinácii s vysokou teplotou môžu mať za následok vznik neželaných javov akým je napríklad vyparovanie zinku z feritu [40].

Zóna chladienia - Posledným krokom výpalu je chladienie. Ferit je postupne chladený a kyslík v atmosfére pece je nahrádzaný dusíkom. Intenzita chladienia by nemala byť príliš vysoká, aby nedošlo ku poškodeniu feritu. Tento proces je mimoriadne dôležitý, lebo pri ňom

môže dôjsť ku zmene oxidačného stavu železa, čo môže spôsobiť zmenu vlastností výsledného feritu, preto je tento proces potrebné dôkladne kontrolovať [40].

4.5.8 Povrchová úprava

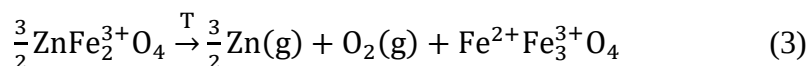
Posledným krokom výroby feritov je úprava povrchu vypáleného feritu. Pri výpale dochádza ku rozmerovým zmenám feritu, preto sa rozmery reálneho výrobku často líšia od technických požiadaviek o 1 až 2 %. Aby boli dosiahnuté technické požiadavky, je potrebné vypálený ferit ešte podrobiť dodatočným technologickým procesom. Brúsenie, povalkovanie alebo lapovanie sú len niektoré z procesov, ktoré sú v technológií výroby feritov používané. Tieto metódy majú primárne za úlohu pripraviť výrobok finálneho tvaru a veľkosti. Niektoré procesy majú vplyv na magnetické vlastnosti a umožňujú finálnu úpravu magnetických vlastností feritových jadier [36, 40].

4.6 Strata zinku pri výpale Mn-Zn-feritov

Účelom výpalu Mn-Zn-feritov je dosiahnuť čo možno najnižšiu pórovitosť a obsah defektov vo vypálenom ferite. Rovnako dôležitá je aj stechiometria vypáleného feritu, ktorá je narušaná odparovaným a následnou stratou zinku pri výpale. Strata zinku je spôsobená kongurentnou sublimáciou spojenou s disociáciou (rozkladná reakcia) oxidu zinočnatého počas výpalu, podľa rovnice 2 [30, 41].



Strata zinku spôsobuje redukciu Fe^{3+} iónov na Fe^{2+} a stratu kyslíkových iónov. Ku redukcii dochádza dôsledkom snahy materiálu vykompenzovať chýbajúci zinok a udržať neutrálny náboj. Na príklade zinočnatého feritu možno tento proces popísať rovnicou 3.



Tento jav má nepriaznivý vplyv na mikroštruktúru feritu a môže spôsobovať vznik vnútorného pnutia, atypický rast zŕn alebo zmenu magnetických vlastností feritu [30, 41].

Vyparovanie zinku je možné regulovať správnym nastavením parametrov pri výpale, lebo pri výpale dochádza ku tvorbe feritovej mikroštruktúry a zisku magnetických vlastností. Úpravou parametrov ako je parciálny tlak kyslíka, atmosféra alebo teplota pri výpale a chladení je možné vytvoriť ferit s požadovanou mikroštruktúrnou a magnetickými vlastnosťami [32, 39].

4.6.1 Atmosféra pri výpale

Pravdepodobne najdôležitejším parametrom pri výpale Mn-Zn-feritov je atmosféra v peci. Zloženie atmosféry zohráva kľúčovú úlohu pri výpale feritov, najmä pri vysokých teplotách. Atmosféra má priamy vplyv na stratu zinku, tým pádom aj na chemické zloženie feritu. Aby bola strata zinku regulovaná, prebieha výpal v atmosfére so zvýšeným obsahom

kyslíka. Zloženie atmosféry a množstvo kyslíka je regulované a prispôsobované teplote výpalu [10, 30, 39].

4.6.2 Parciálny tlak kyslíka

Pri priemyselnom výpale Mn-Zn-feritov je veľmi náročné opakovane dosiahnuť identické parciálne tlaky kyslíka. Tážka regulovateľnosť tohoto výrobného parametra spôsobuje značné problémy pri výpale, lebo parciálny tlak kyslíka má priamy vplyv na vyparovanie zinku. Pokiaľ ku rozkladu ZnO (rovnica 2) dochádza v atmosfére bohatej na kyslík, tak sú pary kyslíka tlačené do vnútra feritu a preto kyslík nemôže zo štruktúry unikáť. Aby bola dodržaná stechiometria reakcie, musí dôjsť ku spomaleniu rýchlosti sublimácie Zn, tzn. rýchlosť vyparovania Zn je rýchlosťou rozkladnej reakcie 2, ktorá musí byť s ohľadom na stechiometriu $\frac{1}{2}$ rýchlosti vyparovania kyslíka z feritu. Správnym nastavením a reguláciou parciálnych tlakov kyslíka je preto možné vyparovanie zinku regulovať [39, 56].

4.6.3 Teplota a dĺžka výpalu

Ďalším parametrom, ktorý má vplyv na vyparovanie zinku je teplota a dĺžka výpalu. Teplota má priamy vplyv na permeabilitu Mn-Zn-feritov, preto je ferity potrebné páliť pri teplotách okolo 1400 °C, aby bola dosiahnutá čo najvyššia permeabilita. Zvýšená teplota výpalu však vedie ku strate zinku, ktorý sa začína vyparovať už pri teplote okolo 1200 °C. Strata zinku významne znižuje permeabilitu Mn-Zn-feritov [10, 30, 39].

Proces výpalu feritových jadier trvá približne 24 hodín. Správne nastavenie podmienok výpalu je kľúčové na dosiahnutie optimálnej mikroštruktúry a vlastností Mn-Zn feritov. Dlhší čas výpalu pri zvýšenej teplote, môže spôsobovať degradáciu Mn-Zn-feritov a prípadný vznik defektov, preto je dôležité nastaviť proces tak, aby boli tieto nežiadúce efekty čo obmedzené [30, 39].

4.6.4 Chladenie feritov

Rovnako dôležité je aj zloženie atmosféry pri chladení feritov. Pri nesprávnom chladení môže dochádzať ku zmenám, ktoré priamo ovplyvnia vlastnosti feritu. Chladenie feritu preto prebieha v atmosfére čistého dusíka alebo inertného plynu. Inertná atmosféra bráni oxidácií feritu, čo predchádza vzniku defektov a trhlín [30, 39].

4.6.5 Prevencia straty zinku

Cieľom výroby feritu je vyrobiť vysoko kvalitný materiál s čo možno najlepšími vlastnosťami, avšak vyparovanie zinku tento cieľ značne komplikuje. Aj v prípade použitia surovín s vysokou čistotou a dodržania presne stanoveného procesu výroby dochádza ku vyparovaniu zinku. Strata zinku má za následkom, že časť materiálu Mn-Zn-feritu je nutné odstrániť, lebo nespĺňa požadované vlastnosti. Existuje niekoľko spôsobov ako vyparovanie obmedziť. Každý výrobca si svoju metódu chráni a radí ju medzi svoje technologické

know-how. Jednou z týchto metód je zvýšenie parciálneho tlaku kyslíka, ktorý zabráni parám zinku uniknúť do atmosféry nad feritom. Ďalším riešením je opatriť ferit ochrannou vrstvou, ktorá obmedzí stratu zinku a zefektívni proces výroby. V experimentálnej časti sa zaoberáme návrhom možnosti regulácie vyparovania Zn a skúmaním jej účinnosti [10, 30, 39].

5 Experimentálna časť

V experimentálnej časti bol skúmaný vplyv teploty výpalu na uvoľňovanie zinku z Mn-Zn-feritov. Prvá časť práce sa zaoberala skúmaním a stanovením reakčnej kinetiky vyparovania Zn z Mn-Zn feritov pri výpale. Tento proces bol skúmaný v závislosti na teplote výpalu. V druhej časti práce bola skúmaná metóda na potlačenie uvoľňovania zinku z Mn-Zn-feritov pri výpale. Tento dej bol skúmaný v závislosti na počte cyklov a hrúbky ochrannej vrstvy.

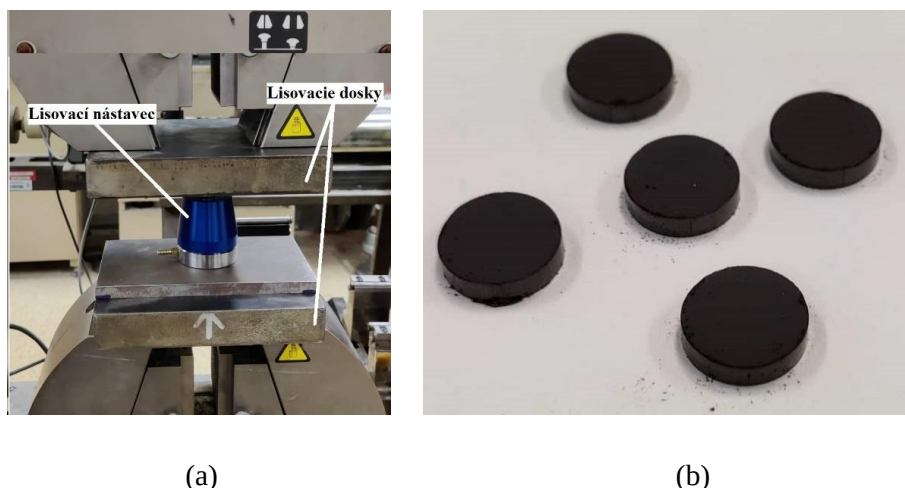
5.1 Príprava vzoriek

5.1.1 Použitý materiál

Granulát feritu použitý na prípravu vzoriek bol dodaný firmou TDK Electronics s.r.o. Šumperk. Jeho pracovný názor je lisovacia zmes 38313. Jedná sa o granulát s vysokým obsahom oxidu zinočnatého, ktorý je používaný na výrobu vysoko-permeabilných feritov. Základnou zložkou granulátu je oxid železa s prídavkom dopantov ako oxid zinočnatý a prísady na tvarovanie. Častice granulátu vykazujú sférický charakter. Tvar častíc bude bližšie popísaný v kapitole 6.6 (Elektrónová mikroskopia).

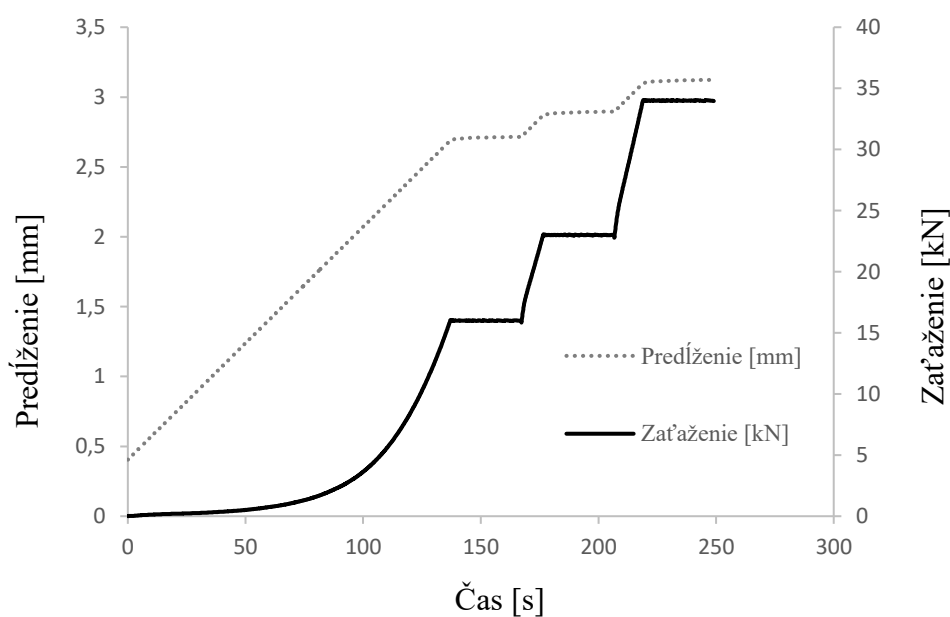
5.1.2 Lisovanie vzoriek

Z feritového granulátu boli pripravené vzorky na termogravimetrické stanovenie úbytku zinku. Vzorky určené na termogravimetrickú analýzu mali tvar kruhu s priemerom 13 mm. Príprava začala navážením granulátu na laboratórnych váhach tak, aby hmotnosť vzoriek bola $1,30 \pm 0,01$ g. Presné množstvo granulátu bolo presypané do lisovacieho nástavca, ktorý bol zložený z lisovacej hlavy, piestu, spodného tŕňa a horného tŕňa. Do lisovacej hlavy sa umiestnil spodný tŕň, na ktorý sa rovnomerne nasypal granulát a položil horný tŕň. Celý systém sa následne uzavrel piestom. Zložený lisovací nástavec bol vložený do univerzálneho ťhacieho stroja Instron 5985 s ťhacou hlavou o sile 250 kN viz. Obr. 15 (a).



Obr. 15: Trhací stroj Instron 5985 (a), vylisované vzorky Mn-Zn-feritu (b).

Lisovací nástavec bol umiestnený do stredu lisovacej dosky a hornou doskou sa zišlo na úroveň tesne nad piestom lisovacie nástavca, aby nedošlo ku kontaktu. Meranie bolo ovládané pomocou počítača a softwaru Bluehill, v ktorom bol vytvorený lisovací program s presnými parametrami. Po vynulovaní hodnôt a zadefinovaní vzorky bolo meranie spustené. Horná doska začala tlačiť na piest a vzorky boli lisované pôsobením zvýšeného tlaku. Lisovací program bol nastavený tak, aby sa zaťaženie pôsobiace na granulát postupne zvyšovalo krokom 1 mm/min do dosiahnutia zátáže 16 kN, 23 kN a 34 kN. Pri týchto silách sa tlak na piest zastavil a daná zátáž sa nechala pôsobiť po dobu 30 sekúnd, potom sa zátáž začala opäť zvyšovať. Modelový príklad lisovania je na obr. 16, ktorý popisuje zaťaženie a predĺženia granulátu v závislosti na čase.



Obr. 16: Priebeh lisovania Mn-Zn-feritu.

Po skončení merania bola horná doska zdvihnutá do pôvodnej polohy a lisovací nástavec bol z lisu vyňatý. Rozložením nástavca a zatlačením na piest bol spodný trň vyňatý, čo umožnilo vybratie výlisku. Medzi jednotlivými lisovaniami bol nástavec rozobraný a dôkladne vyčistený etanolom. Do vylisovaných vzoriek museli byť kvôli analýze TGA vyvŕtané diery do stredu výlisku pomocou stojanovej vŕtačky, aby bolo možné jej priame zavesenie na váhy v TGA. Vŕtané vzorky mali výsledný tvar toroidu. Celkovo bolo pripravených 24 vzoriek. Všetky vzorky boli zmerané pomocou posuvného meradla, aby bola zistená výška. Požadovaná hmotnosť $1,30 \pm 0,01$ g bola overená prevážením na analytických váhach.

5.1.3 Stanovenie objemovej hmotnosti granulátu

Vzorky na stanovenie geometrickej objemovej hmotnosti (ďalej už len objemová hmotnosť) boli pripravené podobným spôsobom, ako vzorky na stanovenie TGA. Jediným rozdielom v lisovacom programe bola zmena hodnoty maximálneho zaťaženia z 34 kN na hodnotu 26 kN, 28 kN, 30 kN, 32 kN, 36 kN a 38 kN. Lisovanie tabliet pri rôznych hodnotách maximálneho zaťaženia nám umožňuje získať závislosť objemovej hmotnosti na zaťažení. Pre každú hodnotu maximálneho zaťaženia boli vyrobené tri vzorky z dôvodu presnosti výsledkov.

Hmotnosť vzoriek bola stanovená pomocou analytických váh s presnosťou na štyri desatinné miesta a výška bola odmeraná posuvným meradlom s presnosťou na dve desatinné miesta. Z hodnoty hmotnosti a výšky bolo možné vypočítať geometricкую objemovú hmotnosť pomocou rovnice 4.

$$\frac{m}{V} = \rho \quad (4)$$

S tým, že objem lisovanej tablety bol získaný dosadením hodnoty h do rovnice 5.

$$V = \pi r^2 h \quad (5)$$

5.2 Charakterizácia vzoriek

V tejto kapitole experimentálnej časti sú popísané prístroje a metodika, ktoré boli použité na charakterizáciu vstupného Mn-Zn-feritového granulátu a metódy, ktoré boli použité na experimentálne stanovenie straty zinku pri výpale Mn-Zn feritovej keramiky v závislosti na teplote. Záver tejto kapitoly sa zaoberá možným znížením straty zinku pôsobeným ochrannou vrstvou v závislosti na hrúbke vrstvy.

5.2.1 Termogravimetrická analýza

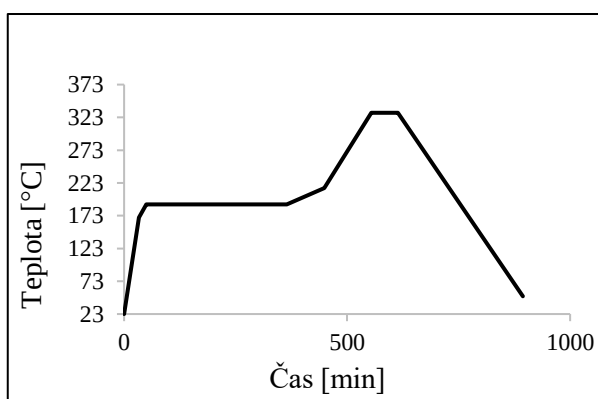
Termogravimetrická analýza (TGA) je technika, pri ktorej sa stanovuje úbytok hmotnosti látky ako funkcia teploty alebo času. Vzorka musí byť vložená do prístroja, kde je podrobená meraciemu programu s presne definovanou teplotou v kontrolovanej atmosfére. Zahriate materiálu spôsobuje, že sa jeho hmotnosť zvyšuje, alebo znižuje v závislosti na prebiehajúcich dejoch a teplote. TGA prístroj pozostáva z panvičky na umiestnenie vzorky, ktorá je zavesená na váhach s vysokou presnosťou. Panvička je zároveň umiestnená v peci,

a v priebehu merania dochádza ku jej zahrievaniu alebo chladeniu. Hmotnosť vzorky sa počas celého merania monitoruje. Atmosféru pece pri výpale je možné kontrolovať pomocou preplachovacieho plynu, ktorý môže byť inertný alebo reaktívny [42].

Termogravimetrická analýza bola v tejto práci použitá na stanovenie vyparovania zinku z Mn-Zn-feritu v závislosti na teplote izotermie pri výpale. Analýza prebiehala v dvoch krokoch. V prvom boli vzorky kruhového tvaru o priemere 13 mm s vyvrtanou dierou umiestnené do Kantálovej laboratórnej pece, kde došlo ku predvýpalu vzoriek podľa obr. 17 (b) na teplotu 330 °C. Predvýpal (odplynenie) slúžil na odstránenie tváriacich prísad z feritu a na prípadnú desorbciu vzdušnej vlhkosti a iných nečistôt. Zároveň nám veľkosť pece umožnila výpal niekoľkých vzoriek naraz, čo značne urýchlilo meranie. Použitie dvojstupňového výpalu by nemalo ovplyvniť výsledky merania, nakoľko niektorí výrobcovia používajú dvojstupňový výpal na výrobu vysoko-permeabilných Mn-Zn-feritov bežne.



(a)



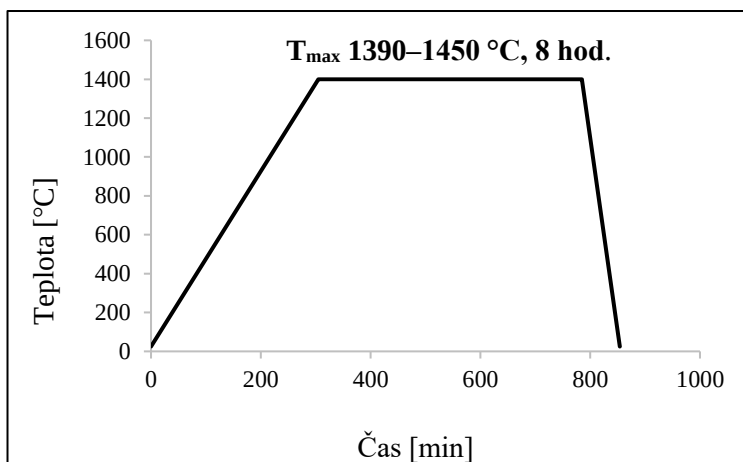
(b)

Obr. 17: (a) Kantálová lab. pec, (b) priebeh odplynenia v statickej atmosfére.

V druhom kroku došlo ku samotnému meraniu úbytku zinku. To bolo vykonané pomocou prístroja Setaram SETSys (obr. 17 (a)) nastavenom v režime TGA. Meranie prebiehalo v riadenej atmosfére kyslíka a dusíka. Odplynené vzorky boli umiestnené priamo na rameno mikro-váh, bez použitia panvičky, pomocou platínového drôtu. Teplotný program aj atmosféra v peci boli nastavené tak, aby čo najbližšie simulovali podmienky pri komerčnej výrobe vysoko-permeabilných Mn-Zn-feritov. Dohromady bolo meraných sedem vzoriek pri rôznych teplotných profiloch s dĺžkou izotermického kroku 8 hodín. Teplota izotermického kroku sa pohybovala v intervale od 1390 – 1450 °C s tým, že medzi jednotlivými vzorkami došlo vždy ku zvýšeniu teploty o 10 °C.



(a)



(b)

Obr. 18: (a) Analyzátor Setaram SETSys použitý na TGA, (b) priebeh výpalu s dĺžkou izotermického kroku 8 hod. v kontrolovanej atmosfére.

Podrobný popis obidvoch krokov výpalu Mn-Zn-feritov je uvedený v tab. 1. Teploty aj časy výpalu sa menili v závislosti na teplote izotermického kroku. Séria týchto izotermických meraní bola použitá na vyhodnotenie kinetiky vyparovania zinku z Mn-Zn-feritu.

Tab. 1: Parametre výpalu Mn-Zn-feritovej keramiky.

krok	typ	počiatočná teplota [°C]	konečná teplota [°C]	čas [min]	krok [°C/min]
Odplynenie					
1	ohrev	23	170	34	4,5
2	ohrev	170	190	20	1
3	izoterma	190	190	315	0
4	ohrev	190	215	84	0,3
5	ohrev	215	330	105	1,1
6	izoterma	330	330	60	0
7	chladenie	330	50	280	1
Výpal					
1	ohrev	25	1390–1450	303–317	4,5
2	izoterma	1390–1450	1390–1450	480	0
3	chladenie	1390–1450	25	68–72	20

5.2.2 Stanovenie objemovej hmotnosti vypálených vzoriek

Na stanovenie objemovej hmotnosti boli použité vzorky vyrobené na stanovenie úbytku zinku v kapitole 5.1.2. Hmotnosť vzoriek bola odvážená na analytických váhach v závesnom režime. Objemová hmotnosť vypálených tabliet bola zistená, hydrostatickou metódou (metóda dvojitého váženia), na vzduchu a vo vode. Z hodnoty hmotností na vzduchu a vo vode bolo možné vypočítať objemovú hmotnosť pomocou rovnice 6, ktorá predpokladá, že je hustota kvapaliny (voda) výrazne vyššia než hustota vzduchu ($\rho_{\text{voda}} \gg \rho_{\text{vzduch}}$).

