

LA KATKISININ BaFe₁₂O₁₉ KALICI MIKNATISLARIN MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Gülten SADULLAHOĞLU

Metalurji Yüksek Mühendisi

Burcu ERTUĞ

Metalurji Yüksek Mühendisi

Hasan GÖKÇE

Metalurji Yüksek Mühendisi

M. Lütfi ÖVEÇOĞLU

Metalurji Yüksek Mühendisi

ÖZET

Ba_{0,85}La_{0,15}Fe₁₂O₁₉ örnekleri katkısız BaCO₃, Fe₂O₃ ve La₂O₃ katkılı bileşik tozlarının mekanik alaşımlanması ve klasik katı hal sinterlenmesi ile üretilmiştir. Faz bileşimi ve manyetik özellikler, X-ışınları difraksiyonu ve titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile belirlenmiş ve manyetizasyon ölçümleri için en fazla 8 kOe manyetik alan uygulanmıştır. Katkısız bileşimin doyma manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyonu, La katkılı örneklerin Mr ve Ms değerlerinden daha yüksektir. Diğer taraftan, La katkısı koerzivite değerlerinde artışa neden olmuştur.

Anahtar kelimeler: Sert mıknatıs, baryum hegzaferrit, mekanik alaşımlama, manyetik özellikler.

ABSTRACT

The samples of Ba_{0,85}La_{0,15}Fe₁₂O₁₉ were prepared by the solid state sintering using stoichiometric proportions of pure BaCO₃, Fe₂O₃ and of La₂O₃ added compositions. The phase compositions were investigated by X-ray diffraction technique and magnetic properties were determined by using vibrating sample magnetometer (VSM) up to 8 kOe. The saturation magnetization and remanent magnetization of pure composition was higher than that of La doped composition. On the other hand, La substitution improved the coercivity of hard magnets.

Keywords: Permanent magnets, barium hexaferrite, mechanical alloying, magnetic properties.

1.GİRİŞ

Baryum hegzaferrit (BaFe₁₂O₁₉), magnetoplumbite yapısında kristallenen bir bileşiktir. Bu yapı, ilk defa Adelsköld tarafından incelenmiştir ve oksijen veya baryum-oksijen tabakalarının sıkı paket şeklinde istiflenmesinden oluşmaktadır, demir atomları ise üç farklı oktahedral, tetrahedral ve bipiramidal konumda bulunmaktadır. Spinel S blok (Fe₁₁O₁₆)⁺, R blok adı verilen (BaFeO₃)⁻ tabakaları ile birbirinden ayrılmaktadır [1]. Yüksek koerzivite, korozyon direnci ve yüksek kimyasal kararlılığı nedeniyle baryum hegzaferrit, ticari kalıcı mıknatısların üretiminde, veri depolamada ve mikrodalga cihazlarda önemli ölçüde kullanılmaktadır [2,3].

Baryum hekzaferritin yapısal ve manyetik özelliklerini geliştirmek amacıyla pek çok üretim yöntemi denenmiştir. Birlikte çöktürme, hidrotermal yöntem, sol-jel, camın kristalizasyonu ve düşük sıcaklıkta yanma reaksiyonu, sözkonusu yöntemlerden bazılarıdır [4]. Sert ferrit tozlarının hazırlanmasında bilyalı değirmende öğütme yöntemi de uygulanmıştır. Bu yöntem yardımıyla çok küçük boyutta ferrit toz partikülleri ve morfolojileri elde edilmiştir. Bilyalı değirmende öğütme üzerine yapılan çalışmalar, optimum manyetik özelliklerin, 1000-1300°C'de sinterleme sonucu ortaya çıktığını göstermiştir [5]. Klasik katı hal reaksiyonu yönteminde önce BaCO₃ bozunmakta, daha sonra BaFe₂O₄ ara bileşiği meydana gelmektedir. Baryum hegzaferrit, bu bileşikten dolaylı yoldan oluşmaktadır [6].

Ba²⁺ ve Fe³⁺ konumlarına çeşitli elementler ilave edilerek baryum hegzaferritin manyetik özellikleri geliştirilebilmektedir. Ba iyonu konumlarına, Fe iyonlarından daha büyük olan La iyonları katılabilir. M-tipi hegzaferritlerde Ba ve Sr iyonlarının yerine lantanın kısmen yerleşmesi, doyma manyetizasyonunu önce arttırdığı ve daha sonra La oranı arttıkça düşürdüğü görülmüştür[7]. Bu çalışmada, klasik katı hal reaksiyonu yöntemiyle üretilen baryum hegzaferrit sert mıknatısları, Termal analiz yöntemiyle La katkısının baryum ferrit fazının oluşma sıcaklığına etkisi incelenmiş, katkısız ve La katkılı sert mıknatısların manyetik özellikleri ölçülerek doyma manyetizasyonu, kalıcı manyetizasyon ve koerzivite değerleri belirlenmiştir.

