

VPLIV DOPANTOV NA MAGNETNE LASTNOSTI MnZn FERITOV

Andrej Žnidaršič¹, Miha Drofenik²

¹ Iskra Feriti d.o.o., Ljubljana, Slovenija

² Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija

Ključne besede: keramika magnetna, Mn-Zn feriti, dopanti, CaO oksidi kalcijevi dopanti, lastnosti magnetne, lastnosti električne, mikrostrukture, meje med zrnji, materiali sintrani, atmosfera kisikova, tokovi vrtnični, zrna feritna, prostor med zrnji, rezultati eksperimentalni

Povzetek: Raziskali smo mikrostrukturne parametre in magnetne lastnosti Mn-Zn feritov, dopiranih z različnimi vsebnostmi CaO ter sintranih v atmosferah z različno vsebnostjo kisika. Rezultati kažejo, da so količine CaO na mejah med zrnji, vsebnost kisika v atmosferi sintranja, povprečna velikost feritnih zrn in elektromagnetni parametri feritnih materialov močno soodvisni. CaO, ki se vgrajuje v meje med zrnji med procesom sintranja, bistveno vpliva na razvoj mikrostrukture, magnetno permeabilnost in močnostne izgube Mn-Zn ferita.

Effect of Dopants on the Magnetic Properties of MnZn Ferrites

Key words: magnetic ceramic, Mn-Zn ferrites, dopants, CaO dopants, magnetic properties, electrical properties, microstructures, grain boundaries, sintered materials, oxygen atmosphere, eddy currents, ferrite grains, intergranular volume, experimental results

Abstract: The microstructural development and magnetic properties of Mn-Zn ferrites doped with various amounts of CaO sintered in an atmosphere containing various oxygen concentrations was investigated. The results indicate a strong link between the amount of CaO segregated in the grain boundary, the oxygen concentration during sintering, average grain size and the properties of the Mn-Zn ferrites. The CaO which segregates in the grain boundary during sintering governs the microstructural development and consequently the magnetic permeability and power loss of Mn-Zn ferrites.

1. Uvod

Feriti so keramični materiali, ki poleg osnovnih lastnosti keramike izkazujejo tudi specifične elektromagnetne lastnosti. Mikrostruktura in sestava mej med zrnji bistveno vplivata na fizikalne in elektromagnetne parametre Mn-Zn feritov. Nizkoizgubni koeficienti feritnih materialov v primerjavi s klasičnimi kovinskimi lameliranimi jedri omogočajo njihovo vgradnjo tudi v različne visokofrekvenčne aplikacije, kjer klasična kovinska jedra zaradi visokih izgub niso več uporabna. Z vidika trendov na področju elektronske industrije, predvsem na področju videoteleinformatike, prenosne telefonije, satelitskih komunikacij, računalniške industrije, so nizkoizgubni močnostni Mn-Zn feriti tržno najbolj perspektivni materiali, zato je v zadnjem obdobju velik poudarek na razvoju novih nizkoizgubnih Mn-Zn feritov za visoko-frekvenčna področja.

Upornost mej med zrnji zmanjšuje izgube na račun vrtničnih tokov. Ta efekt je posebno pomemben, ko prehajamo v višja frekvenčna področja. Analize sestave feritnih zrn med procesom sintranja so pokazale, da se CaO vgrajuje na meje med zrnji in tako bistveno zmanjšuje vrtnične tokove (1). Vzporedni dodatki CaO in SiO₂ so pokazali še večjo učinkovitost večanja upornosti, ki je posledica vgrajevanja CaSiO₃ na meje med zrnji (2,3). Neustrezna koncentracija CaO in SiO₂ in nepravilni atmosferski in temperaturni pogoji v fazi ohlajanja povzročajo prekomerno rast zrn, nižjo električno upornost ferita, ob enem pa se zvišajo močnostne izgube. V literaturi je objavljenih nekaj prispevkov o vgrajevanju Ca²⁺ na meje med zrnji, povezanih z magnetnimi lastnostmi, kot sta magnetna permeabilnost (7) in upornost mej med zrnji (4, 5, 6). V predhodnih raziskavah (10) in testiranjih smo ugotovili, da je

gradient koncentracije Ca²⁺ po prostornini ferita občutljiv na procent kisika v atmosferskih pogojih sintranja, katerega merilo je tudi delež FeO v sintranem Mn-Zn feritu (8).