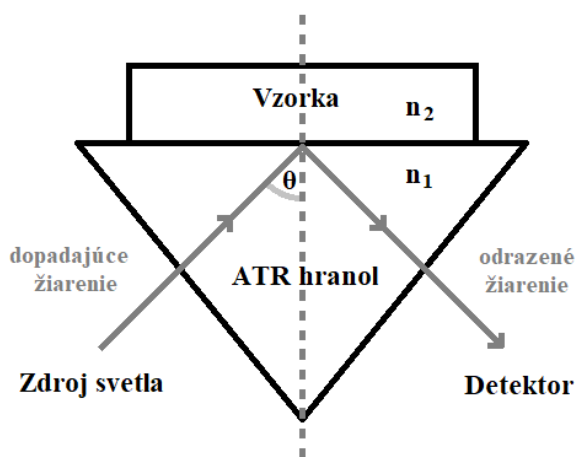
$$OH = \rho_{\text{voda}} \frac{m_{\text{vzduch}}}{m_{\text{vzduch}} - m_{\text{voda}}} \quad (6)$$

5.2.3 Infračervená spektroskopia

FTIR (Infračervená spektroskopia s Furierovou transformáciou) je najbežnejšia forma infračervenej spektroskopie. Funguje na princípe prechodu infračerveného (IR) žiarenia vzorkou. Keď IR žiarenie prechádza vzorkou, časť žiarenia je absorbovaná vzorkou a časť prechádza skrz. Zaznamenáva sa žiarenie, ktoré prejde vzorkou. Výsledný signál na detektore vytvára spektrum, ktoré je jedinečné pre každú molekulu. Preto je tieto spektrá možné použiť na identifikáciu a rozlíšenie molekúl vo vzorke. Kovalentné väzby molekuly absorbujú žiarenie špecifických vlnových dĺžok, čo mení vibračnú energiu väzby. Typ vibrácií vyvolaných IR žiarením závisí od atómov prítomných vo väzbe. Pretože rôzne väzby a funkčné skupiny absorbujú rôzne vlnové dĺžky, je výsledné spektrum odlišné pre rôzne molekuly. Infračervený spektrometer sa skladá z troch hlavných častí, ktorými sú zdroj IR svetla, interferometer a detektor [43].



(a)



(b)

Obr. 19: (a) IR spektrometer na analýzu FTIR, (b) Princíp ATR-FTIR spektroskopie [44].

Režim ATR vo FTIR spektroskopií je metóda primárne určená na štúdium povrchu materiálov. Podstata tejto metódy spočíva v úplnej vnútornej odrazovosti materiálu. Keď sa IR žiarenie odráža od materiálu pod tzv. kritickým uhlom, podlieha žiarenie úplnému odrazu, pričom dochádza k absorpcii malého množstva žiarenia do materiálu. IR žiarenia prechádza ATR hranolom s vysokým indexom lomu (obr. 19 (a)), do vzorky z nižším indexom lomu, ktorá je v tesnom kontakte s meracím hranolom. Pri úplnom vnútornom odraze vzniká na rozhraní opticky hustejšieho prostredia s opticky redším prostredím slabnúca absorpčná vlna, ktorá klesá exponenciálne so vzdialenosťou od rozhrania. Výsledné žiarenie následne dopadá na detektor [45].

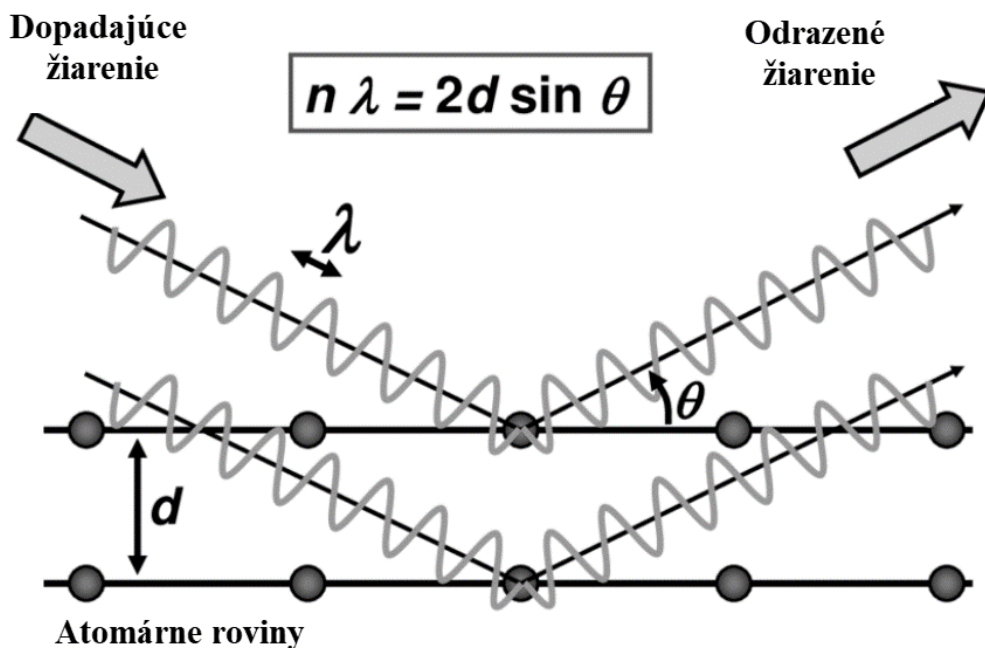
Infračervená spektroskopia je jednou z analytických metód, ktorá bola v tejto práci použitá na vyhodnotenie zloženia lisovacieho granulátu Mn-Zn-feritu. Meranie prebehlo na

infračervenom spektrometre Nicolet iS 10 (obr. 19 (a)) od spoločnosti Thermo Fischer Scientific a výsledky merania boli vyhodnotené pomocou softwaru Omnic 9.4.251. Meranie bolo vykonané v režime ATR FTIR pomocou nástavca (Smart iTX). Výsledné infračervené spektrum tvorí 64 skenov meraných s rozlíšením 4 cm^{-1} .

5.2.4 Röntgenová kryštalografia

XRD (Röntgenová difrakcia) je technika používaná na stanovenie základnej kryštalickej štruktúry materiálu. Napriek tomu, že poskytuje informácie o kryštalickej štruktúre materiálu, tak neposkytuje žiadne informácie o chemickom zložení. Prístroje určené na analýzu XRD sú zvyčajne zložené z röntgenovej trubice, držiaka vzorky a detektora uvoľneného žiarenia [46, 47].

Röntgenové lúče sú generované v katódovej trubici zahrievaním vlákna za vzniku elektrónov. Tieto elektróny dopadajú na vzorku a v prípade, že je ich energia dostatočne vysoká, dochádza ku vyrazeniu elektrónov z vnútorného obalu materiálu vzorky. Vyrazené elektróny dopadajú na detektor a vytvárajú tak charakteristické röntgenové spektrá. Kľúčovým parametrom tejto metódy je uhol medzi dopadajúcimi a odrazenými lúčmi vid'. Obr. 20. Interakcia dopadajúcich lúčov so vzorkou vytvára konštruktívnu interferenciu v prípade, že je splnený Braggov zákon ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Ten dáva do súvislosti vlnovú dĺžku dopadajúceho žiarenia s difrakčným uhlom a vzdialenosťou (d) v kryštalickej mriežke. Pomocou konverzie difrakčných vrcholov na d -vzdialenosti je možné identifikovať minerálové zloženie skúmaného materiálu, pretože každý minerál má jedinečný súbor d -vzdialeností v rámci svojej kryštalickej mriežky [46, 47].



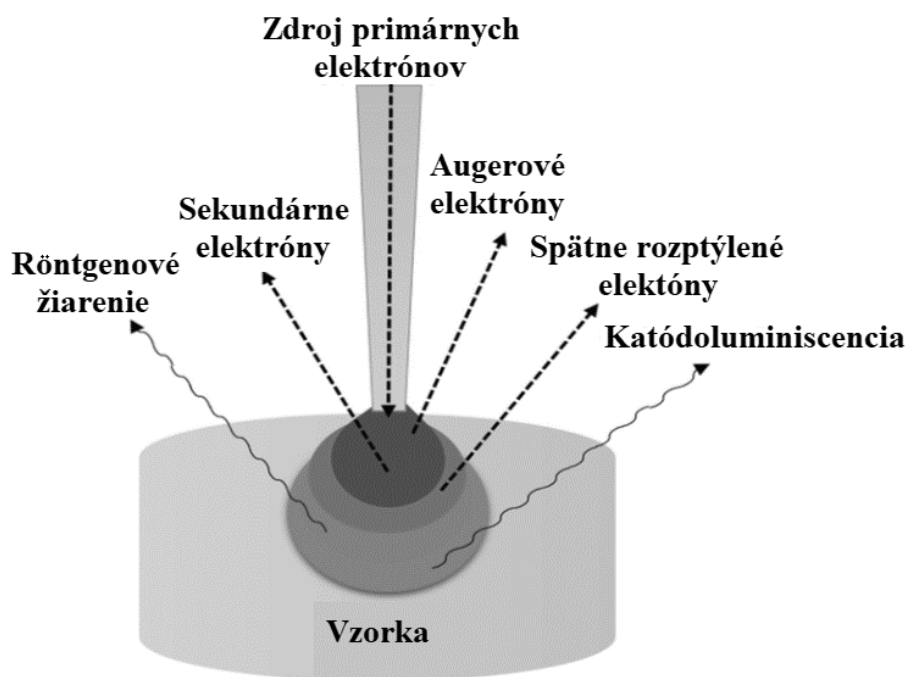
Obr. 20: Princíp XRD [48].

Röntgenová kryštalografia je analytická metóda, ktorá bola v tejto práci použitá na stanovenie minerálneho zloženia granulátu Mn-Zn-feritu určeného na lisovanie. Meranie bolo vykonané na röntgenovom difraktometre X'Pert Empyrean (PANalytical) za použitia monochromatického žiarenia Cu(K α) (40 kV a 30 mV).

5.2.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) je technika elektrónovej mikroskopie, ktorá je schopná získať kvalitný vizuálny obraz povrchu materiálu vo vysokom rozlíšení. Podstata SEM spočíva v katóde, ktorá vyžaruje elektróny s vysokou energiou, ktoré dopadajú na povrch vzorky, ktorý skenujú tak, že svoju energiu predajú elektrónom vzorky a tým vyvolajú rozptyl alebo prípadnú emisiu. Urýchlené elektróny majú vysokú kinetickú energiu. Táto energia sa pôsobením interakcie elektrón-vzorka rozptýli a tým vznikajú rôzne signály (obr. 21). Ich interakciou vznikajú sekundárne elektróny (vytvárajú snímky SEM), spätne rozptýlené elektróny (BSE), odrazené spätne rozptýlené elektróny (EBSD), fotóny (používajú sa na prvkovú analýzu), röntgenové žiarenie, katódo-luminiscencia (CL) a teplo. Uvoľnené žiarenie zachytené na detektore a následne vyhodnotené. Tak vznikajú charakteristické snímky SEM. SEM poskytuje informácie o topografii, morfológii alebo chemickom zložení, preto je užitočným nástrojom na charakterizáciu materiálov [48, 49].

Detekciou sekundárnych elektrónov sa získava obraz morfológie a topografie vzoriek, a spätne rozptýlené elektróny vytvárajú kontrast zloženia vo viacfázových vzorkách. Röntgenové žiarenie vzniká neelastickými zrážkami dopadajúcich elektrónov s elektrónmi v diskretných orbitáloch atómov vo vzorke. Keď sa excitované elektróny vracajú do nižších energetických stavov, uvoľňujú pri tom röntgenové žiarenie, ktoré má charakteristickú vlnovú dĺžku. Každý prvok má svoje charakteristické röntgenové žiarenie, čo umožňuje stanoviť presné prvkové zloženie skúmaného materiálu [48, 49].

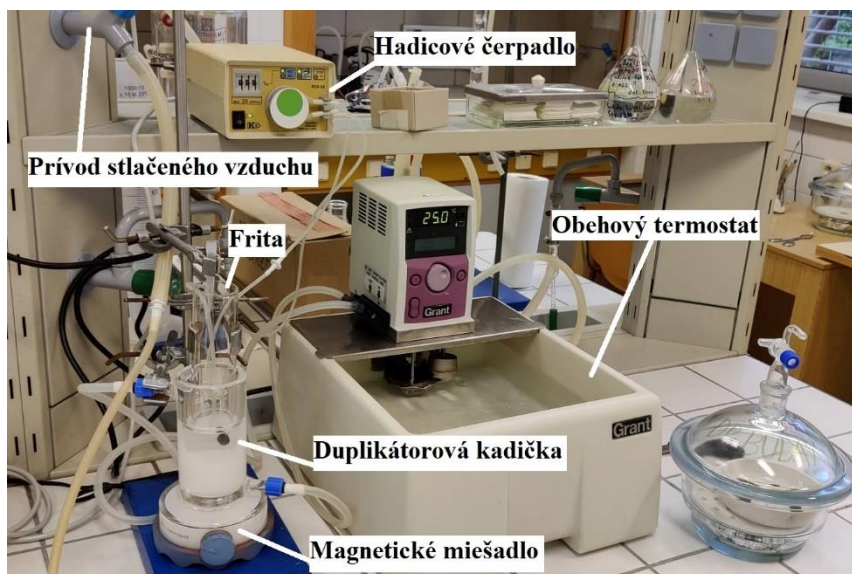


Obr. 21: Princíp skenovacej elektrónovej mikroskopie [50].

Metóda skenovacej elektrónovej mikroskopie bola v tejto práci použitá na stanovenie tvaru častíc lisovacieho granulátu Mn-Zn-feritu a na určenie obsahu Zn vo vzorke, na ktorej bola nanosená ochranná vrstva síranu zinočnatého. Meranie bolo vykonané na skenovacom elektrónovom mikroskope ZEISS Evo LS10 od výrobcu Carl ZEISS NTS pri použití urýchľovacieho napätia 5 KW. Na vzorky bola naparená vrstva zlata, za účelom zlepšenia vodivosti.

5.2.6 Príprava ochrannej vrstvy

Aby bola obmedzená strata zinku bolo Mn-Zn-ferit potrebné opatriť ochrannou vrstvou zinočnatej soli. To bolo dosiahnuté pomocou aparatury zostrojenej špeciálne na tieto účely. Aparatúra pozostávala z hadicového čerpadla, obehového termostatu, duplikátorovej kadičky, magnetického miešadla, frity a prívodu stlačeného vzduchu. Zhotovená aparatúra je znázornená na obr. 22. Do duplikátorovej kadičky, obsahujúcej 150 ml etanolu, bolo pridané také množstvo $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (heptahydrátu síranu zinočnatého) GR pre analýzu ACS, ISO, Reag. Ph Eur, aby došlo ku presýteniu roztoku pri danej teplote (25 °C) a časť soli ostala nerozpustená. Duplikátorová kadička bola následne umiestnená na magnetické miešadlo a bol pripojený obehový termostat Grant, ktorý zabezpečoval cirkuláciu vody a udržiaval konštantnú teplotu systému 25 °C. Do roztoku soli bolo umiestnené miešadlo, ktoré zabezpečilo miešanie. V kadičke bolo potrebné vytvoriť depozičný priestor kde nebude prítomný nerozpustený $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, to bolo dosiahnuté umiestnením frity vid'. obr. 22. Frita zabránila prestupu kryštálov soli do depozičného priestoru. Aby bolo zabezpečené, že koncentrácia roztoku ostane počas depozície rovnaká, bolo pripojené hadicové čerpadlo na cirkuláciu, ktoré podporovalo miešanie roztoku. Takto pripravená aparatúra bola následne použitá na vytvorenie zinkom obohatenej vrstvy na povrchu Mn-Zn-feritu.



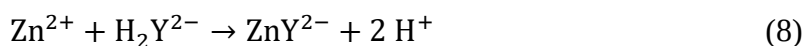
Obr. 22: Aparatúra na nanášanie ochrannnej vrstvy.

Vzorka tvaru toroidu, o priemere 13 mm s vyvrtanou dierou 3 mm, bola zavesená na platinový drôtik a umiestená do roztoku $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, kde došlo ku depozícii soli na 30 sekúnd. Následne bola z roztoku vytiahnutá a usušená pomocou stlačeného vzduchu. Namočenie a usušenie tvorili jeden depozičný cyklus. Boli vyrobené vzorky s 10 a 50 depozičnými cyklami. Pripravené vzorky boli následne podrobené výpalu TGA ako vzorky v tab. 1, aby bol stanovený úbytok zinku a výsledky boli porovnané s neupravenou vzorkou.

5.2.7 Prítomnosť zinku v ochrannej vrstve

Na zistenie prítomnosti Zn v ochrannej vrstve bolo potrebné pripraviť vzorku rovnakým spôsobom ako vzorky v kapitole 5.2.6 (testovaná vzorka podstúpila 10 depozičných cyklov). Pripravená vzorka bola vložená do 5 ml H_2O , kde došlo k rozpusteniu nanesej vrstvy. Roztok síranu zinočnatého bol zmiešaný s 10 ml octanového pufru ($\text{pH} = 5,3$). Pred titráciou bol roztok v titračnej banke ohriaty na výhrevnej platni, tak aby nedošlo k varu. Do horúceho roztoku bol pridaný indikátor xylenová oranž + KCl v pomere 1:100. Pripravený roztok s obsahom indikátora bol následne titrovaný roztokom CHELATON III (0,0015 M) do žltého zafarbenia podľa rovnice 8. Zo známych hodnôt objemov a koncentrácií bolo možné vypočítať množstvo Zn v ochrannej vrstve podľa:

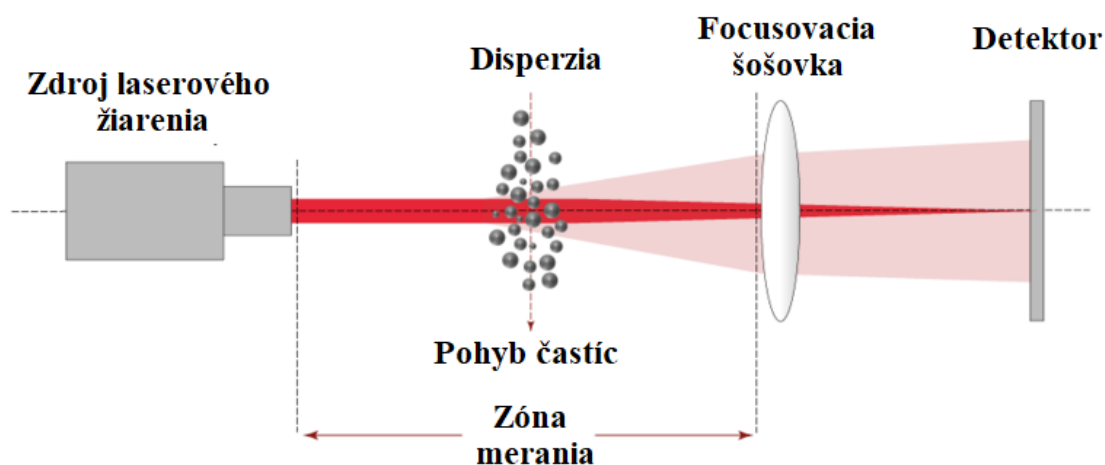
$$m = C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{Zn}} \quad (7)$$



5.2.8 Laserová difrakcia

Laserová difrakcia stanovuje distribúciu veľkosti častíc, na základe zmeny uhlu rozptýleného svetla, pri prechode laserového lúča cez časticovú vzorku. Laser prechádza cez vzorku, kde dochádza k lomu laserového lúča. Rozptýlené svetlo následne prechádza cez šošovku, ktorá ho sústreďuje na detektor (obr. 23). Veľké častice rozptyľujú svetlo pod malým

uhlom a malé častice rozptyľujú svetlo pod veľkým uhlom. Údaje o intenzite uhlového rozptylu sú analyzované, a pomocou Mieovej teórie rozptylu svetla je vypočítaná veľkosť distribúcie častíc. Tá sa uvádza ako objemovo ekvivalentný priemer gule [52].



Obr. 23: Princíp laserovej difrakcie [53].

Laserová difrakcia bola v tejto práci použitá na stanovenie distribúcie veľkosti častíc lisovacieho granulátu Mn-Zn-feritu. Meranie bolo vykonané na laserovom difraktometre HELOS (H2568) & RODOS, R6 od výrobcu Sympatec.

6 Výsledky a diskusia

Výsledky meraní vykonaných v kapitole 5 sú popísané a interpretované v tejto časti diplomovej práce. Začiatok popisoval prípravu vzoriek a vyhodnotenie objemovej hmotnosti granulátu a vypáleného Mn-Zn-feritu. Ďalšia časť obsahovala popis zloženia a vlastností granulátu zistených pomocou jednotlivých analytických metód. Vplyv teploty výpalu na vyparovanie zinku a reakčná kinetika výpalu boli vyhodnotené z TGA analýzy a ich výsledky boli diskutované v kapitole 6.7. Záver tejto časti vyhodnocoval prípravu ochrannnej vrstvy a jej vplyv na stratu zinku a zmenu reakčnej kinetiky výpalu.

6.1 Príprava vzoriek

Pri kontrole hmotnosti vzoriek na analytických váhach bolo zistené, že niektoré vzorky nespĺňali požadovanú hmotnosť $1,30 \pm 0,01$ g a preto boli z merania vyradené, aby bola dosiahnutá čo najvyššia presnosť výsledkov. Príkladom bola vzorka dva, ktorá mala hmotnosť 1,3169 g, takže sa nepohybovala v požadovanom intervale. Výška vyliisovaných tablet sa pohybovala v rozmedzí 3,04 – 3,13 mm, v závislosti na hmotnosti granulátu. Bolo mimoriadne zložité presne určiť výšku tablety, lebo počas lisovania dochádza ku tvorbe otrepu, ktorý vzniká pôsobením trenia medzi stenou lisovacej hlavy a tŕňmi. Z tohoto dôvodu mohlo opakované meranie výšky tej istej vzorky dávať rozdielne hodnoty. Jednotlivé hodnoty hmotnosti a výšky sú zaznamenané v tab. 2.

Tab. 2: Hodnoty m a h jednotlivých vzoriek.

vzorka č.	m [g]	h [mm]	vzorka č.	m [g]	h [mm]	vzorka č.	m [g]	h [mm]
1	1,2913	3,04	9	1,2985	3,12	17	1,2916	3,06
2	1,3169	3,19	10	1,2949	3,13	18	1,2971	3,12
3	1,2972	3,07	11	1,29	3,09	19	1,3002	3,1
4	1,301	3,13	12	1,2961	3,12	20	1,2903	3,09
5	1,3007	3,11	13	1,3077	3,12	21	1,2941	3,1
6	1,2925	3,11	14	1,2904	3,12	22	1,29	3,09
7	1,2957	3,08	15	1,3023	3,13	23	1,29	3,12
8	1,294	3,1	16	1,3012	3,12	24	1,2917	3,09

6.2 Objemová hmotnosť granulátu

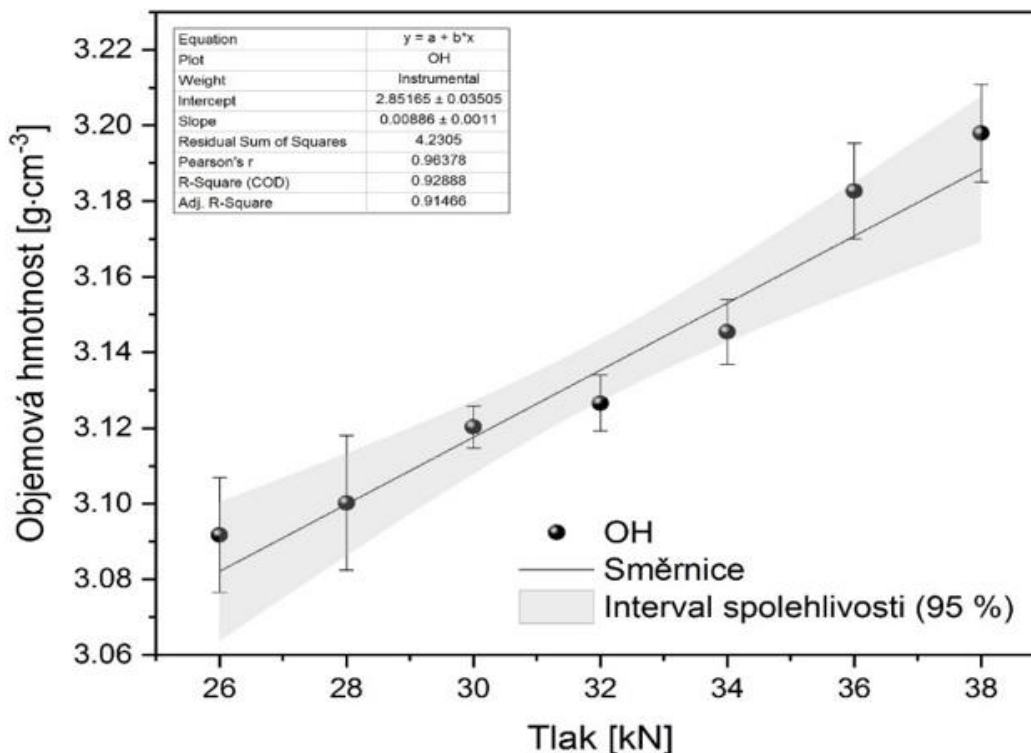
Zo známej hodnoty výšky, hmotnosti a polomeru tablety boli vypočítané objemové hmotnosti vyliisovaných vzoriek. Objemová hmotnosť výliskov sa pohybovala v intervale $3,09 - 3,20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Jednotlivé hodnoty OH boli zaznamenané v tab. 3.

