

# Bachelorprosjekt i Kjemi

KJ2900

Sink-substituerte manganferritters elektromagnetiske egenskaper og mulige bruksområder.

Forfatter: Gjermund Heistad

Veileder: Per-Olof Åstrand

April 2021

## Sammendrag

Målet med prosjektet er å gjøre egenrådige kildesøk for å danne argumenter for bruk av ett type materiale for en mer bærekraftig framtid. Elektriske og magnetiske egenskaper ved sink-manganferritter av ulike sammensetninger er presentert og argumentert for basert på moderne forståelse av stoffet. Antatt struktur og effekt av sammensetning samt kation-fordeling er presentert. Begrunnelser til hvorfor de ulike sammensetningene har ulike egenskaper er også gitt. Vedlagt er en tabell med verdier for relativ magnetisk permeabilitet, mettesmagnetisering, resistivitet og Curie-temperatur for relevante ferrittmaterialer samt andre kommersielle materialer med lignende bruksområder. Fire mulige og nåværende bruksområder for slike ferritter er presentert. Fordeler og ulemper ved bruk av Sink-manganferritt materialer er vektet opp mot konvensjonelle alternativer for å gi innblikk i mulig bruk og forskning fremover. All informasjon er hentet fra andre forskeres arbeid, ingen egen forskning er gjort for å begrunne påstander gitt.

## Innhold

Sammendrag .....	2
Introduksjon .....	4
Teori .....	5
Struktur .....	5
Elektrisk ledningsevne .....	6
Magnetiske egenskaper.....	7
Ferromagnetisme .....	8
Ferrimagnetisme .....	8
Magnetostriksjon .....	9
Bruksområder, sammenligning med konvensjonelle materialer etc. ....	10
Induktorkjerner .....	10
Bruk i Varmebehandling .....	12
Beskyttelse mot magnetiske felt. ....	14
Elektromagnetisk absorpsjon.....	15
Konklusjon .....	16
Referanser.....	17
Vedlegg .....	20

## Introduksjon

I en verden som preges av stadig voksende utbygging av industri og produksjon av varer har etterspørselen etter høyere effektivitet, mindre dimensjoner og lettere vekt eksplodert. Nøkkelen til å nå målene innenfor bærekraft og effektivitet ligger ofte i å finne funksjonelle materialer med de rette egenskapene. Det finnes ikke en eneste del av et moderne samfunn som ikke er avhengig av elektromagnetiske krefter og de funksjonelle egenskapene som styrer dem. Disse materialene har allerede revolusjonert det daglige livet til milliarder, og forskes stadig på.

Funksjonelle materialer som brukes for deres elektromagnetiske egenskaper holdes ofte tilbake av vekselvirkninger de elektriske og magnetiske fenomenene. Dette kommer av at de fleste slike stoffer er metaller, enten rene eller i legering. Induksjon, interferens og varmeutvikling er bare noen få eksempler på hinder som må overkommes for forbedring av moderne teknologi. Dette hinderet kan overkommes med keramiske stoffer som inkluderer metallkationer som gir de ønskelige egenskaper og samtidig finjustere de uønskede.

I denne oppgaven vil det presenteres et funksjonelt keramisk stoff som har interessante egenskaper for finjustering av elektriske og magnetiske trekk. I første del vil teorikapittelet definere de ulike begrepene som brukes innen elektromagnetisme samt redegjøre de rent numeriske verdiene knyttet til sink-manganferrittene. Dette gjøres i første omgang ved å presentere den generelt godtatte strukturen til stoffet og sammenligne dette substituerte keramet med rene jern-, mangan- og sinkferritter for å gi innblikk i hvordan alt henger sammen. Denne oppgaven kommer ikke til å gå i dybden rundt syntetisering av stoffene eller kvantemekaniske prinsipper som styrer fenomenene.

Deretter vil diskusjonskapittelet presentere 4 mulige bruksområder hvor ferrittene forskes hyppig på. Stoffet vil diskuteres og sammenlignes med konvensjonelle materialer brukt i dag. Disse bruksområdene er tatt fra hverdagslige applikasjoner, industriell produksjon og militære installasjoner for å gi innblikk i bredden for bruk av elektromagnetiske funksjonelle materialer. For å gi en oversikt over numeriske verdier og sammenligninger gjort i løpet av oppgaven er det laget en tabell, som er vedlagt, som viser magnetiske egenskaper samt elektrisk resistivitet.

## Teori

Ferritter er en gruppe keramiske stoffer som består i hovedsak av kationer av jern og oksygen anioner i en spinell struktur. Slike stoffer anvendes i hovedsak som nanopartikler eller som kolloidale ferrofluider til bruk i sensorteknologi, energikonvertering eller datalagringsteknologi.<sup>[15]</sup> De spesifikke funksjonelle egenskapene til en ferritt kan skreddersys ved å introdusere andre overgangsmetaller i strukturen. Generelt styres de av oksidasjonstilstandene til jernkationene og om de befinner seg i oktaedriske eller tetraedriske hull. Dette kommer av at jern(II) og jern(III) har svært interessante elektronfordelinger. Ved tilsetning av mangan viser det seg at ferrittene har en tendens til å få redusert metningsmagnetisering og magnetisk retensjon.<sup>[6]</sup> Det samme gjelder også for sink, men i en større grad.<sup>[6]</sup> Siden sinkkationene alltid er divalent og relativt små, vil de helst koordinere tetraedrisk og benyttes derfor for det meste til å kontrollere inversjonsgraden i spinellen. I tillegg har ikke sink kationene et intrinsisk magnetisk moment. Dette hjelper også med å kontrollere de magnetiske egenskapene ettersom både jern og mangan kationer generelt medbringer sterk magnetisk tiltrekning.

