

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ HAMMADDELERDEN ÜRETİLEN M TİPİ STRONSIYUM
HEKZAFERRİT ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) MİKNATISIN ÖZELLİKLERİNİN KATKI
MADDELERİYLE GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak YALÇIN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Kelami ŞEŞEN

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ HAMMADDELERDEN ÜRETİLEN M TİPİ STRONSIYUM
HEKZAFERRİT ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) MİKNATISIN ÖZELLİKLERİNİN KATKI
MADDELERİYLE GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Burak YALÇIN
(506131407)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Kelami ŞEŞEN

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131407 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Burak YALÇIN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YERLİ HAMMADDELERDEN ÜRETİLEN M TİPİ STRONSIYUM HEKZAFERRİT (SrO.6Fe₂O₃) MIKNATISIN ÖZELLİKLERİNİN KATKI MADDELERİYLE GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa Kelami ŞEŞEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Serdar ÖZGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **24 Ağustos 2015**
Savunma Tarihi : **28 Mayıs 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarımı yöneten, her adımda yol gösteren, mesleki tecrübesiyle ufkumu genişleten, hiçbir zaman ilgisini esirgemeyen ve çalışmalarımın tamamlanmasında her anlamda çok büyük katkısı olan değerli hocam Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN'e,

San-Tez projemiz boyunca işbirliği içinde bulunduğumuz, çalışmalarımı destekleyen Arçelik A.Ş.'ye, verdiği çok değerli bilgiler ve aktardığı tecrübeleriyle desteklerini esirgemeyen Dr. Alper YEŞİLÇUBUK'a,

Çok çeşitli konularda yardımını gördüğüm, sevip saydığım değerli ağabeyim Dr. Fikri Erdem ŞEŞEN'e,

Proje süresince birlikte çalışma imkanı bulduğum çalışma arkadaşlarım Yük. Müh. Hakan ÖZKAN ve Yük. Müh. Umut UNAN'a,

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını esirgemeyen tüm bölüm hocalarıma, çalışanlarına ve sevgili arkadaşlarıma,

Hayatım boyunca sevgi ve maddi-manevi tüm destekleriyle yanımda olan, bugün bulunduğum noktada olmamda en büyük paya sahip sevgili annem, babam ve kardeşime

Sonsuz teşekkür, sevgi ve saygılarımla.

Mayıs 2015

Burak YALÇIN
Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. MANYETİZMA	5
2.1 Tarihçe.....	5
2.2 Temel Kavramlar.....	9
2.2.1 Histerezis.....	9
2.2.2 Curie sıcaklığı	10
2.2.3 Gidergenlik.....	11
2.2.4 Anizotropi	12
2.2.5 Manyetik duyarlılık.....	12
3. MANYETİK MALZEMELER.....	15
3.1 Manyetik Türleri	15
3.1.1 Diyamanyetiklik.....	16
3.1.2 Paramanyetiklik	16
3.1.3 Antiferromanyetiklik.....	17
3.1.4 Ferromanyetiklik	18
3.1.5 Ferrimanyetiklik.....	20
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
4.1 Çalışmada Kullanılan Hammaddeler.....	22
4.1.1 Tufal	23
4.1.2 Stronsiyum karbonat	26
4.1.3 Lantan klorür	26
4.1.4 Kobalt III oksit	27
4.1.5 Silisyum dioksit.....	27
4.1.6 Kalsiyum karbonat	27
4.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	27
4.2.1 Manyetik ayırıştırıcı	27
4.2.2 Fırın	27
4.2.3 Bilyalı değirmen.....	28
4.2.4 Atritör	28
4.3 Deneylerin Yapılışı	29
4.3.1 Tufale ısıtma işlem uygulanması	29
4.3.2 Tufalin öğütülmesi	30
4.3.3 Harman hazırlanması	30
4.3.4 Kalsinasyon	30