Tab. 3: Objemová hmotnosť pri rôznom zaťažení.

OH [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]						
26 kN	28 kN	30 kN	32 kN	34 kN	36 kN	38 kN
3,09	3,10	3,12	3,13	3,15	3,18	3,20

Objemová hmotnosť lisovacej zmesi na prípravu magnetickej keramiky na báze Mn Zn feritu je na obr. 24. Vložením do grafu bola nájdená závislosť v tvare:

$$OH(p) = 8,86 \cdot 10^{-3}p - 2,852 \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-3}] \quad (9)$$



Obr. 24: Závislosť OH na zaťažení.

Získaný trend má lineárny charakter a popisuje závislosť objemovej hmotnosti (**OH**) na lisovacom tlaku (**p**). Bolo zistené, že s rastúcim lisovacím tlakom objemová hmotnosť v danom intervale tlakov lineárne rastie. Ďalej bolo zistené, že zvolené tlaky sa nachádzajú pod hodnotou kritického lisovacieho tlaku, nad ktorou trend stráca lineárny charakter. Táto skutočnosť je známa ako I. Balšinov lisovací zákon. Dosadením ľubovoľného tlaku do rovnice 9, v intervale pod hodnotou kritického lisovacieho tlaku, môžeme odhadnúť hodnotu objemovej hmotnosti vylisovaných Mn-Zn feritov.

6.3 Objemová hmotnosť vypálených vzoriek

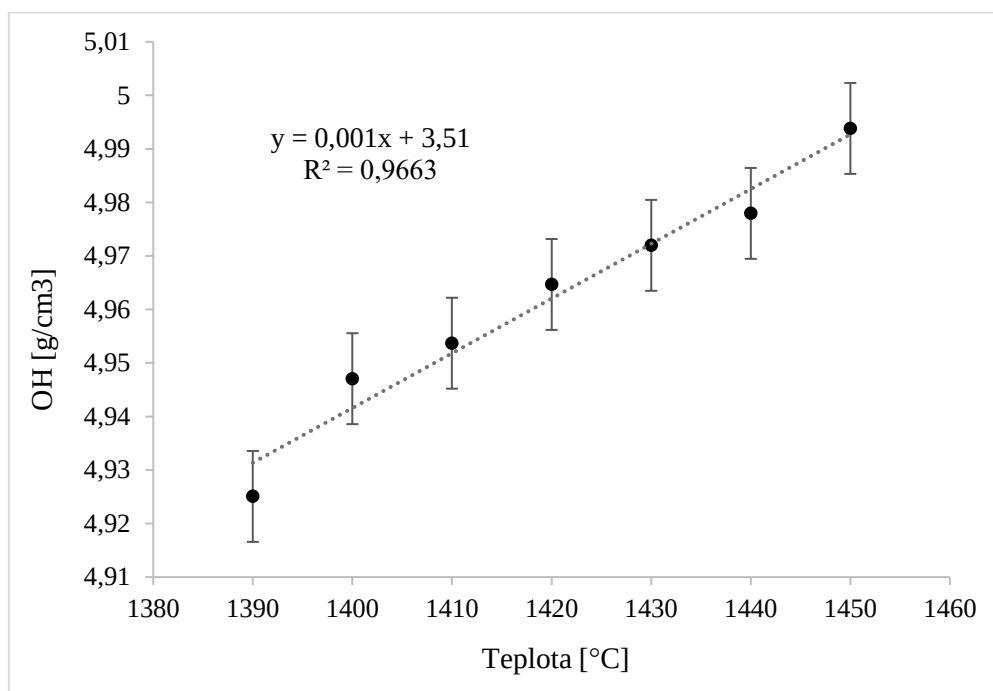
Zo známej hodnoty hmotnosti na vzduchu a vo vode boli vypočítané objemové hmotnosti vylisovaných vypálených vzoriek. Objemová hmotnosť vypálených vzoriek sa pohybovala v intervale $4,935 - 4,994 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Jednotlivé hodnoty **OH** sú zaznamenané v tab. 4.

Tab. 4: Objemová hmotnosť pri rôznych teplotách.

OH [g · cm ⁻³]						
1390 °C	1400 °C	1410 °C	1420 °C	1430 °C	1440 °C	1450 °C
4,925	4,947	4,954	4,965	4,972	4,978	4,994

Objemová hmotnosť slinutých vzoriek na bázy keramiky Mn-Zn-feritu je na obr. 25. Vzorky boli získané výpalom pri teplotách v rozmedzí 1390 – 1450°C s dĺžkou izotermického kroku 8 hodín. Vyhodnotením a následným vložением do grafu bola najdená závislosť v tvare:

$$OH(T) = 1,023 \cdot 10^{-3}T + 3,51 \text{ [g · cm}^{-3}\text{]} \quad (10)$$



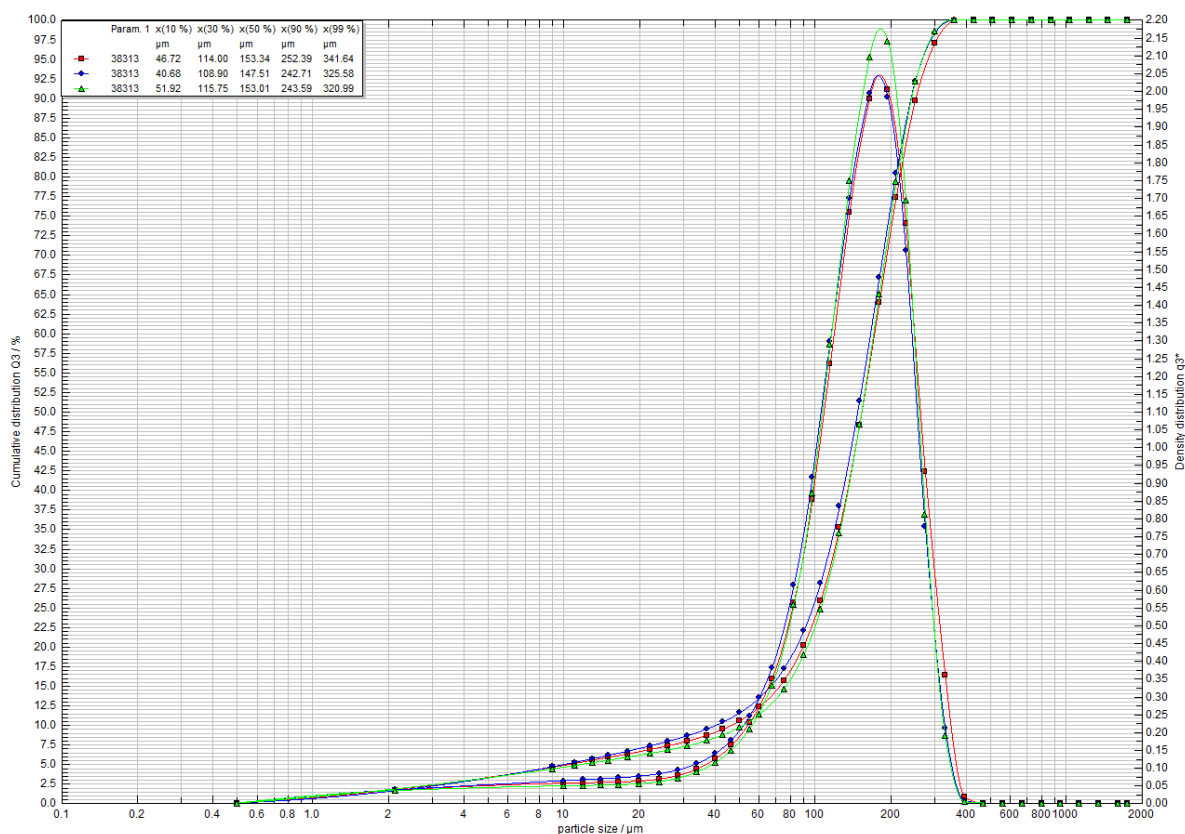
Obr. 25: Závislosť OH na teplote.

Získaný trend má lineárny charakter a popisuje závislosť objemovej hmotnosti (**OH**) na teplote (**T**). Bolo zistené, že s rastúcou teplotou výpalu objemová hmotnosť lineárne rastie. Dosadením ľubovoľnej teploty v danom intervale môžeme odhadnúť hodnotu objemovej hmotnosti slinutých Mn-Zn feritov.

V porovnaní s objemovou hmotnosťou výliskov je zrejmé, že sa **OH** vzoriek s výpalom zvýšila. Toto zistenie potvrdzuje fakt, že slinovanie spôsobuje zvýšenie objemovej hmotnosti materiálu.

6.4 Stanovenie veľkosti častíc granulátu

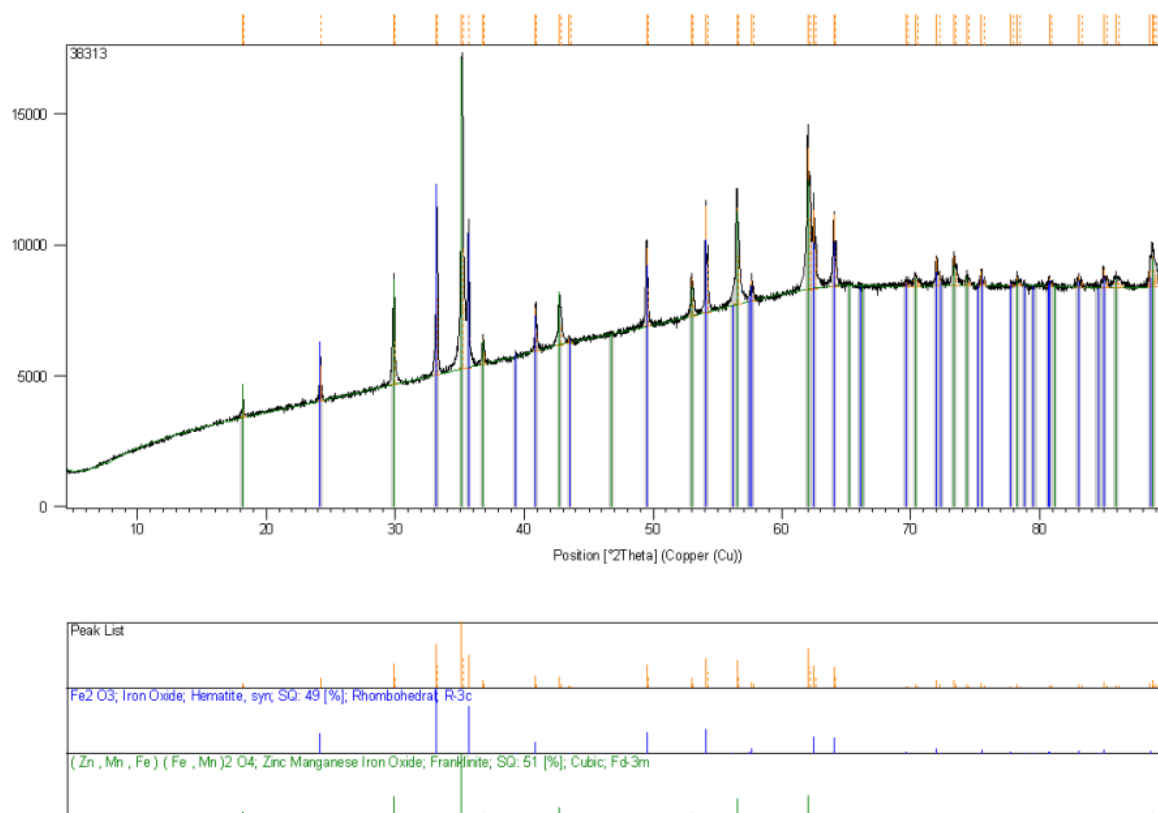
Distribučné krivky veľkosti častí granulátu na lisovanie Mn-Zn-feritov sú na obr. 26. Z distribučnej krivky vyplýva, že veľkosť častíc sa pohybovala v rozmedzí 0,5 – 400 μm . Medián veľkosti častíc bol stanovený na 153,34 μm . Na krivke je reprezentovaný maximom vrcholu krivky. Z výsledkov vyplýva, že lisovací granulát bol prevažne zložený z častíc o veľkosti 153,34 μm .



Obr. 26: Distribučná krivka veľkosti častíc lisovacieho granulátu.

6.5 Minerálové zloženie granulátu

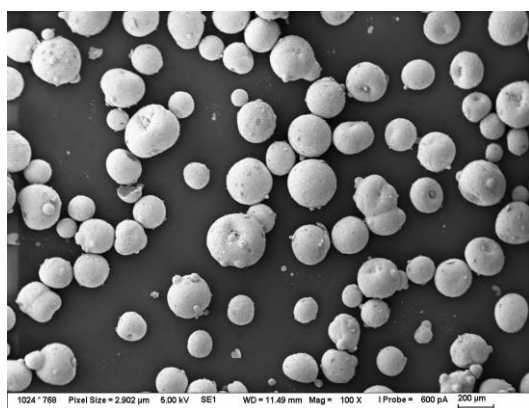
Röntgenové difrakčné spektrum lisovacej zmesi na prípravu magnetickej keramiky na bázy Mn-Zn-feritu je na obr. 27. Na zázname z merania je možné pozorovať výrazné difrakčné línie prislúchajúce franklinitu a hematitu. Zo záznamu vyplýva, že bol granulát tvorený prevažnou časťou franklinitu (51 %) a zvyšných 49 % tvoril hematit. V spektre sa nachádzali aj iné, menej výrazné línie.



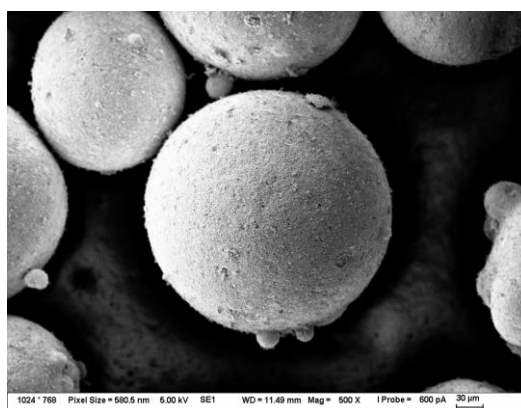
Obr. 27: Fázové zloženie granulátu Mn-Zn-feritu.

6.6 Vyhodnotenie tvaru častíc granulátu

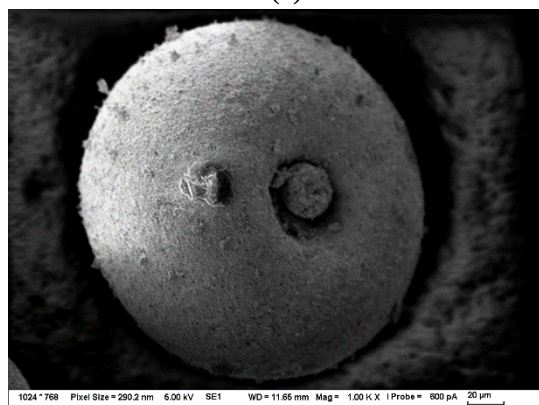
Snímky granulátu Mn-Zn-feritu so zväčšením $100\times$ - $10000\times$ získané pomocou elektrónového mikroskopu sú na obr. 28. Bolo pozorované, že častice granulátu Mn-Zn-feritu mali približnú veľkosť $150 - 300\ \mu\text{m}$ a sférický tvar. Ich presná veľkosť bola stanovená vyhodnotením laserovej difrakcie v odstavci vyššie. Na snímke (f) je možné pozorovať, že častice granulátu obsahujú vo svojom vnútri dutinu. Tento jav, spoločne so sférickým tvarom, je typický pre práškové materiály vyrobené použitím metódy rozprašovacieho sušenia [54]. Na snímkach (c) a (e) je možné pozorovať občasné defekty sfér feritu spôsobené posunom dutiny ku povrchu častice feritu.



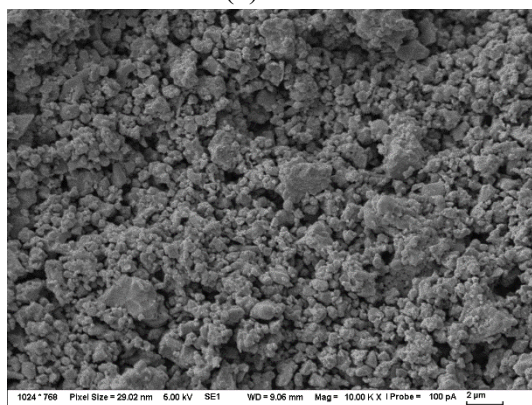
(a) $100\times$



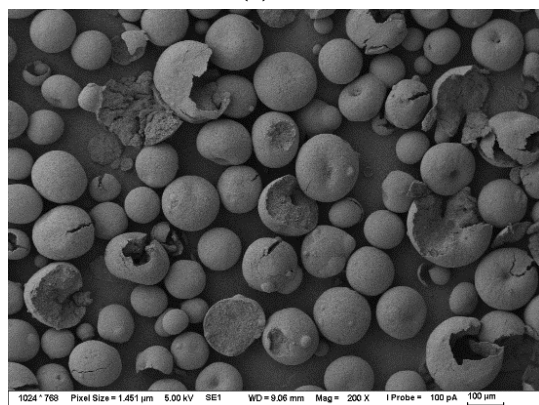
(b) $500\times$



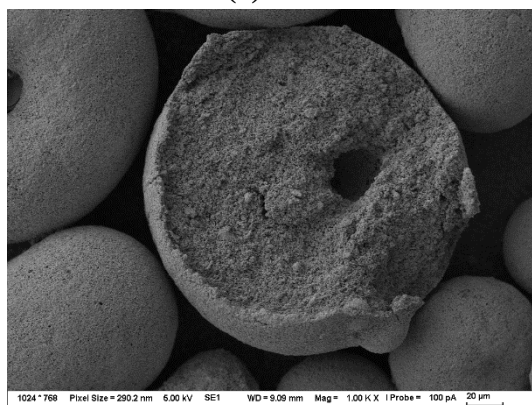
(c) $1000\times$



(d) $10000\times$



(e) $200\times$

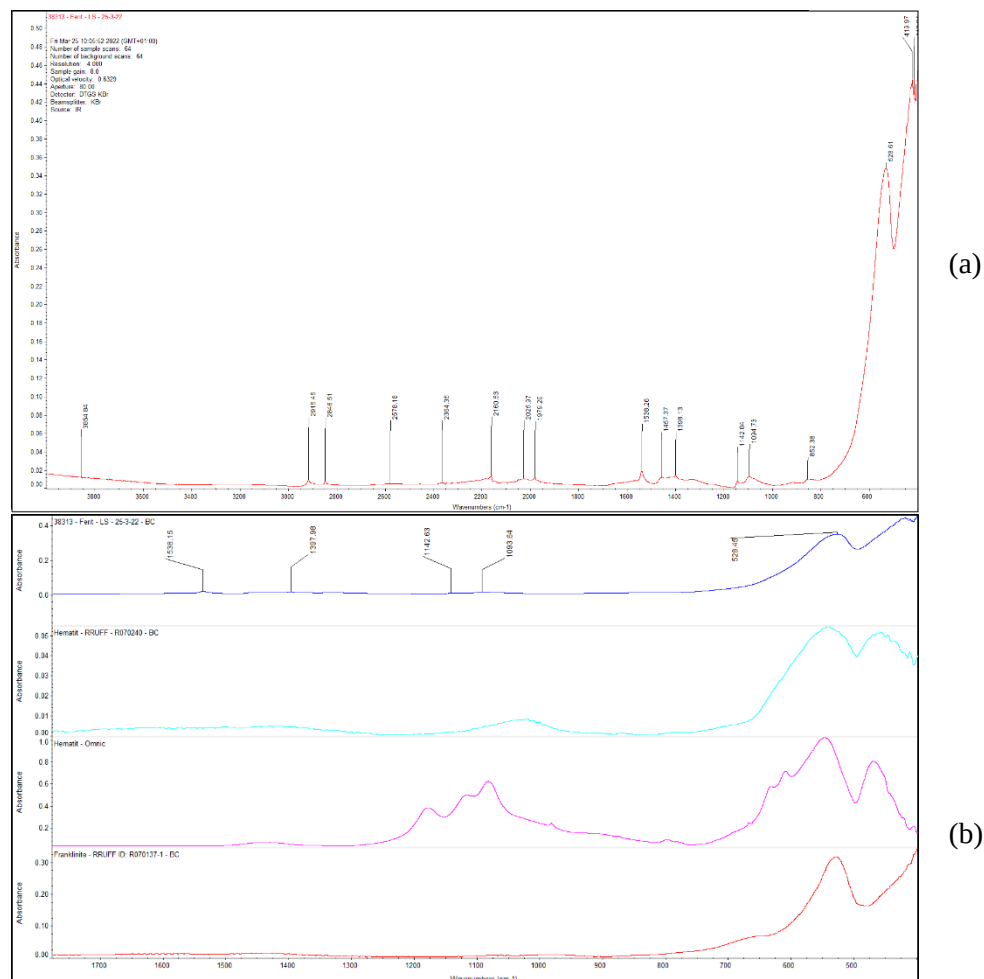


(f) $1000\times$

Obr. 28: Snímky Mn-Zn-feritového granulátu získané pomocou SEM.

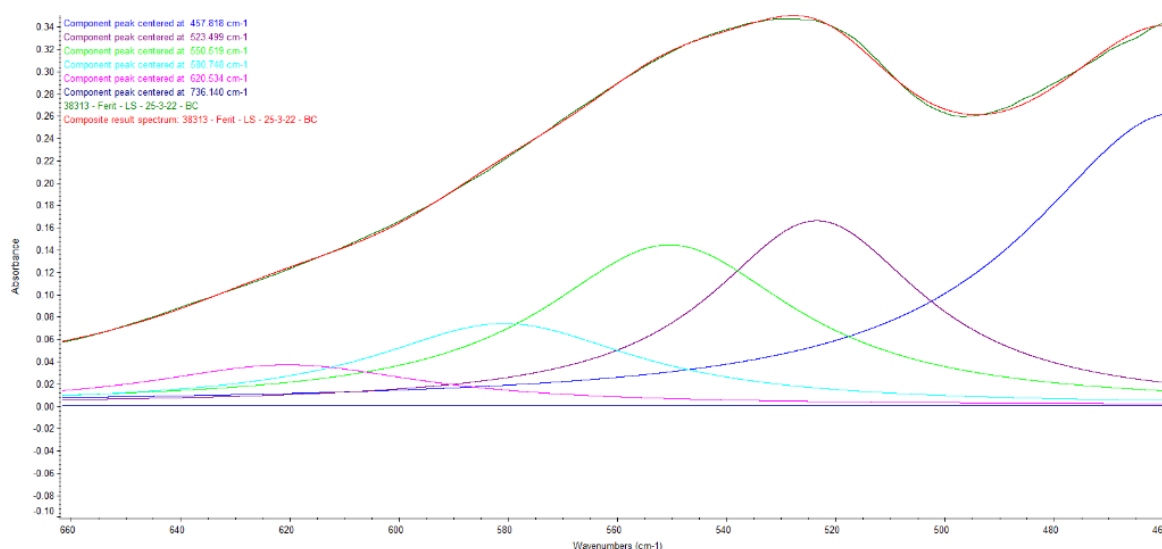
6.7 Infračervené spektrum granulátu

Infračervené spektrum lisovacej zmesi na prípravu magnetickej keramiky na bázy Mn- Zn-feritu je na obr. 29. S ohľadom na fázové zloženie feritu, ktoré je popísané v kapitole zaoberajúcej sa XRD, sa v infračervenom spektre objavujú pásy franklinitu, hematitu a tvarovacích prísad ako je PVA.



