



B₂O₃ Katkılı M-Tipi Baryum Hekzaferrit Kompozit Kalıcı Mıknatısın Üretimi ve Karakterizasyonu

Production and Characterization of B₂O₃ Added M-Type Barium Hexaferrite Composite Magnet

Gülten Sadullahoğlu

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 67100, İncivez, Zonguldak, TÜRKİYE

Başvuru/Received: 15/05/2020

Kabul / Accepted: 07/02/2021

Çevrimiçi Basım / Published Online: 07/02/2021

Son Versiyon/Final Version: 18/06/2021

Öz

Kompozit (BaFe₁₂O₁₉)_{1-x}(B₂O₃)_x (0 ≤ x ≤ 0.1) hekzaferrit örnekleri toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir. Malzemelerin yapısal ve manyetik özellikleri X – Işını Difraksiyonu (XRD) ve Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ile belirlenmiştir. XRD analizi sonuçlarına saf M-Tipi BaFe₁₂O₁₉ ferrit fazı sadece katkısız örneklerde elde edilmiş, B₂O₃ ilavesi ile birlikte BaFe₁₂O₁₉ fazının yanı sıra hematit (α-F₂O₃) ikinci bir faz olarak tespit edilmiştir. Kompozit ferrit malzemelerinin doyum manyetizasyonu (M_s) ve kalıcı manyetizasyon (M_r) B₂O₃ katkısındaki artış ile birlikte azalmıştır. Zorlayıcı alan (H_c) en yüksek değere x = 0.05 olduğunda ulaşmış, katkı miktarı daha da arttığında ana fazın hematit (α-F₂O₃) olması ve malzeme içerisinde kalıcı manyetik ferrit miktarının azalması nedeniyle H_c düşmüştür. Üretilen B₂O₃ katkılı baryum hekzaferrit kompozit malzemelerinden en iyi kalıcı manyetik özellikler x = 0.05 olduğunda elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler

“Manyetik özellikler, baryum hekzaferrit, histerezis eğrisi, kalıcı mıknatıs”

Abstract

The composite (BaFe₁₂O₁₉)_{1-x}(B₂O₃)_x (0 ≤ x ≤ 0.1) hexaferrite samples were produced by powder metallurgy method. Structural and magnetic properties of the materials were determined by using X – Ray Diffraction (XRD) ve Vibrating Sample Magnetometer (VSM). According to the results of XRD analysis pure BaFe₁₂O₁₉ ferrite phase was obtained for only undoped sample, with the addition of B₂O₃, hematite ((α- F₂O₃) was detected as a second phase. Saturation magnetization (M_s) and remanent magnetization (M_r) decreased with the increase in B₂O₃ addition. Coercivity (H_c) reached to a maximum value at x = 0.05, with the further increase in the amount of the additive, H_c decreased due to that hematite (α-F₂O₃) was matrix phase and the amount of hard magnetic ferrite decreased in the material. In the produced B₂O₃ added composite barium hexaferrite materials the best hard magnetic properties were obtained at x = 0.05.

Key Words

“Magnetic properties, barium hexaferrite, hysteresis curve, permanent magnet”

1. Giriş

Ticari bir öneme sahip olan Baryum hekzaferrit ($BaFe_{12}O_{19}$) kalıcı mıknatısı magnetoplumbit kristal yapısına sahiptir ve hekzagonal birim hücrede toplam 64 atom bulunmaktadır. Boyutları birbirine yakın olan Ba^{2+} ve O^{2-} iyonları ferromanyetik değildir ve bu iyonlar sıkı paket hekzagonal yapı düzeninde yer alırken daha küçük boyuttaki Fe^{3+} iyonlarının konumlandığı 12k, 2a, 2b noktalarındaki spinlerin doğrultuları 4f1 ve 4f2 noktalarındaki Fe^{3+} iyonlarının spinlerinin doğrultularına zıt yöndedir. Bu noktada baryum hekzaferritin toplam manyetizasyon değeri malzemeye ilave edilen katkı iyonlarının hekzagonal birim hücre içerisinde işgal ettikleri konumlara bağlıdır, ferromanyetik olmayan katkılar birim birim hücrede toplam manyetizasyon değerini azaltan 4f1 ve 4f2 konumlarını tercih ettiğinde toplam manyetizasyonu artırırken 12k, 2a, 2b noktalarına yerleştikleri zaman düşmesine neden olurlar. Baryum hekzaferrit kalıcı mıknatısların magnetokristal anizotropi sabiti (K) 0.33 MJ/m^3 ve manyetik anizotropi alanı (H_a) 17 kOe (1.7 T) 'dır. Stronsiyum hekzaferritler için anizotropi alanı biraz daha yüksektir (0.35 MJ/m^3) (Cullity & Graham, 2009; Skomski & Coey, 1999; Goldman, 2006).

M – Tipi hekzaferritlerin manyetik özelliklerini geliştirmek amacıyla yapılan birçok araştırmada katkı elementlerinin etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalar arasında Meng & Li (2013) Sol_Jel yöntemiyle üretilen baryum hekzaferrit nanotozlarının Dy katkısıyla doyum manyetizasyonunda (M_s) artış olduğunu ancak zorlayıcı alan (H_c) 'da giderek azalma gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Zhou vd., (2014) çalışmalarında, farklı oranlarda Pr ve Dy nadir toprak katkılarının Stronsiyum hekzaferritin magnetoplumbit birim hücredeki latis parametrelerine etkilerini incelemiş ve bu katkıların malzemenin zorlayıcı alan değerinde artışa neden olurken doyum manyetizasyonunda azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmada katkı elementlerinin magnetoplumbit yapı içerisindeki çözünürlüklerinin sınırlı olmasının mikroyapıda Fe_2O_3 yada diğer oksit fazların da oluşmasına neden olduğu da yer almaktadır.

