JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 17, SUPPLEMENT B-I, 1962

PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND CRYSTALLOGRAPHY, 1961, VOL. 1

# Technical Magnetization

# Structure Granulaire et Propriétés des Ferrites

## MAX PAULUS ET CHARLES GUILLAUD

Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide Bellevue (S. et O.), France

Les propriétés magnétiques et électriques des ferrites dépendant très étroitement de leur structure granulaire, nous présentons d'abord une analyse de la croissance des cristaux dans les agrégats polycristallins de ferrites Mn-Zn et de Ni-Zn. Nous montrons que tous les ferrites à structure de spinelle doivent avoir la même vitesse de croissance des cristaux, à condition que les pores et les inclusions ne gênent pas la migration des joints.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la dépendance des courants de Foucault et de la structure granulaire dans les ferrites de Mn-Zn, et à une analyse détaillée de l'action du calcium aux joints des cristaux. Du point de vue structural, l'action du calcium est double: 1) sa présence diminue la densité des ferrites de Mn-Zn. 2) il s'égrége aux joints. A cette double action structurale du calcium correspond un double effet sur l'équilibre oxydo-réducteur, qui conduit à une diminution de la teneur en ions Fe<sup>++</sup> aux joints. L'ensemble des conclusions est confirmé par la comparaison des propriétés physico-chimiques dans les cristaux et aux joints des cristaux de ferrites avec et sans calcium pour différentes conditions de frittage et de refroidissement.

The magnetic and electric properties of ferrites being strongly dependent upon grain structure, has led to a study of crystal growth within polycrystalline aggregates of ferrites of Mn-Zn and Ni-Zn. We show that all ferrites with a spinel structure should have approximately the same rate of crystal growth, irrespective of their composition, provided migration of grain boundaries is not hindered by voids or inclusion.

In the second part of the paper a special attention is paid to the dependence of eddy currents on the grain structure in Mn-Zn ferrites and then to a detailed study of the action of calcium on the grain boundaries. From the point of view of structure, the effect of calcium is twofold: 1) its presence decreases the density of the ferrites; 2) the calcium segregates at the boundaries. Along with the twofold structural effect of calcium there is a corresponding twofold ionic effect which leads to a decrease of the Fe ions content at the grain boundaries. The set of conclusion is justified by a comparison of the physicochemical properties within the crystals and at the crystal boundaries for ferrites under various sintering and cooling conditions.

Comme nous l'avons déjà montré<sup>1),2),3)</sup>, l'influence de la structure granulaire sur les propriétés des ferrites revêt une très grande importance. Deux ferrites de même composition, mais de structure granulaire dissemblable peuvent présenter de très grandes diamètres critiques  $(d_{3cd})$  et  $(d_{3cp})$  définis par le différences dans leurs propriétés en courant faible.

Nous avons montré que la perméabilité dépend, toutes autres choses égales par ailleurs, du volume relatif de trois ensembles de cristaux correspondant à trois mécanismes différents d'aimantation, séparés par deux shéma ci-dessous:  $d_3$  étant le diamètre spatial d'une sphère de même volume que le cristal.

aimantation par rotation	aimantation par déplacem de parois	ent air	aimantation par courbure des parois		
cristaux monodomaines	cristaux polydomaines san pores	ns cris	staux polydomaine pores	s avec	
$d_3 < d_{3c}$	$a < d_3$	$< d_{3cp} <$	$d_3$		

632

Le volume relatif des trois phases ne peut être obtenu qu'à partir du diamètre spatial des cristaux, de la fonction de répartition des diamètres de cristaux et des diamètres critiques réels  $(d_{3cd})$  et  $(d_{3cp})$ , dans l'espace.

Dans ce domaine complexe, afin de bien comprendre les phénomènes, il était nécessaire de préciser le mécanisme de la formation de la structure granulaire, c'est ce qui fait l'objet, mais d'une façon très succincte<sup>\*</sup>, de la première partie de cet exposé.