## Struktur

Ferritter er vel kjent for å ha svært nyttige spinellstrukturer. Denne strukturen er karakterisert av å ha en komplisert og tettpakket enhetscelle, men kan reduseres til en enklere form for å forstå mange av egenskapene som kommer av strukturen. Romgruppen til spineller er generelt anerkjent til å være  $Fd3m$ .<sup>[15]</sup> Denne romgruppen har ikke inversjonssenter og gir derfor grunnlag til ferroelektrisk polarisering, gitt at stoffet er dielektrisk. Den generelle formelen er på formen  $AB_2X_4$ . Enhetscellen består av tettpakkede anioner med 8 tetraedriske hull samt 4 oktaedriske. De oktaedriske strukturene deler kanter med hverandre og hjørner med de tetraedriske.<sup>[16][17]</sup>

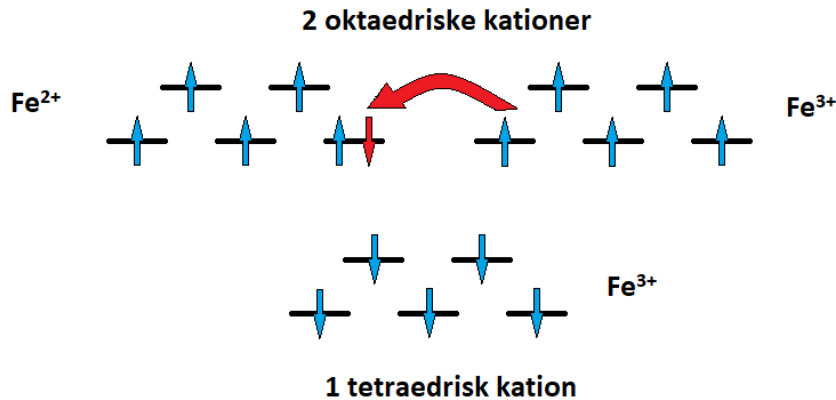
Spineller deles så inn i normal- og inversspineller. I normalspineller tar A-kationene alltid opp 1/8 av de tetraedriske hullene og er alltid divalente. De to B-kationene tar opp halvparten av de oktaedriske hullene og er oftest trivalente. I inversspineller står B-kationene for fyllingen av 1/8 tetraedriske hull mens halvparten av de oktaedriske hullene fylles av like mengder A- og B-kation, ofte med vekselvirkninger som gir dem en effektiv oksidasjonstilstand lik +2,5. Avhengig av sammensetningen av stoffet kan det dannes nanopartikler som ender opp som en

mellomting, med noe forveksling mellom de to kation-typene. Graden av inversjon oppgis ofte på formen  $[A_{1-a}B_a]^{tet}[A_aB_{1-a}]^{oct}X_4$  eller på desimalform  $i = a$ .<sup>[16][17]</sup>

Ferritter er en stor gruppe spineller hvor anionene er oksygen og B-kationene er jern. De er mye undersøkt fordi det er en stor grad fleksibilitet for hva som kan være A-kationet. Materialets funksjonelle egenskaper blir i stor grad kontrollert av hva man velger å benytte seg av ettersom ulike stoffer fører til ulike fysiske dimensjoner og ulik struktur-inversjon.<sup>[16][17]</sup> Ferritten som inneholder kun kationer av jern er kjent som en inversspinell ( $i = 1$ ). Mangan er elektronisk svært likt jern og har muligheten til å være mange forskjellige oksidasjonstilstander mellom +2 til +7. Dette fører til at manganferritter også har stor variasjon i inversjonsgrad alt ettersom hvordan stoffet ble syntetisert.<sup>[18]</sup> Sink kationer er derimot alltid antatt divalente og koordinerer generelt til tetraedriske hull.<sup>[19]</sup> Ved å substituere inn sink for mangan vil det da vanligvis føre til flere jern kationer i de oktaedriske hullene. Optimale omstendigheter for diverse magnetiske og elektriske egenskaper vil vanligvis ligge i en ikke-støkiometrisk sammensetning av de tre kation typene.

#### Elektrisk ledningsevne.

Den typiske mangan-ferritten, også kjent som Jacobsitt, er en kjent halvleder med svært høy resistivitet som avtar logaritmisk med økende temperatur. Vedlagt i denne oppgaven er en tabell over resistiviteten til ulike relevante ferritter og legeringer. Ravinder og Latha har vist at sink-manganferritter har svært høy resistivitet som avtar logaritmisk med sinkinnhold.<sup>[12]</sup> Denne høye resistiviteten stemmer godt med ferritters generelt dårlige ledningsevne og materialets klassifisering som en halv-leder. Ladningsbæreren i manganferrittene er funnet til å være elektroner som i hovedsak hopper mellom de oktaedriske koordinerte kationene med oksidasjonstilstandene +2 og +3. Dette stemmer overens med konvensjonen at kationene i de oktaedriske hullene utveksler elektroner lett.<sup>[12]</sup>



Figur 1: Foreslått elektronstilstand og elektrontransport for magnetitt ( $Fe_3O_4$ ), som viser hvorfor oktaedriske kationer i spinellgruppen regnes med å være oksidasjonstilstand +2.5 og hvorfor ferritter regnes som ferrimagnetiske.<sup>[21]</sup>

Denne trenden stemmer også i noen grad for sink-substituerte manganferritter. Generelt er det fortsatt elektroner som bærer ladningen, men ledningsevnen er mye lavere enn for rent-jern ferritten, magnetitt. Det kan dermed konkluderes at de elektriske ledningsevnene til stoffet i hovedsak er styrt av inversjonsgraden til stoffet. Desto flere oktaedriske hull fylt med jern(II)- og jern(III)kationer, desto bedre ledningsevne. Dette kommer bedre fram ved å undersøke bånd-gapene til  $Fe_3O_4$ ,  $MnFe_2O_4$  og  $ZnFe_2O_4$ .  $Fe_3O_4$ , også kjent som magnetitt er funnet til å ha et bånd-gap om lag 0.1 eV, altså oppfører det seg mer som et halv-metall.<sup>[21]</sup>  $MnFe_2O_4$  og  $ZnFe_2O_4$  derimot har bånd gap på 3.63 og 2.25 eV respektivt.<sup>[22]</sup> Dette plasserer stoffene rundt halv-leder/isolator grensen.  $ZnFe_2O_4$  sitt lavere bånd-gap kan igjen forklares ved at, selv om  $Zn^{2+}$  koordinerer heller til tetraedriske hull, vil det likevel være en betraktelig grad av inversjon med mindre sinkmengden holdes lav.<sup>[23]</sup> Grunnen til at de substituerte ferrittene har betraktelig dårligere ledningsevne kommer av at de har lavere grad av inversjon; de oktaedriske hullene er i større grad okkupert av  $Fe^{3+}$  kationer som ikke forveksler elektroner i noen stor grad.