Magnetne izgube Mn-Zn feritov dopiranih s CaO so v literaturi delno že obdelane. Malo pa je znanega o povezavi pogojev priprave ferita, razvoja mikrostrukture, sestave mej med zrnji in močnostnih izgubah visokofrekvenčnih Mn-Zn feritov.

Namen dela je bil zato ugotoviti pomembne mikrostrukturne parametre pri razvoju nove kvalitete močnostnega Mn-Zn ferita dopiranega s CaO v kombinaciji z dodatki TiO₂ in SnO₂ ter sovpliv med lastnostmi mej med zrnji in končnimi izgubami.

2. Eksperimentalni del

Pripravljeni so bili vzorci z osnovno sestavo Mn_{0,66}Zn_{0,27}Fe_{2,07}O₄ dopirani z 0,3 mol. % SnO₂; 0,2 mol. % TiO₂ ter različnimi vsebnostmi CaO. Vhodne surovine Fe₂O₃, Mn₃O₄ in ZnO smo suho homogenizirali in kalcinirali pri temperaturi 1000 °C. CaO je bil dodan v fazo mletja. Vzorec 1, ki je vseboval 0,14 ut. % CaO smo mleli v vodovodni vodi, vzorec 2, ki je vseboval 0,14 ut. % CaO smo mleli v destilirani vodi, vzorca 3 in 4, katerim nismo dodali CaO pa smo mleli v vodovodni in destilirani vodi. Povprečne velikost zrn ferita po mletju je bila 1,1 µm (Granulometer HR 850 - CILAS). Feritno suspenzijo smo posušili s kombinacijo organskega vezivnega sistema PVA / PEG. Končno vsebnost CaO v sintranem Mn-Zn feritu smo določili s pomočjo ICP - AES. Določene vsebnosti so bile 0,14 ut. % (vzorec 1), 0,123 ut. % (vzorec 2), 0,021 ut. % (vzorec 3) in 0,0098 ut. % (vzorec 4). Koncentracija CaO v vodovodni vodi je znašala 1,5*10⁻³ g/l.

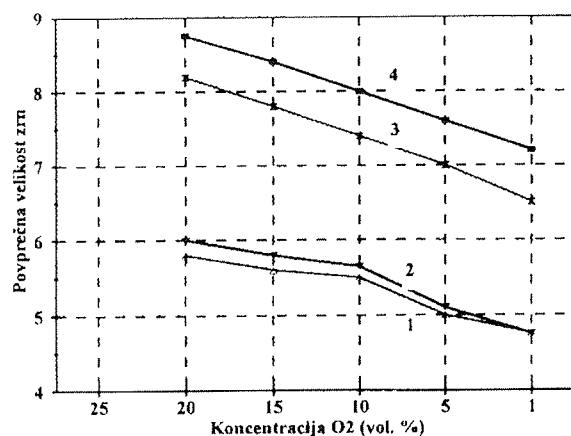
Toroidalno feritno jedro z izmerami zunanjega premera 22, notranjega premera 14 in višino 7 mm smo sintrali v računalniško vodeni peči pri temperaturi 1280 °C in pri različnih koncentracijah kisika in sicer: 21 vol. %, 10 vol. %, 5 vol. % in 1 vol. %. Sintranim vzorcem smo določili gostoto s pomočjo Hg - volumetra, vsebnost FeO s kemijsko analizo, mikrostrukturne parametre s pomočjo mikrofotografske analize jedkanih feritnih površin. Povprečna velikost zrn je bila določena z modelom za polavtomatsko kvantitativno ocenjevanje fotografij.

Gradient koncentracije Ca^{2+} v mejah med zrnji smo določili z analizo intergranularnih površin z metodo Auger-spektroskopije. Analizirane feritne površine smo obsevali z argonovimi ioni in posneli atomske absorpcijske spektre. Hitrost snemanja je bila 1 nm/min.