Obr. 29: FT-IR spektroskopia: lisovacej zmesi Mn-Zn-feritu (a), detail pásu jednotlivých zložiek Mn-Zn-feritu (b).

Práve franklinitu možno priradiť najvýraznejší pás v spektre, ktorý sa nachádza na vlnochet 529 cm⁻¹. Hematit má v infračervenom spektre 6 aktívnych módo, z ktorých dva majú dipólové momenty orientované v smere paralelnom na os-c. Zvyšné štyri sú následne vzhľadom na os-c orientované kolmo. Pozícia týchto pásov v infračervenom spektre, je ovplyvnená veľkosťou a tvarom častíc hematitu [55]. Z týchto módo sa v infračervenom spektre najintenzívnejšie prejavuje pás dvakrát degenerovanej asymetrickej vibrácie. Fit vychádza na 548 cm⁻¹. Pre tento vlnochet spektrálneho pásu z literatúry vyplýva [55], že častice hematitu majú sférický tvar.



Obr. 30: Fitovanie pásu asymetrickej vibrácie.

Fitovaním absorpčného pásu s maximom vlnčotom 528 cm^{-1} bol získaný obr. 30. Zo spektier vyplýva, že vrcholy s vlnčotom 551 cm^{-1} a 581 cm^{-1} prináležali feritu, a vrchol s vlnčotom 524 cm^{-1} patril franklinitu. Z hodnoty vlnčotu feritu (551 cm^{-1}) vyplýva, že častice feritu mali sférický tvar [55]. Toto zistenie potvrdilo tvar granulátu stanovený analýzou SEM. Teoretické spektrá a experimentálne spektrá mali výbornú zhodu.

6.8 Stanovenie reakčnej kinetiky

Izotermické stanovenie reakčnej kinetiky procesu popisujúceho priebeh straty zinku vyparovaním, ku ktorému dochádza v priebehu výpalu Mn-Zn feritu, vyžaduje stanovenie rýchlostnej konštanty procesu pri niekoľkých teplotách ($k(T)$). Z logaritmického tvaru Arrheniovej rovnice, tzn. vynesenie závislosti $\ln k(T)$ na $1/T$, bolo možné graficky určiť smernicu trendu ($-E_a/R$) a priesečník s osou-y ($\ln A$) [56].

Rýchlostná konštanta bola stanovená z experimentálne získanej závislosti úbytku hmotnosti vzorky, ktorá bola meraná v čase pri danej teplote. Získaná závislosť (obr. 32 (a)) v tvare:

$$TG(T) [\%] = f(t [h]) \quad (11)$$

predstavuje prvých 8 hodín izotermického priebehu procesu pri teplote T .

Vyhodnotenie mechanizmu a stanovenie rýchlostnej konštanty vyžaduje, aby bola táto závislosť prevedená na tvar:

$$\alpha(T) [\%] = f(t [h]) \quad (12)$$

tj. na izotermickú závislosť stupňa konverzie na čas. Preto je potrebné spraviť výpočet stupňa premeny, ktorý bol v tejto práci vykonaný s použitím vzťahu:

$$\alpha = 100 \frac{TG(0) - TG(t)}{TG(0) - TG(\infty)} \quad (13)$$

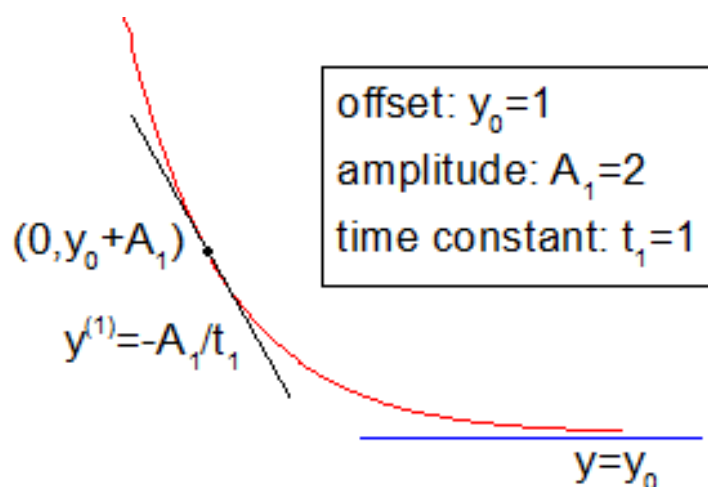
kde v uvedenom poradí $TG(0)$, $TG(t)$ a $TG(\infty)$ udáva počiatočnú hodnotu meranú v čase $t = 0$, tj. času, ktorý odpovedal dosiahnutiu teploty izotermického stanovenia vo všeobecnom čase

reakcie t a po dokončení reakcie v čase $t \rightarrow \infty$. Stanovenie hodnoty $TG(\infty)$ by však vyžadovalo extrémne dlhé meranie v rádoch stoviek hodín. Realizácia takto dlhého merania je vysoko nepraktická a zároveň naráža na experimentálne problémy a limity meracieho zariadenia, ktoré nie je možné vyriešiť. Z tohoto dôvodu bola 8 hod. trvajúca experimentálna závislosť (rov.11) preložená (fitovaná) exponenciálnou funkciou v tvare:

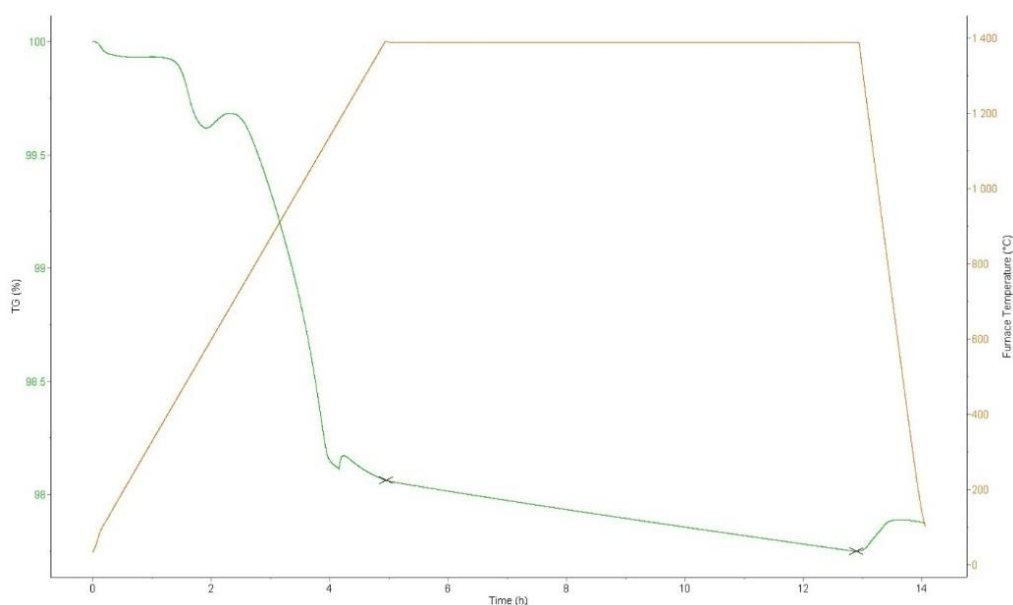
$$y = A_1 \exp(-x/t_1) + y_0 \quad (14)$$

kde $y = TG$ [%] a $x = t$ [h]. Význam parametrov fitovacej funkcie popisuje obr. 31. Kompenzačný parameter y_0 bol vo výpočte stupňa premeny použitý ako limitná hodnota $TG(\infty)$. Rovnicu 14, je preto možné prepísať do tvaru:

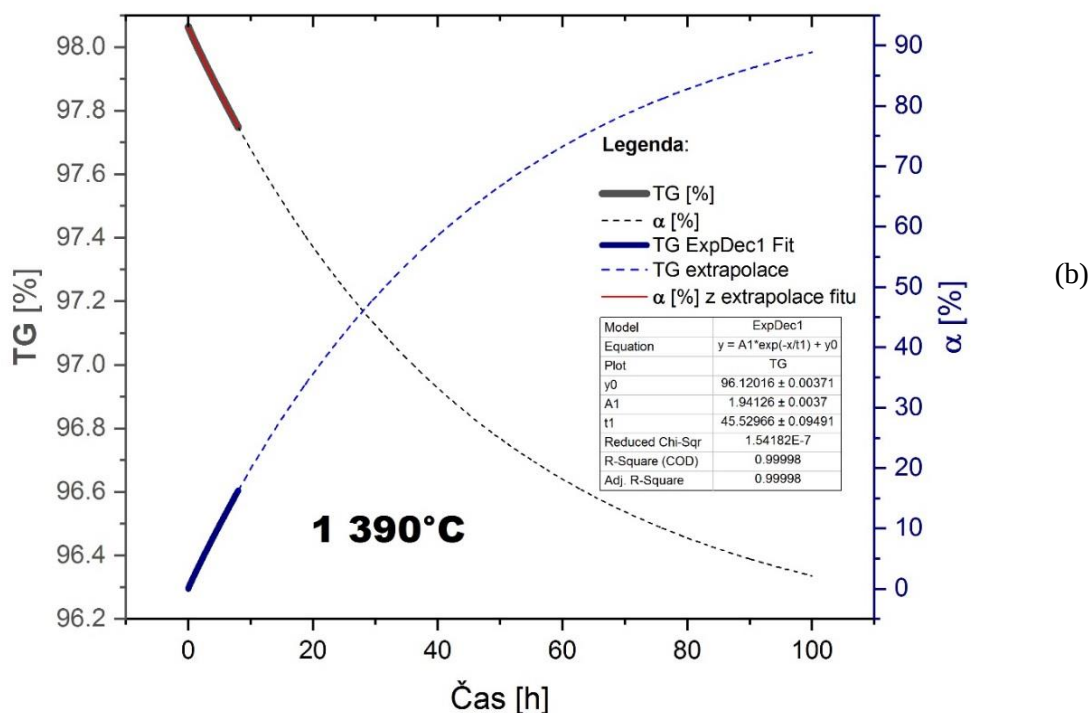
$$TG [\%] = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-t}{t_1}\right) + TG(\infty) \quad (15)$$



Obr. 31: Exponenciálna funkcia použitá na preloženie a extrapoláciu experimentálnych dát.



(a)



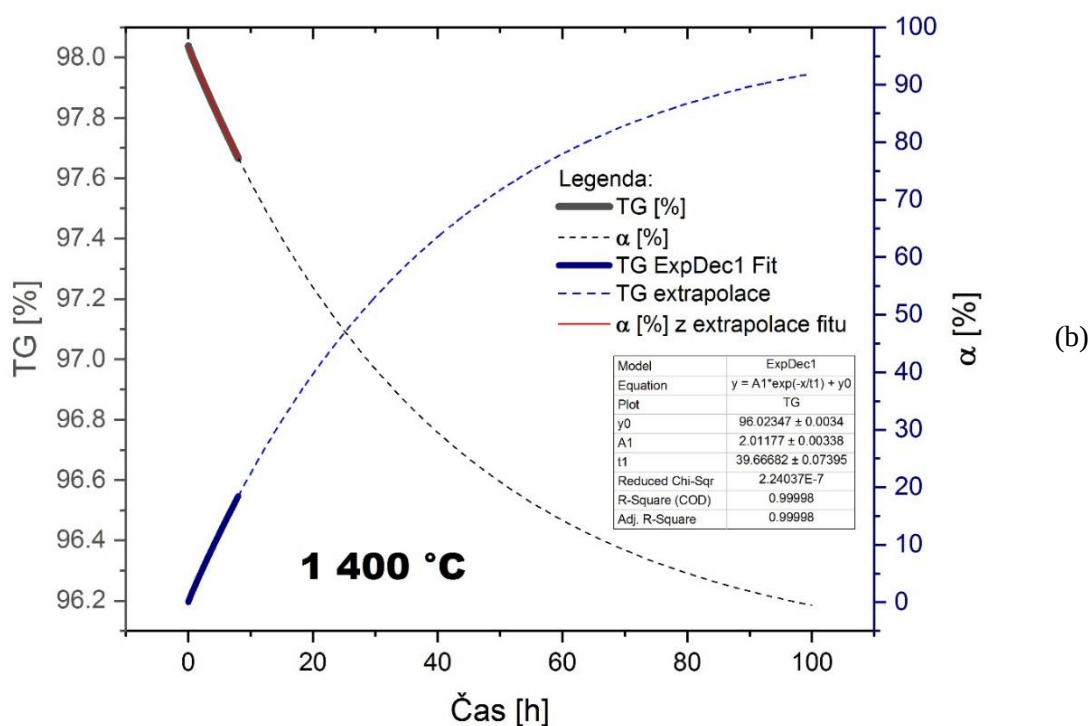
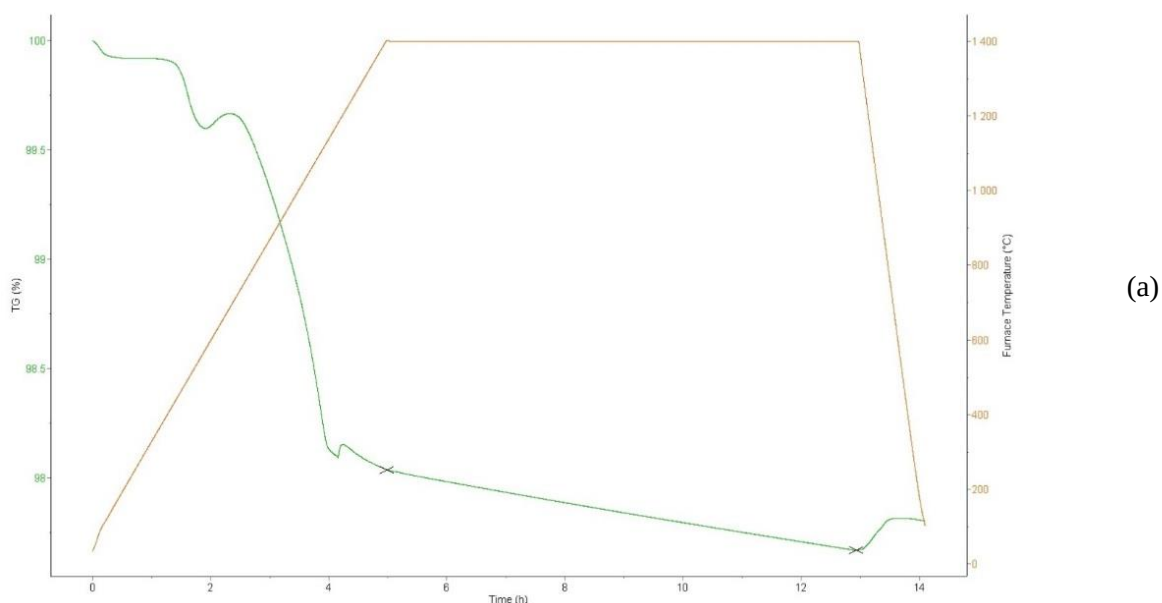
Obr. 32: Pribeh TGA experimentu pri teplote 1 390°C (a) a vyhodnotenie závislosti stupňa premeny na čase v priebehu izotermického kroku (b).

Rovnica 14, resp. rovnica 15, umožňuje nielen výpočet stupňa konverzie a získanie závislosti vyjadrenej rovnicou 12, ale aj extrapoláciu experimentálnych dát na výrazne dlhší časový interval. Prehľad parametrov fitovacej funkcie spoločne s hodnotou R^2 je pre jednotlivé teploty uvedený v tab. 5.

Pribeh izotermického stanovenia vykonaného pri teplote 1390°C popisuje obr. 32 (a). Ešte pred dosiahnutím teploty izotermického kroku sa hmotnosť vzorky mierne znižuje dôsledkom pyrolýzy karbonizovaných zvyškov organickej chemickej (PVA) väzby. Po dosiahnutí teploty 1390°C sa všetok meraný úbytok hmotnosti vzorky prisudzuje strate Zn vyparovaním. Hodnota TG na začiatku a konci izotermického merania je uvedená v tab. 5.

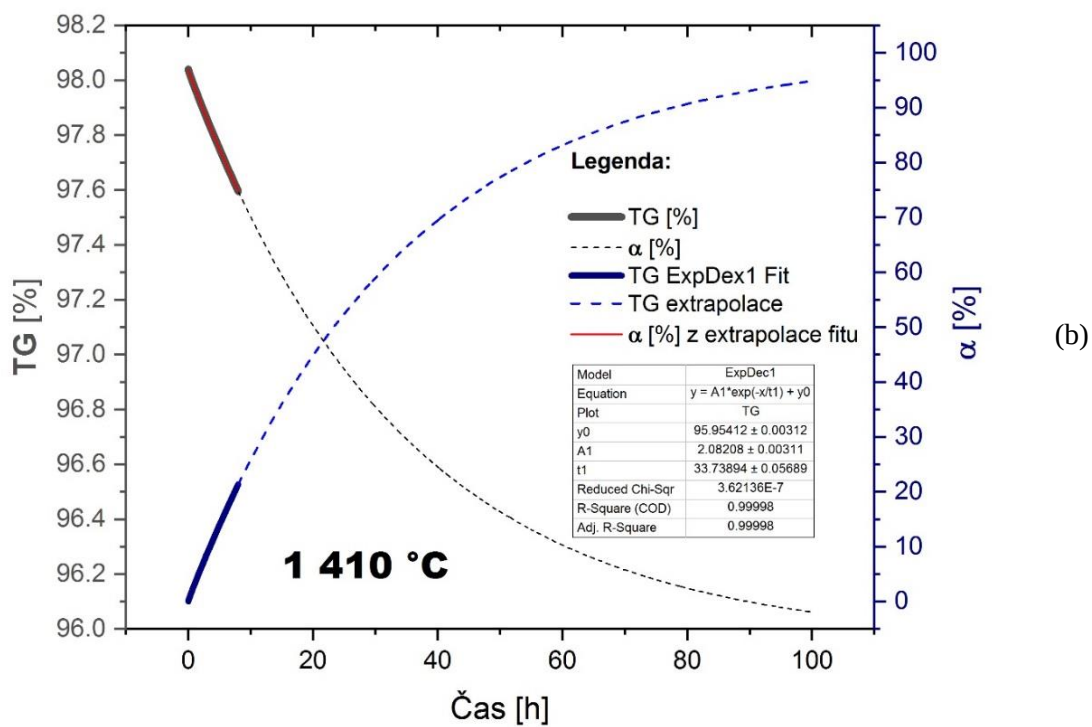
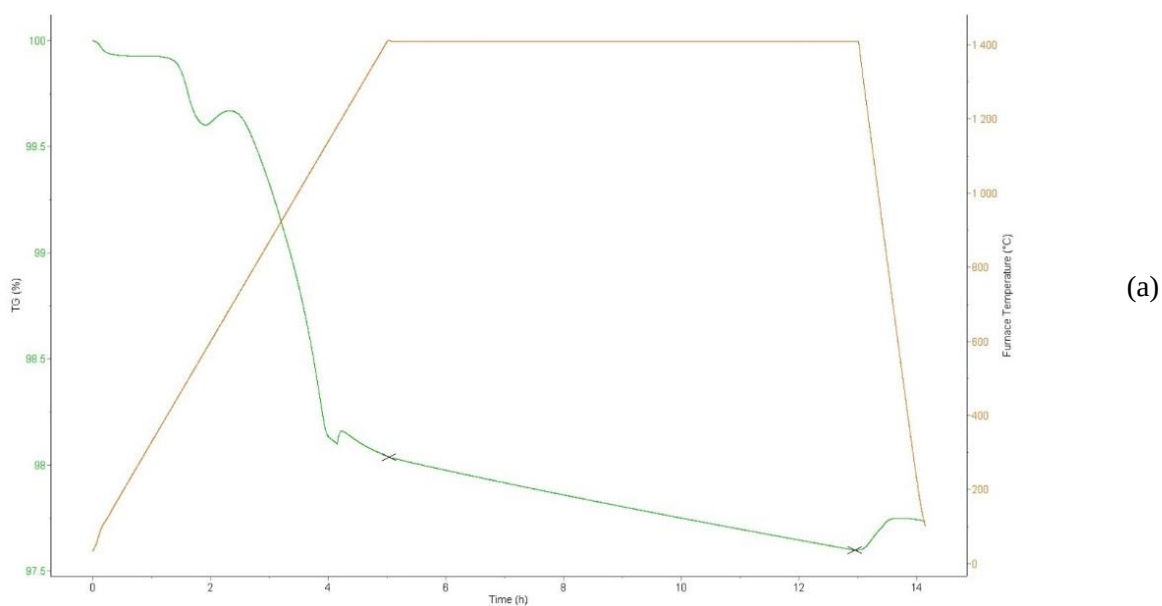
Experimentálne získaná závislosť **TG** na čase bola preložená exponenciálnou funkciou (rov.15), ktorá umožnila určenie hodnoty $TG(\infty) = 96,120 \%$ a extrapoláciu priebehu procesu na časový interval 100 hod.

Ostatné parametre fitovacej funkcie sú uvedené v detaily (obr. 32 (b)). Z výpočtu stupňa konverzie (rov.13) a jeho závislosti na čase (obr. 30 (a)) vyplýva, že 8 hod. trvajúci izotermický proces prebehol iba na 16,19 %. Na konci extrapolovaného 100 hod. trvajúceho procesu má dosiahnutý stupeň premeny hodnotu 88,9 %.