Det er funnet at over curie temperaturen, hvor stoffet er paramagnetisk, er aktiveringsenergien for å sette i gang en strøm så høy at det mest sannsynlig vis er polaroner, elektroner skjermet av omliggende atomer, som leder ladningen. Dette er nok en høyst kontrollerbar egenskap ved stoffene da Curie temperaturen er funnet til å variere mellom 100 og 300 grader Celsius ved ulik sammensetning av Sink-Manganferritten.

### Magnetiske egenskaper

Magnetisk ordening er fenomenet hvor uparede elektroner hos flere atomer i en struktur orienterer elektronspinnen sin i samme retning samtidig. Generelt deles stoffer inn i gruppene

diamagnetisk; som frastøtes av magnetiske felt, paramagnetisk; som svakt tiltrekkes magnetiske felt, og ferromagnetisk; hvor magnetisk orden er delvis permanent og sterk magnetisk tiltrekning er en intrinsisk egenskap av stoffet. Dette er sistnevnte som skjer hos stoffer som betydelig tiltrekkes av magneter. Hvordan et stoff reagerer på et ytre felt beskrives ved dets magnetiske permeabilitet, et forholdstall mellom det ytre feltet og den induerte ordningen. Når et stoff har nådd sitt maksimum magnetisk orden kalles det magnetisk mettet. Da har også permeabiliteten falt mot 0.

### Ferromagnetisme

Alle stoffer som sterkt tiltrekkes av magnetiske felter er ferromagnetiske. Permanente magneter, også kjent som «harde» ferromagnetiske stoffer, er stoffer hvor denne dipol orienteringen forblir selv ved fravær av et ytre magnetisk felt og stoffet i seg selv danner et magnetisk felt. Forskjellen på harde og myke ferromagneter er hvor kraftig et magnetisk felt må være for å permanent endre denne orienteringen. De fleste legeringer med jern kan tiltrekkes av et magnetisk felt, bli magnetisk ordnet og utsende magnetiske feltlinjer som en magnet. De fleste slike stoffer mister derimot fort det meste av sitt eget magnetiske felt så snart det ytre feltet er fjernet. Dette prinsippet vises best i hystereseløkken til et magnetisk stoff, hvor noe magnetisk orden ivaretas og magnetiseringsgrafene danner en løkke rundt origo. Harde ferromagneter ivaretar magnetisme godt, er vanskelige å endre retning på og ideelt sett har en rektangulær løkke. Myke ferromagneter ivaretar lite magnetisme, endrer retning lett og har ideelt en løkke som ligner en rett strek. <sup>[16][17]</sup> På grunn av økende bevegelse i de magnetiske domenene ved økende temperaturer vil de magnetiske egenskapene til et stoff avta med temperatur. Når et stoff blir så varmt at det ikke lengre oppfører seg ferromagnetisk sies det at det har overgått sin Curie-temperatur. De fleste ferromagnetiske stoffer blir da paramagnetiske.

### Ferrimagnetisme

Ferrimagnetisme er en unik form for magnetisk orden som minner om ferromagnetisme. I et slikt stoff vil mesteparten av stoffet orienteres med og tiltrekkes av det magnetiske feltet, men en liten del vil rettes mot og frastøte det. <sup>[16][17]</sup> Som vist i figur 1. er «rent-jern» ferritten, også kjent som magnetitt, en inversspinnell med  $\text{Fe}^{3+}$  i tetraedriske hull hvor elektronspinn til de ulike jern-kationene vil koordinere i en retning hvis kationet er i et oktaedrisk felt, og i motsatt retning



dersom kationen er tetraedrisk koordinert.<sup>[21]</sup> Dette viser da at magnetitt er et typisk ferrimagnetisk stoff.

Dette lar oss danne noen forventninger for oppførselen til stoffet ved sink og mangan substitusjon. Mangan som A-kation i ferrittstrukturen er på formen  $Mn^{2+}$  og har et magnetisk moment lik 5 Bohr magneton ( $\mu_B$ ). Dette er det samme magnetiske momentet man finner hos  $Fe^{3+}$ , mens  $Fe^{2+}$  derimot har moment lik  $4 \mu_B$ .  $Zn^{2+}$ , som ikke har noen uparede elektroner har et moment lik 0.<sup>[23]</sup> Et resultat av dette er at når mangankationene substitueres inn tar de plassen til  $Fe^{2+}$  kationer. Dette fører til at det totale magnetiske momentet blant de oktaedriske delene øker fra 9 til  $10 \mu_B$  mens det forblir 5 for de omvendte tetraedriske delene, hvis man antar ingen grad av inversjon. I virkeligheten vil manganferritten bare ha bedre magnetisk permeabilitet enn magnetitt ved lave temperaturer på grunn av en lavere Curie-temperatur.<sup>[5,12]</sup> I tillegg vil noe av mangankationene som substitueres inn være på formen  $Mn^{3+}$ , som vil koordinere oktaedrisk med et magnetisk moment lik  $4 \mu_B$ . Dette forklarer hvorfor det vil føre til dårligere magnetiske egenskaper ved mangansubstitusjon av magnetitt. For sink substitusjon vil den antiferromagnetiske koplingen mellom de tetraedriske og oktaedriske kationene reduseres da diamagnetiske  $Zn^{2+}$  kationer vil koordinere tetraedrisk. Dette fører til større grad av ferromagnetisk oppførsel. Det er derimot vist å bare holde sant for lave mengder sink.<sup>[23, 25]</sup>