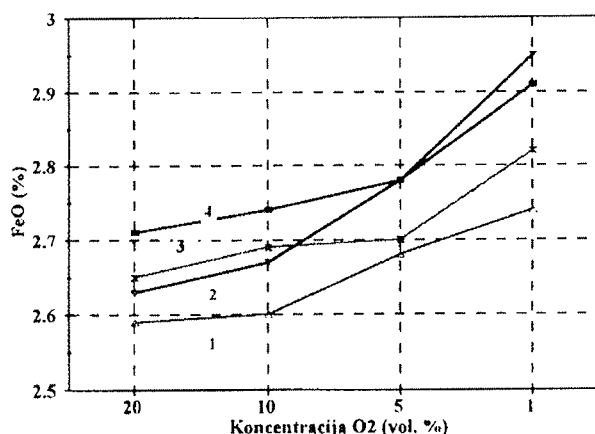
Močnostne izgube sintranih toroidov smo izmerili z inštrumentom Clarke & Hess 258 W pri frekvencah 200, 300, 400, 500 in 700 kHz ($B = 50 \text{ mT}$) in $T = 80 \text{ °C}$.

3. Rezultati in diskusija

Kombinacija dodatkov CaO in redukativne atmosfere zmanjšuje končno velikost zrn feritnega izdelka (sl.1), ob enem pa z redukativnimi pogoji sintranja vplivamo na končno koncentracijo FeO.



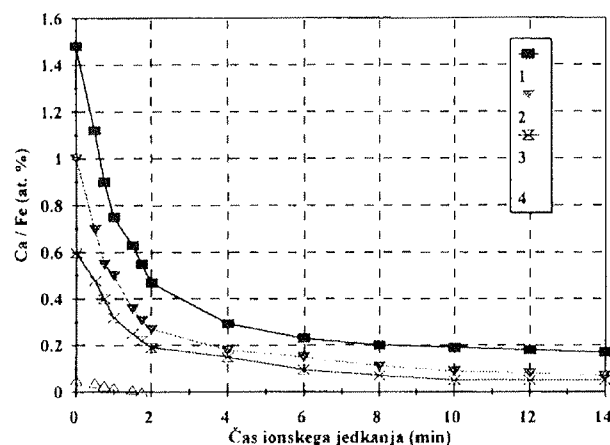
Sl. 1 Velikost zrn vzorcev 1, 2, 3 in 4 v odvisnosti od atm. pogojev sintranja



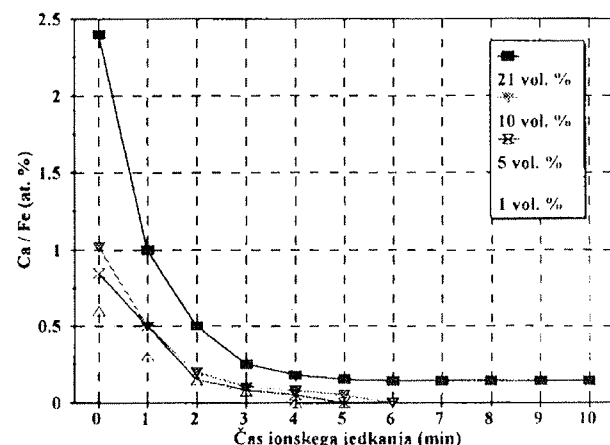
Sl. 2 Koncentracija FeO vzorcev 1, 2, 3 in 4 v odvisnosti od atm. pogojev sintranja

Kemijska sestava mej med zrnji v odvisnosti od vsebnosti CaO in atmosferskih pogojev sintranja je bila določena s pomočjo AES. Sl. 3a prikazuje tipični koncentracijski gradient po globini vzorcev ferita 1, 2, 3 in 4, sintranih v atmosferi z 21% O₂. AES intragranularno lomljenih površin kaže, da se pri večjih vsebnostih CaO vgrajuje več dopanta na meje med zrnji. Sl. 3b prikazuje globinski gradient koncentracij CaO na mejah med zrnji vzorca 1, v odvisnosti od atmosferskih pogojev sintranja.