Dans la deuxième partie, nous étudierons plus spécialement la dépendance des courants de Foucault et de la structure granulaire dans les ferrites de Mn-Zn et nous préciserons l'action du Ca aux joints. Nous avions déjà attiré l'attention sur l'influence du Ca<sup>2,3)</sup> mais l'étude présente apporte une contribution importante et nouvelle à la connaissance de cette action.

## 1. Structure Granulaire des Ferrites

## 1-1 Définition de l'agrégat polycristallin

Les diamètres des cristaux de ferrites, préparés sans préfrittage et sans recristallisation anormale, se répartissant suivant une loi logarithmo-normale, l'agrégat est défini par sa médiane  $(\overline{d}_3)$  en microns ou  $\overline{z}_3=10 \log \overline{d}_3/d_0$ en décibels, l'écart quadratique moyen  $(\sigma_3)$ des diamètres de cristaux exprimés en décibels, et les deux diamètres critiques  $d_{3cd}$  et  $d_{3cp}$  définis ci-dessus.

Ces différentes caractéristiques concernent le diamètre spatial des cristaux; elles sont déterminées à partir des valeurs expérimentales obtenues dans le plan d'examen micrographique.

1-2 Etude thermodynamique de la croissance des cristaux

La croissance des cristaux de ferrite est représentée par la relation:

$$\overline{\overline{d}}_{3^{2}(t_{1})}^{2} - \overline{\overline{d}}_{3^{2}(t_{0})}^{2} = \left\{\frac{K_{0}(t_{1} - t_{0})}{T}\right\} \exp\left(-Q/RT\right)$$
(1)

 $d_{3(t_1)} =$  médiane des diamètres des cristaux au temps  $(t_1)$ 

 $\overline{\overline{d}}_{3(t_0)} =$ médiane des diamètres des cristaux au temps  $(t_0)$ 

tant que  $\overline{d}_3 < 10$  microns pour les ferrites de Mn-Zn (fig. 1) et que  $\overline{\overline{d}}_3 < 18$  microns pour les ferrites de Ni-Zn (fig. 2).

La diffusion des cations interstitiels étant plus rapide que celle des ions oxygène, la diffusion de ces derniers doit imposer la vitesse de croissance des cristaux de ferrite. L'identité des valeurs expérimentales de  $K_0$  et



Fig. 1. Ferrite de Mn-Zn—Carré de la médiane, pour différentes températures, en fonction du temps de recuit.



Fig. 2. Ferrite de Ni-Zn—Carré de la médiane, pour différentes températures, en fonction du temps de recuit.

<sup>\*</sup> Une étude très générale et détaillée paraîtra sur ce sujet aux Annales de Physique, courant 1962.



Fig. 3.  $\overline{d}_{3^2(t)} - \overline{d}_{3^2(t_0)}$  en fonction de  $1/T^{\circ}$ K pour un temps de recuit de 4 heures. Les valeurs supérieures à 100  $\mu^2$  ont été obtenues par extrapolation des droites représentant  $\overline{d}_{3^2}$  en fonction du temps au début du recuit.

de Q pour les ferrites de Mn-Zn et de Ni-Zn montre qu'il en est bien ainsi (fig. 3). La valeur de Q=83000 cal./mol./deg. doit être considérée comme l'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire de l'ion oxygène entre 1125°C et 1425°C. En conséquence, tous les ferrites, à structure de spinelle, doivent avoir sensiblement la même vitesse de croissance, quelle que soit leur composition, à condition que les déplacements des joints ne soient pas gênés par des pores ou des inclusions.

En fait, ce principe doit être qualitativement applicable à d'autres structures formées d'un réseau d'ions oxygène, soufre, etc. avec des cations en position interstitielle, sous réserve que la vitesse de diffusion de ces derniers soit plus grande que celle des anions.