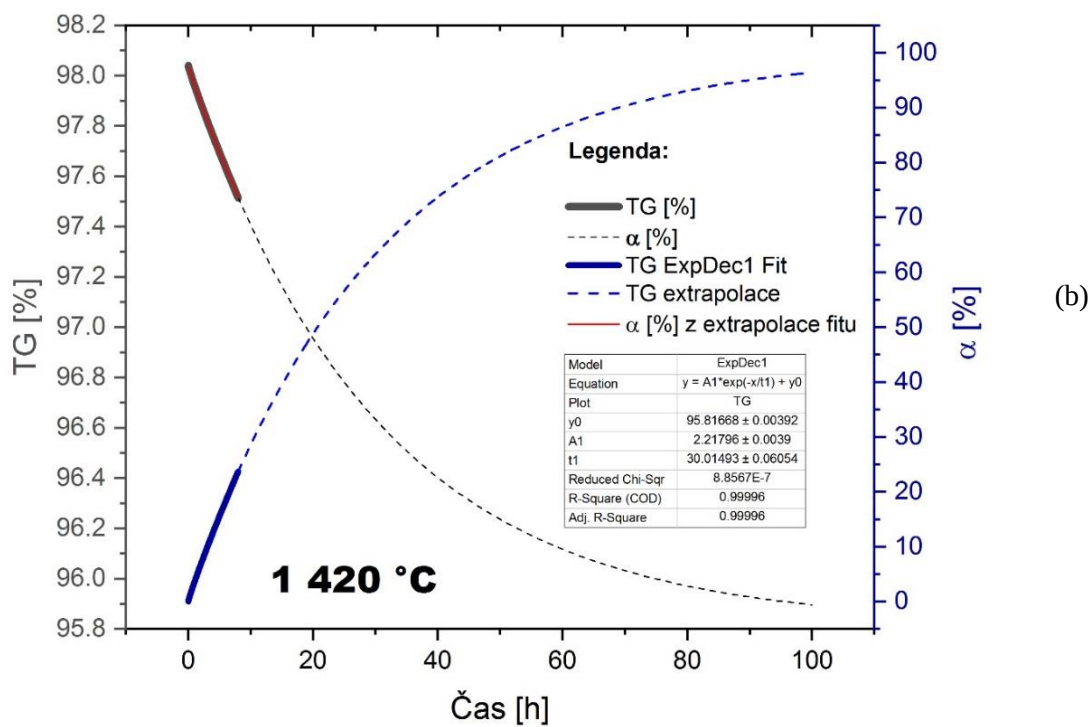
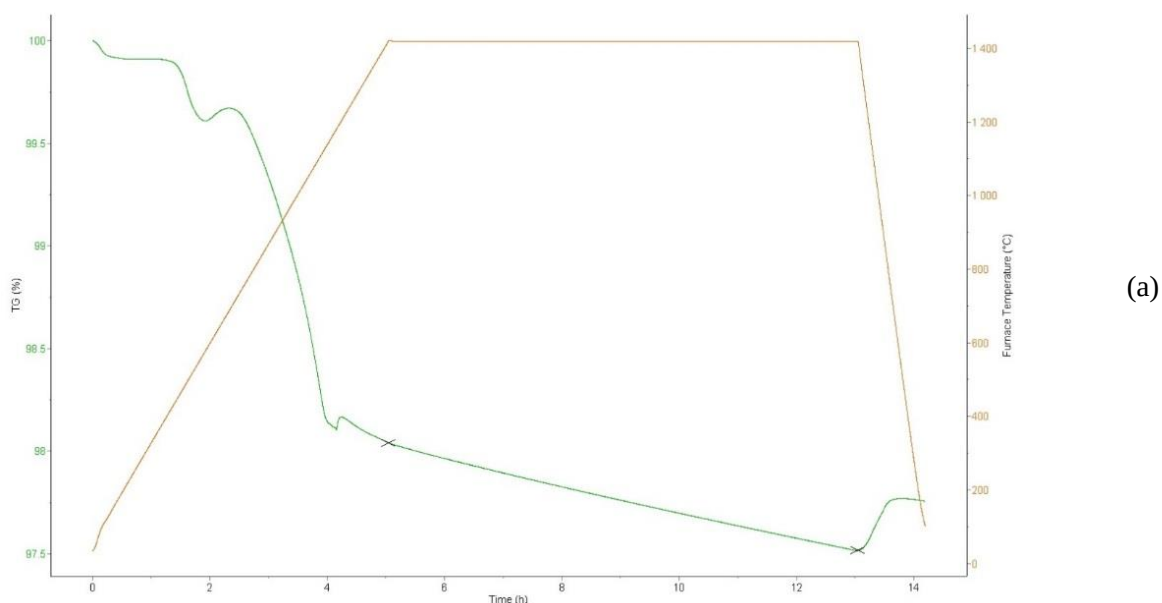
Obr. 33: Priebeh TGA experimentu pri teplote 1 400°C (a) a vyhodnotenie závislosti stupňa premeny na čase v priebehu izotermického kroku (b).

Pri teplote 1400°C (obr. 33) bola stanovená $TG(\infty) = 96,023\%$ a dosiahnutá hodnota stupňa premeny 18,37 %. Na konci extrapolovaného intervalu následne činila 91,98 %, zatiaľ čo hodnota kompenzačného parametra $TG(\infty)$ a parametra t_1 oproti predchádzajúcej mierne klesla a hodnota A_1 naopak vzrástla. Tento trend zostáva zachovaný a ďalej sa s rastúcou teplotou nemení.



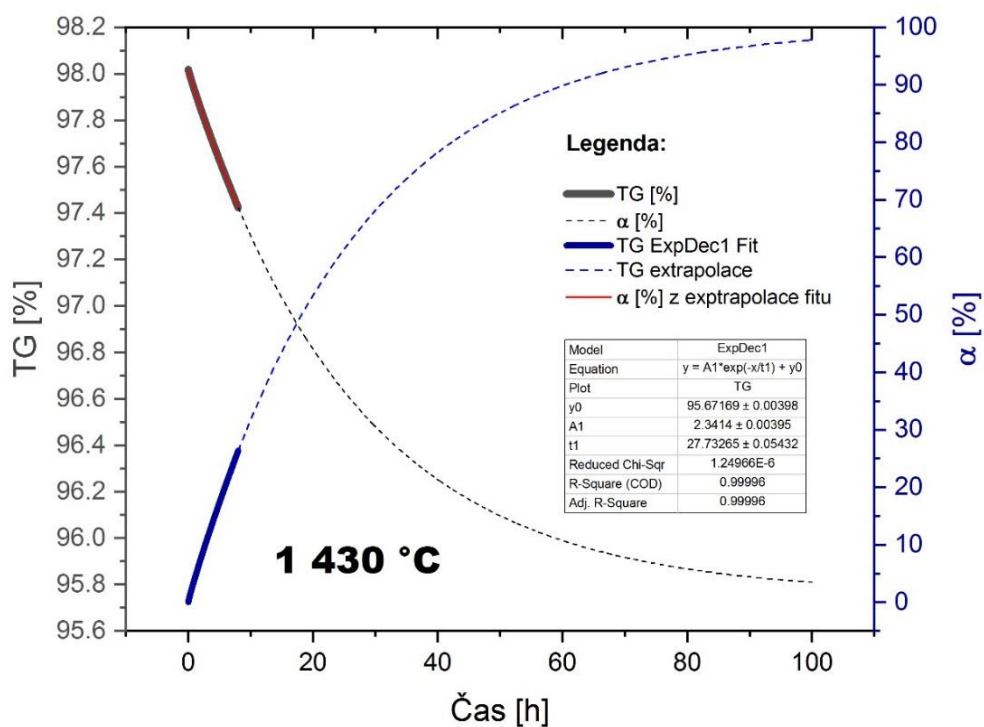
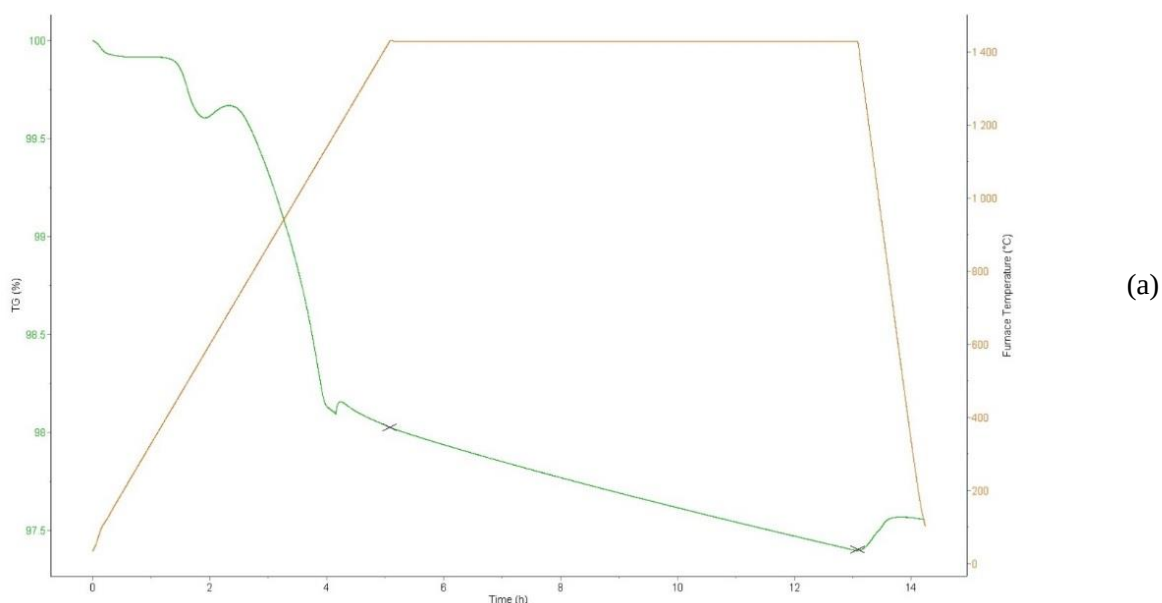
Obr. 34: Priebeh TGA experimentu pri teplote 1 410°C (a) a vyhodnotenie závislosti stupňa premeny na čase v priebehu izotermického kroku (b).

Výsledky TGA stanovenia pri teplote 1410°C popisuje obr. 34. Hodnota $TG(\infty)$ stanovená ako kompenzačný parameter exponenciálnej fitovacej funkcie činila 95,95 %.



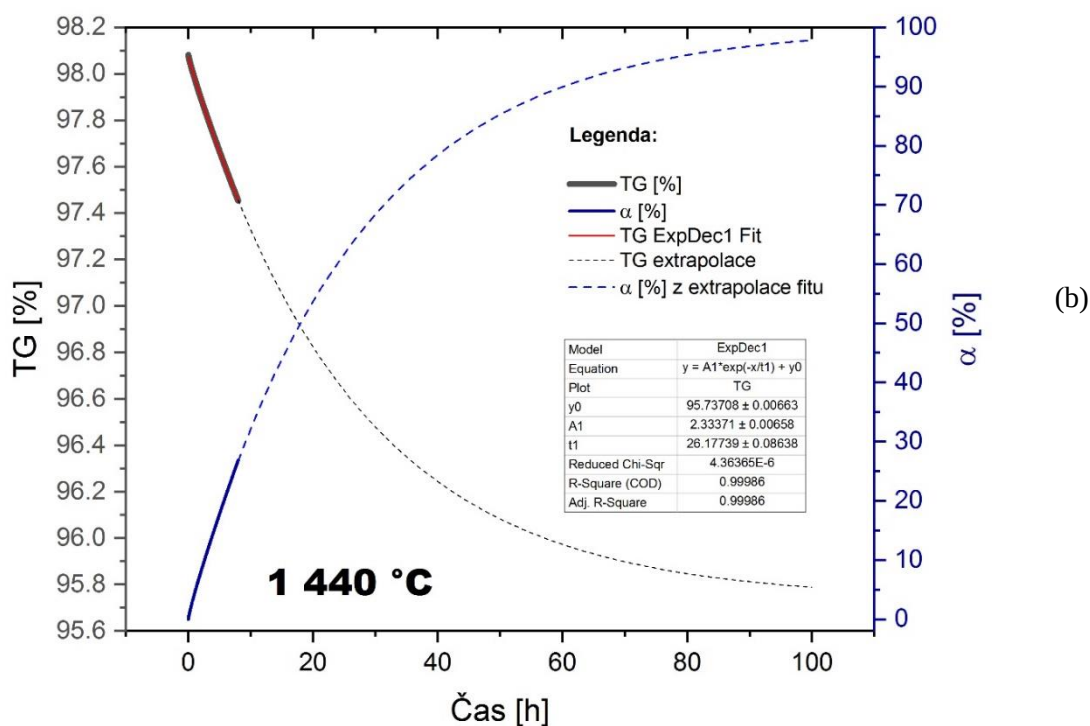
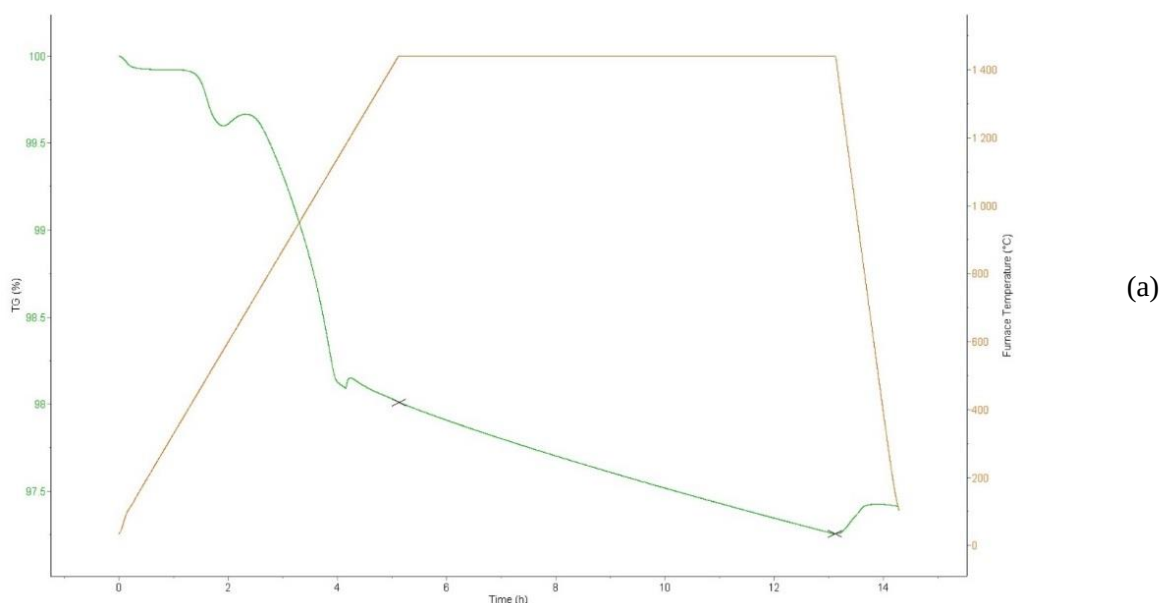
Obr. 35: Pribeh TGA experimentu pri teplote 1 420°C (a) a vyhodnotenie závislosti stupňa premeny na čase v priebehu izotermického kroku (b).

Pri teplote 1420 °C (obr. 35) klesá hodnota $TG(\infty)$ na 95,82 % a maximálny dosiahnutý stupeň konverzie vzrástol na 23,63 %. Hodnota parametra A_1 vzrástla na 2,218 a hodnota t_1 klesla na 30,015.



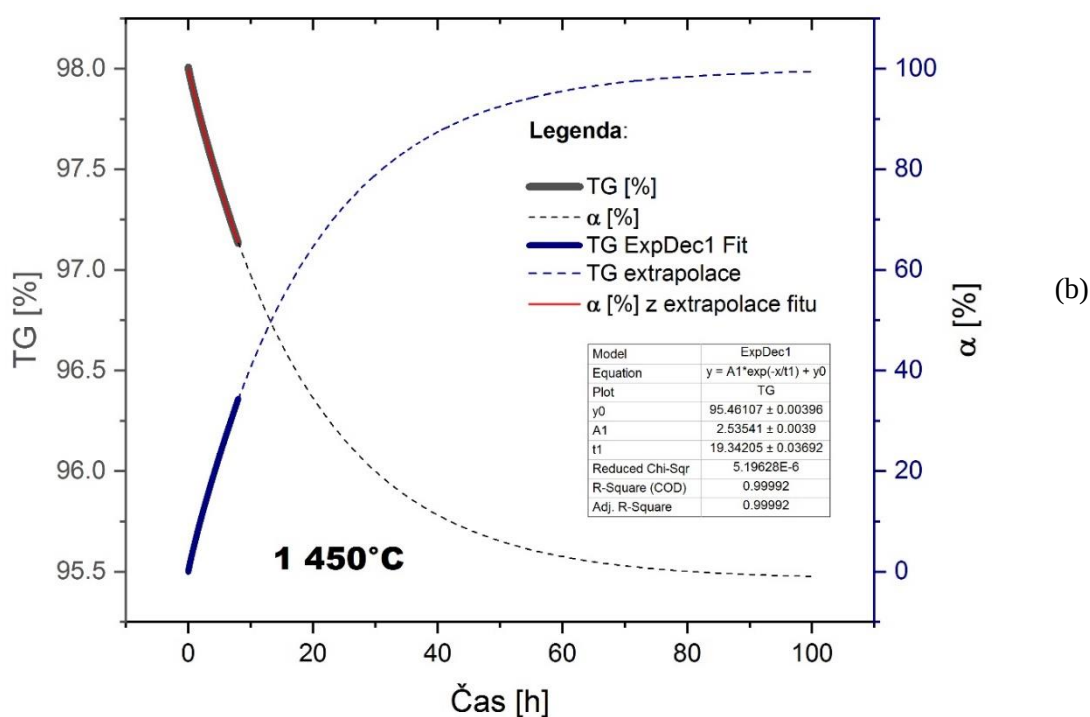
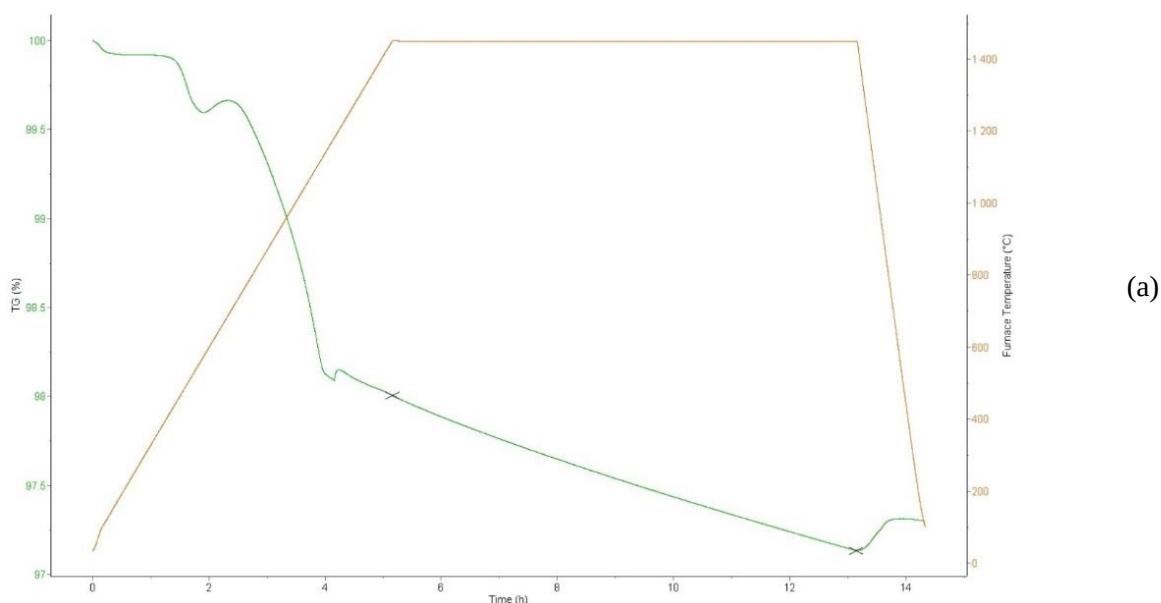
Obr. 36: Priebeh TGA experimentu pri teplote 1 430°C (a) a vyhodnotenie závislosti stupňa premeny na čase v priebehu izotermického kroku (b).

Priebeh stanovenia s izotermickým krokom pri teplote 1 430°C popisuje (obr. 36). Hodnota parametra $TG(\infty)$ určená ako kompenzačný parameter exponenciálnej funkcie predstavovala 95,67 %. Parameter t_1 má hodnotu 27,733 a parameter A_1 vzrástol na hodnotu 2,341.



Obr. 37: Priebeh TGA experimentu pri teplote 1 440 °C (a) a vyhodnotenie závislosti stupňa premeny na čase v priebehu izotermického kroku (b).

Obr. 37 popisuje výsledky TGA experimentu, pri ktorom bola vopred odplynená vzorka feritového jadra vystavená teplote 1 440 °C po dobu 8 hodín. Preložením experimentálnych dát exponenciálnou funkciou (rov.15) bola stanovená hodnota $TG(\infty) = 95,74$ %. Parametre A_1 a t_1 majú v uvedenom poradí hodnoty 2,333 a 26,177.



Obr. 38: Priebeh TGA experimentu pri teplote 1 450°C (a) a vyhodnotenie závislosti stupňa premeny na čase v priebehu izotermického kroku (b).

Na obr. 38 sú uvedené výsledky termogravimetrického experimentu vykonaného pri teplote izotermického kroku 1 450°C. Táto teplota je zároveň najvyššou použitou teplotou, pri ktorej bola experimentálne stanovená rýchlostná konštanta skúmaného procesu. Z parametrov fitovacej funkcie vyplýva, že hodnota **TG(∞)** je 95,46 %. Hodnota parametra **A₁** vzrástla na 2,535, naopak hodnota parametra **t₁**, 19,342 je najnižšia zo všetkých vykonaných meraní. Závislosti parametrov fitovacej funkcie na teplote sú zhrnuté v tab. 5.

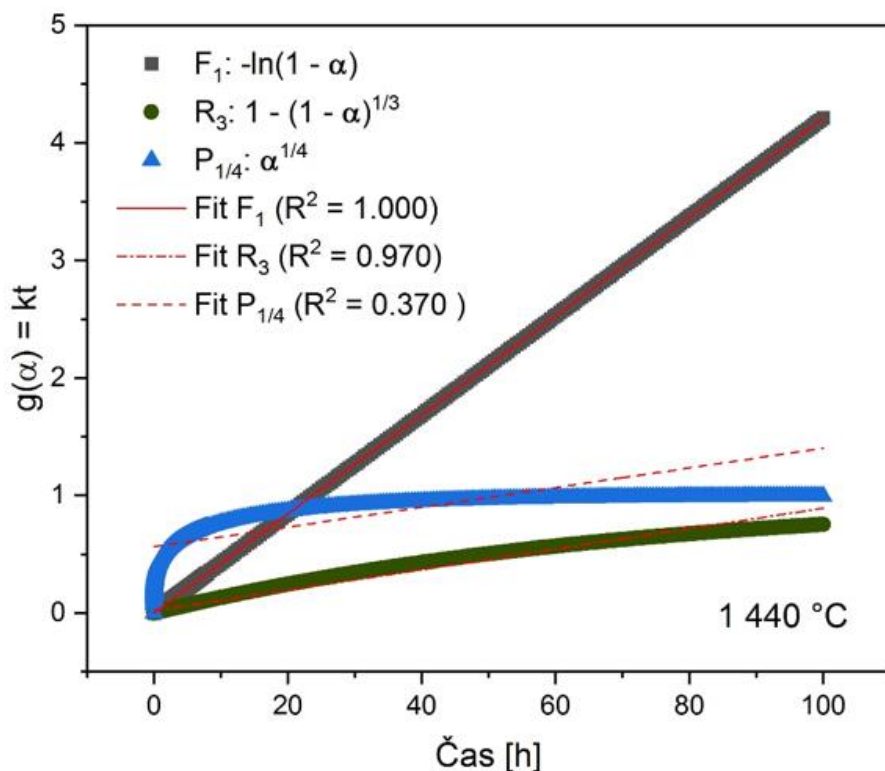
Tab. 5: Parametre fitovacej funkcie a hodnoty TG, R^2

T [°C]	m [hm.%]	Δm [hm.%]	y_0	A_1	t_1	R^2
1390	98,064	0,315	$96,120 \pm 0,004$	$1,941 \pm 0,004$	$45,530 \pm 0,095$	0,99998
1400	98,039	0,371	$96,023 \pm 0,003$	$2,012 \pm 0,003$	$39,667 \pm 0,074$	0,99998
1410	98,04	0,444	$95,954 \pm 0,003$	$2,082 \pm 0,003$	$33,739 \pm 0,057$	0,99998
1420	98,041	0,526	$95,817 \pm 0,004$	$2,218 \pm 0,004$	$30,015 \pm 0,061$	0,99996
1430	98,019	0,594	$95,672 \pm 0,004$	$2,341 \pm 0,004$	$27,733 \pm 0,054$	0,99996
1440	98,082	0,629	$95,737 \pm 0,007$	$2,334 \pm 0,007$	$26,177 \pm 0,086$	0,99986
1450	98,007	0,873	$95,461 \pm 0,004$	$2,535 \pm 0,004$	$19,342 \pm 0,039$	0,99992

Ďalším krokom, pri skúmaní kinetiky procesu, je nájdenie vhodného, respektíve pravdepodobného mechanizmu skúmaného procesu. Za týmto účelom sa vyhodnocuje linearita závislosti:

$$g(\alpha) = kt \quad (16)$$

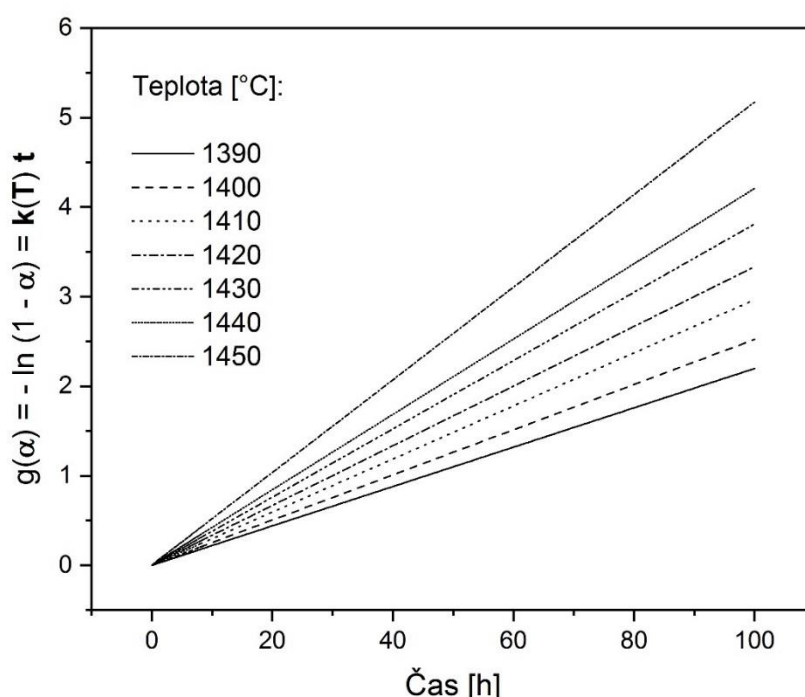
vynesená pre kinetické rovnice popisujúce jednotlivé mechanizmy reakcií. Súbor týchto rovníc $g(\alpha)$ je možné dohľadať v špecializovanej literatúre [56]. Pretože je rov.16 rovnicou priamky prechádzajúcou počiatkom, hľadá sa taký mechanizmus pre ktorý sa koeficient determinizmu, tzn. druhá mocnina korelačného koeficientu, $D = R^2 \rightarrow 1$. Príklad takéhoto postupu popisuje obr. 39. Z tohoto obrázku vyplýva, že mechanizmus $P_{1/4}$, ktorý zodpovedá mocninovej funkcií s exponentom $1/4$, je pre popis uvedenej reakcie úplne nevhodný.