Chen vd., (2010), Yasmin vd., (2018), Ali vd., (2013) M-Tipi hekzaferritlerin manyetik özelliklerde en iyi değerleri elde etmek için belirli oranlarda diğer nadir toprak katkılarından sırasıyla La, Sm ve Tb, kullanmışlardır. Doroftei vd., (2006) tarafından yapılan araştırmada La, Er ve Gd katkılı stronsiyum hekzaferrit örnekleri içinde en yüksek zorlayıcı alan değeri (H_c) La katkılı numune için 3400 Oe olarak en yüksek doyum manyetizasyonu (M_s) değeri ise Gd katkılı örnek için 48.10 emu/g olarak elde edilmiştir.

Awadallaha vd., (2016) tarafından yapılan çalışmada Mössbauer spektroskopisi ile Cu katkısının M-tipi hekzaferritin birim hücrede hangi noktaları işgal edebileceğini incelenmiştir. Buna göre Cu^{3+} iyonları, katkı oranına bağlı olarak birim hücre'e 4f1 ve 2b konumlarını tercih etmiş bu da malzemenin anizotropi alanının (H_a) ve zorlayıcı alan (H_c) değerinin düşmesine neden olmuştur. Ferromanyetik olmayan katkıların tercihen 4f1 ve 4f2 konumundaki Fe^{3+} iyonlarının yerlerini işgal ettikleri zaman antiferromanyetik yönelmeye sahip birim hücrede bu konumlardaki Fe^{3+} iyonlarının manyetik momentleri ters doğrultuda yöneldiği ve toplam manyetizasyonu azalttığı için bu latis noktalarında toplam manyetik momentte meydana gelen azalmanın birim hücredeki toplam manyetik moment değerini arttırdığı ve böylece malzemenin manyetizasyon değerini yükselttiği görülmüştür.

Awawdeh vd., (2014) Mössbauer spektroskopisi çalışmalarında bazı katkı elementlerinin magnetoplumbit kristal yapısında Fe^{3+} iyonlarının konumlandığı yerlerde farklı noktaları tercih ettiklerini belirtmişlerdir. Aynı çalışmada, Baryum hekzaferrite eklenen katkılardan Galyumun (Ga) 4f2, Alüminyumun (Al) 4f1, 4f2 ve 2a, Kromun (Cr) 12k, 2a, 4f2 konumlarını işgal ettikleri yer almaktadır. Yine bu konuda Vinnik vd., (2015) çalışmalarında Zn katkısının tercihen tetrahedral 4f1 ve oktahedral 2b 'de konumlandığını belirtmişlerdir. Elde edilen bu sonuçlarda M-Tipi hekzaferrite katılan elementlerin birim hücre içerisinde farklı noktaları tercih etmesinden dolayı malzemenin manyetik özelliklerini önemli derecede etkilediği görülmüştür.

M-tipi hekzaferritlerin manyetik özelliklerini geliştirmek amacıyla katkı elementleri ikili olarak da kullanılmıştır. Kang vd., (2015) Mn-Zn, Neupane vd., (2017) Dy-Al, Liu vd., (2017) Zn-Sn, Ashiq vd., (2015) Gd-Sn, Yasmina vd., (2019) Ce-Mn, Yang vd., (2019) Pr-Cu, Khan vd., (2014) Tb-Zn ikili katkılarının M-tipi kalıcı mıknatısların yapısal ve manyetik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir.

M-Tipi hekzaferritlerin manyetik özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılmış olan katkıların yanısıra Fe/Ba oranı ve sıcaklık gibi üretim parametreleri ya da üretim yöntemleri de literatürde yer almaktadır. Topal (2010) araştırmasında farklı üretim yöntemleri kullanarak baryum hekzaferrit malzemesinin manyetik özelliklerdeki değişimlerini incelemiştir.

Bu çalışmada, Fe/Ba oranı 12 alınarak üretilmiş olan baryum hekzaferrit tozlarına B_2O_3 katkısı farklı oranlarda eklenerek elde edilen $BaFe_{12}O_{19}/B_2O_3$ kompozit malzemesinin sinterleme sonrasındaki manyetik özellikleri ve faz yapıları incelenmiştir. M-Tipi hekzaferrit kalıcı mıknatıslar özellikle yüksek Curie sıcaklığı (T_c), kristal anizotropisi, zorlayıcı alan değeri, mükemmel kimyasal kararlılığa ve korozyon direncine sahiptir (Nazia vd. 2017). Bu üstün özellikleri sebebiyle yaygın olarak kullanılan bu mıknatısların manyetik özelliklerinin geliştirilerek endüstriyel olarak kullanımının daha da genişletilmesi amacıyla literatürde yer alan araştırmalardan farklı olarak $BaFe_{12}O_{19}/B_2O_3$ kompozit kalıcı mıknatısları üretilmiş ve hem yapısal hem de manyetik özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