La température de transition entre les deux valeurs de  $K_0$ , température qui correspond au point d'inflexion entre les deux droites en trait plein de la fig. 3,

 $(K_0/T=6,5 \text{ cm/sec pour } \theta > 1290^\circ \text{C et}$ 

 $K_0/T = 15,0 \text{ cm/sec pour } \theta < 1240^{\circ}\text{C}),$ 

correspond à la température à laquelle la pression partielle d'oxygène (1 atm. pour les ferrites de Ni-Zn et 0,01 atm. pour les ferrites de Mn-Zn), est égale à la tension de dissociation du ferrite. Les termes exprimés implicitement dans  $K_0$  peuvent tous, sauf l'énergie des joints  $(\lambda)$ , être considérés comme des constantes. On a  $K_0 \propto \lambda$ . L'énergie libre des joints, calculée à partir de la cinétique de croissance des cristaux, double donc avec  $(K_0)$  quand on remplace une atmosphère réductrice par une atmosphère oxydante. Quand la pression partielle d'oxygène change, la température de transition entre les deux valeurs de  $K_0$  suit les variations de la température d'équilibre du ferrite (fig. 3).

# 1-3 Influence des pores sur la croissance des cristaux de ferrite

Dans un agrégat polycristallin de densité théorique  $(d_x)$  de densité réelle (d) et possédant des pores de rayon (r) localisés aux joints des cristaux, le diamètre limite  $(d_{\text{slim}})$  que peut atteindre la médiane est donné par la relation:

$$d_{31im} = 2,84r \left(\frac{\sigma_3 d_x}{d_x - d}\right)^{1/2} 10^{-(0,3\sigma_3 + 0,029\sigma_3^2)}$$

Pour les ferrites de Mn-Zn  $\overline{d}_{3\lim} \sim 10$  à 11 microns. Pour les ferrites de Ni-Zn 6,7  $\leq d_{3\lim} \leq 9,2$  microns, selon le temps de recuit.

L'arrêt de croissance des cristaux de ferrite de Mn-Zn vers 10 microns (fig. 1) est dû aux pores. Pour les ferrites de Ni-Zn, une partie des pores passe à l'intérieur des cristaux avant d'atteindre la valeur  $(d_{\text{slim}})$ , il n'y a pas blocage des joints. Etant donné que l'arrêt de la croissance des cristaux affecte d'abord les ensembles de gros cristaux et que, par suite des interactions entre cristaux, la répartition logarithmo-normale se conserve,





 $(\sigma_3)$  diminue quand  $\overline{d}_3 \rightarrow d_{\text{slim}}$  (fig. 4). Dès que les joints se libèrent des pores, la croissance recommence et  $(\sigma_3)$  reprend sa valeur initiale.

1-4 Influence des inclusions sur la croissance des cristaux.

Les inclusions sont en général uniformément réparties dans le matériaux. Le diamètre limite que peut atteindre la médiane en présence d'inclusions de rayon (r) de volume relatif total  $(\Delta V/V)$  est de :

$$d_{\rm alim} = 1.84 r \sigma_3 V / \Delta V 10^{0.60 \sigma_3}$$

Dans tous les cas où la croissance des cristaux n'est pas en accord avec l'équation (1), nous avons pu mettre en évidence la présence d'inclusions qui bloquent le déplacement des joints. Nous donnons comme exemple les inclusions de SiO<sub>2</sub> (fig. 5) qui arrêtent la croissance des cristaux de Mn-Zn et provoquent une cristallisation anormale, à leur mise en solution vers 1200°C.



Fig. 5. Inclusions dans un ferrite de Mn-Zn avec 0,05% SiO<sub>2</sub>.

## 2. Structure Granulaire et Pertes par Courants de Foucault

## 2-1 Localisation des pertes par courants de Foucault dans les ferrites de Mn-Zn avec et sans Ca.

Les ferrites de Mn-Zn préparés à partir d'oxydes de très haute pureté ont toujours des pertes par courants de Foucault relativement élevées. Pour une teneur initiale en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>50%, le coefficient de pertes par courants de Foucault (*Fn*), ( $R_f = Fn.L.(f/800)^2$ ,  $R_f =$ résistance de pertes en ohms, *L*=self en henry, *f*=fréquence en hertz), diminue avec la section du tore (fig. 6). La circulation des courants dans l'ensemble du tore est donc à l'origine d'une partie notable des pertes.