Obr. 39: Vyhodnotenie mechanizmu skúmaného procesu.

O niečo lepšie výsledky poskytuje kinetická rovnica **R3**. Tá predpokladá model zmršťujúceho sa jadra, na ktoré aplikuje mechanizmus, ktorého riadiacim krokom je rýchlosť reakcie na fázovom rozhraní. Najlepšie však priebeh procesu popisuje KJMA rovnica s kinetickým exponentom $n = 1$ (**F1**), tzn. kinetická rovnica odvodená pre prípad, kedy je riadiacim krokom procesu náhodná nukleácia produktov a následný rast zárodkov.

Pretože rov.16 je priamka prechádzajúca počiatkom, tak jej smernica zodpovedá rýchlostnej konštante pri danej teplote. Rýchlostné konštanty procesu pre jednotlivé teploty izotermického stanovenia (obr. 40), ktorých prehľad uvádza tab. 6, boli použité na stanovenie aktivačnej energie a frekvenčného faktora procesu z logaritmického tvaru Arrheniovej rovnice.

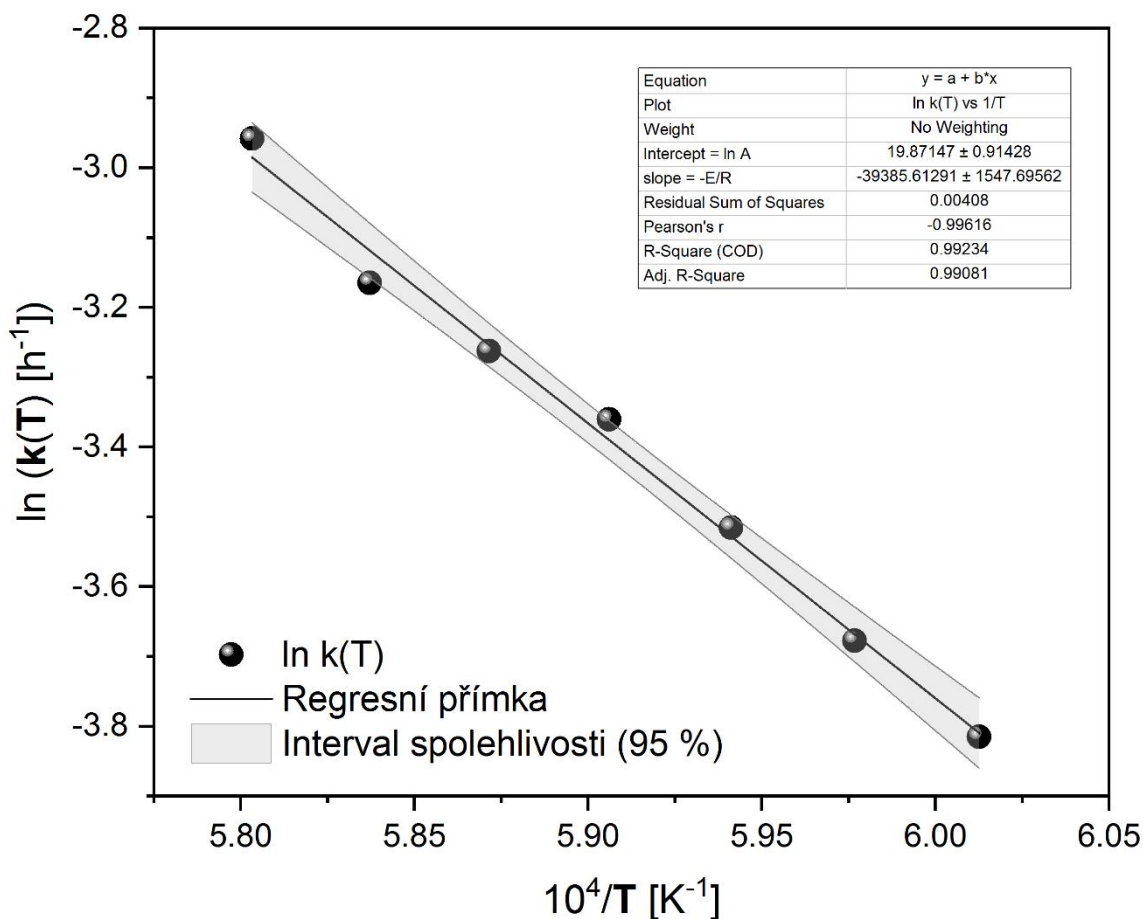


Obr. 40: Rýchlostné konštanty vzoriek s rozdielnou teplotou izotermického kroku.

Tab. 6: Rýchlostné konštanty stanovené na experimentálne skúmanom intervale teploty.

T [°C]	K	1/T [K ⁻¹]	k(T) [h ⁻¹]	ln (k)
1390	1663,15	6,01E-04	0,022033	-3,815
1400	1673,15	5,98E-04	0,025291	-3,677
1410	1683,15	5,94E-04	0,02974	-3,515
1420	1693,15	5,91E-04	0,03345	-3,398
1430	1703,15	5,87E-04	0,03829	-3,263
1440	1713,15	5,84E-04	0,04222	-3,165
1450	1723,15	5,80E-04	0,05189	-2,959

Z Arrheniovho grafu (obr. 41), tzn. závislosti $\ln k(T)$ na $1/T$, bola stanovená hodnota aktivačnej energie $E_a = 327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a frekvenčného faktora $4,27 \cdot 10^8 \text{ h}^{-1}$, tzn. $1,19 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.



Obr. 41: Arrheniov graf.

Z tvaru kinetickej rovnice **F1**, vyhodnotenej ako najpravdepodobnejší mechanizmus reakcie:

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) = k(T)t \quad (17)$$

z ktorého sa explicitne vyjadří stupeň konverzie:

$$\alpha = 1 - \exp(-k(T)t) \quad (18)$$

podľa nasledujúceho vzorca je možné vypočítať polčas reakcie:

$$t_{0,5} = \frac{-\ln(1-0,5)}{k(T)} = \frac{\ln 2}{k(T)} \quad (19)$$

Je zrejmé, že takto odvodená rovnica je zhodná s výrazom pre výpočet polčasu reakcie prvého rádu, tj. reakcie typu:



ktorá zodpovedá nasledujúcemu tvaru integrovanej kinetickej rovnice:

$$C_A(t) = C_A(0) \exp(-k(T)t) \quad (21)$$

kde $C_A(t)$ a $C_A(0)$ je koncentrácia pôvodnej látky **A** vo všeobecnom čase reakcie (**t**) a na počiatku reakcie, kedy je $t = 0$. Význam ostatných symbolov bol popísaný v rovniciach vyššie.

Z porovnania rovníc 18 a 21 je zrejmé, že:

$$\frac{C_A(t)}{C_A(0)} = 1 - \alpha \quad (22)$$

Formálne sa tak jedná o rovnakú kinetickú rovnicu, ktorá je zapísaná buď s použitím koncentrácie pôvodnej látky A (rov.21), alebo s použitím stupňa konverzie α (rov.18). Z porovnania rovnice 10, s rovnicou fitovacej funkcie (rov.15), je možné odvodiť:

$$\exp\left(\frac{t}{t_1}\right) = \exp(k(T)t) \quad (23)$$

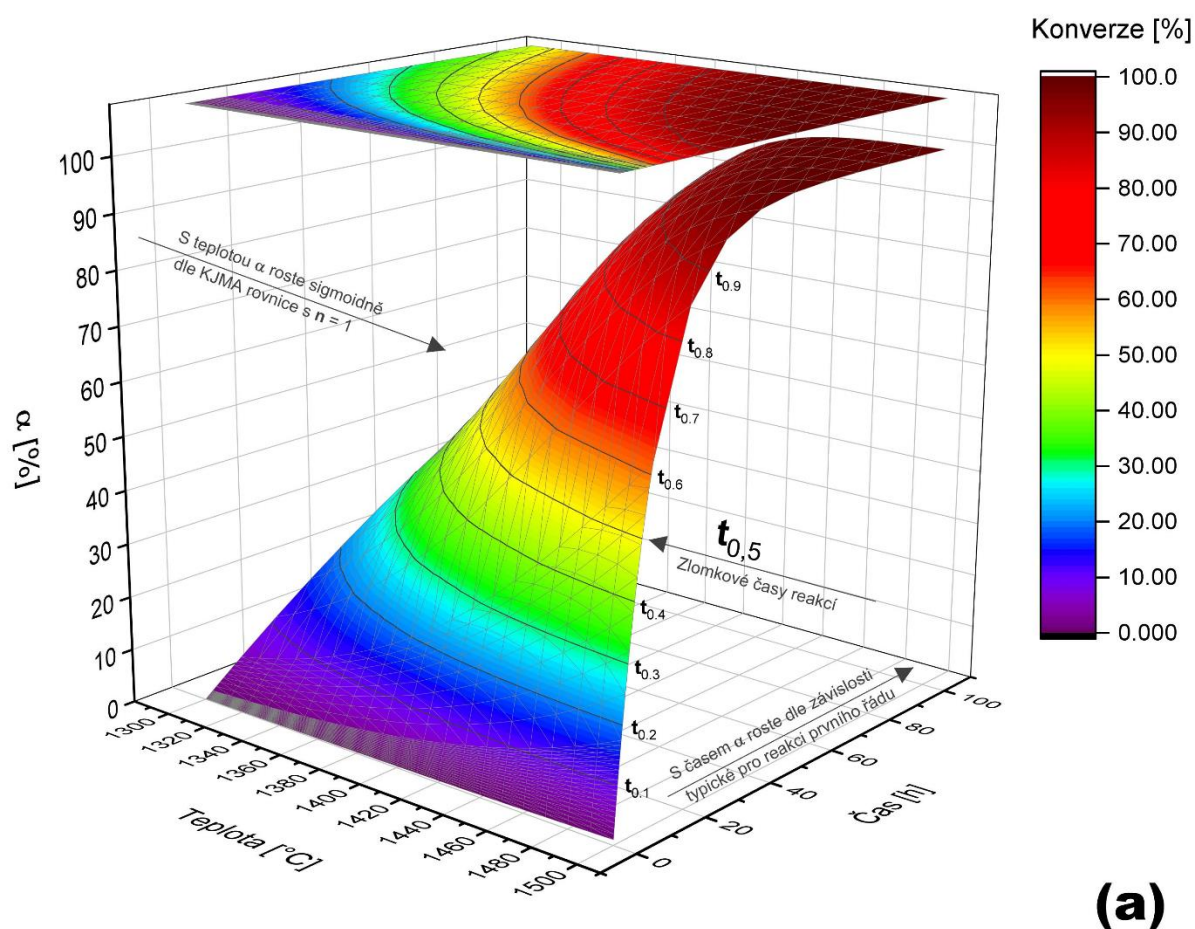
A parameter t_1 fitovacej funkcie:

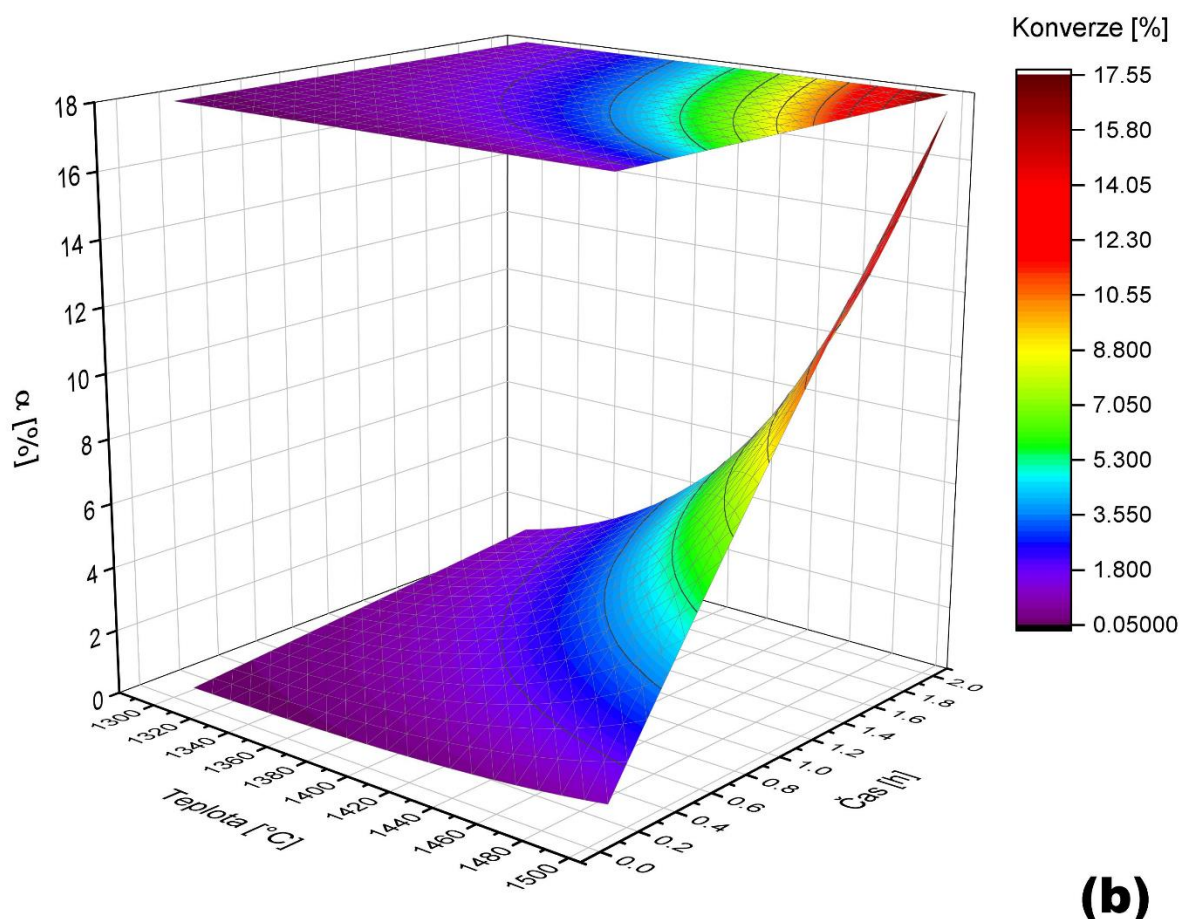
$$t_1 = \frac{1}{k(T)} \quad (24)$$

Teda sa jedná o relaxačný čas procesu. Vzťah parametra A_1 ku stupňu premeny potom popisuje výraz:

$$\frac{TG(t)-TG(\infty)}{A} = 1 - \alpha \quad (25)$$

To znamená, že rýchlostnú konštantu procesu $k(T)$ a stanovenie E_a a parametra A je možné získať priamo využitím parametrov fitovacej funkcie.





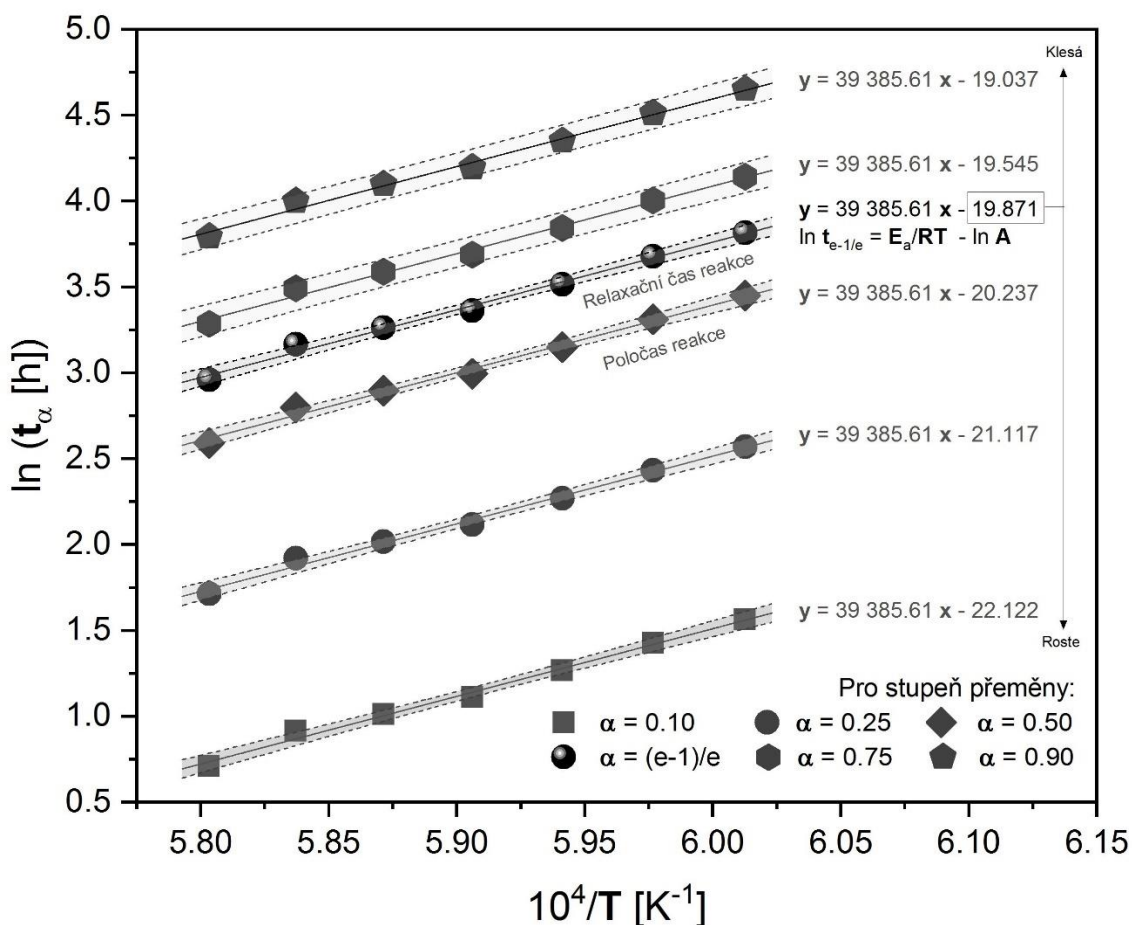
Obr. 42: Priebeh reakcie, vyjadrený vo forme závislosti stupňa premeny (α) na teplote a čase izotermického kroku, vynesný na celom fitovanom rozsahu 100 hod. procesu (a). Detail (b) ukazuje straty zinku v prvých dvoch hodinách reakcie.

Na obr. 42 (a) je vyznačený priebeh reakcie v závislosti na teplote a čase, tzn. 3D graf funkcie α [%] = $f(T$ [°C]; t [h]), pre prvých 100 hod. skúmaného procesu. Dĺžka tohoto intervalu, ktorá je potrebná na výpočet stupňa konverzie, tzn. určenie limitnej hodnoty y_0 , je s ohľadom na v praxi používané doby výpalu príliš dlhá. Priebeh procesu v prvých dvoch hodinách je zobrazený na obr. 42 (b). Izotermické rezy týchto grafov majú tvar typický pre KJMA rovnicu s hodnotou $n = 1$. Rovnica KJMA bola určená ako najpravdepodobnejší mechanizmus reakcie a formálne odpovedá závislosti koncentrácie reagujúcich látok na čase pre reakciu prvého rádu. S rastúcou teplotou sa potom hodnota α zvyšuje sigmoidne, čo opäť zodpovedá kinetickej rovnici vyjadrujúcej najpravdepodobnejší mechanizmus reakcie (F_1). Krivky rovnobežné s bázou diagramu, ktoré charakterizuje daná hodnota stupňa premeny α , tak predstavujú zlomkový čas reakcie pri danej teplote $t_\alpha(T)$.

S ohľadom na hodnotu $k(T)$, ktorú možno odčítať z tab. 6 alebo vypočítať z Arrheniovej rovnice (rov.17), možno jednoducho určiť limitnú hodnotu súčinu $k(T)t$ a tým aj čas výpalu (t), ktorý by pre danú teplotu nemal prekročiť zvolený stupeň konverzie, tzn. stratu zinku vyparovaním. Napríklad pre $\alpha = 5$ % predstavuje hodnota $k(T)t = -\ln(0,95) = 5,129 \cdot 10^{-2}$ ([čas]·[čas]⁻¹, to znamená, že sa jedná o bezrozmernú hodnotu). Pri zvolenej teplote $T = 1$

420°C, kedy z Arrheniovej rovnice vypočítaná hodnota $k(T) = 3,37 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, je hodnota $\alpha = 5 \%$ dosiahnutá v čase 1,52 hod.

Hodnota výrazu $1/k(T)$, ktorá zodpovedá parametru fitovacej funkcie t_1 (rov.22) a má rozmer času, udáva tzv. relaxačný čas reakcie (t_r). V tomto čase je bez ohľadu na teplotu reakcie dosiahnutý stupeň konverzie $\alpha = 1 - \exp(-k(T)t_r(T)) = 0,632 = 1 - (1/e)$, tj. 63,21 %, kde $e = 2,718$. To znamená, že koncentrácia pôvodnej látky klesla na $100 - 63,21 = 36,79 \%$, tzn. $100/e$ [%]. Závislosť prirodzeného logaritmu relaxačného času $\ln t_r(T) = -\ln k(T)$ na recipročnej teplote je vyznačená na obr. 43.