4.3.5 Kalsinasyon ürününün öğütülmesi	31
4.3.6 Şekillendirme	31
4.3.7 Sinterleme.....	32
4.4 Analiz Çalışmaları	32
4.4.1 Partikül boyutu analizi	32
4.4.2 SEM analizi	33
4.4.3 XRD analizi.....	33
4.4.4 Manyetik özellik analizi.....	33
4.4.5 Yoğunluk analizi	34
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	35
5.1 Analiz Sonuçları	35
5.1.1 Yoğunluk analizi	35
5.1.2 Partikül boyutu analizi	35
5.1.3 Kimyasal analiz	37
5.1.4 SEM analizi	38
5.1.5 XRD analizi.....	38
5.1.5.1 Tufalin XRD analizi	38
5.1.5.2 Kalsinasyon ürününün XRD analizi.....	41
5.1.6 Manyetik özellik analizi.....	44
5.2 Genel Sonuçlar ve Öneriler	46
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ	53

KISALTMALAR

B	: Manyetik İndüksiyon
BH_(maks)	: Maksimum Manyetik Enerji
B_r	: Kalıntı Manyetizasyon
EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi
H	: Manyetik Alan Yoğunluğu
H_c	: Koersivite
LHI	: Lineer, Homojen ve İzotropik
M	: Manyetizasyon
MMPA	: Manyetik Parametreler ve Değerlerini Yansıtan Uluslararası Geçerliliği
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T_c	: Curie Sıcaklığı
XRD	: X Işını Kırınımı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Manyetizmanın yedi dönemi	9
Çizelge 4.1 : Düşük karbonlu alaşımsız çelik kütüğün normal kimyasal bileşimi	23
Çizelge 4.2 : Tufal kaynağı düşük karbonlu alaşımsız çelik bileşimindeki elementlerin alt ve üst değerleri; (a) filmaşın, (b) inşaat çeliği.....	23-24
Çizelge 4.3 : Çizelge 4.2’de verilen bileşimdeki filmaşın göz önünde bulundurularak hesaplanan oksit bileşen oranları.	24
Çizelge 4.4 : Çizelge 4.2’de verilen bileşimdeki inşaat çeliği göz önünde bulundurularak hesaplanan oksit bileşen oranları.	25
Çizelge 4.5 : Entegre tesiste cevherden üretilen düşük karbonlu alaşımsız çeliğin beklenen kimyasal bileşimi	25
Çizelge 4.6 : Çizelge 4.5’te verilen bileşimdeki cevherden üretilen düşük karbonlu alaşımsız çelik göz önünde bulundurularak hesaplanan oksit bileşen oranları.....	26
Çizelge 4.7 : Entegre tesiste cevherden üretilen düşük karbonlu alaşımsız çeliğin tufalinin kimyasal analiz sonuçları	26
Çizelge 5.1 : 3 farklı stronsiyum hekzaferrit numunesi için yoğunluk değerleri	35
Çizelge 5.2 : Tufal (1)’nin kimyasal analiz sonucu	37
Çizelge 5.3 : Tufal (2)’nin kimyasal analiz sonucu	37
Çizelge 5.4 : Farklı stokiometrik oranlarda sentezlenen stronsiyum hekzaferrit mıknaatısların manyetik ölçüm sonuçları	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : İlave edilen La ve Co miktarlarının B_r ve H_{c_j} değerlerine etkileri.	2
Şekil 1.2 : $Fe_2O_3:SrO$ molar oranının (n) B_r ve H_{c_j} değerlerine etkileri.	2