Fig. 6. Variation du coefficient de pertes par courants de Foucault (Fn), en fonction de la section, pour différentes teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec et sans calcium (28 MnO, (72-x) ZnO).



Fig. 7. Ferrites de Mn-Zn (28 MnO, (72-x) ZnO) —Comparaison du coefficient de pertes par courants de Foucault pour des ferrites avec et sans Calcium, en fonction de la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Si on ajoute 0,1% mol. de calcium au ferrite, (Fn) devient indépendant de la section, et se réduit à une valeur sensiblement la même que celle d'un ferrite pur (sans Ca) extrapolée à une section nulle (fig. 6). Les pertes par courants de Foucault des ferrites avec Ca se produisent donc presque uniquement dans les cristaux. La partie hachurée de la fig. 7 représente, pour le ferrite pur, la contribution des pertes dans l'ensemble de l'agrégat aux pertes totales. Le rôle du calcium a donc été de permettre la formation d'une barrière isolante, aux joints des cristaux.

Des micromesures de résistivité, effectuées à l'intérieur même des cristaux de ferrite, ont permis de calculer le rapport  $(\rho_z/\rho_g)$  de la résistivité de l'agrégat polycristallin  $(\rho_z)$  à celle du cristal  $(\rho_g)$ . On voit, fig. 8 que le rapport  $(\rho_z/\rho_g)$  du ferrite avec Ca, atteint ~200, alors qu'il n'est que de 7 à 8 pour le ferrite de même teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais sans Ca.

Le calcium joue donc un rôle capital dans les propriétés du joint. Par contre, il modifie peu les propriétés intrinsèques des cristaux. Nous avons montré, ci-dessus, que les pertes par courants de Foucault *dans les cristaux* sont les mêmes dans les ferrites avec et sans Ca. La perméabilité  $\mu d_x/d$  ramenée à celle du ferrite de densité théorique  $(d_x)$  est peu abaissée par addition de 0,1% mol. de



Fig. 8. Ferrites de Mn-Zn (28 MnO, (72-x) ZnO)— Comparaison du rapport  $(\rho_x/\rho_g)$  pour des ferrites avec et sans Calcium, en fonction de la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ca, et on observe un petit déplacement du maximum de perméabilité vers les fortes teneurs en  $Fe_2O_3$ . La résistivité *dans les cristaux* est identique pour les ferrites avec et sans Ca (Fig. 9).

## 2-2 Ségrégation d'équilibre du Ca aux joints des cristaux

L'introduction de Ca<sup>++</sup> dans le réseau de spinelle, entraîne une augmentation importante de l'énergie de déformation du réseau. Ces ions doivent donc ségréger vers les joints au cours du refroidissement. Malgré cette ségrégation, une très petite partie reste dans le réseau et donne naissance à des tensions



Fig. 9. Ferrites de Mn-Zn (28 MnO, (72-x) ZnO). Résistivité de l'agrégat et à l'intérieur des cristaux en fonction de la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec et sans calcium.



Fig. 10. Autoradiographie d'un ferrite de Mn-Zn avec 0,1% de Ca<sup>45</sup>.

internes. A l'équilibre, la concentration relative en ions déformateurs aux joints, en l'occurrence (Ca<sup>++</sup>), croît avec l'énergie de déformation et l'inverse de la température. L'autoradiographie à haute résolution (fig. 10) d'un ferrite contenant 0,1% mol. de Ca<sup>45</sup>, refroidi lentement, corrobore bien cette hypothèse.