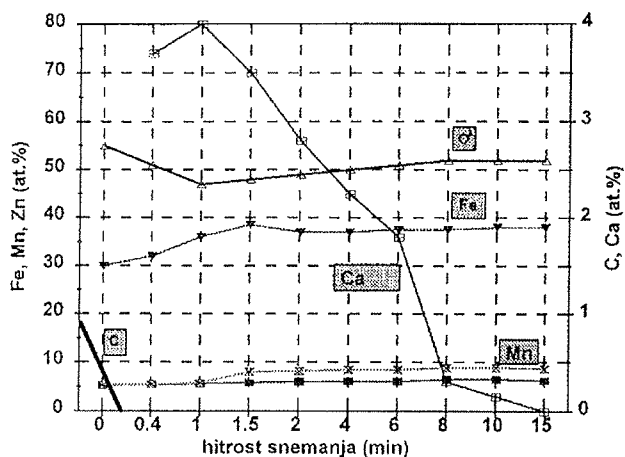
CaO se nalaga na mejah med zrnji, kjer manjša mobilnost mej in vpliva na končno velikost zrn. Mehanizem vpliva dodatkov CaO lahko razložimo kot efekt difuzije topljenca (9). Nečistoče, ki se nalagajo na mejah med zrnji, zavirajo premike mej in s tem rast zrn. Velikost in naboj dopanta določata energetsko področje na mejah med zrnji, kjer se bo dopant vgrajeval. Med potekom rasti zrn ioni dopanta difundirajo sočasno s premiki mej med zrnji. Hitrost premikanja je obratnosorazmerna širini področja, kjer dopant reagira z mejo med zrnji. V našem primeru lahko obravnavamo koncentracijski gradient CaO, ki se nahaja po širini δ kot področje kjer dopant reagira z mejo. Hitrost premikov meje med zrnji je sorazmerna $1/\delta$. Pri večjih koncentracijah in prodiranju CaO v globino MnZn ferita (sl.3a) bo difuzija topljenca povečana, rezultat pa je manjša povprečna velikost zrn (sl.1).



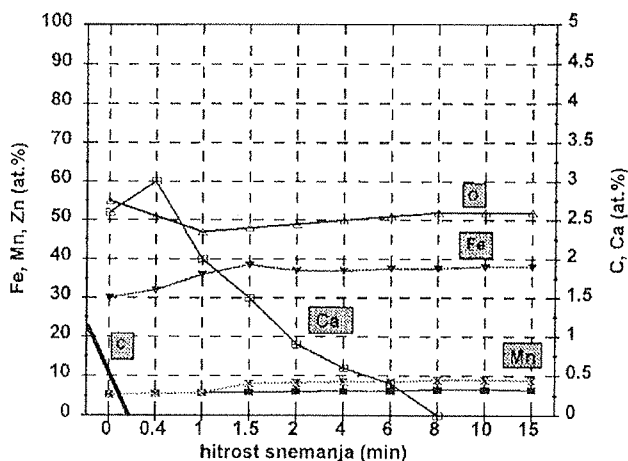
Sl. 3a Koncetr. gradient CaO v vzorcih 1, 2, 3, in 4



Sl. 3b Koncetr. gradient CaO v vzorcu 1 v odvisnosti od atm. pogojev sintranja



Sl. 3c AES koncentracijski gradient vzorca 1, sintrana pri koncentraciji 10 vol.% O₂



Sl. 3d AES koncentracijski gradient vzorca 1, sintrana pri koncentraciji 1 vol.% O₂

Po drugi strani pa reduktivna atmosfera poveča vsebnost FeO kar ima za posledico izrivanje Ca²⁺ iona iz meje in s tem bistveno manjši globinski koncentracijski gradient (sl. 3b, 3c, 3d). Vsled temu je bilo moč pričakovati prekomerno rast zrn, izkazalo pa se je, da prihaja do zaviranja rasti zrn, ki je posledica prodiranje por skozi meje med zrni (sl.1).

Če primerjamo upornost mej med zrni in ustrezni globinski koncentracijski gradient Ca²⁺ (sl. 3b), opazimo korelacijo med globino koncentracijskega gradienta Ca²⁺ na mejah med zrni (δ) in upornostjo meje (R_m). Po drugi strani pa je upornost vzorcev sintranih v različnih parcialnih tlakih O₂ znotraj zrn konstantna kljub temu, da koncentracija Fe²⁺ narašča (sl. 2). Vzrok je v prisotnosti Ti⁴⁺ in Sn⁴⁺ ionov v kristalni mreži, ki tvorijo stabilne pare Fe²⁺ - Ti⁴⁺ (Sn⁴⁺), ki preprečujejo preskok elektronov in s tem padec električne upornosti ferita (8).