Şekil 1.3 : $Sr_{0.7-x}Ca_{0.3}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$ ($x = 0,05-0,50$; $y = 0,04-0,40$) hekzagonal ferrit manyetik tozlarının XRD desenleri.....	3
Şekil 1.4 : $Sr_{0.7-x}Ca_{0.3}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$ mıknaatısların manyetik özellikleri.....	3
Şekil 2.1 : Ferromanyetik bir malzemenin histerezis döngüsü.....	10
Şekil 2.2 : Nikelin kendiliğinden manyetizasyonunun sıcaklığa bağıllığı	11
Şekil 2.3 : 20. yy.'a doğru manyetik malzemelerin gıdergenlik aralığında meydana gelen genişleme	11
Şekil 3.1 : Farklı malzemelerin gösterdikleri tepkilerin şematik gösterimi.....	15
Şekil 3.2 : Diyamanyetik bir malzemeye ait (a) manyetizasyonun alan bağıllılığı ve (b) manyetik duyarlılığın sıcaklıkla değışimi	16
Şekil 3.3 : Serbest atomların paramanyetizması.....	17
Şekil 3.4 : Antiferromanyetizma. (a) Spin kafesi. (b) $M(H)$. (c) χ^{-1} (T).....	18
Şekil 3.5 : Ferromanyetizma: (a) Spin kafesi, (b) Manyetizasyonun alan bağıllılığı ($T_1 < T_c \leq T_2 < T_3$), (c) $1/\chi$ 'in ısı bağıllılığı, (d) Kendiliğinden manyetizasyonun ısı bağıllılığı	18
Şekil 3.6 : Demanyetize edilmiş malzemenin manyetizasyon eğrisi veya ilk manyetizasyon eğrisi (tam çizgi). Histerezis döngüsü (kesikli çizgi).....	19
Şekil 3.7 : Ferrimanyetizma: (a) Spin kafesi, (b) Manyetizasyon eğrileri, (c) $1/\chi$ 'in ısı değışimi, (d) Kendiliğinden manyetizasyonun ısı değışimi.....	20
Şekil 4.1 : Çalışmada izlenen işlem adımlarının akış diyagramı.....	22
Şekil 4.2 : Manyetik ayırıştırıcı	27
Şekil 4.3 : a) K. H. Huppert Co. marka fırın, b) Protherm marka fırın	28
Şekil 4.4 : Bilyalı değırmenin şematik görüntüsü	28
Şekil 4.5 : Atritör tipi öğütücü.....	29
Şekil 4.6 : Isıl işlem görmemiş ve 1050 °C sıcaklıkta 8 saat tutulmuş tufalin öğütme sonrası tane boyutu dağılımı	30
Şekil 4.7 : a) Anizotropik pres cihazı, b) Basma kalıbı	31
Şekil 4.8 : Prototip numuneler	32
Şekil 4.9 : a) Retsch marka elek analiz cihazı b) Olympus marka optik mikroskop ve bilgisayar yazılımı	32
Şekil 4.10 : JOEL marka JSM 6400 model taramalı elektron mikroskobu	33
Şekil 4.11 : Permagraf cihazı	33
Şekil 4.12 : Piknometre cihazı.....	34
Şekil 5.1 : Elek analizi çalışmasının sonucu.....	36
Şekil 5.2 : Stronsiyum hekzaferrit tozunun optik mikroskop görüntüsü	36
Şekil 5.3 : SEM görüntüsü ve elementel dağılım görüntüleri	38
Şekil 5.4 : Stronsiyum hekzaferrit ($SrFe_{12}O_{19}$) fazının EDS analizi	38
Şekil 5.5 : Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den temin edilen tufalin XRD analiz sonucu	39