Ce résultat est confirmé par des dosages de Ca, effectués sur des solutions d'attaques chimiques successives de ferrites broyés à la dimension moyenne des cristaux. Les cassures se produisant principalement aux joints. La fig. 11 représente la teneur en Ca pour un ferrite trempé et un ferrite refroidi lentement, en fonction du pourcentage de ferrite restant après les attaques. Ces deux courbes mettent bien en évidence la ségrégation du Ca



Fig. 11. Ferrite de Mn-Zn broyé—Teneur en Calcium de chacune des attaques chimiques et successives, en fonction du pourcentage de ferrite restant après l'attaque considérée.

au cours du refroidissement, compte tenu du fait que la trempe n'a pas été suffisamment énergique. En fait, les maxima et minima de ces courbes ont été atténués par l'irrégularité de la dimension des grains obtenus par broyage.

L'yttrium a une valence différente de celle du Ca<sup>++</sup>, mais l'énergie de déformation associée à sa présence dans le réseau de spinelle est même plus importante que celle du Ca<sup>++</sup>. Les dosages successifs de Y<sup>+++</sup>, sur des ferrites broyés, conduisent aux mêmes conclusions, en ce qui concerne la ségrégation, que pour le Ca<sup>++</sup>. Par contre, l'addition de Mg<sup>++</sup>, de même valence que le Ca<sup>++</sup>, mais n'introduisant pratiquement pas d'énergie de déformation, n'a donné lieu à aucune ségrégation d'équilibre aux joints des cristaux.

La déformation du réseau de spinelle en présence de  $Ca^{++}$  et de  $Y^{+++}$  est mise en évidence par la diminution de l'intensité diffractée, la déformation et le déplacement de la raie (311) des ferrites avec  $Ca^{++}$  et avec  $Y^{+++}$  à l'état trempé.

## 2-3 Influence du Ca sur la densification des ferrites de Mn-Zn.

L'addition du Ca à un ferrite de Mn-Zn, abaisse sa densité. Les différences de densité énergique (en valeur absolue) entre les ferrites avec et sans calcium dépendent peu de la pression partielle d'oxygène, et de la température et du temps de frittage, et de la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du mélange initial. Trempé à partir de 1000°C sans frittage isotherme, la différence de densité existe déjà. Dans les mêmes conditions, l'étude de la raie (311) montre que le Ca n'est pas encore passé en solution dans le réseau et doit se trouver sous la forme de très petites inclusions qui bloquent les joints et arrêtent la densification qui est normalement très rapide à ce stade du frittage.

## 2-4 Equilibre oxydo-réducteur aux joints et dans les cristaux

La diminution de densité due à l'addition de Ca fait apparaître une *porosite ouverte*. Elle favorise la pénétration rapide, au cours du refroidissement, de l'oxygène de l'atmosphère de frittage jusqu'au coeur de l'échantillon\*. On a, à température relativement basse, une diffusion intergranulaire importante avec oxydation du joint, alors que la diffusion en volume est faible et l'oxydation dans le cristal assez réduite.

Les modifications de l'équilibre oxydo-réducteur dues à la ségrégation du Ca<sup>++</sup> aux joints, peuvent être envisagées suivant trois processus que, pour plus de clarté, nous séparons mais qui, en réalité, ont lieu simultanément<sup>\*\*</sup>.

\*\* De même nous supposons, pour faciliter l'exposé, que la stoechiométrie est réalisée, mais en fait, en pratique, on s'en écarte le plus souvent légèrement. Les conclusions ne seraient d'ailleurs pas changées.

<sup>\*</sup> Cette pénétration permet l'obtention d'une très bonne homogénéité macroscopique dans l'épaisseur de l'échantillon.

a) ségrégation du Ca<sup>++</sup> vers les joints avec rétrodiffusion d'un autre ion à faible énergie de déformation, en l'occurrence un ion fer, vers l'intérieur des cristaux.