## Magnetostriksjon

I 1842 observerte den verdensberømte fysikeren James P. Joule et spesielt fenomen ved påføring av et ytre magnetisk felt på en jernstav. Ved en endring av stavens magnetiske orden endret også stavens fysiske dimensjoner seg. Dette var grunnlaget for forskningen på det som i dag er kjent som magnetostriksjon.<sup>[17]</sup>

Grunnen til at dette fenomenet tar sted er at magnetiske domener (volum med linket magnetisk orden) på nanoskala fysisk roterer for å tilpasse seg et ytre magnetisk felt. I et uordnet materiale vil alle domenene stå i tilfeldige retninger, men ved polarisering vil de rette seg i samme retning. Dette fører da til at materialet får en dimensjonsendring på større skala. Dette fenomenet holder sant for alle ferro- og ferrimagnetiske stoffer, som også holder på den magnetiske ordene etter det ytre feltet er fjernet. Dette fenomenet skjer også i revers; hvis man påfører belastning på et ferromagnetisk stoff vil det induseres en endring i stoffets magnetiske polarisering. Disse endringene er ofte svært små, ofte sammenlignet med endringene man ser ved å varme opp stoffet noen få grader.<sup>[17]</sup>

En konsekvens ved slike presesjoner er at det dannes friksjon i grensene mellom domenene og noe energi tapes i form av varme. Det betyr at hvis man kan kontrollere magnetostriksjonen til et stoff, kan man både kontrollere dets fysiske størrelser og forårsake varmeutvikling med god kontroll og lokalitet.<sup>[17]</sup>

## Bruksområder, sammenligning med konvensjonelle materialer etc.

Til praktiske formål har sink-manganferritter vist seg å ha svært gode egenskaper sammenlignet med kommersielle materialer. De ulike sammensetningene har vist seg til å ha høy magnetisk permeabilitet, metning og elektromagnetisk induksjon. Stoffene kan syntetiseres på svært mange ulike måter som gir god kontroll på sammensetning og partikkelstørrelse. Dette har ført til hyppig forskning på materialgruppen det siste tiåret. Ferritter generelt brukes som transformatorer, elektromagnetisk støyfilter, digitalt minne, til varmebehandling og mye mer <sup>[15]</sup>. Alternative materialer er ofte legeringer av jern som kan på mange måter ha bedre magnetiske egenskaper enn disse keramiske stoffene. Det er også noen nedsider ved bruk av ferritter. For det første må de oftest fremstilles som nanopartikler som deretter varmebehandles for å danne et sammenhengende legeme. Dette fører til større kostnader enn det man forventer for alternativene, spesielt for installasjoner på stor skala. I tillegg brukes det sink- og mangankationer som kan føre til negative helsemessige konsekvenser for folk og natur om store mengder kommer på avveie.

## Induktorkjerner

Induktorer er passive elektriske komponenter i bruk i de fleste dagligdagse elektriske enheter. Idéen bak komponenten er å bruke det induerte magnetiske feltet fra vekselstrøm for å endre, kontrollere eller filtrere ut slik strøm eller transformere den til likestrøm. Grunnen til at dette er ønsket, selv om vekselstrøm har bedre egenskaper for langdistanse transport samt at det lett kan endre spennening, er fordi likestrøm er nødvendig for å drive de fleste elektriske enheter som benytter halv-leder teknologi. Dette kommer av at digitale kretser er fullstendig avhengige av en jevn likestrøm med minimalt krusninger. Derfor er induktorer svært mye brukt i strømforsyningen i f.eks. stasjonære datamaskiner. Selve konstruksjonen er svært enkel. Det strømledende legemet, ledningen, er kveilet i en spole som fører til at det induerte, varierende magnetfeltet igjen induserer en spenning i ledningen som begrenser endringene i vekselstrømmen. Denne spolen kan enten være for seg selv, med isolerende ikke-magnetisk

keramisk materiale eller koblet med en magnetisk kjerne. Hovedoppgaven til en magnetisk kjerne er å lagre energien fra vekselstrømmen til bruk senere og øke induktansen til induktoren.

Induktans er et mål på en induktors evne til å omgjøre elektrisk strøm til magnetisk fluks. Generelt er denne økende med større tverrsnitt, større antall vindinger og magnetkjernens magnetiske permeabilitet. Den minker generelt med økende lengde i aksial retning. Dette betyr at for å denne optimaliserte induktorer ønsker man å bruke magnetkjerne med så høy permeabilitet som mulig som også er billige og trygge i bruk. Det er fordi at med høy nok permeabilitet kan total magnetisering bli større enn spolen alene. <sup>[27]</sup>

Som nevnt tidligere kan sink-manganferritter passe denne beskrivelsen svært godt.<sup>[26]</sup> Til å begynne med har de fleste ferritter relativt høy magnetisk permeabilitet. Dette er ønskelig da det øker induksjonsegenskapene til induktoren. I tillegg har sink-manganferritter god justerbarhet her på grunn av sammenhengen med sammensetningen til stoffet.<sup>[6, 12, 14]</sup> Ved å skreddersy den magnetiske kjernen kan vekselstrømmen, via det induerte magnetiske feltet, kontrolleres ved å danne en magnetisk kjerne med spesifikk permeabilitet og magnetisering. En nedside ved disse stoffene er deres begrensede metnings magnetisering. Jern av høy renhet og andre jernlegeringer kan ofte nå magnetisering på over 1-2 Tesla, mens ferritter holder seg vanligvis under 0,5.<sup>[6, 8, 9, 10]</sup> Dette setter noen begrensninger for hvorvidt stoffet kan lagre induerte magnetfelt til senere. I forhold til alternativene.