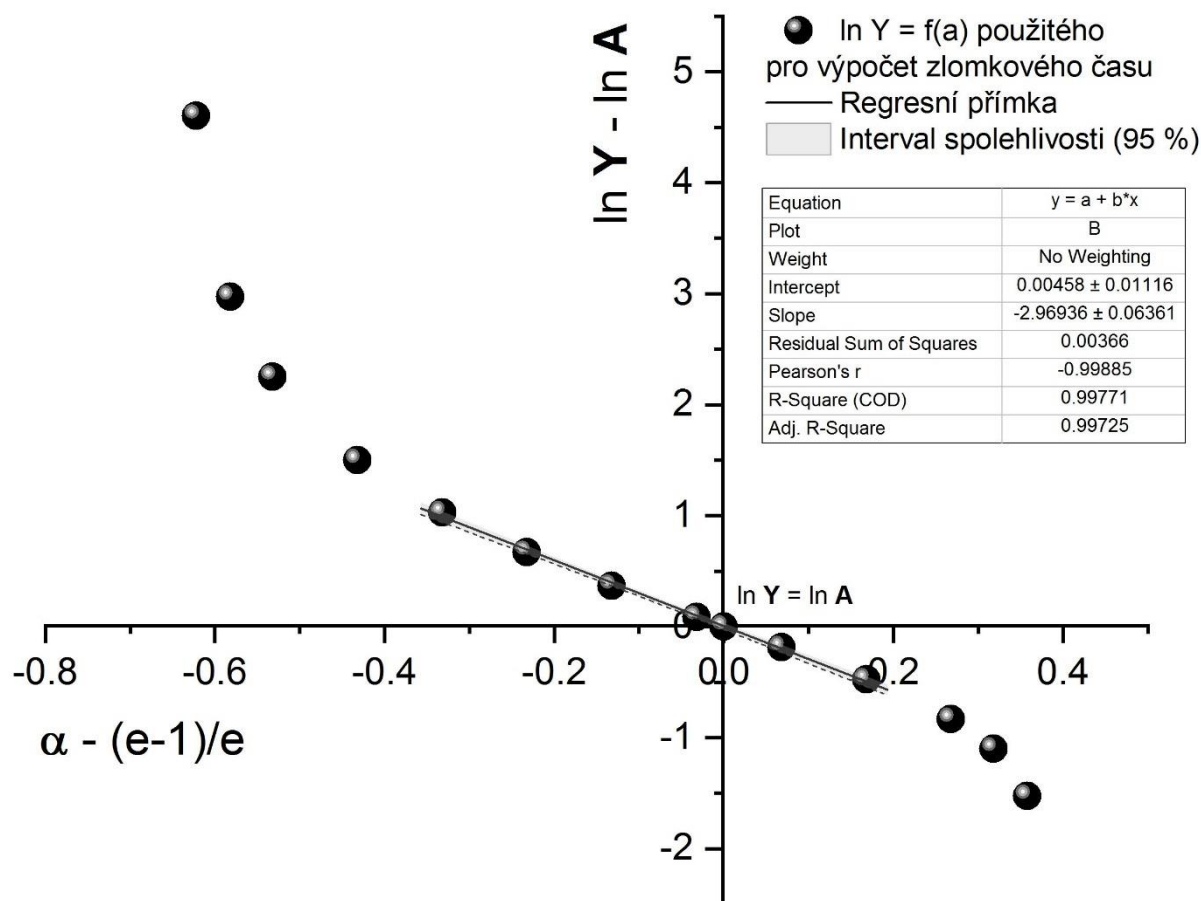


Obr. 43: Závislosť relaxačného a vybraných hodnôt zlomkových časov na recipročnej teplote.

Porovnaním s Arrheniovým grafom (obr. 41), možno jednoducho určiť, že smernica zodpovedá výrazu E_a/R , tj. rozdiel je iba v znamienku. Zároveň priesečník s osou-y udáva hodnotu $\ln A$. Analogicky s Arrheniovou rovnicou je tento vzťah možné popísať ako:

$$\ln t_r(T) = \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} - \ln A \quad (26)$$

Hodnota smernice a teda aj hodnota aktivačnej energie, sa voľbou iného zlomkového času, napr. polčasu reakcie $t_{0,5}$ alebo $t_{0,25}$ nezmení. Výsledkom však nie je priamka totožná, ale priamka rovnobežná. To znamená, že použitie iného zlomkového času, než toho čo zodpovedá hodnote stupňa premeny v relaxačnom čase, ovplyvní hodnotu priesečníka s osou-y.



Obr. 44: Lineárny fit.

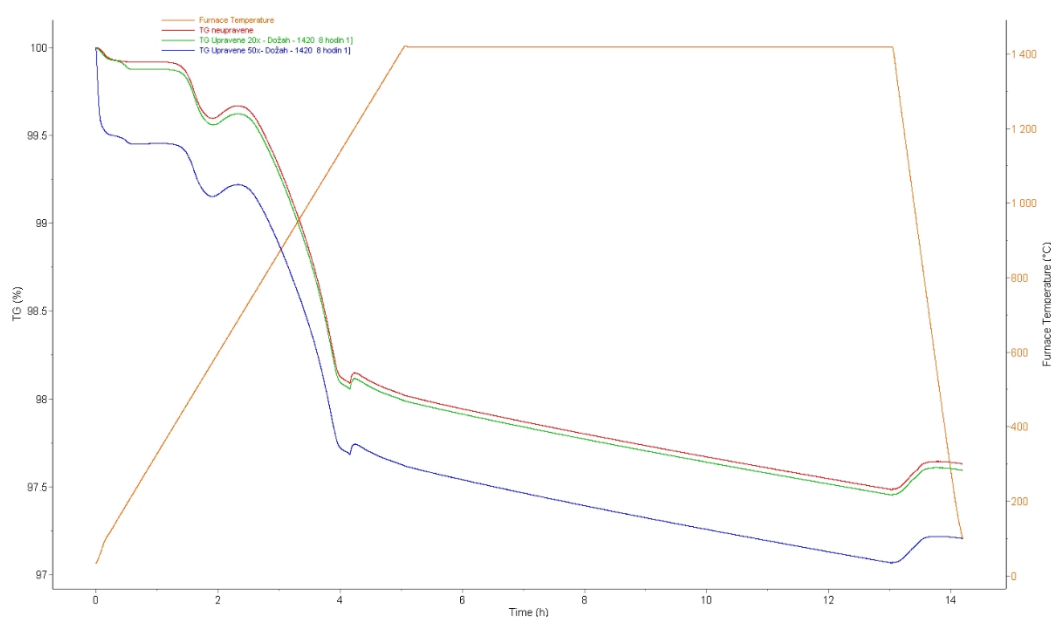
Vidíme, že podľa použitého stupňa konverzie poskytne závislosť, pre neho vypočítanú hodnotu zlomkového času na $1/T$ priamky, ktoré sú rovnobežné (obr. 43). Z toho vyplýva, že priamky majú rovnakú smernicu a nezávisle na tom aké $t(\alpha)$ použijeme, dostaneme rovnakú aktivačnú energiu. Priamky sa však líšia priesečníkom s osou-y. Hodnota zodpovedá $\ln A$ iba vtedy, ak je zlomkový čas rovný relaxačnému (obr. 44). Pokiaľ rozdiel $\alpha - (e^{-1})/e$ nie je veľký, tak je táto zmena lineárny (fit). S rastúcou hodnotou rozdielu však rýchlo narastá aj rozdiel $\ln Y - \ln A$.

6.9 Stanovenie množstva Zn v ochrannej vrstve

Prídavok xylénovej oranže do roztoku pufru s výluhom získaným ponorením vzorky do etanolu spôsobil zafarbenie roztoku na ružovo. Zmena farby bola dôkazom prítomnosti Zn v roztoku. Roztok s obsahom Zn bol titrovaný roztokom CHELATON III do žltého zafarbenia a jeho spotreba činila 0,52 ml Dosadením hodnôt objemov a koncentrácií do rovnice 6 bolo vypočítané množstvo Zn prítomné v ochrannej vrstve. Bolo zistené, že 10 depozičných cyklov dokáže vytvoriť ochrannú vrstvu obsahujúcu $9,807 \cdot 10^{-3}$ mg zinku.

6.10 Reakčná kinetika upravených vzoriek

Priebeh TGA experimentu s izotermickým krokom pri teplote 1420 °C, ktorý bol vykonaný so vzorkou ošetrovanou v etanolovom roztoku síranu zinočnatého je na obr. 45. Teplota 1420 °C bola zvolená ako modelová. Vplyv rastúcej, alebo klesajúcej teploty na nižšie popísané efekty, sa prejavuje v súlade so všeobecne platnými zákonitosťami, tzn. ich prejavy sa s rastúcou teplotou zintenzívnia. V priebehu ohrevu vzorky na izotermickú teplotu merania, sa u upravených vzoriek prejavuje vyšší úbytok hmotnosti, ktorý zodpovedá tepelnému rozkladu zinočnatej soli. Tento efekt sa zvyšuje s rastúcim počtom depozičných cyklov v etanolovom roztoku.

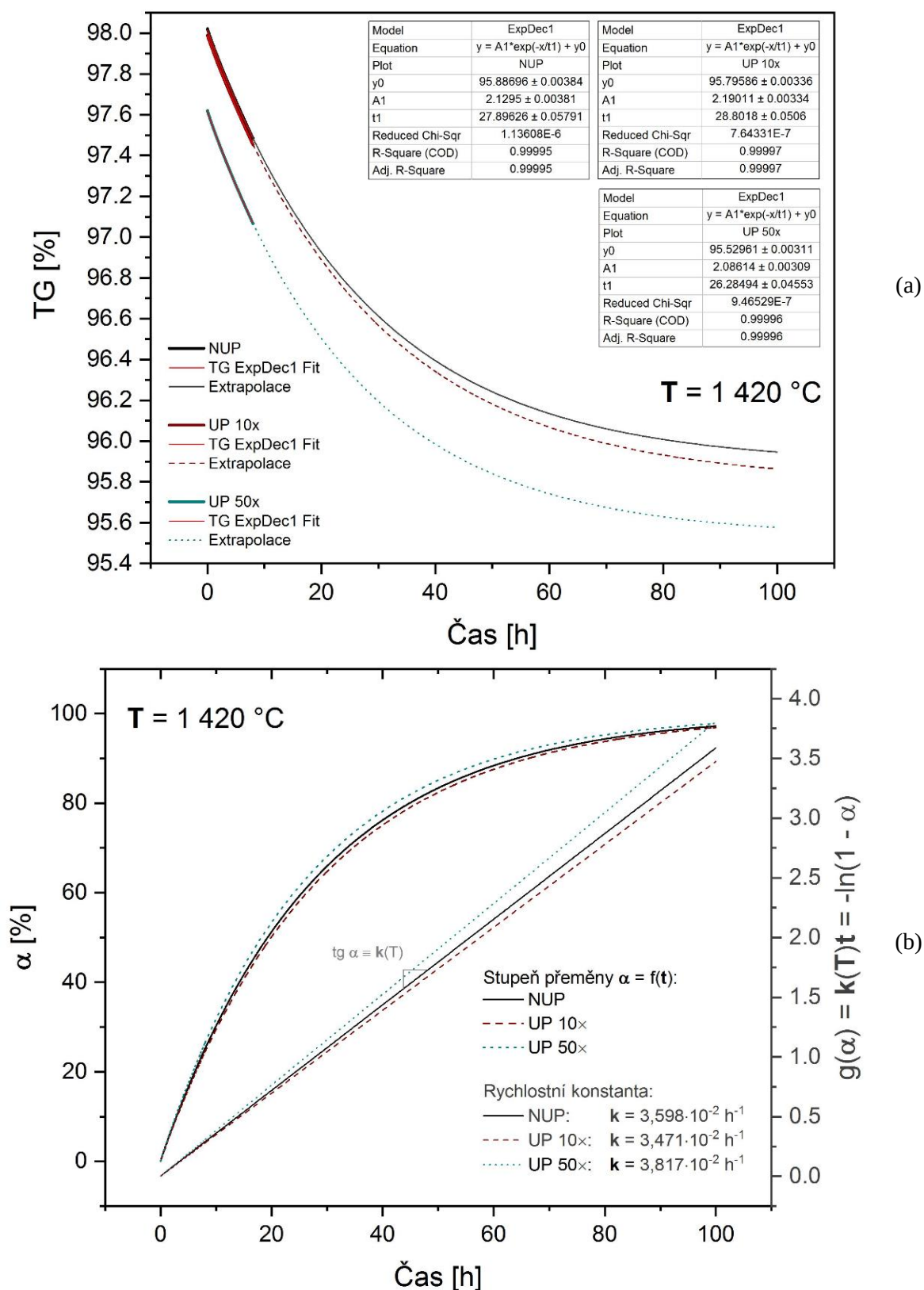


Obr. 45: TGA experiment porovnávajúci priebeh tepelného spracovania upravenej a neupravenej vzorky.

Rovnakým postupom, ako v prípade neupravených vzoriek, bola vyhodnotená aj rýchlostná konštanta tohoto procesu (obr. 46 (b)). Z výsledkov je zrejmé, že úprava vzorky nemá pri malom počte depozičných cyklov na kinetiku procesu žiadny vplyv. Avšak rastúci počet depozičných cyklov v etanolovom roztoku síranu zinočnatého má za následok, že rýchlostná konštanta procesu vyparovania zinku z feritu narastá. Tento priebeh bolo možné očakávať, pretože je logickým dôsledkom vyššej koncentrácie zinku v povrchových vrstvách vzorky. Vplyv úpravy vzorky na kinetiku procesu je zhrnutý v tab. 7.

Tab. 7: Vplyv úpravy vzorky na kinetiku zinkových strát pri teplote 1420 °C.

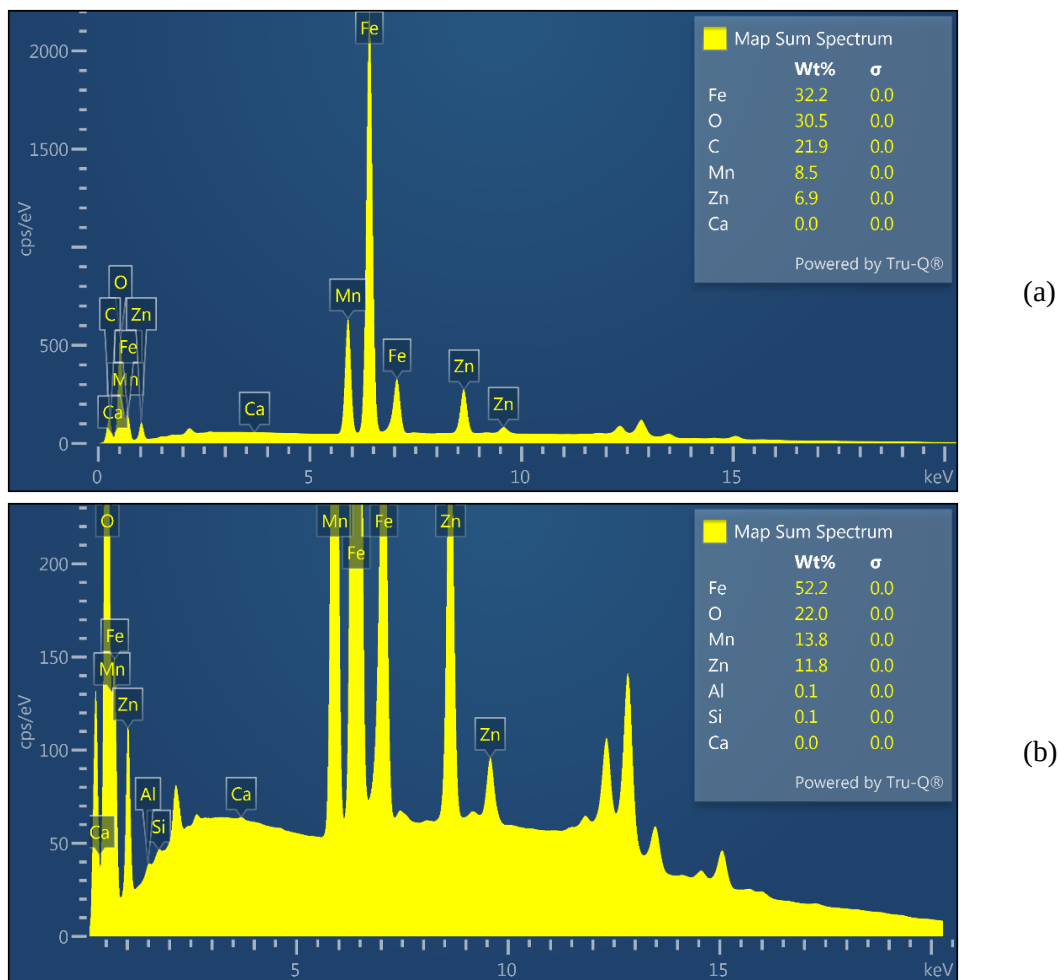
Počet cyklov	y_0	A_1	t_1	R^2	$K(T) [h^{-1}]$
0	$95,887 \pm 0,004$	$2,130 \pm 0,004$	$27,896 \pm 0,058$	0,99995	$3,598 \cdot 10^{-2}$
10	$95,796 \pm 0,004$	$2,190 \pm 0,003$	$28,802 \pm 0,051$	0,99997	$3,471 \cdot 10^{-2}$
50	$95,530 \pm 0,003$	$2,086 \pm 0,003$	$26,285 \pm 0,045$	0,99996	$3,817 \cdot 10^{-2}$



Obr. 46: Kinetika vyparovania zinku. Porovnanie medzi pôvodnou a upravenou vzorkou (a) a porovnanie rýchlostných konštánt (b).

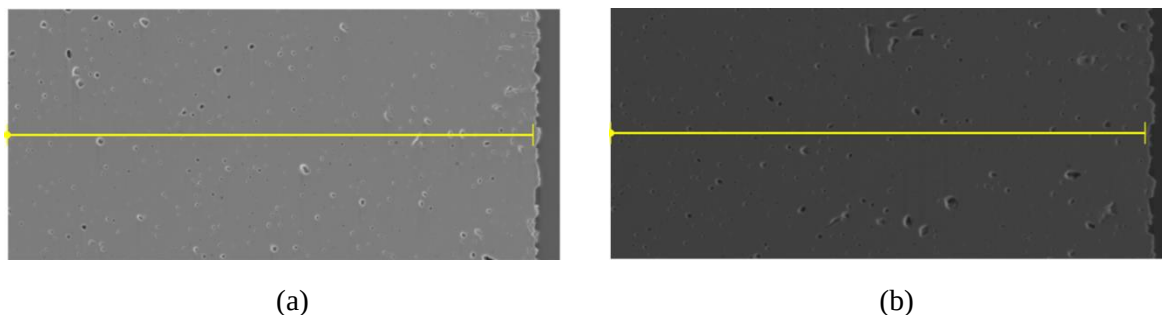
6.11 Stanovenie úbytku zinku pomocou SEM

Prvkové zloženie upravenej a neupravenej vzorky stanovené pomocou SEM mikroskopu je na obr. 47. Z mapovaných spektier vyplýva, že vzorka s ochrannou vrstvou mala vyšší obsah zinku, približne o 11,8 %, než vzorka bez ochrannej vrstvy.



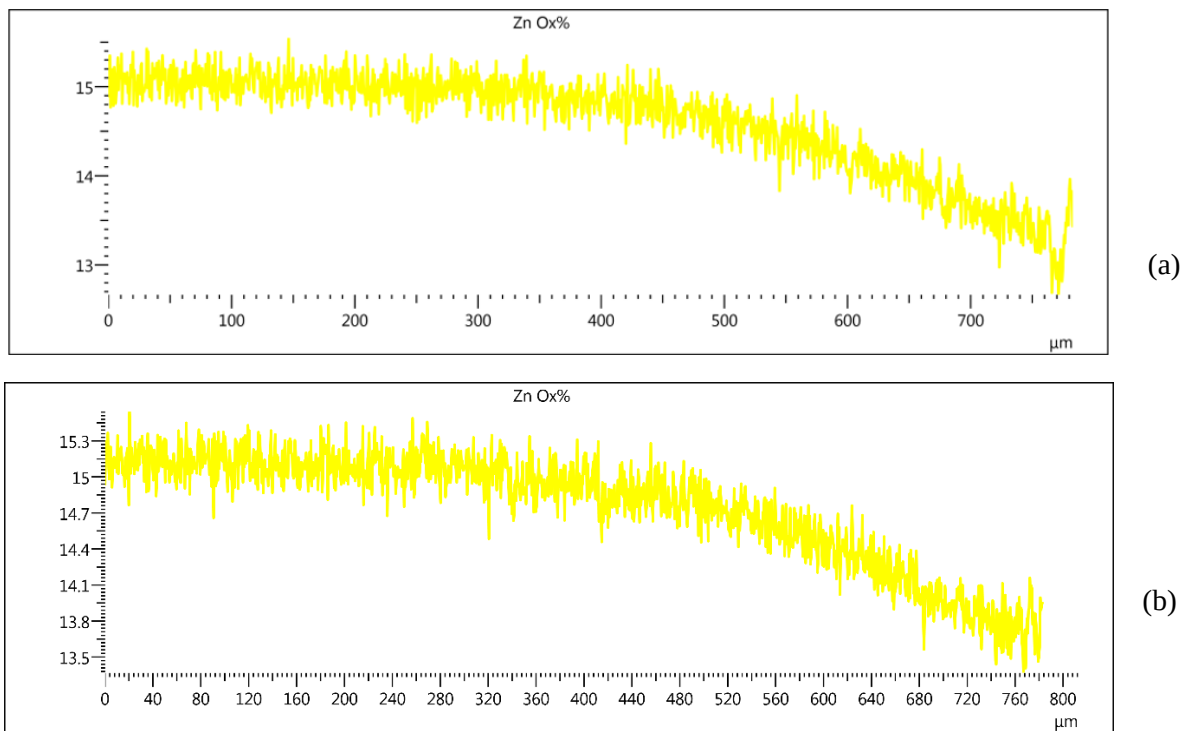
Obr. 47: Prvkové zloženie (a) neupravenej a (b) upravenej vzorky.

Množstvo zinku obsiahnuté v povrchovej vrstve feritu bolo zistené skenovaním plochy vzorky. (obr. 48). Z priemerov nameraných hodnôt boli získané tzv. line-scany. Za účelom získania čo najpresnejších hodnôt, neovplyvnených defektami a hranicami zŕn, bol materiál skenovaný od bodu tesne pod povrchom feritu (obr. 48), aby nedošlo ku skresleniu výsledkov, do hĺbky 800 μm .



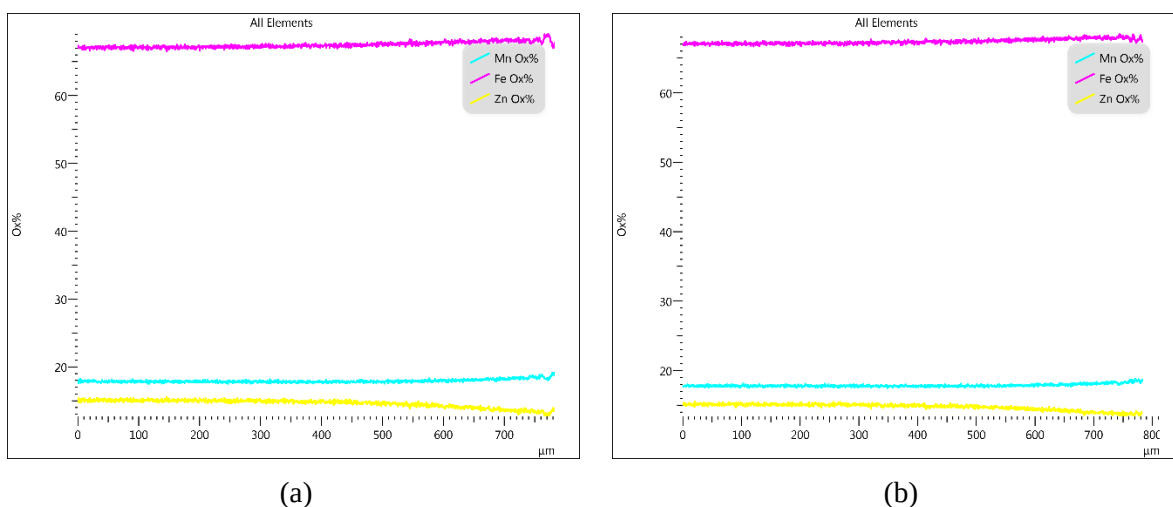
Obr. 48: Umiestnenie line-scanu na povrchu (a) neupravenej vzorky a (b) upravenej vzorky.

Krivky percentuálneho obsahu zinku získané line-scanom sú zaznamenané obr. 49. Z kriviek obidvoch vzoriek vyplýva, že množstvo zinku v hĺbke 400 – 800 μm je takmer lineárne a skoro vôbec sa nemení. Nad hĺbkou 400 μm dochádza ku strate Zn, tzn. množstvo zinku klesá v smere ku povrchu feritu. Množstvo Zn na povrchu neupravenej vzorky bolo približne 13,1 %. V porovnaní s upravenou vzorkou, ktorá mala 13,6 % to činí zvýšenie o 0,5 %. Z výsledkov teda vyplýva, že ochranná vrstva mala na stratu Zn vplyv a dokázala stratu mierne obmedziť.