2 Fe<sup>+++</sup>, 
$$\alpha$$
 Fe<sup>++</sup>,  $\delta$  Ca<sup>++</sup>,  $(1-\alpha-\delta)$  Me<sup>++</sup>,  
4 O<sup>--</sup>+ $\beta$  Ca<sup>++</sup>- $\beta$  Fe<sup>++</sup> $\rightarrow$ 2 Fe<sup>+++</sup>,  $(\alpha-\beta)$ Fe<sup>++</sup>,  
 $(\delta+\beta)$ Ca<sup>++</sup>,  $(1-\alpha-\delta)$ Me<sup>++</sup>, 4 O<sup>--</sup>

Le nombre d'ions bivalents au joint augmente, l'équilibre exige une diminution du nombre d'ions Fe<sup>++</sup>

b) Ségrégation du Ca<sup>++</sup> vers le joint sans rétrodiffusion, mais avec oxydation du joint.

La réduction du nombre d'ions Fe<sup>++</sup> au joint, s'opère suivant le schéma ci-dessous:

2 Fe<sup>+++</sup>, 
$$\alpha$$
 Fe<sup>++</sup>,  $\delta$  Ca<sup>++</sup>,  $(1-\alpha-\delta)$  Me<sup>++</sup>,  
4 O<sup>--</sup>+ $\beta$  Ca<sup>++</sup>+ $\frac{4}{3}\beta$ O<sup>--</sup> $\rightarrow$  $\left(2+\frac{2\beta}{3}\right)$ Fe<sup>+++</sup>,  
 $\left(\alpha-\frac{2\beta}{3}\right)$ Fe<sup>++</sup>,  $(\delta+\beta)$ Ca<sup>++</sup>,  $(1-\alpha-\delta)$ Me<sup>++</sup>,  
 $\left(4+\frac{3}{4}\beta\right)$ O<sup>--</sup>

Il faut remarquer que dans les cristaux il y a aussi diminution de la teneur en Fe<sup>++</sup>, mais avec formation de lacunes de cations bivalents  $\Box^{++}$ 

2 Fe<sup>+++</sup>, 
$$\alpha$$
 Fe<sup>++</sup>,  $\delta$  Ca<sup>++</sup>,  $(1-\alpha-\delta)$  Me<sup>++</sup>,  
4 O<sup>--</sup>- $\varepsilon$ Ca<sup>++</sup> $\rightarrow$ (2+2 $\varepsilon$ ) Fe<sup>+++</sup>,  $(\alpha-2\varepsilon)$  Fe<sup>++</sup>,  
 $(1-\alpha-\delta)$  Me<sup>++</sup>,  $(\delta-\varepsilon)$  Ca<sup>++</sup>,  $\varepsilon\Box^{++}$ , 4 O<sup>--</sup>

c) Ségrégation sans rétrodiffusion, ni oxydation du joint.

La situation dans les cristaux est la même que dans le schéma (b), par contre, dans les joints, la teneur en Fe<sup>++</sup> augmente avec passage de ( $\beta$ ) ions en position interstitielle.

2 Fe<sup>+++</sup>, 
$$\alpha$$
 Fe<sup>++</sup>,  $\delta$  Ca<sup>++</sup>,  $(1-\alpha-\delta)$  Me<sup>++</sup>,  
4 O<sup>--</sup>+ $\beta$  Ca<sup>++</sup> $\rightarrow$ (2-2 $\beta$ )Fe<sup>+++</sup>,  $(\alpha+2\beta)$ Fe<sup>++</sup>,  
 $(1-\alpha-\delta)$  Me<sup>++</sup>,  $\delta$  Ca<sup>++</sup>,  $\beta$  Ca<sup>++</sup>, 4 O<sup>--</sup>

Alors que les processus (a) et (b) conduisent à une diminution du nombre d'ions Fe<sup>++</sup>, le processus (c) provoque son augmentation. Ce dernier a lieu dans le centre du joint où la teneur en Ca<sup>++</sup> peut devenir si importante (~100 fois la valeur moyenne), que l'oxydation et la rétrodiffusion sont négligeables.

Au voisinage immédiat du joint, la teneur en  $Ca^{++}$  est moins élevée et les processus (a) et (b) réduisent le nombre d'ions (Fe<sup>++</sup>). La fig. 12 schématise la variation du nombre d'ions (Fe<sup>++</sup>) au passage du joint. Pour les additions de Y<sup>+++</sup>, les 3 processus conduisent à un accroissement du nombre d'ions (Fe<sup>++</sup>) au joint (fig. 12).