(BaFe₁₂O₁₉)_{1-x}(B₂O₃)_x (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1) kompozisyonlarına sahip baryum hekzaferrit örnekleri toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiştir. Başlangıç malzemelerinden BaFe₁₂O₁₉ tozlarının üretimi için Fe₂O₃, BaCO₃ tozlarına Fe/Ba oranı 12 olacak şekilde hava atmosferinde 150 rpm dönme hızına sahip bilyeli değirmende kuru ortamda 3 saat süreyle karıştırma işleminin ardından 1200 °C de hava atmosferinde 2 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Tozların karıştırılmasında 10 mm çapında sertleştirilmiş paslanmaz çelik bilyeler ve 150 ml hacminde sertleştirilmiş çelik kavanoz kullanılmış, bilye/toz oranı 10 olarak belirlenmiştir. (BaFe₁₂O₁₉)_{1-x}(B₂O₃)_x kompozit malzemesinin üretimi için elde edilen BaFe₁₂O₁₉ ve B₂O₃ tozları belirlenen oranlarda (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1) alınarak yukarıda bahsedilen şartlarda karıştırma işlemleri aynı koşullarda tekrar uygulanmıştır. Daha sonra karışım tozları 10 mm çapında ve yaklaşık 2 mm yükseklikteki boyutlarda 10 MPa basınçta preslenmiş ve 800 °C de 2 saat hava atmosferinde sinterlenmiştir. Fırının ısıtma hızı 10 °C/dak 'dır. Sinterlenen örneklerin nihai yoğunluklarının hesaplanmasında boyutları dijital kumpasla üç kez ölçülerek ve hassas terazide üç kez tartılarak ortalamaları alınmıştır. Mikroyapıdaki fazlar X-ışını difraksiyonu ile 2θ açısı 5 – 80 ° alınarak belirlenmiş, X ışını kaynağı olarak Cu Kα kullanılmıştır. XRD analizi için numuneler önce kırılmış ve havada toz haline getirilmiştir. Örneklerin M-H histerezis eğrileri ve manyetizasyon özellikleri Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ile oda sıcaklığında +/- 12 kOe manyetik alan şiddeti uygulanarak ölçülmüştür.

3. Bulgular

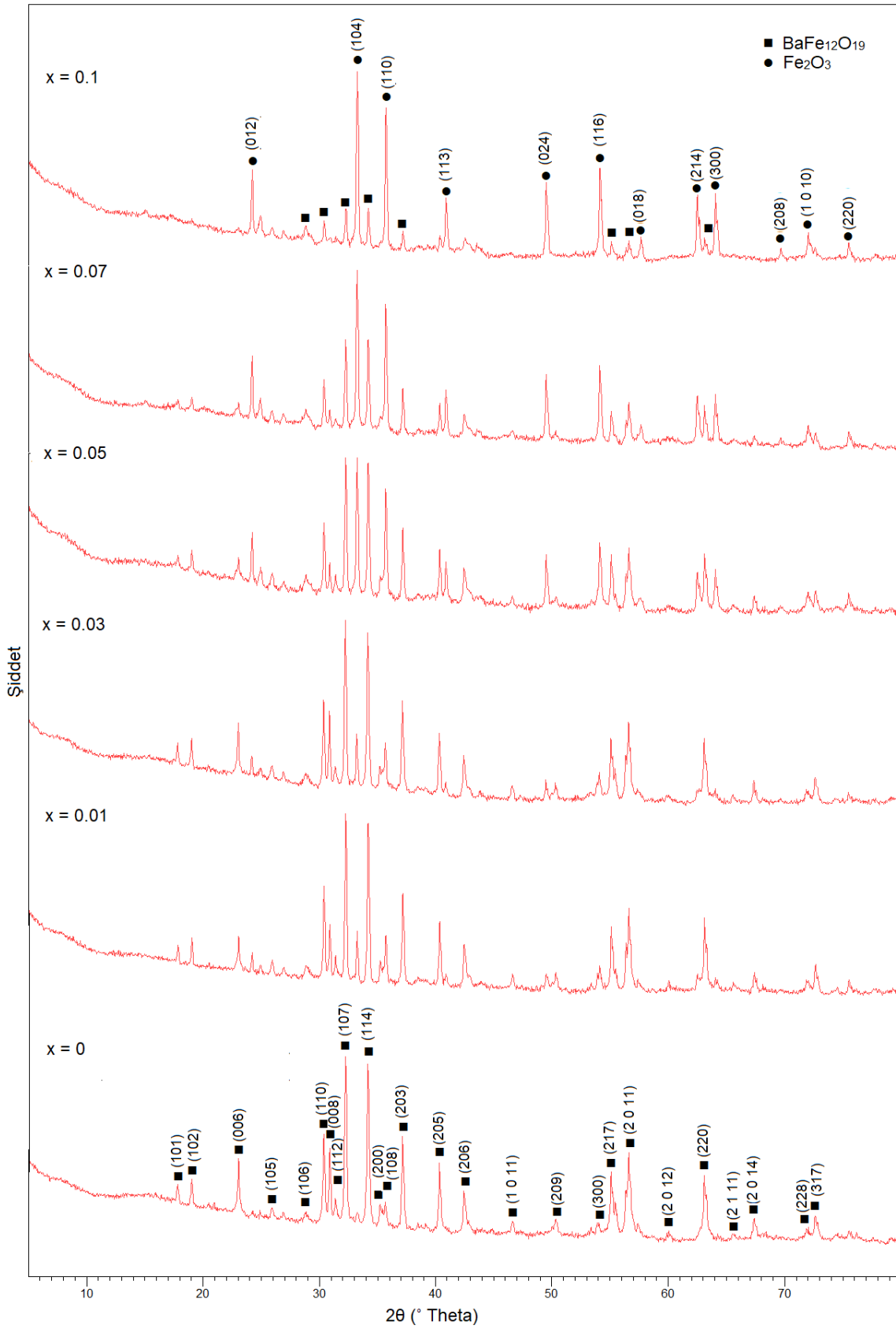
Şekil 1'de verilen (BaFe₁₂O₁₉)_{1-x}(B₂O₃)_x (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1) örneklerinin XRD difraksiyon sonuçlarına göre katkısız (x=0) numunenin XRD paterninde tespit edilen sadece kalıcı manyetik BaFe₁₂O₁₉ (JCPDS Patern no: 84-0757) fazına ait piklerin yansıma düzlemleri (101), (102), (006), (105), (106), (110), (008), (112), (107), (114), (200) (108), (203), (205), (206), (1 0 11), (209), (300), (217), (2011), (2 0 12), (220) (2 1 11), (2 0 14), (228), (317) ve bu düzlemlere karşılık gelen 2θ açıları sırasıyla 17.8064 °, 19.0249 °, 23.0353 °, 25.8950 °, 28.8388 °, 30.3496 °, 30.8560 °, 31.3418 °, 32.2218 °, 34.1489 °, 35.1904 °, 35.6373 °, 37.1152 °, 40.3516 °, 42.4571 °, 46.6071 °, 50.3007 °, 53.8832 °, 55.0881 °, 56.6155 °, 60.0383 °, 63.0995 °, 65.5691 °, 67.3606 °, 71.8788 ° ve 72.6286 ° olarak ölçülmüştür. XRD analizinde B₂O₃ ilavesi ile birlikte x = 0.01 için BaFe₁₂O₁₉ 'in yanı sıra α-Fe₂O₃ (JCPDS Patern no: 89-0598) fazına ait pikler tespit edilmiştir. Bu piklerin yansıma düzlemleri (012), (104), (110), (024), (116), (214) ve (300) ve bu düzlemlere karşılık gelen 2θ açıları 24.2098 °, 33.2148 °, 35.6809 °, 49.4927 °, 54.1338 °, 62.4986 ° ve 64.0577 ° olarak ölçülmüştür. B₂O₃ oranının artmasıyla birlikte özellikle x ≥ 0.05 olduğunda α-Fe₂O₃ fazına ait piklerin şiddetleri önemli ölçüde yükselmektedir, katkı oranı daha da artırıldığında (x ≥ 0.07) mikroyapıdaki ana faz hematit (α-Fe₂O₃) ve x = 0.1 olduğunda BaFe₁₂O₁₉ fazına ait piklerin şiddetinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu durum aynı zamanda mikroyapıda α-Fe₂O₃ miktarının da arttığını göstermektedir. Tablo 1 de yer alan hekzagonal kafes parametreleri "a", "c" ve birim hücre hacmi (V_{hücre}) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır (Ali vd., 2013).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 1$$