En annen fordel ved ferrittene er de høye verdiene på resistivitet som noen sammensetninger kan nå. Noen manganferritter kan virke svært isolerende. Dette er en gunstig egenskap da det minker induerte elektriske virvelstrømmer.<sup>[17]</sup> Akkurat som hvordan det induerte magnetiske feltet vil magnetisk polarisere den magnetiske kjernen, vil også variasjonen av dette feltet forårsaket av vekselstrømmen induere en spenning. Dette er ikke ønskelig da det kan føre til tap av magnetisering samt mindre hystereseløkke, som begrenser induktorens evne til å lagre energi til senere. Siden et varierende magnetisk felt virker som en spenningskilde kommer den høye resistiviteten godt med da elektrisk kraft forårsaket av spenning er omvendt proporsjonal med økende resistans. Den andre kilden til tap av magnetisering kommer av det ytre magnetfeltets frekvens.<sup>[17]</sup> Dette er omtrent lik det integrerte område inne i hystereseløkken ganget med det dobbelte av feltets frekvens og er en uunngåelig kilde til tap. På grunn av ferrittmaterialenes høye resistivitet vil de ivareta mye av sin kapasitet til magnetisering selv ved høye frekvenser. Dette gjør dem til et godt valg i elektriske kretser med høyfrekvent vekselstrøm.<sup>[26]</sup>

Varmeutvikling kan også unngås ved bruk av sink-manganferritter. I datakomponenter benyttes ofte svært små komponenter med stor sårbarhet ovenfor høye temperaturer. De fleste datamaskiner begynner å degradere ved temperaturer oppimot 100°C. En primær kilde til varmeutvikling i induktorer kommer av induisert elektrisk kraft i magnetkjernen. Dette er en betydelig nedside for metalliske magnetkjerner. Ferrittene motvirker dette problemet med deres høye resistivitet. Kombiner dette med at det ofte er billigere å forme keramiske nanokrystaller til bruk i mikroteknologi som brukes i datakretser enn å forme legeringer og man har et godt grunnlag til bruk av ferritter framfor alternativene.

Disse egenskapene gjør sink-manganferritter til gunstige valg som magnetisk kjerne i mange slags kveilede elektromagnetisk induksjons apparater. Bruksområdene deres er fortrinnsvis i høy-frekvens mikroelektronikk på grunn av motstand mot tap av magnetisering ved høye feltfrekvenser og syntesemetoder. Jern- eller stålkjerner brukes ofte i større, lav-frekvens apparater da de er billigere å produsere og har større mulighet for magnetisering, som f.eks. høyspenningstransformatorer. Slike rent-jern kjerner har derimot mye høyere grad av virvelstrømmer forårsaket av høye frekvenser enn ferritt-materialer, noe som fører til større grad av varmeutvikling og magnetisk tap. Ved svært høye frekvenser (>5MHz) er heller andre ferritter enn sink-mangantypen foretrukket da det finnes sammensetninger med enda høyere resistivitet. Sink-manganferritter har høyere grad av magnetisering og permeabilitet enn de fleste andre ferritter ved middels-høye frekvenser og benyttes derfor for applikasjoner med feltfrekvenser i intervallet 1 kHz til 1 MHz.<sup>[14, 26]</sup>

### Bruk i Varmebehandling

Nylig forskning viser at nanopartikler av sink-manganferrittmaterialer kan ha mulig bruk innen industrielle prosesser hvor nøyaktig varmebehandling i spesifikke områder. Richa Chaudhary et al. ved Nanyang Technological University i Singapor ga i slutten av 2020 et nytt eksempel på et bruksområde hvor de fleksible magnetiske egenskapene til slike ferritter kan utnyttes for skreddersydd og feilsikret behandling av epoksy baserte lim. Dette gir materialet en mulig posisjon i produksjon av alt fra tekstiler til datautstyr.<sup>[28]</sup>

Prinsippet bak bruk av ferritter til varmebehandling ligger i ferrimagnetisme og magnetostriksjon. Ved den magnetostriktive reorienteringen av ferrimagnetiske materialer vil det oppstå friksjon, altså varme, akkurat hvor nanopartiklene befinner seg. Konvensjonelt trenger epoksy baserte lim en kombinasjon av fukt, varme og lys for å kurere riktig. Dette

gjennomføres ved å bestråle materialet med ultra fiolett lys, hvis det lar seg trenge gjennom produktet og nå limflaten, elektronstråling, for å danne frie radikaler i epoksyen, eller så må limflaten varmes opp via en ekstern varmekilde. Siden strålingsbehandling er avhengig av å transmittere gjennom produktet og er generelt kostbart både økonomisk og av energi hensyn benyttes vanligvis oppvarming som kureringsmetode. Dette fører til et stort energisvinn da mye varme unnslipper til omgivelsene eller til resten av produktet, hvor det ikke bidrar til kuring og kan føre til delvis degenerering av andre komponenter. Oppvarming er en av de mest energiintensive prosessene som kan gjennomføres med moderne teknologi. Derfor, selv om slik varmebehandling kun trenger å være lokalisert ved limflaten, kan det være svært kostbart både økonomisk og miljømessig når produksjonslinjen er forventet å gå kontinuerlig.