Des dosages fractionnés de Fe<sup>++</sup> sur des agrégats broyés confirment les deux schémas de la fig. 12.



Axe normal au joint.

Fig. 12. Représentation schématique du pourcentage d'ions Fe<sup>++</sup> quand on traverse le joint d'un ferrite avec ségrégation de Ca<sup>++</sup> ou de Y<sup>+++</sup>.

## 2-5 Propriétés physiques comparées de ferrite de Mn-Zn sans addition, avec Ca<sup>++</sup>, Y<sup>+++</sup> ou Mg<sup>++</sup>

La double couche (fig. 12), pratiquement exempte de Fe<sup>++</sup> en présence de Ca<sup>++</sup>, doit posséder la résistivité d'un ferrite déficient en fer ( $\rho \sim 3.10^4$ ). L'étude des diagrammes (fig. 13) et (fig. 14) qui résument de nombreuses mesures de  $(\rho)$  et de  $(\rho_s/\rho_g)$  va nous permettre de confirmer les mécanismes exposés. Les ferrites sans addition ont même valeur de  $(\rho_z)$  et de  $(\rho_z/\rho_g)$  qu'ils soient trempés ou refroidis lentement dans N<sub>2</sub> pur. En refroidissant lentement le ferrite dans une atmosphère à 1% de O<sub>2</sub>, ( $\rho$ ) et ( $\rho_z/\rho_g$ ) sont multipliés respectivement par 3 et par 5. La résistivité s'accroît par oxydation du joint. Les résultats sont identiques pour les ferrites avec Mg<sup>++</sup>, ce dernier ne ségrégeant pas aux joints.

Le comportement du ferrite avec Ca<sup>++</sup> est complètement différent. Bien que, à l'état trempé, ( $\rho$ ) et ( $\rho_z/\rho_g$ ) soient à peu prés egaux à ceux d'un ferrite pur, un refroidissement dans N<sub>2</sub> pur multiplie ( $\rho$ ) et ( $\rho_z/\rho_g$ ) par 10.



Fig. 13. Résistivité en fonction des traitements thermochimiques.



Fig. 14.  $(\rho_{a}/\rho_{g})$  en fonction des traitements thermochimiques.

La ségrégation du Ca<sup>++</sup> aux joints a modifié l'équilibre oxydo-réducteur suivant le processus (a et c). Quand le refroidissement a lieu en atmosphère d'azote à 1% d'oxygène ( $\rho$ ) et ( $\rho_s/\rho_g$ ) sont multipliés par 50. L'apport d'oxygène a permis le processus (b) et aussi une oxydation simple avec formation de lacunes d'ions bivalents, comme dans le cas d'un ferrite pur.

Les ferrites avec Y<sup>+++</sup> nous conduisent à des résultats inverses. Par refroidissement lent, le nombre d'ions Fe<sup>++</sup> aux joints augmente selon les processus (a) et (c) qui pour Y<sup>+++</sup> agissent dans le même sens. La diminution de  $(\rho)$  et  $(\rho_s/\rho_g)$  est moins marquée quand le refroidissement a lieu dans une atmosphère à 1% d'oxygène, car l'oxydation tend à diminuer la teneur en fer ferreux.

Les variations de  $Fn10^{3}/\mu$  en fonction des mêmes traitements thermochimiques dérivent de celles de la résistivité et les conclusions sont les mêmes.

L'addition de Ca<sup>++</sup> déplace le maximum de perméabilité vers les plus fortes teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> initiales. Dans les cristaux, l'oxydation d'une part et la ségrégation du Ca d'autre part (processus b et c), diminuent le nombre d'ions Fe<sup>++</sup> et créent des lacunes d'ions bivalents. Il faut donc une plus forte teneur initiale en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour avoir le même nombre d'ions Fe<sup>++</sup>, ce nouveau maximum de perméabilité restant toutefois un peu plus faible du fait de la présence de lacunes.