Şekil 5.6 : Tufalin 600 °C'ta 8 saat tutulması sonrası XRD analiz sonucu	40
Şekil 5.7 : Tufalin 1050 °C'ta 8 saat tutulması sonrası XRD analiz sonucu	40
Şekil 5.8 : Tufal (1) ile SrO/Fe ₂ O ₃ oranı 1/5,5 olacak şekilde hazırlanan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz sonucu	41
Şekil 5.9 : Tufal (1) ile SrO/Fe ₂ O ₃ oranı 1/6 olacak şekilde hazırlanan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz sonucu	41
Şekil 5.10 : Kalsinasyon ürünlerinin XRD analiz sonuçları	42
Şekil 5.11 : La ve Co katkılı kalsinasyon ürünlerinin XRD analizi	43
Şekil 5.12 : Hazırlanan farklı numuneler için (BH) _{maks} değerleri.....	44
Şekil 5.13 : Hazırlanan farklı numuneler için B _r değerleri	45
Şekil 5.14 : 506-1 deney kodlu numunenin permagraf ölçüm sonucu	45
Şekil 5.15 : 506-2 deney kodlu numunenin permagraf ölçüm sonucu	46

YERLİ HAMMADDELERDEN ÜRETİLEN M TİPİ STRONSIYUM HEKZAFERRİT ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) MIKNATISIN ÖZELLİKLERİNİN KATKI MADDELERİYLE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Manyetizma, çok eski çağlardan beri bilinmekte ve insanoğlunun ilgisini çekmektedir. Zayıf mıknatıslar doğada “mıknatıs taşı” diye adlandırılan manyetit, Fe_3O_4 , açısından zengin kayalar şeklinde çok miktarda bulunmaktadır. Bu kayalar yıldırım düşmesi sonucu oluşan büyük elektrik akımları tarafından manyetize edilmektedir.

Bilinen ilk manyetik cihaz, temel parça olarak Çin kaşığı şeklinde oyulmuş bir mıknatıs taşı barındıran *South Pointer*'dir. Bu ilk ve ilkel manyetik cihazdan sonra günümüze kadar çok sayıda gelişme yaşanmıştır. Demire “kızıl sıcaklık”tan su verilmesi ile mıknatıs özelliği (artık ısıl manyetizasyon) kazandığının keşfedilmesi sonucu ilk yapay kalıcı mıknatıslar üretilmiştir. Ardından pusulanın icadı ile denizlere açılarak yeni kıtalar keşfeden insanoğlu, daha sonraları manyetik kaldırma ve kesintisiz hareket hayalleri kurmaya başlamıştır. Manyetizma konusunda bilgi birikimi gün geçtikçe artmıştır.

19. yüzyılın başlarına gelindiğinde William Sturgeon tarafından teknik bir şaheser yaratılmıştır; elektromıknatıs. Elektromıknatıslar, o dönemki elektrik motorları ve jeneratörlerin tahrik edilmesi için kullanılan zayıf kalıcı mıknatıslardan daha etkili olduklarını kanıtlamışlardır.

İçinde bulunduğumuz on yıllar, manyetik uygulamaların muazzam derecede genişlemesine tanık olmuştur. Yüzyıl boyunca, özellikle de Avrupa’da, geliştirilen bilim, endüstrileşmiş dünyanın her yanında kullanım için hazır hale gelmiştir. Kalıcı manyetizasyon, manyetik kayıt ve yüksek frekans malzemelerindeki gelişmeler dünyada çoğu insanın faydalandığı bilgisayarlar, haberleşme aygıtları ve tüketici ürünlerinde elde edilen gelişmelerin temelini oluşturmaktadır. Kalıcı mıknatıslar, her yıl üretilen bir milyar ufak motorda var olarak elektromıknatısların yerini almak üzere geri dönmüşlerdir. Manyetik depolama, bilgi devrimi ve internete destek olmaktadır. Yerbiliminde, tıbbi görüntülemede ve faz dönüşümleri teorisinde yaşanan çığır açıcı gelişmeler manyetizmaya bağlanabilir.

Bu tezde, stronsiyum kaynağı olarak ticari stronsiyum karbonat ve demir oksit kaynağı olarak da çelik üretimi sırasında oluşan ve atık sınıfında yer alan tufalin kullanılması ile elde edilen stronsiyum hekzaferrit mıknatıs ürününün manyetik özelliklerine etki eden faktörlerin araştırılması hedeflenmiştir.

Stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretiminde geleneksel seramik üretim yöntemi kullanılmıştır. Demir oksit hammaddesi olan tufal öncelikle manyetik ayrıştırıcıdan geçirilip manyetik olmayan kısımlarından temizlendikten sonra daha etkili bir öğütme için ısıl işleme tabi tutulmuştur. Önce bilyalı değirmende, sonrasında da atritörde öğütülen tufal, ardından ticari stronsiyum karbonat ile değişik oranlarda

harmanlanmıştır. Bu harmanlar, seçilen sıcaklık ve sürelerde kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon ürünleri önce bilyalı değirmende, ardından atritörde öğütülmüştür. Elde edilen stronsiyum hekzaferrit tozları su ilave edilip yaş olarak presle şekillendirildikten sonra kontrollü olarak kurutulup belirlenen sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiştir. Sinterlenen numuneler manyetize edilerek mıknatıs haline getirilmiştir.