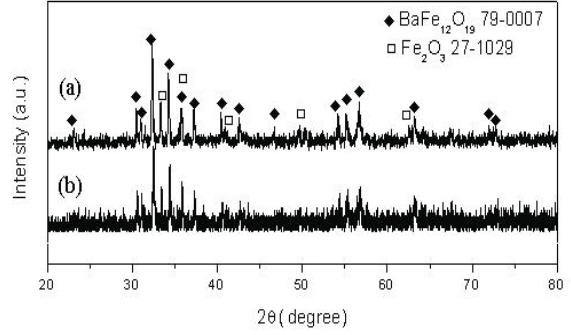
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

$BaFe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.85}RE_{0.15}Fe_{12}O_{19}$ (RE=La) örneklerinin hazırlanmasında başlangıç hammaddeleri olarak $BaCO_3$, Fe_2O_3 ve La_2O_3 kullanılmıştır. Hammaddeler, Ba/Fe mol oranı 1:12 olacak şekilde karıştırılmıştır. Karışıma Spex™ 8000 D Mixer/Mill, kullanılarak 1200 devir/dakika ile 10 saat mekanik alaşımlama uygulanmıştır. Ortalama bilya çapı 6 mm ve bilya/toz oranı 10:1 olarak belirlenmiştir. Mekanik alaşımlama sırasında tozların topaklanmasını önlemek amacıyla öğütücü ortam olarak toluen kullanılmıştır. Daha sonra toluen 200°C'de 12 saat sürede buharlaştırılmış ve tozlar 12 mm çapında peletler halinde preslendikten sonra 1000°C'de 1 ve 5 saat, 1250°C'de 1 saat sinterlenmiştir. Örneklerin faz bileşimleri, X-ışını difraksiyon (XRD) analizi ile belirlenmiştir. Preslenmiş ve sinterlenmiş örneklerin manyetik özellikleri en yüksek 8 kOe manyetik alan şiddeti uygulanarak titreşimli örnek magnetometresi (VSM) kullanılarak belirlenmiştir.

3. DENEYSEL SONUÇLAR

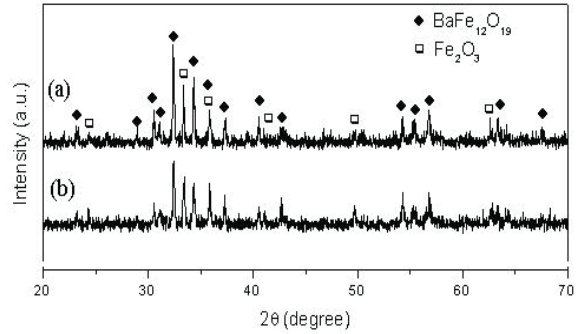
Şekil 1 ve Şekil 2, 1000°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmiş katkısız ve La katkılı bileşimlerin XRD diyagramlarını göstermektedir. Katkısız ve La katkılı bileşimlerde $BaFe_{12}O_{19}$ bileşiği ana faz olarak bulunmaktadır. Lantan (La) hegzagonal baryum ferrit kristal kafesine yerleşmiş ve mikroyapıda ikincil faz oluşmamıştır. La katkısı, $BaFe_{12}O_{19}$ fazının açılal konumlarında herhangi bir ötelenmeye neden olmamıştır. Ancak Şekil 1 (a) ve (b)'de verilen XRD diyagramları karşılaştırıldığında, katkısız örnekte fazlara ait pik şiddetleri La katkılı örneğe kıyasla daha belirgindir ve ana faz olan $BaFe_{12}O_{19}$ fazı dışında yapıda reaksiyona girmemiş Fe_2O_3 fazı da kalıntı faz olarak bulunmaktadır.

($BaFe_{12}O_{19}$ 'ün JCPDS kart numarası 79-0007'dir ve Bravais latisi basit hegzagonal olup latis sabitleri, $a = b = 0.586$ nm, $c = 2.309$ nm'dir. XRD paternlerinde kalıntı faz olarak bulunan Fe_2O_3 'ün ise JCPDS kart numarası 27-1029'dur ve Bravais latisi rombohedraldir. Kafes sabitleri, $a = b = 0.542$ nm, $c = 1.371$ nm).