Il ressort de cette analyse générale que:

1) La présence du CaO arrête la densification dans les premiers stades du frittage et permet d'obtenir une porosité ouverte qui favorise la diffusion de l'oxygène vers le coeur de l'échantillon.

2) La ségrégation du calcium dans les joints des cristaux est due à l'énergie de déformation qu'il introduit dans le réseau.

3) Cette ségrégation a lieu au cours du refroidissement. Le refroidissement des ferrites avec addition de calcium doit donc être suffisamment lent.

4) Les modifications des propriétés physiques des ferrites avec addition de calcium ont lieu principalement au joint des cristaux.

5) La diminution de la conductivité et des pertes par courants de Foucault est due au caractère bivalent du calcium. La ségrégation du calcium aux joints, déplace l'équilibre Fe<sup>+++</sup>, Fe<sup>++</sup> vers Fe<sup>+++</sup> (processus a). Toutefois une action complète du calcium nécessite un apport d'oxygène (processus b). Le refroidissement ou le palier de la trempe isotherme doit s'effectuer en atmosphère très légérement oxydante.

#### Références

- 1 Ch. Guillaud and M. Paulus: C. R. Acad. Sci. 242 (1956) 2525-8.
- 2 Ch. Guillaud, M. Paulus and R. Vautier: C. R. Acad. Sci. 242 (1956) 2712-5.
- 3 Ch. Guillaud: Proc. Instn. electr. Engrs. Part B104 (1957) 5, 165-73.

## DISCUSSION

E. W. GORTER: Can you explain why in Mn-Zn ferrites practically all of the 0.1% Ca<sup>++</sup> addition goes into the grain boundaries, whereas in Zn-Ca ferrites we get up to 20% of the Zn replaced by Ca inside the crystal, even after slow cooling?

M. PAULUS: If you add 20% of Ca, its concentration at the boundary is still greater than inside the crystal but the relative difference between boundary and lattice concetration is much smaller, than if you add 0.1% Ca, because the lattice parameter is changed. A detailed paper will appear on this subject.

JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 17, SUPPLEMENT B-I, 1962 PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND CRYSTALLOGRAPHY, 1961, VOL. I

# all ub molescient Flux Reversal in Square Loop Ferrite Cores\* application

# R. F. ELFANT AND F. J. FRIEDLAENDER

Purdue University, Lafayette Indiana, U.S.A.

The flux reversal mechanisms for Mg-Mn ferrite cores are reviewed and the double pulse experiment is introduced, to select the valid model. On the basis of experimental results, it is shown that the model of domain wall motion is not adequate to explain the flux reversal process for a large range of values of the applied field. However, the model consisting of domain wall motion for low values, incoherent rotation for intermediate values, and coherent rotation of large values of the applied field explains the experimental results adequately.

Using a modification of Haynes's model of domain wall motion, a procedure is outlined to determine  $\beta$ , the Goodenough and Menyuk damping constant. From  $\beta$  it is possible to find  $\alpha$ , the modified Landau-Lifshitz damping constant. Using  $\alpha$ , the switching constants for domain wall motion and rotation are calculated. A comparison of the experimental and calculated switching constants is given and discussed.

At present there are two hypotheses which describe the flux reversal process in square loop ferrites over a wide range of values of the applied field. The first of these assumes that flux reversal takes place by domain wall motion. The second assumes that the

\* This investigation was supported in part by the National Science Foundation. Helpful discussions with Drs. W. L. Shevel and J. C. Slonczewski of I. B. M. Research, Yorktown Heights, are gratefully acknowledged. switching process can be divided into three regions of the applied field.<sup>1)</sup> For low applied fields, the process is assumed to be domain wall motion; for intermediate applied fields, incoherent rotation; and for high fields, coherent rotation.

Three different models have been postulated to explain flux reversal by domain wall motion. The first model (A) assumes that the number of nucleation centers (n) participating in the reversal process is independent of