Ved å inkludere bestemte mengder av  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  med bestemt sammensetning i selve limflaten kan man oppnå intern oppvarming av limet. Ved å sette produktet i et alternerende magnetisk felt vil nanopartiklene periodisk reorientere seg og danner varme via friksjon. Det som gjør disse partiklene så godt egnet til denne oppgaven er deres trange hystereseløkke forårsaket av høy permeabilitet og lav metningsmagnetisering. Dette betyr at maksimal reorientering kan oppnås med relativt svake felt og det kan benyttes høye frekvenser da materialet fort endrer retning på magnetisk polarisering. I tillegg er disse, samt Curie-temperaturen høyst justerbar etter sammensetning, partikkelstørrelse og stoffmengde.<sup>[6, 28]</sup>

Generelt vil Curie-temperaturen variere mellom 100-300°C med maksimal verdi ved  $x=1$ .<sup>[6]</sup> Det å kontrollere Curie-temperaturen er en fordel da det gir en feilsikker løsning for å unngå overopphetning som fører til at limstoffet brenner seg. Dette fungerer ved at ferrittpartiklene mister sine magnetiske egenskaper nesten fullstendig over denne verdien. Når partiklene ikke lenger reagerer på det ytre magnetfeltet, vil de slutte å varme opp limet av intrinsiske fysiske grunner, ingen digitale sensorer behøves for overvåking av prosessen. Den maksimale oppnådde temperaturen kan videre skreddersys ved å justere partikkelstørrelse, mengde stoff blandet i limstoffet og frekvens/styrke på det alternerende magnetfeltet.<sup>[28]</sup>

Dette gir sink-manganferrittene flere fordeler over konvensjonelle magnetiske materialer. For det første vil mye av energien fra magnetfeltet gå over til induisert elektrisk strøm hvis materialet brukt er metallisk. Dette er ugunstig da varmedannelsen vil være på lik linje eller dårligere enn hvis man bare hadde prøvd å varme opp eksternt med en elektrisk ovn til å begynne med. Jern legeringer krever også mye sterkere magnetfelt for å oppnå fullstendig orientering av sine magnetiske domener, noe som krever mer energi. Legeringer har også mye høyere Curie-temperaturer, noe som betyr at de ikke har de samme feilsikringene som man får naturlig fra

ferrittpartiklene. Til slutt er det lettere å danne spesifikke doser av nanopartikler når stoffet syntetiseres som nanopartikler til å begynne med.

### Beskyttelse mot magnetiske felt.

En viktig egenskap hos magnetiske materialer er deres evne til å beskytte andre objekter mot ytre magnetiske felt. Ved å omkapsle sårbare komponenter i et magnetisk materiale vil de ytre feltene dras inn i det beskyttende laget som danner et spor for de magnetiske feltlinjene slik at de ikke trenger inn i selve kapselen. Dette er et viktig prinsipp for beskyttelse av moderne presisjonsapparater.<sup>[29]</sup> Generelt kan alle magnetiske stoffer avlede magnetiske feltlinjer. Det er derimot noen begrensninger ved feltets styrke og frekvens. Sterke magnetiske felt kan mette ut magneten slik at den ikke lenger evner å avlede flere feltlinjer, mens høye frekvenser kan indusere en betydelig elektrisk strøm som igjen danner et magnetisk felt i skjoldet.

De fleste kommersielle magnetiske materialer med høy permeabilitet er metaller, noe som betyr en relativt høy ledningsevne. Dette kan føre til elektromagnetisk støy da induerte elektriske virvelstrømmer fra varierende magnetfelt i beskyttelsesmaterialet selv danner magnetfelt. En slik begrensende faktor er svært uønsket for videre utvikling av høyere presisjonsinstrumentering. Sink-manganferritters høyst innstillbare magnetiske og elektriske egenskaper gjør derfor til at de er svært interessante innenfor dette feltet.<sup>[30]</sup>

I dag brukes helst materialer som høyrente jern, stål eller MuMetal® for magnetisk beskyttelse. Felles for alle disse legeringene er god permeabilitet og høy metningsmagnetisering. De har også generelt lave kostnader og er lett tilgjengelige. I forhold til disse har ferrittmaterialer lavere tetthet og passe god permeabilitet, men har noe lavere metningsmagnetisering. Siden ferritter oftest syntetiseres som nanokrystaller er de også ofte billigere for bruk i nanoteknologi enn metallene. Den trange hystereseløkken samt høye resistiviteten gjør dessuten sink-manganferritter særdeles egnet til beskyttelse mot høye frekvenser som konvensjonelle, metalliske materialer sliter med. Det er funnet at elektromagnetisk støy kan halveres eller reduseres til en 25. del av det som dannes av MuMetal® ved lave frekvenser.<sup>[30]</sup> Dette tyder på at sink-manganferritter er gunstige til bruk i små presisjonsinstrumenter for beskyttelse mot forstyrrelse fra magnetiske feltlinjer av midlere styrke og høy frekvens.

## Elektromagnetisk absorpsjon

En annen side ved ferromagnetiske materialers samhandling med elektromagnetiske felt og partikler er at de også kan bli tatt i bruk i militære sammenhenger for å kamuflere luftfartøy og bakkeinstallasjoner mot radardeteksjon. I slike tilfeller ønskes helst absorpsjon av elektromagnetiske bølger i stedet for refleksjon. Konvensjonell radarteologi baserer seg på emisjon og deteksjon av elektromagnetiske bølger i radio- og mikrobølgespekteret.<sup>[31]</sup> Slike frekvenser er ofte problematiske å kamuflere seg for på grunn av tap av maksimal magnetisering og refleksjon ved elektromagnetisk resonans.<sup>[32, 33]</sup>

Som kjent absorberer sink-manganferritten godt i frekvenser i området 1 000 – 1 000 000 Hz med drastisk tap over denne verdien.<sup>[14, 26]</sup> Moderne radarteologi benytter seg derimot av frekvenser på gigahertzskalet.<sup>[31]</sup> Dette betyr at ferrittmaterialet i seg selv er dårlig egnet i denne sammenhengen. For å overkomme denne hindringen har forskning forsøkt å kombinere ferrittene med karbon nanorør. Flerveggs karbon nanorør har lenge blitt brukt for absorpsjon av elektromagnetiske bølger. I det siste har det vært flere forsøk på å kombinere dem med magnetiske materialer for forbedring av effektivitet og absorbert båndbredde.<sup>[32, 33]</sup>