Şekil 1. 1000°C'de 1 saat süreyle sinterlenmiş (a) katkısız ve (b) La katkılı örnekler için XRD diyagramları [8].

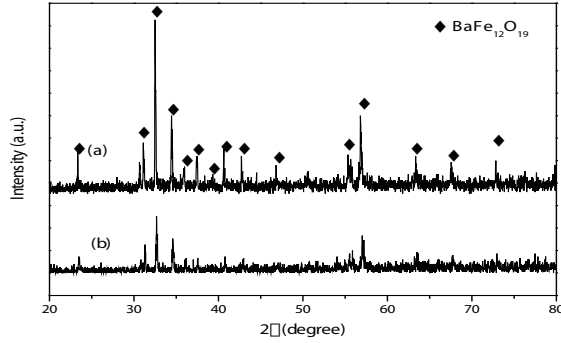
Aynı grafikte La katkılı örneğe ait pik şiddetlerinin katkısız numunenin pik şiddetine göre daha düşük olması, önceki çalışmada yer alan katkısız örnekte $BaFe_{12}O_{19}$ fazının kristallenmeye başladığı sıcaklığın (onset noktasının) daha düşük olması ile açıklanabilir [8].



Şekil 2. 1000°C'de 5 saat süreyle sinterlenmiş (a) katkısız ve (b) La katkılı örnekler için XRD diyagramları [8].

Şekil 2'de görülen XRD diyagramında 1000°C'de 5 saat süreyle sinterlenmiş La katkılı bileşimlerin pik şiddetlerinde artış görülmektedir. Bunun nedeni ana fazın sinterleme süresi ile miktarının artması ve tane büyümesi olabilir. Ancak 1000°C'de yapılan 5 saatlik sinterleme işleminde de yapıda kalıntı hematite (Fe_2O_3) fazının mevcut olduğu gözlenmiştir. Katkılı ve katkısız bileşimlerin XRD diyagramlarına ait detaylı bilgi bir başka çalışmamızda verilmiştir [8].

Şekil 3'de verilen 1250°C'de 1 saat süreyle sinterlenmiş katkısız ve La katkılı örneklerin XRD diyagramında sadece baryum hegzaferrit fazına ait difraksiyon pikleri bulunmaktadır. Aynı zamanda katkısız numuneye ait XRD paterninde manyetik fazın difraksiyon düzlemlerine ait pik şiddetleri La katkılı numuneninkiyle karşılaştırıldığında daha belirgin olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3. 1250°C'de 1 saat süreyle sinterlenmiş (a) katkısız ve (b) La katkılı örneklere ait XRD diyagramları.

Tablo 1'de göre La katkısının 1000°C'de 1 ve 5 saat süreyle yapılan sinterleme sonucu elde edilen doyma manyetizasyonu değerlerinin, katkısız bileşimden daha düşük olduğu görülmektedir. Krsitalografik yapıda La^{3+} iyonlarının Ba^{2+} iyonlarının yerine geçmesiyle yapıdaki $2a$ konumunda bulunan Fe^{3+} demir iyonlarının valans değeri Fe^{2+} olarak değişmesi demirin spin manyetik momentini düşürmektedir ve sonuçta malzemenin manyetizasyon değerini azalmaktadır. Aynı zamanda La katkısıyla kristal yapıdaki demirin spin manyetik momenti c eksenindeki doğrultusu ile bir açı yaparak bir miktar eğilmektedir, bu durum manyetizasyonun azalmasına neden olmaktadır [9]. Sinterleme süresi 5 saate çıkarıldığında katkısız ve La katkılı bileşimlerin doyma manyetizasyon değerleri artmaktadır. Bunun nedeni malzemedeki kalıcı manyetik $BaFe_{12}O_{19}$ fazının miktarının artması şeklinde yorumlanabilir. Sinterleme sıcaklığı 1250°C'ye yükseldiğinde katkılı ve katkısız numunelerin manyetizasyon değerlerindeki artış malzemedeki manyetik $BaFe_{12}O_{19}$ fazın miktarı ile ilgilidir.