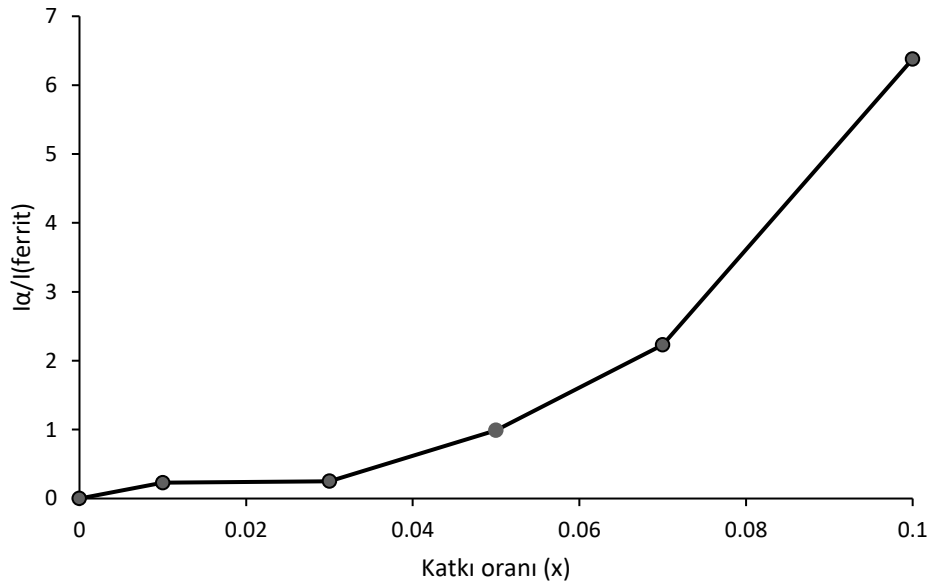
$$V_{hücre} = 0.8666a^2c \quad 2$$

BaFe₁₂O₁₉ fazının birim hücre parametrelerinin hesaplanmasında x = 0.1 için XRD paterninde bu faza ait pik şiddetleri önemli ölçüde azaldığı için a, c ve V_{hücre} hesaplanamamıştır. Tablo 1 'de verilen kafes parametrelerinden "a" için önemli bir değişme olmazken "c" ve birim hücre hacmi (V_{hücre}) azalma ve artma görülmüştür. Kafes parametresinde ve birim hücredeki azalmanın sebebi B³⁺ iyonlarının hekzagonal kafeste daha büyük iyonik çapa sahip olan Fe³⁺ konumlarına yerleşmesidir, diğer taraftan B₂O₃ oranı x = 0.03 olduğunda "c" ve V_{hücre} 'nin latisteki çarpılmadan dolayı arttığı düşünülmektedir. Elde ettiğimiz bu sonuçlar konuyla ilgili literatürde yer alan araştırmalarla uyumludur. Thongmee vd., (2003) tarafından yapılan Mössbauer çalışmasında B³⁺ katkı iyonlarının magnetoblumbit kristal yapı içerisinde Fe³⁺ iyonundan daha küçük boyutta olmasından dolayı tetrahedral 4f1 konumlarını tercih ettiği yer almaktadır. Ram (1989) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise tetrahedral konumları tercih eden B³⁺ iyonunun boyutunun küçük olması ve çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı B₂O₃ katkı miktarının artmasıyla birlikte hekzagonal birim hücrede çarpılmanın (distorsiyon) meydana geldiği yer almaktadır.