Obr. 49: Koncentrácia Zn v blízkosti povrchu (a) neupravená vzorka, (b) upravená vzorka.

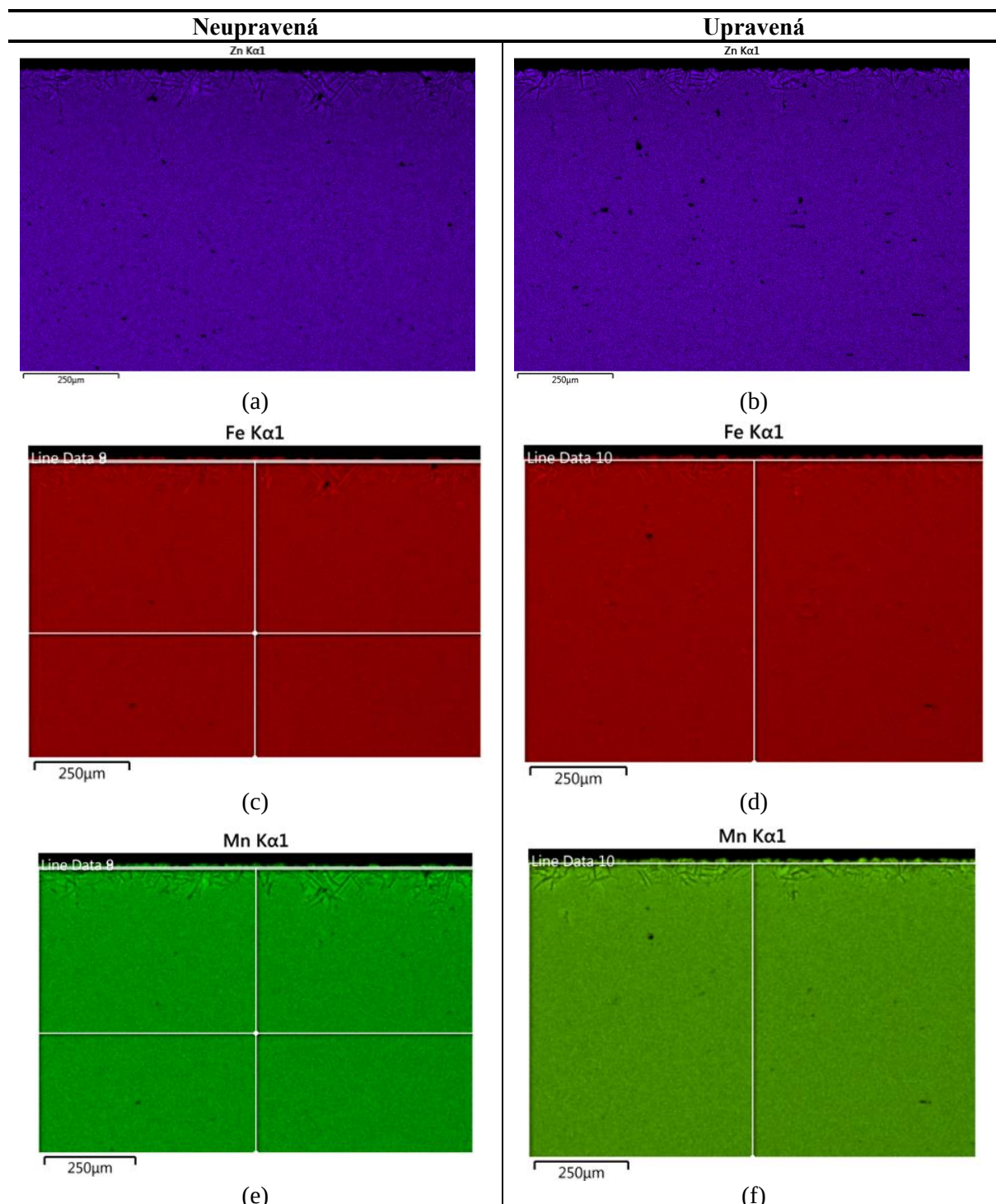
Line-scany povrchu jednotlivých prvkov sú zaznamenané na obr. 50.



Obr. 50: Line-scany zložiek (a) neupraveného a (b) upraveného Mn-Zn-feritu.

Ďalším zaujímavým pozorovaním bolo, že upravená vzorka s vyšším obsahom Zn vykazovala nižšiu oxidáciu Fe na Fe_2O_3 , tzn. mala nižší obsah Fe_2O_3 než neupravená vzorka.

Tento jav sa prejavoval vytvorením Fe_2O_3 žíliet na povrchu feritu (obr. 51 (b)). Ako sekundárny jav bolo pozorované, že v oblastiach okolo žíl Fe_2O_3 dochádzalo k úbytku mangánu (obr. 51 (f)). Toto zistenie je veľmi zaujímavé, lebo vytvára predpoklad, že existuje korelácia medzi obsahom zinku a úbytkom Fe_2O_3 a mangánu.



Obr. 51: Mapovanie prvkov prítomných v Mn-Zn-ferite.

V prípade upravenej vzorky bola pozorovaná strata Zn o 0,5 % nižšia, ako pre neupravenú vzorku. Preto možno usúdiť, že ochranná vrstva má vplyv na stratu Zn z povrchu Mn-Zn-feritu. Efekt ochrannej vrstvy nebol príliš výrazný, preto je potrebné nájsť lepšiu alternatívu. To je

možné dosiahnuť prípadnou modifikáciou ochrannej vrstvy, tzn. zvýšenie koncentrácie alebo teploty roztoku, použitím iného ochranného roztoku alebo prípravou vrstvy vo vákuu, Vákuum spôsobuje, že sa roztok Zn môže dostať do otvorených pórov v blízkosti povrchu feritu a zvýšiť tak koncentráciu Zn v povrchovej vrstve. Ďalšou alternatívou by bolo pridať ochranné prísady priamo do lisovacej zmesi. Toto riešenie sa zdá najperspektívnejšie, lebo by odstránilo potrebu ďalšieho technologického kroku výroby a zároveň by bola zabezpečená homogénna ochrana celého feritového jadra a nie len jeho povrchu.

7 Záver

Cieľom tejto diplomovej práce bolo skúmať kinetiku vyparovania zinku pri výpale Mn- Zn-feritovej keramiky. Ďalším cieľom bolo navrhnúť a overiť metódu, ktorá by vyparovanie zinku obmedzila. Teoretická časť obsahuje zhrnutie poznatkov o feritoch a vysvetľuje príčiny straty zinku. Experimentálna časť obsahuje zhrnutie princípov analytických metód a popisuje postup a výsledky vykonaných analýz.

Podarilo sa pripraviť vzorky Mn-Zn-feritu pomocou metódy lisovania. Použité boli len vzorky, ktoré spĺňali požadovanú hmotnosť $1,30 \pm 0,01$ g. Vylisované tablety mali výšku v rozmedzí 3,04 – 3,13 mm, v závislosti na hmotnosti granulátu a veľkosti otrepu. Bolo zistené, že v danom rozsahu lisovacím tlakov (26 – 38 kN), objemová hmotnosť lineárne rastie. Hodnoty **OH** sa pohybovali v rozmedzí $3,09 - 3,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, v závislosti na zvolenej záťaži. Tento trend môže predpovedať hodnotu objemovej hmotnosti vylisovaných Mn-Zn-feritov v závislosti na záťaži. Zvolený rozsah tlakov sa nachádzal pod hodnotou kritického lisovacieho tlaku.

Objemová hmotnosť feritov s výpalom lineárne rastie. Hodnoty **OH** vypálených feritov sa pohybovali v rozmedzí $4,935 - 4,994 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Použitím stanoveného trendu možno odhadnúť hodnotu objemovej hmotnosti vypálených Mn-Zn feritov.

Z röntgenové difrakčného spektra bolo zistené, že granulát bol tvorený z 51 % minerálom franklinit a zo 49 % minerálom hematit. Granulát na lisovanie Mn-Zn-feritu obsahoval aj určité množstvo tváriacich prísad, ktoré je možné identifikovať z výsledkov infračervenej spektroskopie. Častice lisovacieho granulátu mali charakter dutých sfér a ich veľkosť sa pohybovala v rozmedzí $0,5 - 400 \text{ }\mu\text{m}$ s hodnotou mediánu $153,34 \text{ }\mu\text{m}$. V infračervenom spektre feritu sa objavili pásy franklinitu, hematitu a tvarovacích prísad, ako je PVA, čo potvrdilo zloženie získané pomocou XRD. Fit vychádzal na 548 cm^{-1} . Z hodnoty vlnočet spektrálneho pásu feritu (551 cm^{-1}) vyplýva, že častice feritu mali sférický tvar. Toto zistenie potvrdilo tvar granulátu stanovený analýzou SEM. Teoretické a experimentálne spektrá mali výbornú zhodu, preto možno predpokladať, že použitý granulát mal dobré chemické zloženie a relatívne vysokú čistotu.

S použitím izotermickej TGA, vykonanej v rozmedzí teplôt 1390 až 1450°C s dĺžkou izotermie 8 hodín, bola vyhodnotená kinetika procesu straty Zn z povrchových vrstiev páleného feritového telesa (toroid). Takto stanovená hodnota aktivačnej energie a frekvenčného faktora činí $E_a = 327 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $4,27\cdot 10^8 \text{ h}^{-1}$. Priebeh procesu straty zinku najlepšie popisuje KJMA rovnica s kinetickým exponentom $n = 1$ (F_1). Tento model predpokladá, že je riadiacim krokom procesu náhodná nukleácia produktov nasledovaná rastom zárodkov.

Ochranná vrstva feritov, vytvorená v ethanolovom roztoku síranu zinočnatého, pri 10 depozičných cykloch, obsahovala $9,807\cdot 10^{-3} \text{ mg Zn}$. Množstvo Zn v ochrannnej vrstve je priamo závislé na množstve depozičných cyklov. U upravených vzoriek sa prejavoval vyšší úbytok hmotnosti, ktorý bol spôsobený tepelným rozkladom zinočnatej soli. Tento jav sa zvyšoval s rastúcim počtom depozičných cyklov. Zo stanovenia rýchlostnej konštanty upravených vzoriek vyplýva, že úprava nemá pri malom počte depozičných cyklov na kinetiku

procesu žiadny vplyv. Zvýšený počet depozičných cyklov v etanolovom roztoku síranu zinočnatého má za následok, že rýchlostná konštanta procesu vyparovania Zn z feritu narastá.

V prípade upravenej vzorky bolo stanovené množstvo Zn vo ferite na 13,6 %, čo je hodnota vyššia o 0,5 % v porovnaní s neupravenými vzorkami. Preto možno usúdiť, že ochranná vrstva má vplyv na vyparovanie Zn z povrchu Mn-Zn-feritu a znižuje jeho stratu. Efekt ochrannej vrstvy nebol príliš výrazný, preto je potrebné nájsť lepšiu alternatívu. To je možné dosiahnuť prípadnou modifikáciou ochrannej vrstvy, tzn. zvýšenie koncentrácie alebo teploty roztoku, použitím iného ochranného roztoku alebo prípravou vrstvy vo vákuu. Ďalšou alternatívou by bolo zaviesť ochranné prísady priamo do lisovacej zmesi. Toto riešenie sa zdá najperspektívnejšie, lebo by odstránilo potrebu ďalšieho technologického kroku výroby a zároveň by bola zabezpečená homogénna ochrana celého feritového jadra a nie len jeho povrchu.

8 Zoznam použitých skratiek

Fe_2O_3	Oxid železitý
Fe	Železo
Mn	Mangán
Zn	Zinok
Cu	Meď
Tc	Curieho teplota
ZnO	Oxid zinočnatý
NiO	Oxid nikelnatý
MnO	Oxid mangánatý
CoO	Oxid kobaltnatý
CuO	Oxid meďnatý
Mg	Horčík
Co	Kobalt
B	Magnetická indukcia
H	Intenzita magnetického poľa
μ	Absolútna permeabilita
μ_0	Permeabilita vákua
μ_r	Relatívna permeabilita
μ_i	Počiatočná permeabilita
K	Kryštálová anizotropia
Λ	Koeficientu magnetostrikcie
Fe^{2+}	Železnatý kation
Ba	Bárium
Sr	Stroncium
O^{2-}	Kyslíkový anión
Mn^{2+}	Mangánatý kation
Zn^{2+}	Zinočnatý kation

Fe^{3+}	Železitý kation
CoFe_2O_4	Kobaltový ferit
Pb	Olovo
TGA	Termogravimetrická analýza
IR	Infračervené
FTIR	Infračervená spektroskopia Fourierova transformáciou
ATR	Zoslabený úplný odraz (Attenuated Total Reflection)
XRD	Röntgenová kryštalografia
SEM	Skenovacia elektrónová mikroskopia
DSE	Spätne rozptýlené elektróny
EBSD	Difraktované spätne rozptýlené elektróny
CL	Katódoluminiscencia
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Heptahydrát síranu zinočnatého
KCl	Chlorid draselný
M	hmotnosť
H	výška
OH	Objemová hmotnosť
PVA	Polyvinyl alkohol
A	Stupeň konverzie
E_a	Aktivačná energia
$K(T)$	Rýchlostná konštanta
UP	Upravená vzorka
NUP	Neupravená vzorka

9 Literatura

- [1] HRABOVCOVÁ V., L. JANOUŠEK, P. RAFAJDUS, a M. LIČKO. Moderné elektrické stroje. Žilina: Žilinská univerzita v Žilině, 2000. ISBN 80-7100-809-5.
- [2] VLČEK, Jozef a Hana OVČAČÍKOVÁ. Speciální keramické materiály. Ostrava: VŠB Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3365-
- [3] SINOMAG, s.r.o. [online]. Magnety a teorie: Co je třeba vědět o magnetech. [cit. 2022-02-2] Dostupné z: <http://www.sinomag.cz/sinomag.cz/?c=omagnetechn-slovník>
- [4] Sechovsky V (2001) Magnetism in solids: General introduction, In: Jürgen Buschow KH, Cahn RW, Flemings MC, et al., Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 5018–5032.
- [5] Gregersen E (2011) The Britannica Guide to Electricity and Magnetism, New York: Britannica Educational Publishing and Rosen Educational Services.
- [6] BLÁHA, Jindřich. Výkladový slovník z oborů keramiky, žárovzporných materiálů, skla a maltovin. Praha: Silikátová společnost České republiky, 2002, s. 135 s. ISBN 80-02-01504-5.
- [7] HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER, J.: Technologie keramiky. 2. doplněné a rozšířené vyd. Praha: silikátový svaz, 2008, 387 s. ISBN80-900860-6-3.
- [8] TDK Global: Ferrite world: Vol. 1 w [online], 2022. [cit. 2022-3-25]. Dostupné z: <https://www.tdk.com/en/tech-mag/ferrite02/001>
- [9] GOLDMAN, Alex. Modern Ferrite Technology. 2. Springer, 2006. ISBN 978-0-387–28151-3.
- [10] S. H. Chen, S. C. Chang, I. N. Lin, M. J. Tung and W. B. Shu, "Effect of sintering parameters on Zn loss for preparation of high permeability MnZn ferrites," in *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 28, no. 5, pp. 2436-2438, Sept. 1992, doi: 10.1109/20.179517.
- [11] KRATOCHVÍL, Bohumil. Základy fyziky a chemie pevných látek II [online]. Praha: VŠCHT, 1990 [cit. 2022-02-2]. ISBN 80-708-0055-0.
- [12] ARCARO, Sabrina a Janio VENTURINI. Modern Ferrites in Engineering. 1. Switzerland: Springer, 2021. ISBN 978-3-030-78987-9. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-78988-6>
- [13] GETZLAFF, Mathias. Fundamentals of Magnetism. 1. Berlin Heidelberg: Springer, 2008. ISBN 978-3-540-31152-2. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-31152-2>
- [14] MENTLÍK V., M. BEČKA, V. BOČEK, V. KOČOVÁ, Z. KRAUS, E. KUČEROVÁ, a J. RAIS. Elektrotechnické materiály. Plzeň: Fakulta elektrotechnická, Plzeň, 1996. ISBN 80-7082-227-9
- [15] COEY, J. M. D.: Magnetism and magnetic materials. New York: Cambridge University Press, 2010, 614 s. ISBN 978-0-521-81614-4.
- [16] D. TANG, Denny a Yuan-Jen LEE. Magnetic Memory Fundamentals and Technology. 1. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. ISBN 9780511676208. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511676208>.

- [17] CARTER, C. Barry a M. Grant NORTON. Ceramic Materials [online]. [cit. 2022-2-4]. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4614-3523-5.
- [18] Magnetic Materials: Domains [online]. In:[cit. 2022-02-20]. Dostupné z: <https://www.birmingham.ac.uk/Documents/college-eps/metallurgy/research/Magnetic-Materials-Background/Magnetic-Materials-Background-6-Domains.pdf>
- [19] Magnetic hysteresis loop for ferromagnetic materials [online]. oxscience, 2021 [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://oxscience.com/hysteresis-loop/>
- [20] SPALDIN, Nicola A. Magnetic Materials Fundamentals and Applications. 2. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. ISBN 9780511781599. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511781599>.
- [21] DUBSKÝ J. a Z. KRAUS. Kovy a magnetické materiály. Plzeň: VŠSE, 1965.
- [22] CHIKAZUMI, S. a GRAHAM, C. D.: Physics of ferromagnetism. Oxford: Oxford University Press, 1997, 655 s. ISBN 0-19-851776-9.
- [23] Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2013, September 22). hysteresis. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/hysteresis>
- [24] Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2020, May 6). magnetic permeability. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/magnetic-permeability>
- [25] 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. 2022-2-18]. Dostupné z: <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/41351/1/IJCA%2035A%285%29%20353-365.pdf>
- [26] VEDRTNAM, Ajitanshu, et al. A comprehensive study on structure, properties, synthesis and characterization of ferrites. AIMS Materials Science, 2020, 7.6: 800-835.
- [27] Tatarchuk, T., Bououdina, M., Judith Vijaya, J., John Kennedy, L. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications. Springer Proceedings in Physics Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications, 2017. 195:305–325. doi: 10.1007/978-3-319-56422-7_22
- [28] SARAVANAN, R. Ferrite Materials for Memory Applications. 1. USA: Materials Research Forum, 2017. ISBN 978-1-945291-39-5. Dostupné také z: DOI: 10.21741/9781945291395
- [29] Sayed, Fatima & El Haj Hassan, F.. (2016). Hollow magnetic nanoparticles : experimental and numerical study. 10.13140/RG.2.2.33777.94565.
- [30] SUH, Jung Ju; HAN, Young Ho. Quantitative analysis of zinc vaporization from manganese zinc ferrites. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86.5: 765-768.
- [31] J.M. Santos, J.A. daSilva-Santos, A.J.S. Silva, L.de los Santos Valladares, N.O.Moreno, Synthesis and structural characterization of rare-earth iron garnet: (Sm, Gd)₃Fe₄.9Al_{0.1}O₁₂, Ceramics International, Volume 47, Issue 13, 2021, Pages 18677-18683, ISSN 0272-8842,
- [32] Nakamoto, Ryan & Xu, Bin & Xu, Changsong & Xu, Hu & Bellaiche, L.. (2017). Properties of rare-earth iron garnets from first principles. Physical Review B. 95. 024434. 10.1103/PhysRevB.95.024434.
- [33] Robert C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, Progress in Materials Science, Volume 57, Issue 7,

- 2012, Pages 1191-1334, ISSN 0079-6425, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>.
- [34] KANG, S.L. Sintering, Densification, Grain growth and Microstructure, England: Elsevier, 2005, 265s.
- [35] KRAUS, Václav. Tepelné zpracování a slinování. ČR : ZČU v Plzni, 2000. 274 s.
- [36] Ateam.zcu.cz [online]. 2011 [cit. 2022-03-05]. Prášková metalurgie. Dostupné z https://www.opi.zcu.cz/praskova_metalurgie.pdf
- [37] 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>
- [38] 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](https://doi.org/10.5923/j.materials.20120206.01)
- [39] SUGIMOTO, Mitsuo. The past, present, and future of ferrites. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82.2: 269-280.
- [40] Soft ferrites: A users guide [online]. In: Chicago: Magnetic materials producers association [cit. 2022-3-03]. Dostupné z: <http://www.mmgca.com/standards/IMASFG-98.pdf>
- [41] 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. 2022-03-04]. ISSN 1155-4339. Dostupné z: [doi:10.1051/jp4:1997133](https://doi.org/10.1051/jp4:1997133)
- [42] GABBOTT, Paul. Principles and Applications of Thermal Analysis. 1. UK: Blackwell Publishing, 2008. ISBN 978-1405131711.
- [43] thermofisher.com[online]. 2022 [cit. 2022-03-28]. FTIR Basics. Dostupné z <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- [44] Jernely, Ine & Milenko, Karolina & Fuglerud, Silje & Hjelme, Dag & Ellingsen, Reinold & Aksnes, Astrid. (2018). A review of optical methods for continuous glucose monitoring. Applied Spectroscopy Reviews. 54. 10.1080/05704928.2018.1486324.
- [45] wiki.anton-paar [online]. 2022 [cit. 2022-04-28]. Attenuated total reflectance (ATR). Dostupné z <https://wiki.anton-paar.com/en/attenuated-total-reflectance-atr/>
- [46] N. Fleck, H. Amli, V. Dhanak, Waqar Ahmed, Chapter 11 - Characterization techniques in energy generation and storage, In Micro and Nano Technologies, Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy, Elsevier, 2021, Pages 259-285, ISBN 9780128213469, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821346-9.00003-1>.
- [47] serc.carleton.edu [online]. 2022 [cit. 2022-04-029]. X-ray powder diffraction (XRD). Dostupné z https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRD.html
- [48] Nasir, Salisu & Hussein, Mohd & Zainal, Zulkarnain & Yusof, Nor & Zobir, Syazwan & ALIBE, IBRAHIM. (2018). Potential Valorization of By-product Materials from Oil Palm: A review of Alternative and Sustainable Carbon Sources for Carbon-based Nanomaterials Synthesis. Bioresources. 14. 10.15376/biores.14.1.Nasir.
- [49] Tushar Khare, Uttara Oak, Varsha Shriram, Sandeep Kumar Verma, Vinay Kumar, Chapter Ten - Biologically synthesized nanomaterials and their antimicrobial potentials,

- Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, Volume 87, 2019, Pages 263-289, ISBN 9780128213209,
- [50] serc.carleton.edu [online]. 2022 [cit. 2022-04-029]. Scanning electron microscopy (SEM). Dostupné z https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [51] Akhtar, K., Khan, S.A., Khan, S.B., Asiri, A.M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In: Sharma, S. (eds) Handbook of Materials Characterization. Springer, Cham. ISBN 978-3-319-92955-2 https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
- [52] MCCAVE, I. N., et al. Evaluation of a laser-diffraction-size analyzer for use with natural sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 1986, 56.4.
- [53] sympatec.com [online]. 2022 [cit. 2022-04-030]. Laser diffraction. Dostupné z <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/>
- [54] Walton, D.E. & Mumford, C.J.. (1999). The Morphology of Spray-Dried Particles: The Effect of Process Variables Upon the Morphology of Spray-Dried Particles. *Chemical Engineering Research and Design*. 77. 442–460 ISSN 0263-8762, <https://doi.org/10.1205/026387699526296>.
- [55] M. CORNELL, Rochelle a Udo SCHWERTMANN. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2. USA: John Wiley, 2006. ISBN 9783527606443.
- [56] ŠATAVA, Vladimír. Fyzikální chemie silikátu II. 1. Praha: VŠCHT v Čs. redakci VN VON, 1987.
- [57] Antonini, A.S., Ganuza, M.L., Ferracutti, G. et al. Spinel web: an interactive web application for visualizing the chemical composition of spinel group minerals. *Earth Sci Inform* 14, 521–528 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12145-020-00542-w>