V vzorcih z najvišjo vsebnostjo FeO so močnostne izgube najvišje, kljub dejstvu, da je tu povprečna velikost zrn najmanjša. Iz AES koncentracijskih gradientov se vidi, da imajo vzorci z največ Fe²⁺ najožje notranje meje med zrni tj. ozek koncentracijski gradient (sl. 3d). Po drugi strani pa visoke vsebnosti Fe²⁺ ionov v notranjosti feritnih zrn kot tudi na mejah med njimi povečajo število prebitnih elektronov, ki z relativno majhnim dodatkom energije preskočijo na drug mrežni položaj in posledično povečajo prevodnost feritov. Iz rezultatov torej lahko vidimo, da je v vzorcih z visoko vsebnostjo Fe²⁺ ionov debelina mej med zrni ključnega pomena za velikost visokofrekvenčnih vrtilnih izgub. Pri načrtovanju in razvoju visokofrekvenčnih parametrov MnZn feritov so torej ključnega pomena mikrostrukturni parametri in lastnosti mej med zrni, ker bistveno vplivajo na končne elektromagnetne in uporabne lastnosti močnostnih MnZn feritov za visoka frekvenčna področja. Da bi izboljšali magnetne lastnosti močnostnih MnZn feritov z nizkim povprečnim premerom zrn in visoko vsebnostjo FeO, smo že izvedli prve preliminarne študije vpliva dodatne termične obdelave sintranih vzorcev pri temperaturnih (1100 °C) in atmosferskih pogojih (0.7 vol% kisika) oz. pri spremenjenih atmosferskih in temperaturnih pogojih sintranja z vpeljavo homogenizacije v fazi ohlajanja pri ravnotežnih pogojih, kjer poteče reoksidacija mej med zrni in segregacija večvalentnih ionov. Proces poteče brez mikrostrukturnih sprememb zaradi nizke temperature sintranja. Prvi rezultati dodatne termične obdelave pri spremenjenih atmosferskih in temperaturnih pogojih kažejo znižanje močnostnih izgub pri vzorcih dopiranih s CaO v povprečju za 20 do 30 %.

Koliko dodatna termična obdelava sintranih vzorcev dopiranih z CaO oz. spremenjeni atmosferski in temperaturni pogoji v fazi sintranja (z uvedbo faze homo-

Tabela 1: Upornost mej med zrni ($R_{m.z.}$) in upornost zrn (R_z) vzorcev 1, 2, 3 in 4

Vzorec	1		2		3		4	
vol. % O ₂	R_z [Ω]	$R_{m.z.}$ [Ω]	R_z [Ω]	$R_{m.z.}$ [Ω]	R_z [Ω]	$R_{m.z.}$ [Ω]	R_z [Ω]	$R_{m.z.}$ [Ω]
21	10	2800	10	2250	7	100	8	15
10	10	2500	10	2000	9	90	9	17
5	10	2100	10	1900	9	72	8	19
1	10	2100	10	1700	9	60	12	17

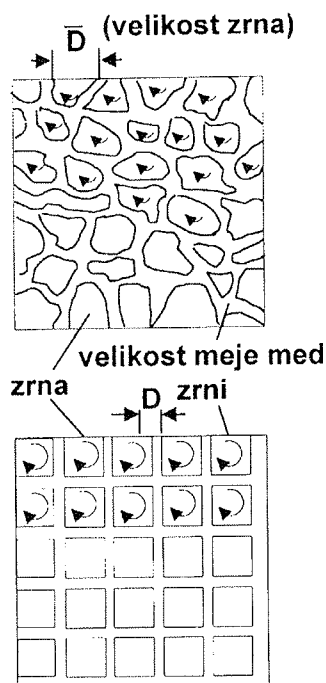
Tabela 2: Močnostne izgube (P - celotne, P_H - histerezne; P_E - vrtilne) Mn-Zn feritnih vzorcev 1, 2, 3 in 4 v (mW/cm^3) merjene pri $T = 80^\circ\text{C}$, $B = 50 \text{ mT}$ in $f = 700 \text{ kHz}$, sintranih pri 21, 10, 5 in 1 vol. % kisika