Şekil 2'de X- ışını difraksiyonunda, α-Fe₂O₃ fazının (104) düzlemine ait ana pikin bağıl şiddetinin (I_a), BaFe₁₂O₁₉ fazının (107) düzleminden yansıma sonundaki ana pikin bağıl şiddetine (I_{ferit}) oranının B₂O₃ miktarına (0 ≤ x ≤ 0.1) göre değişimi verilmiştir. Bu noktada B₂O₃ oranı x = 0.05 olduğunda BaFe₁₂O₁₉ fazının (107) düzleminden yansıyan ve α-Fe₂O₃ fazının (104) düzlemine ait ana piklerin bağıl şiddetleri arasındaki fark sadece %2 'dir, burada mikroyapıda bu iki fazın miktarlarının birbirine olduğu söylenebilir. I_a/I_{ferit} oranı x = 0.01 için 0.23, x = 0.03 olduğunda çok küçük bir artışla 0.25 'e yükselirken x ≥ 0.05 olduğunda giderek daha büyük bir artış görülmektedir.



Şekil 1. $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{B}_2\text{O}_3)_x$ örneklerinin X-Işını Difraksiyonu analiz sonuçları.



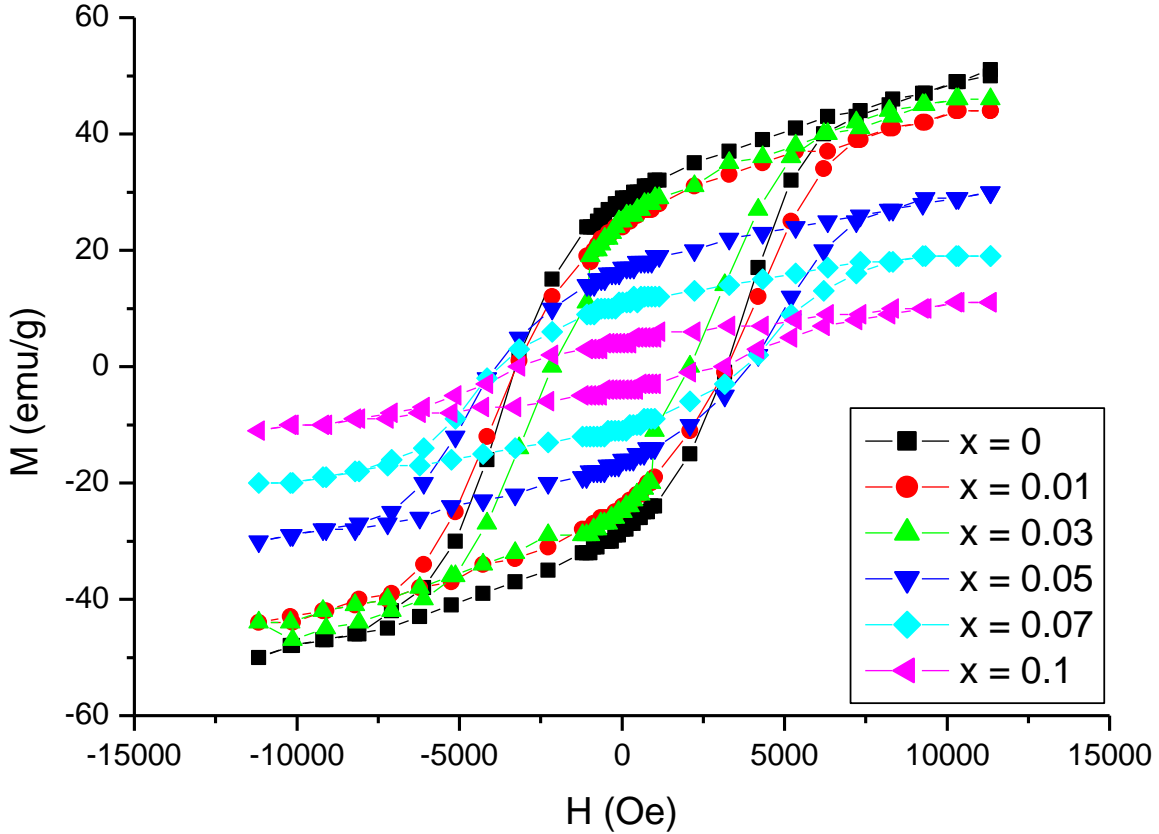
Şekil 2. $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{B}_2\text{O}_3)_x$ örneklerinin bağıl şiddet oranları.

Şekil 3 'de $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})/(\text{B}_2\text{O}_3)$ kompozit örneklerine ait M – H Histerezis eğrileri verilmektedir. B_2O_3 oranının artmasıyla birlikte doyum manyetizasyonu (M_s) ve kalıcı manyetizasyon (M_r) giderek azalırken zorlayıcı alan (H_c) yükselmekte ve histerezis eğrileri bir miktar genişlemektedir.