Çalışmalar süresince kimyasal ve manyetik analizler yapılmıştır. Hammadde olarak kullanılan farklı tufallere kimyasal analiz uygulanarak bileşimleri tespit edilmiştir. Ardından ham halde ve ısıtma işlemi uygulandıktan sonra XRD ile yarı kantitatif faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Tufalin öğütülmesi sonucunda elde edilen tufal tozuna elek ve optik mikroskop aracılığıyla boyut analizi yapılmıştır.

Tufal tozu ile stronsiyum karbonat atritör yardımıyla harmanlanarak kalsine edilmiştir. Bir kısım harman da LaCl_3 ve Co_2O_3 ilaveli olarak hazırlanmıştır. Kalsinasyon sonrası elde edilen ürün tekrar öğütüldükten sonra XRD, SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Ardından pres ile şekillendirilerek elde edilen numuneler katkısız ve SiO_2 ile CaCO_3 katkılı olarak sinterlenmiş ve sonrasında manyetize edilmişlerdir. Mıknatıs özelliği kazanan numunelere permagraf cihazı ile manyetik özellik analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucunda, en iyi değerlerin elde edildiği numunede kalıntı manyetizasyonun (B_r) 231 mT ve maksimum enerji değeri $(BH)_{\text{maks}}$ 'ın $8,2 \text{ kJ/m}^2$ olduğu tespit edilmiştir.

IMPROVING THE PROPERTIES OF M TYPE STRONTIUM HEXAFERRITE ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) MAGNET SYNTHESIZED USING LOCAL RAW MATERIALS BY SUBSTITUTION COMPOUNDS

SUMMARY

The history of magnetism is coeval with the history of science. The magnet's ability to attract ferrous object from a distance has drawn much attention of human being. Weak permanent magnets are quite widespread in nature in the form of lodestones – rocks rich in magnetite, Fe_3O_4 – which were magnetized by huge electric currents caused by lightning strikes.

First known ancient magnetic device is a device called the 'South Pointer', which has a lodestone carved in the shape of a Chinese spoon as centrepiece. Used for geomancy in China at the beginning of our era, the spoon turns on the base to align its handle with the Earth's magnetic field. The evidence of its application can be seen in the grid-like street plans of certain Chinese towns, where the axes of quarters built at different times are misaligned because of the secular variation of the direction of the horizontal component of the Earth's magnetic field.

A propitious discovery, attributed to Zheng Gongliang in 1064, was that iron could acquire a thermoremanent magnetization when quenched from red heat. Steel needles thus magnetized in the Earth's field were the first artificial permanent magnets. They aligned themselves with the field when floated or suitably suspended. A short step led to the invention of the navigational compass, which was described by Shen Kua around 1088. Reinvented in Europe a century later, the compass enabled the great voyages of discovery, including the European discovery of America by Christopher Columbus in 1492 and the earlier Chinese discovery of Africa by admiral Cheng Hou in 1433.

When we come to the Middle Ages, virtues and superstitions had accreted to the lodestone like iron fillings. Some were associated with its name. People dreamt of perpetual motion and magnetic levitation. The first European text on magnetism by Petrus Peregrinus describes a *perpetuum mobile*. Perpetual motion was not to be, except perhaps in the never-ending dance of electrons in atomic orbitals with quantized angular momentum, but purely passive magnetic levitation was eventually achieved at the end of the twentieth century.

Magnetic research in the seventeenth and eighteenth centuries was mostly the domain of the military, particularly the British Navy. An important civilian advance, promoted by the Swiss polymath Daniel Bernoulli, was the invention in 1743 of the horseshoe magnet. This was to become magnetism's most enduring archetype. The horseshoe is an ingenious solution to the problem of making reasonably compact magnet which will not destroy itself in its own demagnetizing field. It has remained the icon of magnetism up to the present day. Usually red, and marked with 'North' and 'South' poles, horseshoe magnets still feature in primary school science books

all over the world, despite the fact that these horseshoes have been quite obsolete for the past 50 years.