Vzorec	1			2			3			4		
vol. % O_2	P_H	P_E	P	P_H	P_E	P	P_H	P_E	P	P_H	P_E	P
21	28	462	490	25	490	515	25	585	610	46	857	903
10	17	306	323	17	323	340	19	347	366	37	681	718
5	13	251	264	14	264	278	23	426	449	40	759	799
1	17	301	318	17	318	335	36	661	697	55	1024	1079

genizacije pri ravnotežnih pogojih) dejansko znižajo celokupne izgube pa je tema obstoječih raziskav pri študiju in razvoju nove generacije močnostnih MnZn feritov za frekvenčna področja $f > 1 \text{ MHz}$.

Z višanjem frekvenčnega območja uporabe MnZn feritnih materialov postaja delež vrtilnih izgub vse večji in začne postopoma prevladovati nad histereznimi izgubami, katerih delež se drastično zmanjša. Pri obravnavanju vrtilnih izgub je potrebno upoštevati dva ključna modela:

- v prvem modelu so magnetna zrna med seboj izolirana, vrtilni tokovi pa se pojavljajo le znotraj zrn (slika 4). Vsako zrno prispeva k celokupnim vrtilnim izgubam. V mejnem primeru, ko so meje med zrn dovolj debele in se bistveno znižajo njihova električna kapacitivnost oz. postane frekvenčna odvisnost impedance zanemarljiva, lahko opišemo mikrostrukturni model ferita z ekvivalentnim vezjem, kjer



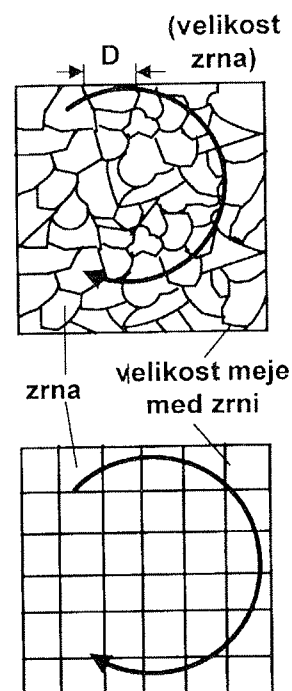
Slika 4: Shema dejanske in idealne strukture materiala z izoliranimi magnetnimi zrn

prevladuje čista omska upornost. V tem primeru se da pokazati (10), da so močnostne izgube sorazmerne s kvadratom povprečne velikosti zrn:

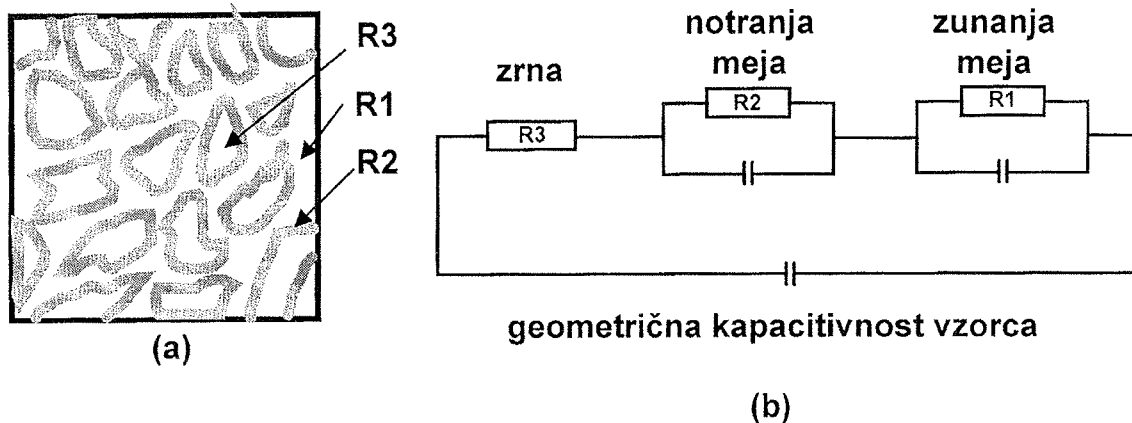
$$P_E = \frac{cD^2}{\rho} B_m^2 f^2$$

B_m je maksimalna gostota magnetnega pretoka, f je frekvenca, ρ je električna upornost, D povprečna velikost zrn in c koeficient vrtilnih izgub