Elde edilen manyetizasyon değerlerindeki azalmanın birkaç sebebi olduğu düşünülmektedir, bunlardan birincisi XRD analizinde görüldüğü gibi katkı ile birlikte $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fazının yanı sıra oluşan ve çok düşük doyum manyetizasyon (M_s) ve zorlayıcı alan (H_c) değerine sahip hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fazıdır. Hematit fazının yoğunluğu 5.26 g/cm^3 olup manyetik özellikleri partikül boyutuna göre değişmektedir, Curie sıcaklığı (T_c) 956 K, oda sıcaklığındaki doyum manyetizasyonu 0.3 emu/g ve anizotropi sabiti $1 - 6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ gibi çok düşük değerlere sahiptir (Cornell & Schwerthman, 2003). Islama vd., (2012) tarafından yapılan çalışmada yaklaşık 50-60 nm arasında tane boyutlarına sahip Fe_2O_3 fazının M_s değeri 1.6 emu/g olarak bulunmuştur. Karade vd., (2019) ise araştırmalarında ortalama 5 nm tane boyutlarındaki Fe_2O_3 partikülleri için M_s ve H_c değerlerini sırasıyla 8.5 emu/g ve 19 Oe olarak belirtmişlerdir. Hematitin ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bu zayıf manyetik özellikleri nedeniyle B_2O_3 katkısıyla birlikte mikroyapıda oluşması örneklerin doyum manyetizasyonu (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. Çünkü mikroyapıdaki Fe_2O_3 miktarının artmasıyla kalıcı manyetik $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ taneleri arasındaki değiş-tokuş etkileşimi giderek zayıflamakta ve malzemenin M_r ve M_s değerlerinde azalma olmaktadır. Ram (2002) tarafından yapılan çalışmada ise B_2O_3 katkısı baryum hekzaferritin doyum manyetizasyon (M_s) değerini % 13 civarında arttırırken zorlayıcı alan (H_c) 1 kOe 'e kadar düşürmüştür. Burada manyetizasyonun artış sebebi B^{3+} iyonlarının magnetoplumbit birim hücrede tetrahedral 4f2 konumlarındaki Fe^{3+} iyonlarının yerlerini işgal etmesi ve böylece malzeme içindeki toplam manyetizasyon değerini yükseltmesinden dolayıdır. Fakat bizim çalışmamızda aynı zamanda B_2O_3 katkısıyla mikroyapıda oluşan ve düşük manyetizasyon değerine sahip olan Fe_2O_3 fazı M_s ve M_r değerlerinin düşmesine neden olmuştur.

Manyetizasyon değerlerindeki azalmanın ikinci sebebi ise B_2O_3 miktarındaki artışla katkılı numunelerin yoğunluğunun giderek azalmasıdır, burada B_2O_3 oranının yükselmesiyle birlikte mikroyapıdaki miktarı giderek artan hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fazının malzemenin sinterlenme davranışını olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Bu durum manyetizasyon değerlerinde azalmaya neden olur, çünkü manyetik taneler arasındaki boşluklar manyetizasyona ters yöndeki demanyetizasyon alanına ve toplam manyetizasyonda azalmaya sebep olmaktadır (Cullity & Graham, 2009).

Katkılı kompozit malzemelerin zorlayıcı alan (H_c) değerlerindeki yükselmenin başlıca sebebinin $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ taneleri arasında ferromanyetik özellikleri çok zayıf olan Fe_2O_3 fazının bulunmasından dolayı manyetik değiş-dokuş etkileşiminin azalmasının olduğu düşünülmektedir. Çünkü manyetik taneler arasında ferromanyetik olmayan veya düşük manyetizasyon değerine sahip bir fazın manyetik domenlerin dış manyetik alan şiddeti altında yönlendirmelerini zorlaştırması beklenir.



Şekil 3. $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{B}_2\text{O}_3)_x$ örneklerine ait M – H Histerezis eğrileri.

Tablo 1 'de üretilen katkısız ve $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})/(\text{B}_2\text{O}_3)$ kompozit örneklerin manyetik özellikleri ve yoğunluk değerleri verilmiştir. Manyetizasyon ölçümleri sonucunda saf baryum hekzaferrit için zorlayıcı alan (H_c) 3244 Oe, doyum manyetizasyonu (M_s) ve kalıcı manyetizasyon (M_r) değerleri sırasıyla 50.7 emu/g ve 28.5 emu/g olarak elde edilmiştir. M_r/M_s yaklaşık 0.50 civarından olması manyetik tanelerin rastgele yönlenmiş olduğunu göstermektedir.

B_2O_3 miktarına göre H_c değişkenlik göstermektedir, M_s ve M_r değerlerindeki genel eğilim ise azalma yönündedir ve $x = 0.1$ olduğunda M_s ve M_r sırasıyla 11.02 emu/g ve 4.18 emu/g olan en düşük değerlere ulaşırken H_c 2981 Oe 'dir. Zorlayıcı alan değerindeki bu düşmenin sebebi üretilen ferrit malzemesinin birim hacmindeki kalıcı (sert) manyetik $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ miktarındaki azalma olabilir. Manyetizasyon ölçümleri sonucunda saf baryum hekzaferrit için doyum manyetizasyonu (M_s) ve kalıcı manyetizasyon (M_r) değerleri sırasıyla 50.7 emu/g ve 28.5 emu/g ve zorlayıcı alan (H_c) 3244 Oe olarak elde edilmiştir. Kompozit baryum hekzaferrit örneklerinde $x = 0.05$ olduğunda en yüksek H_c % 17.5 artarak 3812 Oe olarak elde edilirken, M_s ve M_r değerlerinde sert bir düşme olmuştur, M_s yaklaşık % 40 azalarak 29.97 emu/g ve M_r % 35 civarında düşerek 16.59 emu/g olarak elde edilirken M_r/M_s oranı 0.55 'e yükselmiştir. Belirtilen manyetizasyon değerleri Topal (2012) tarafından yapılan çalışmada B_2O_3 oranı % 5 alındığında kaydedilen sonuçlara oldukça yakındır, ancak aynı çalışmada H_c değeri 3450 Oe olarak yer alırken, elde ettiğimiz sonuçlarda zorlayıcı alan daha yüksek bir değer olan 3812 Oe 'e yükselmiştir.