A technical landmark in the early nineteenth century was William Sturgeon's invention of the iron-cored electromagnet in 1824. The horseshoe-shaped core was temporarily magnetized by the magnetic field produced by the current flowing in the windings. Electromagnets proved more effective than weak permanent magnets then available for excitation of electric motors and generators.

Recent decades have witnessed an immense expansion of magnetic applications. The science developed over a century, mostly in Europe, was ripe for exploitation throughout the industrialized world. Advances in permanent magnetism, magnetic recording and high frequency materials underpin much of the progress that has been made with computers, telecommunication equipment and consumer goods that benefit most people on Earth. Permanent magnets have come back to replace electromagnets in a billion tiny motors manufactured every year. Magnetic recording sustains the information revolution and the Internet. There have been seminal advances in earth science, medical imaging and the theory of phase transitions that can be laid at the door of magnetism. The third millennium sees us at the threshold of the spin electronics age. Conventional electronics has ignored the spin of the electron.

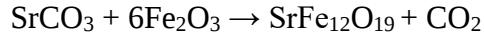
The essential practical characteristic of any ferromagnetic material is the irreversible nonlinear response of magnetization $\mathbf{M}$ to an imposed magnetic field $\mathbf{H}$. This response is epitomized by the hysteresis loop. The applied field must be comparable in magnitude to the magnetization in order to trace a hysteresis loop.

Hard magnetic materials have broad, square $M(H)$ loops. They are suitable for permanent magnets because, once magnetized by applying a field $H \geq M_s$ sufficient to saturate the magnetization, they remain in a magnetized state when the field is removed.

The hysteresis loop is central to technical magnetism; physicists endeavor to explain it, material scientists aim to improve it and engineers work to exploit it. The loop combines information on an intrinsic magnetic property, the spontaneous magnetization M_s which exists within a domain of a ferromagnet, and two extrinsic properties, the remanence M_r and coercivity H_c , which depend on a host of extraneous factors including the sample shape, surface roughness, microscopic defects and thermal history, as well as the rate at which the field is swept in order to trace the loop.

Aim of this study is to determine the effects of various factors on M type strontium hexaferrite magnets. Scale, as the iron oxide source and commercial strontium carbonate, as the strontium source, were used for synthesis as starting materials. Also, LaCl_3 and Co_2O_3 were used for La and Co sources as substitution compounds.

The strontium hexaferrite was synthesized by conventional ceramic process. First of all, non-magnetic contaminations were removed from the scale using magnetic separation. Then, in order to improve the effectiveness of milling, the scale was subjected to heat treatment, at 1050 °C for 8 hours. After that, the heat treated scale was first ball milled and then milled using attritor. Following milling process, batches of different strontium carbonate – scale ratios (1/5; 1/5,5; 1/6) were prepared. Then, prepared batches were calcined at 1200 °C for 24 hours. The reaction occurs during calcination is as follows:



Calcined strontium hexaferrite was again ball milled and milled using attritor, consecutively. Obtained strontium hexaferrite powders were pressed into pellets. 0.5 wt% SiO₂ and 0.5 wt% CaCO₃ were added to some part of the calcination product, then sintered. After shaping, the pellets were sintered at 1200 °C for 4 hours. Finally, sintered samples were magnetized.

During the study, some analyses were also carried out. The chemical composition of the scales, which are used as raw material, were determined by chemical analysis. It's found out that two different scales contain different amount of impurities. After XRD analysis of the calcined strontium hexaferrites with two different scales as raw material, the results showed that while strontium hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) phase ratio is around 88-90 % for the sample with higher impurity containing scale, it is approximately 100 % for the sample with lower impurity containing scale. Considering this results, scale with lower impurity content was used for the rest of the study.

After shaping the strontium hexaferrite powders using press, samples were sintered and then magnetized. Following magnetization, magnetic property analyses were carried out using permeagraph. The best results obtained from samples are remanence (B_r) of 231 mT and maximum energy product [(BH)_{max}] of 8,2 kJ/m².