- v drugem primeru so meje med zrn prepustne za vrtilne tokove (slika 5) in se po kemijski sestavi razlikujejo od notranjosti zrn. Za takšen material, ki ga sestavljajo polprevodna zrna in visoko omsko uporne meje je nadomestno električno vezje sestavljeno iz vzporedno vezane uporovne in kapacitivne komponente.



Slika 5: Shema dejanske in idealne mikrostrukture materiala z mejami med zrn, prevodnimi za vrtilne tokove



Slika 6: Shematski model mikrostrukture, ki ustreza nadomestnemu električnemu vezju, sestavljenem iz vzporedno vezane uporovne in kapacitivne komponente
a) Shema polikristalnega MnZn ferita (R_1 - upornost neferomagnetne meje med zrn, R_2 - upornost feromagnetne notranje meje zrna in R_3 - feromagnetnih prevodnih zrn)
b) Shema nadomestnega vezja

Impedanca vzporednih $R_i C_i$ elementov, ki običajno predstavljajo nadomestno vezje MnZn feritne keramike, je $Z = Z' - jZ''$, kjer je

$$Z' = \sum R_i / [1 + (\omega R_i C_i)^2]$$

in

$$Z'' = \sum R_i [\omega R_i C_i / (1 + \omega R_i C_i)^2]$$

Impedanca

$$Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{za } \omega RC \ll 1,$$

kjer je $\omega = 2\pi f$, bo približno enaka omski upornosti $Z \rightarrow R$. V primerih $\omega RC \gg 1$ in posledično $Z \rightarrow 1/\omega C$ je kapacitivnost mej med zrn zelo pomembna v MnZn feritih.

Z namenom, da razložimo odvisnost močnostnih izgub od povprečne velikosti zrn, smo uporabili za MnZn ferit modelno mikrostrukturo imenovano "Brick Wall Model" (BWM). Model sestavljajo kocke MnZn ferita, ki so izolirane z neprevodnimi plastmi debeline δ_{meje} . Te plasti so usmerjene pravokotno in vzporedno na glavno os, ki je hkrati tudi smer električnega polja. Meje med zrn, ki so vzporedno z glavno osjo, električno niso aktivne. Po drugi strani pa meje med zrn, ki so pravokotne na smer električnega polja, predstavljajo visoko omske uporovne plasti, pravokotne na glavno os.

Kadar je upornost materiala mnogo manjša od upornosti mej med zrn, lahko vsako plast predstavimo z nadomestnim vezjem, ki ga tvorijo vzporedno vezani omska in kapacitivna upornost R - C parov.

Z uporabo tega modela lahko makroskopsko upornost, ki jo lahko določimo iz impedančnega spektra, izrazimo kot

$$R_{meje}^{mak} = R_{meje}^{mik} L / (D + \delta_{meje})$$

kjer je $L/(D + \delta_{meje}) \cong L/D$ število mej med zrn v vzorcu, ki so pravokotne na električno polje. δ_{meje} je debelina meje med zrn.

$R_{meje}^{mak} = \rho_{meje}^{mik} L / A$ je makroskopska upornost, dobljena iz diagramov kompleksne impedance, L/A pa je razmerje med dolžino in površino vzorca.

Pri nizkih frekvencah, kjer velja za $\omega RC \ll 1$, lahko pokažemo, da so vrtilne izgube sorazmerne s povprečno velikostjo zrn in obratno sorazmerne z upornostjo mej med zrn R_{meje}^{mik} . Po drugi strani pa pri visokih frekvencah ($\omega RC \gg 1$ in $Z \rightarrow 1/\omega C$), če spet uporabimo model "opečnaste stene" (BWM), kjer je vsak presek meje med zrn pravokoten na električno polje, velja zveza $C_{mik} = \epsilon_0 \epsilon_{meje} (A/\delta_{meje})$. Pri tem pomeni C_{mik} kapacitivnost posamezne meje. Če predpostavimo, da je število mej med zrn $\cong L/D$, dobimo izraz $1/C_{mak} = (L/D) 1/C_{mik}$, kjer je $C_{mak} = \epsilon_0 \epsilon_{meje} (D/\delta_{meje}) A/L$ enaka kapacitivnosti celoga vzorca, ki jo lahko izmerimo. Ko vstavimo izraz za impedanco v splošno enačbo za vrtilne izgube, dobimo sledečo zvezo:

$$P_E \cong c A B_m^2 f^2 \omega C_{mak} \cdot \epsilon_{meje} D / \delta_{meje}$$