Zorlayıcı alan (H_c) değeri, kristal anizotropisi, tane boyutu, impürite fazların miktarı ve manyetik özellikleri gibi parametrelere bağlıdır. Bizim çalışmamızda, B_2O_3 oranlarına göre manyetik özelliklerdeki değişimin mikroyapıda XRD analizi sonucu tespit edilen ve zayıf manyetik özelliklere sahip olan hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fazının miktarına bağlı olarak değişmektedir.

Tablo 1. (BaFe₁₂O₁₉)_{1-x}(B₂O₃)_x örneklerinin yoğunluk (ρ) ve manyetik özellikleri.

Örnek	ρ (g/cm ³)	a (Å)	c (Å)	$V_{\text{hücre}}$ (Å ³)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s
BaFe ₁₂ O ₁₉	3.61	5.8854	23.1648	695.343	3244	50.70	25.50	0.50
(BaFe ₁₂ O ₁₉) _{0.99} (B ₂ O ₃) _{0.01}	3.59	5.8816	23.1544	694.134	3285	43.88	24.30	0.55
(BaFe ₁₂ O ₁₉) _{0.97} (B ₂ O ₃) _{0.03}	3.46	5.8888	23.1827	696.685	3175	46.03	25.38	0.55
(BaFe ₁₂ O ₁₉) _{0.95} (B ₂ O ₃) _{0.05}	3.40	5.8823	23.1698	694.761	3812	29.97	16.59	0.55
(BaFe ₁₂ O ₁₉) _{0.93} (B ₂ O ₃) _{0.07}	3.33	5.8814	23.1658	694.283	3676	19.34	10.86	0.56
(BaFe ₁₂ O ₁₉) _{0.90} (B ₂ O ₃) _{0.1}	3.27				2981	11.02	4.28	0.39

Tablo 1 'de verilen (BaFe₁₂O₁₉)_{1-x}(B₂O₃)_x ($0 \leq x \leq 0.1$) örneklerinin yoğunluk değerleri örneklerin geometrik boyutlarından hesaplanarak elde edilmiştir. Katkısız örneğin yoğunluk değeri 3.61 g/cm³ iken B₂O₃ katkısı ile birlikte $x = 0.01$ olduğunda bir miktar azalmayla birlikte 3.59 g/cm³ olarak hesaplanmıştır, katkı oranlarının artmasıyla azalma giderek devam ederek $x = 0.1$ için olan 3.27 g/cm³'e düşmüştür.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, (BaFe₁₂O₁₉)/(B₂O₃) kompozit kalıcı mıknatısları toz metalürjisi yöntemi ile üretilmiştir. Örneklerin XRD analizinde, B₂O₃ katkısı ile birlikte BaFe₁₂O₁₉ fazının yanı sıra hematit (α -Fe₂O₃) fazı tespit edilmiş ve katkı miktarı arttıkça bu faza ait piklerin şiddetlerinin giderek arttığı görülmüştür. B₂O₃ oranı $x \geq 0.07$ olduğunda ise ana faz hematittir (α -Fe₂O₃). Burada B₂O₃ katkısının iki farklı etkisinden söz edebiliriz. Bunlardan birincisi B³⁺ iyonunun kalıcı ferromanyetik BaFe₁₂O₁₉ hegzagonal kafesin tetrahedral 4f1 konumundaki Fe³⁺ iyonlarının yerlerini işgal etmesi ile manyetizasyon değerlerindeki yükselmedir. Kafes parametresi "C" nin ve birim hücre hacmi V_{hacim} 'nin azalması B³⁺ iyonlarının kristal yapıdaki Fe³⁺ iyonlarının konumlarını işgal etmesi olarak yorumlanabilir. Diğer bir etki ise katkı iyonlarının boyutunun küçük olmasından dolayı yapıya girdiğinde hegzaferrit birim hücrede meydana gelebilecek çarpılma ve iç gerilmeler nedeniyle kimyasal kararlılığın bozulması sonucu mikroyapıda zayıf manyetik özelliklere sahip hematit fazının oluşmasıdır.

Manyetizasyon ölçümlerinde katkısız baryum hegzaferrit için doyum manyetizasyonu (M_s) ve kalıcı manyetizasyon (M_r) değerleri sırasıyla 50.7 emu/g ve 28.5 emu/g, zorlayıcı alan (H_c) 3244 Oe olarak elde edilmiştir. B₂O₃ katkısıyla birlikte M_s ve M_r değerleri düşmeye başlamış, kalıcı manyetik malzeme için önemli olan en yüksek H_c değeri $x = 0.05$ için 3812 Oe olarak elde edilmiştir.

Referanslar

- Ali, I., Islam, M.U., Awan, M.S., Ahmad, M., Ashiq, M. N. & Naseem, S. (2013). Effect of Tb³⁺ substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrites synthesized by sol-gel auto-combustion technique, Journal of Alloys and Compounds, 550, 564–572. doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.121
- Ashiq, M. N., Shakoob, S., Haq, M. N., Warsi, M. F., Ali, I. & Shakir, I. (2015). Structural, electrical, dielectric and magnetic properties of Gd-Sn substituted Sr-hexaferrite synthesized by sol-gel combustion method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 374, 173–178. doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.020
- Awadallaha, A., Mahmooda, S. H., Maswadeha, Y., Bsoulb, I., Awawdehc, M., Mohaidatc, Q. I. & Juwharia, H. (2016). Structural, magnetic, and Mössbauer spectroscopy of Cu substituted M-type hexaferrites, Materials Research Bulletin, 74, 192–201. doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.10.034
- Awawdeh, M., Bsoul, I. & Mahmood, S.H. (2014). Magnetic properties and Mössbauer spectroscopy on Ga, Al, and Cr substituted hexaferrites, Journal of Alloys and Compounds, 585, 465-473. doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.174
- Chen, N., Yang, K. & Gu, M. (2010). Microwave absorption properties of La-substituted M-type strontium ferrites, Journal of Alloys and Compounds, 490, 609–612. doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.116
- Cornell, R. M. & Schwerthman, U. (2003). The Iron Oxides, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.
- Cullity, B. D. & Graham C. D. (2009). Introduction to Magnetic Materials, New Jersey, John Wiley&Sons.
- Doroftei, C., Rezlescu, E., Popa, P. D. & Rezlescu, N. (2006). Heat-treatment influence on the microstructure and magnetic properties of rare-earth substituted SrFe₁₂O₁₉. Cryst. Res. Technol., 41(11), 1112 – 1119. doi.org/10.1002/crat.200610731
- Goldman, A. (2006). Modern Ferrite Technology, New York, 2nd Edition, Springer.