Örnek	T = 1000°C t = 1 saat	T = 1000°C t = 5 saat	T = 1250°C T = 1 saat
$BaFe_{12}O_{19}$	Mr = 16.92 emu/g Ms = 27.29 emu/g Hc = 4.6 kOe	Mr = 19.1 emu/g Ms = 32.29 emu/g Hc = 4.43 kOe	Mr = 19.52 emu/g Ms = 38.02 emu/g Hc = 3.37 kOe
$Ba_{0.85}La_{0.15}Fe_{12}O_{19}$	Mr = 13.15 emu/g Ms = 22.48 emu/g Hc = 4.69 kOe	Mr = 16.38 emu/g Ms = 27.75 emu/g Hc = 4.7 kOe	Mr = 17.35 emu/g Ms = 33.97 emu/g Hc = 3.43 kOe

Tablo 1. Katkısız ve La katkılı baryum ferrit örneklerinin oda sıcaklığındaki manyetik özellikleri.

Sinterleme süresinin Hc üzerine etkisi incelendiğinde, katkısız bileşimin sinterleme süresi 5 saate çıkarıldığında meydana gelen tane büyümesi nedeniyle koerzivite düşmüştür. Burada sinterleme süresinin artmasıyla ferrit fazının oluşması devam etmekle birlikte tane büyümesi de olmaktadır. Ancak La katkılı örneğin koerzivite değerinin artan sinterleme zamanı ile düşmediği gözlenmiştir. Nadir toprak katkıları kristal anizotropisini arttırdığı için malzemenin

koerzivite değeri yükselmektedir. Ancak sinterleme sıcaklığı 1250°C'ye arttırıldığında koerzivite değerinde düşme görülmektedir, bu sıcaklıkta manyetik fazın oranı artmakla birlikte tane büyümesi de olduğu için her iki kompozisyonun Hc değerlerinde düşme görülmektedir.

4. SONUÇLAR

Mekanik alaşımlama yöntemi ve klasik katı hal sinterlemesi ile üretilen $BaFe_{12}O_{19}$ esaslı sert ferrit mıknatıslarında La katkısının manyetik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. XRD analizine göre 1000°C'de 1 ve 5 saat süreyle yapılan sinterleme işlemi, $BaFe_{12}O_{19}$ fazının oluşumunu tamamlaması için yeterli değildir. La katkısı da kalıcı mıknatıslanma (Mr) ve doyum manyetizasyonu (Ms) değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Ancak, koerzivite La katkısı ile artmıştır. Diğer taraftan sinterleme sıcaklığının 1250°C'ye yükselmesi manyetizasyon değerlerini iyileştirmekle birlikte tane büyümesinden dolayı katkı ve katkısız örneklerde koerzivite değerlerini bir miktar düşürmektedir.

TEŞEKKÜR

Manyetizasyon ölçümlerinin alınmasında VSM (Vibrating Sample Magnetometer) cihazının kullanımına izin veren sayın Doç. Dr. Orhan Kamer ve yardımcılarından dolayı sayın Doç. Dr. Baki Altuncevahir'e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. R. M. Almeida, W. Paraguassu, D. Soares Pires, R. R. Correa, C. W. de Araujo Paschoal, Impedance spectroscopy analysis of $BaFe_{12}O_{19}$ M-type hexaferrite obtained by ceramic method, *Ceramics International* 35 (2009) 2443–2447.
2. M.M. Hessian, M. Radwan, M.M. Rashad, Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (2007) 282–287.
3. J. Dho, E.K. Lee, J.Y. Park, N.H. Hur, Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite $BaFe_{12}O_{19}$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 285 (2005) 164–168.
4. H. Sözeri, Simple recipe to synthesize single-domain $BaFe_{12}O_{19}$ with high saturation magnetization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 2717–2722.
5. V. Babu, P. Padaikathan, Structure and hard magnetic properties of barium hexaferrite with and without La_2O_3 prepared by ball milling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 241 (2002) 85–88.
6. D. Lisjak, M. Drogenik, The mechanism of the low-temperature formation of barium hexaferrite, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 4515–4520.
7. H. Sözeri, İ. Küçük, H. Özkan, Improvement in magnetic properties of La substituted $BaFe_{12}O_{19}$ particles prepared with an unusually low Fe/Ba molar ratio, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 1799–1804.
8. G. Sadullahoğlu, B. Ertuğ, H. Gökçe, B. Altuncevahir, M. L. Öveçoğlu and O. Addemir, The effect of rare-earth cations on the structural properties of $BaFe_{12}O_{19}$ hard magnets, 6th International Powder Metallurgy Conference, October 05-09, 2011, Ankara, 247-251.
9. S. Ounnunkad, Improving magnetic properties of barium hexaferrites by La or Pr substitution, *Solid State Communications*, 138 (2006) 472-475.