Iz vsega navedenega lahko sklepamo, da pri pogoju $\omega RC \gg 1$ določajo vrtilne izgube povprečna velikost zrn, debelina mej med zrn in njihova dielektrična propustnost. Najpomembnejša ugotovitev pa je dejstvo, da je povprečna velikost zrn dominantni mikrostrukturni parameter v celotnem področju frekvenc, ki določa vrtilne izgube (10).

Zaključki:

- večanje vsebnosti CaO in zniževanje parcialnega tlaka bistveno vplivata na razvoj mikrostrukture MnZn ferita
- nizek parcialni tlak kisika večja vsebnost FeO, tanjša meje med zrn, krajša globinski koncentracijski profil Ca^{2+} in povzroča padec upornosti mej med zrn.

- močnostne izgube Mn-Zn feritov se z dodatkom CaO znižujejo, obenem pa se poveča upornost in širina frekvenčnega področja uporabnosti feritnega materiala.
- povprečna velikost zrn, debelina mej med zrn in dielektrična prepustnost so dominantni parametri vrtničnih izgub
- razvita je nova kvaliteta visokofrekvenčnega močnostnega Mn-Zn ferita, ki je prenešana v redni proizvodni proces in se že uspešno trži na zahtevnem svetovnem tržišču..

ZAHVALA - Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, ki je z velikim razumevanjem finančno podprlo skupno razvojno raziskovalno delo.

Reference

- /1/ M. PAULUS, C. GUILLARD, "Technical Magnetization-Grain Structure and Magnetic Properties", J. Phys. Soc. Jpn., 17; Suppl. B1, 632-641 (1962)
- /2/ M. PAULUS, "Properties of Grain Boundaries in Spinel Ferrites", Mater. Sci. Res., 3, 31-47 (1966)
- /3/ Y. BANDO, T. KATO, "Phase Equilibria in the System Calcium Oxide- Man. Zinc Ferrite", Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 46, 189-291 (1971)
- /4/ P.E.C. FRANKEN, "Examination of Grain Boundaries of MnZn Ferrites by AES and TEM", J. Am. Cer. Soc. 63, 315-319 (1980)
- /5/ R.C. SUNDHL, B.B. GHATE, "Grain Boundary Chemistry and Magnetic Properties of MnZn Ferrites", Adv. in Ceramics, Vol 1, 502-511 (1981)

- /6/ A. NAKATA, H. CHIHARA, "Microscopic Study of Grain-Boundary Region in Polycrystalline Ferrites", J. Appl. Phys. 51(1), 4177-4179 (1985)
- /7/ M. DROFENIK, S. BESENIČAR, M. LIMPEL, "Influence of the Dimensions of MnZn Ferrite Samples", Advances in Ceramics, Vol. 16, 229-236 (1985)
- /8/ M. DROFENIK, A. ŽNIDARŠIČ, I. ZAJC, "Highly Resistive Grain Boundaries in Doped MnZn Ferrites for High Frequency Power Supplies", J. Appl. Phys. July (1997)
- /9/ J.W. CAHN, "The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion", Acta Met. 10, 789-798 (1962)
- /10/ A. Žnidaršič, "Vpliv sestave in mikrostrukture na magnetne lastnosti MnZn feritov", Doktorsko delo, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, december 1998

dr. Andrej Žnidaršič, dipl. ing.
ISKRA FERITI, d.o.o.
Stegne 29, 1000 Ljubljana

prof. dr. Miha Drofenik dipl. ing.
Inštitut Jožef Stefan
Jamova 39, 1000 Ljubljana

Prispelo (Arrived): 9.6.99

Sprejeto (Accepted): 16.6.99