Mest relevant for beskyttelse av militære fly er frekvensområdene 1-2 GHz, som brukes for luftfartskontroll og overvåkning, og 8 – 12 GHz da det er dette bredbåndet som brukes for styring av radiostyrte missiler.<sup>[31]</sup> Studier har vist at manganferritt, sinkferritt og sink-manganferritter alle forårsaker en forbedring av elektromagnetisk demping i gigahertzområdet. Forskningen har vist at et 3mm tykt lag av rent ferritt-nanorør materiale demper elektromagnetiske bølger i området 9-12 GHz på lik linje med kommersielle materialer < 1mm. Selv ved små stoffmengder suspendert i en epoksy kan materialet måle seg med andre kommersielle alternativer. En epoksy med 4 vol% ferritt-nanorør med tykkelse 2 mm kunne måle seg med alternativene og overgå dem ved kombinasjon med et godt elektrisk ledende underlag.<sup>[32,33]</sup> En av hovedattraksjonene ved bruk av sink-manganferritt er det at de syntetiseres som nanopartikler samt har lavere tetthet enn metalliske alternativer. Dette gjør at de lett kan kombineres med andre nanopartikler for å danne kompositter uten å legge til for mye uønsket vekt i f.eks. jagerfly. Dette åpner muligheten for keramiske nanopartikler til bruk i elektromagnetisk kamuflasje.

## Konklusjon

De elektriske og magnetiske egenskapene til sink-manganferritter har blitt presentert utfra tidligere forskning for å gi innblikk i generelle særtrekk ved nanopartikler, generelle trender ved sammensetning og forslag til begrunnelse til disse egenskapene. Nåværende og fremtidige bruksområder har blitt presentert og er argumentert for og imot til bruk i induksjonsapparater, magnetfeltbeskyttelse, elektromagnetisk strålingsabsorpsjon og i varmebehandling. I sammenheng med disse har de elektromagnetiske egenskapene til ferrittpartiklene blitt diskutert og sammenlignet med konvensjonelle materialer som brukes til lignende formål, i stor grad jernlegeringer. Det ble besluttet at sink-manganferrittenes høyst innstillbare magnetiske og elektriske egenskaper gjør stoffet svært gunstig til bruk i små teknologiske apparater og installasjoner og særlig i bruk midlere magnetfelt med noe høy frekvens er relevante. Som keramer har de også lavere tetthet enn metalliske alternativer. Det skal presiseres at all informasjon gitt i denne oppgaven er hentet fra andre forskeres arbeid, ingen forskning har blitt gjort av forfatter for å bevise påstandene gjort.



## Referanser

- [1] BOTROUS EL BADRAMANY, N. M. MINA, E. F. MERCHANT H. D. ARAFA S. POPLAWSKY R. P. (1979) Electrical Resistivity of Magnetite and Nickel Ferrous Ferrite Above 300°K, *Journal of the American Ceramics Society*, volum 62, 113-116. doi – 10.1111/j.1151-2916.1979.tb19032.x.
- [2] Weast, R. C. (1968) *Handbook of Chemistry and of Physics – 48th Edition*, F-130.
- [3] Magnetic Shield Corporation (2021) *Material Properties*. Tilgjengelig fra: 2021 <http://www.mu-metal.com/technical-data.html> (Hentet: 29.04.2021).
- [4] The Mushield company (2018) *mumetal Specifications*. Tilgjengelig fra: 2018 <https://mumetal.com/> (Hentet: 29.04.2021).
- [5] Cardarelli, F. (2008) *Materials Handbook*. 2. Utgave, 487-516 Sted: London, England. doi: 10.1007/978-1-84628-669-8\_7
- [6] Masthoff, I. C. Gutsche, A. Nirschl, H. Garnweitner, G. (2014) Oriented attachment of ultra-small Mn(1-x)ZnxFe2O4 nanoparticles during the non-aqueous sol-gel synthesis, *Royal Society of Chemistry*, volum (17), 2464-2470. doi: 10.1039/C4CE02068E
- [7] Zhdanov, M. S. (2018) *Foundations of Geophysical Electromagnetic Theory and Methods*. 2. Utgave, 353-400. Sted: Salt lake City, USA doi: 10.1016/B978-0-44-463890-8.00014-1
- [8] Crangle, J. Goodman, G. M. (1971) The Magnetization of Pure Iron and Nickel, *Proceedings of the Royal Society of London*, volum (321), 477-491. [www.jstor.org/stable/77809](http://www.jstor.org/stable/77809).
- [9] Nick Murby (2009) *Mumetals is one of a family of three nickel-iron alloys*. Tilgjengelig fra: <https://web.archive.org/web/20130507032251/http://mumetal.co.uk/2009/04/03/mumetal-is-one-of-a-family-of-three-nickel-iron-alloys/> (Hentet: 29.04.2021).
- [10] Steinmetz, C. P. (1917) *Theory And Calculation Of Electronic Circuits*. 1. Utgave. Sted: McGraw-Hill.
- [11] Carl Rod Nave (2009) *Magnetic Properties of Ferromagnetic Materials*. Tilgjengelig fra: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/magprop.html#c2> (Hentet: 29.04.2021).
- [12] Ravinder, D. Latha, K. (1998) Electrical Conductivity of Mn-Zn Ferrites, *Journal of Applied Physics*, volum (75), 6118-6120. doi: 10.1063/1.355479.
- [13] Giancoli, D. C. (1995) *Physics*, 4. utgave. Sted: Prentice Hall.