- Islama, M. S., Kurawaki, J., Kusumotoa, Y., Abdulla-Al-Mamuna, M. & Mukhlis, M. Z. B. (2012). Hydrothermal Novel Synthesis of Neck-structured Hyperthermia-suitable Magnetic (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticles, *J. Sci. Res.*, 4 (1), 99-107. doi.org/10.3329/jsr.v4i1.8727
- Kang, Y. M., Kwona, Y. H., Kim, M. H. & Lee, D. Y. (2015). Enhancement of magnetic properties in Mn–Zn substituted M-type Sr-hexaferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 382, 10–14. doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.01.048
- Karade, V.C., Parit, S.B., Dawkar, V.V., Devan, R.S., Choudhary, R.J., Kedge, V.V., Pawar, N.V., Kim, J.H. & Chougale, A.D. (2019). A green approach for the synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles from *Gardenia resinifera* plant and its *In vitro* hyperthermia application, *Heliyon*, 5, e02044. doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02044
- Khan, H. M., Islam, M.U., Xu, Y., Iqbal, M. A. & Ali, I. (2014). Structural and magnetic Properties of TbZn-substituted calcium barium M-type nano-structured hexa-ferrites, *Journal of Alloys and Compounds*, 589, 258–262. doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.107
- Liu, Q., Liu, Y., Wu, C., Yu, W., Jie, L., Liwen, G. & Zhang, H. (2017). Investigation on Zn-Sn co-substituted M-type hexaferrite for microwave applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 444, 421-425. doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.007
- Meng, X. & Ji, Y. (2013). Effect of chemical composition and heat treatment condition on microstructure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{BaDy}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) microfibrils, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 67, 18–28. doi:10.1007/s10971-013-3046-1
- Neupane, D., Wang, L., Adhikari, H., Alam, J. & Mishra, S.R. (2017). Synthesis and characterization of co-doped $\text{SrFe}_{12-x}(\text{DyAl})_x\text{O}_{19}$ Hexaferrite, *Journal of Alloys and Compounds* 701, 138-146. doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.088
- Topal, U. (2010). Evolution of Structural and Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ with B_2O_3 Addition, *Chin. Phys. Lett.*, 27(11), 117503. doi: 10.1088/0256-307X/27/11/117503
- Topal, U. (2012). Towards Further Improvements of the Magnetization Parameters of B_2O_3 -Doped $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Particles: Etching with Hydrochloric Acid, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 25, 1485–1488. doi.org/10.1007/s10948-012-1486-4
- Ram, S. (1989). Crystallisation of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite with an aid of B_2O_3 and the effects on microstructure and magnetic properties useful for permanent magnets and magnetic recording devices, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 82(1), 129-150. doi.org/10.1016/0304-8853(89)90073-5
- Skomski, R. & Coey, J.M.D. (1999). *Permanent Magnetism*, Bristol, Institute of Physics Publishing.
- Thongmee, S., Winotai, P., and Tang, M. (2003). Boron Site Preference in B-Doped Barium Hexaferrite, *ScienceAsia* 29, 51-55. doi: 10.2306/scienceasia1513-1874.2003.29.051
- Vinnik, D.A., Semisalova, A.S., Mashkovtseva, L.S., Yakushechkina, A.K., Nemrava, S. & Gudkova, S.A. Zhrebtsov, N.S. Perov, L.I. Isaenko, Niewa, R. (2015). Growth, structural and magnetic characterization of Zn-substituted barium hexaferrite single crystals, *Materials Chemistry and Physics*, 163, 416-420. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.059
- Yang, Y., Huang, D., Wang, F. & Shao, J. (2019). An investigation on microstructural, spectral and magnetic properties of Pr–Cu double-substituted M-type Ba–Sr hexaferrites, *Chinese Journal of Physics*, 57, 250–260. doi.org/10.1016/j.cjph.2018.11.012
- Yasmin, N., Mirza, M., Muhammadd, S., Zahid, M., Ahmad, M., Awan, M.S. & Muhammada, A. (2018). Influence of samarium substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexagonal ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 446, 276–281. doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.005
- Yasmina, N., Abdulsatara, S., Hashim, M., Zahida, M., Gillania, S. F., Kalsoomb, A., Ashiq, M. N., Inama, I., Safdard, M. & Mirzaa, M. (2019). Structural and magnetic studies of Ce-Mn doped M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites by sol-gel auto-combustion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 473, 464–469. doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.076
- Zhou, Z., Wang, Z., Wang, X., Wang, X., Zhang J., Dou, F., Jin, M. & Xu, J. (2014). Differences in the structure and magnetic properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (RE: Pr and Dy) ferrites by microwave-assisted synthesis method, *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 264-270. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.217