- [14] Ferroxcube International Holding. (2013) *Soft Ferrites and Accessories Data Handbook*. Sted: Chilisin Group, Taiwan.
- [15] Singh, R. Thirupathi, G. (2016) Manganese-Zinc Spinel Ferrite Nanoparticles and Ferrofluids, *IntechOpen*, doi: 10.5772/66522.
- [16] Tilley, R. J. D. (2013) *Understanding Solids: The Science of Materials*. 2. Utgave. Sted: Wiley & Sons.
- [17] West, A. R. (2014) *Solid State Chemistry and its Applications*. 2. Utgave. Sted: Wiley & Sons.
- [18] Carta, D. Casula, M. F. Mountjoy, G. Corrias, A. (2008) Formation and cation distribution in supported manganese ferrite nanoparticles: an X-ray absorption study, *Physical Chemistry Chemistry Physics*, volum (10), 3108-3117. doi: 10.1039/B800359A
- [19] Cullity, B. D. Graham, C. D. (2009) *Introduction to Magnetic Materials*. 2. Utgave. Sted: Wiley & Sons
- [20] Phan, M.-H.; Alonso, J.; Khurshid, H.; Lampen-Kelley, P.; Chandra, S.; Stojak Repa, K.; Nemati, Z.; Das, R.; Iglesias, Ó.; Srikanth, H. (2016) Exchange Bias Effects in Iron Oxide-Based Nanoparticle Systems. *Nanomaterials*, 6, 221. <https://doi.org/10.3390/nano6110221>
- [21] Blaney, L. (2007) Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Properties, Synthesis, and Applications, *Lehigh Preserve*, volum (15), 33-81. doi –.
- [22] Ajibade, A. P. Nnadozie, E. C. (2020) Synthesis and Structural Studies of Manganese Ferrite and Zinc Ferrite Nanocomposites and Their Use as Photoadsorbents for Indigo Carmine and Methylene Blue Dyes, *ACS Omega*, volum (5), 32386-32394. doi: 10.1021/acsomega.0c04404.
- [23] Ferrari, S. Apesteguy, J. C. Saccone, F. D. (2015) Structural and Magnetic Properties of Zn Doped Magnetite Nanoparticles Obtained by Wet Chemical Method, *IEEE Transactions on Magnetics*, volum (51).
- [24] Morrish, A. H. (2001) *The Physical Principles of Magnetism*. Sted: Wiley & Sons.
- [25] Hadadian, Y. Ramos, A. P. Pavan, T. Z. (2019) Role of zinc substitution in magnetic hyperthermia properties of magnetite nanoparticles: interplay between intrinsic properties and dipolar interactions, *Scientific Reports*, Volum 9, 18048. Doi: 10.1038/s41598-019-54250-7

- [26] Petrescu1, L. G. Petrescu1, M. C. Ionit,ă, V. Cazacu, E. Constantinescu, C. D. (2019) Magnetic Properties of Manganese-Zinc Soft Ferrite Ceramic for High Frequency Applications, *Materials*, volum (12), 3173. doi: 10.3390/ma12193173.
- [27] Murata Manufacturing Co., (2010), Basic Facts about Inductors [Lesson 1] Overview of inductors - "How do inductors work?", <https://article.murata.com/en-us/article/basic-facts-about-inductors-lesson-1>, hentet 29.04.2021.
- [28] Chaudhary, R. Chaudhary, V. Ramanujan, V. R. Steele, T. W. J. (2020) Magnetocuring of temperature failsafe epoxy adhesives, *Applied Materials Today*, Volum 21, 100824. doi: 10.1016/j.apmt.2020.100824
- [29] J. Dellaporta (2021) *What is magnetic shielding*. Tilgjengelig fra: <https://www.infobloom.com/what-is-magnetic-shielding.htm> (Hentet: 29.04.2021).
- [30] Kornacka, T. W. Smullin, S. J. Lee, S. K. Romalis, M. V. (2007), A low-noise ferrite magnetic shield, *Applied Physics Letters*, volum 90, 223501. doi: 10.1063/1.2737357
- [31] RD Wireless World (2012) *Radar Bands*. Tilgjengelig fra: <https://www.rfwireless-world.com/Tutorials/radar-bands.html> (Hentet: 29.04.2021).
- [32] Teber, A. Cil, K. Yilmaz, T. Eraslan, B. Uysal, D. Surucu, G. Baykal A. H. Bansal, R. (2017) Manganese and Zinc Spinel Ferrites Blended with Multi-Walled Carbon Nanotubes as Microwave Absorbing Materials, *Aerospace*, volum 4, 2. doi: 10.3390/aerospace4010002
- [33] Phan, C. H. Mariatti, M. Koh, Y. H. (2015), Electromagnetic interference shielding performance of epoxy composites filled with multiwalled carbon nanotubes/manganese zinc ferrite hybrid fillers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, volum 401, 472-478. doi: 10.1016/j.jmmm.2015.10.067

## Vedlegg

Tabell 1: Oversikt over numeriske verdier til funksjonelle elektromagnetiske egenskaper hos relevante ferrittmaterialer samt konvensjonelle legeringer som brukes i lignende sammenheng. Verdiene er til for sammenligning og bør ikke brukes til presisjonsberegninger.

Stoff	Relativ Permeabilitet [ $\mu/\mu_0$ ]	Metningsmagnetisering [T]	Resistivitet [ $\Omega/\text{cm}$ ]	Curie temp [ $^{\circ}\text{C}$ ]
Magnetitt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	2.5 – 16 <sup>[7]</sup>	0.33 <sup>[10]</sup>	$5 \cdot 10^{-3}$ <sup>[1]</sup>	585 <sup>[5]</sup>
Jacobsitt ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )	350 – 20 000 <sup>[14]</sup> (basert på sink-mangan forholdet)	0.29 <sup>[6]</sup>	$1.9 \cdot 10^8$ <sup>[12]</sup>	285 <sup>[12]</sup>
Franklinitt ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )		0.11 <sup>[6]</sup>	$4.8 \cdot 10^5$ <sup>[12]</sup>	101 <sup>[5]</sup>
Høyrent jern	200 000 <sup>[11]</sup>	2.15 <sup>[8]</sup>	$9.71 \cdot 10^{-6}$ <sup>[13]</sup>	760 <sup>[10]</sup>
Stål	100 <sup>[11]</sup>	1.7 <sup>[10]</sup>	$1.18 \cdot 10^{-7}$ <sup>[2]</sup>	760 <sup>[10]</sup>
MuMetal®	200 000 <sup>[4]</sup>	0.8 <sup>[9]</sup>	$6 \cdot 10^{-7}$ <sup>[3]</sup>	460 <sup>[4]</sup>