1. GİRİŞ

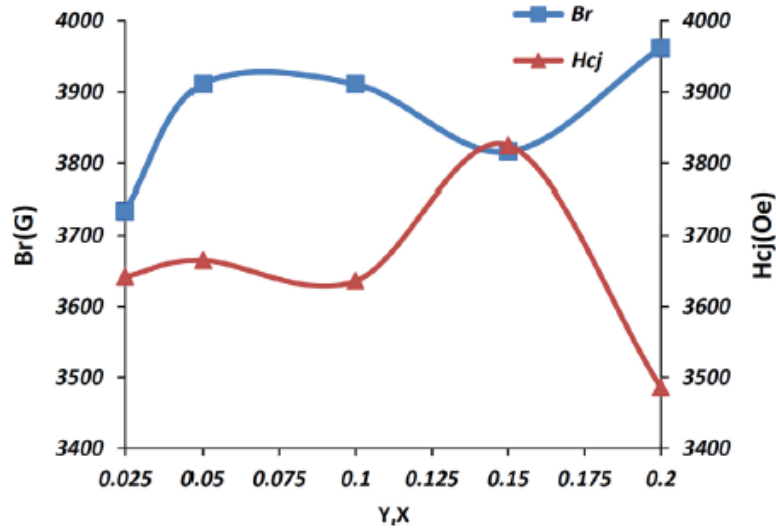
M tipi hekzaferritler $MFe_{12}O_{19}$ (M = Ba, Sr ya da Pb) oldukça önemli kompleks oksitlerdir. Manyetik özellikleri bu malzemeleri kalıcı mıknatıslar, kayıt medyaları, ev eşyaları gibi alanlarda tercih edilir kılmıştır. Günümüzde elektrik motoru teknolojisinde de büyük bir öneme sahiptirler. Sert hekzagonal manyetik ferritler, yüksek kristal anizotropileri ve buna bağlı olarak kuvvetli koersiv alanları, yüksek kalıntı manyetizasyonları, kimyasal kararlılıkları gibi özellikleri sebebiyle ilgi odağıdır. Stronsiyum hekzaferritlerin manyetik özellikleri tane boyutu, porozite ve tane büyümesini etkileyen ikincil fazlar gibi mikroyapısal özelliklerine bağlıdır. Sert manyetik (Sr, Ba) ferritlerin manyetik özellikleri yapıya eklenen katkı malzemeleriyle geliştirilebilmektedir [1-5].

Bu tezin amacı, bahsedildiği üzere çeşitli uygulamalarda önemli bir malzeme olan stronsiyum hekzaferrit mıknatısın, yerli hammaddeler kullanarak üretilmesi ve mıknatısın manyetik özelliklerine etki eden faktörlerin araştırılmasıdır.

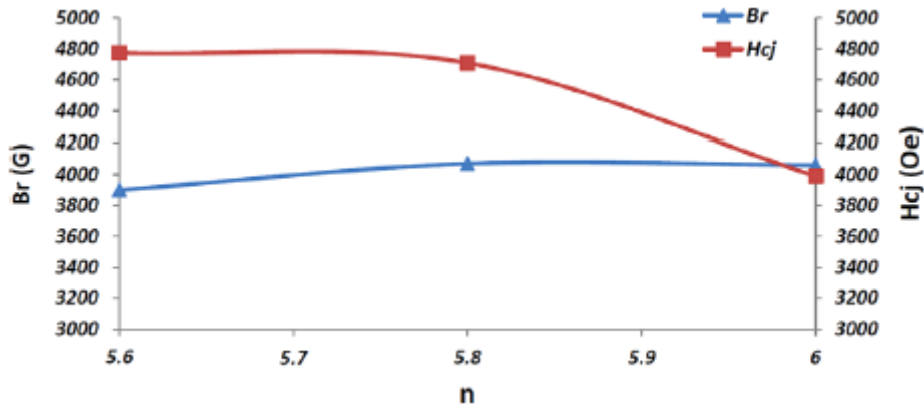
Hekzaferrit mıknatıs üretimiyle ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), katı hal sinterlemesi, mekanik öğütme, hidrotermal sentez, birlikte çöktürme, mekanik alaşımlama, sol-gel gibi çeşitli yöntemlerle çalışıldığı görülmüştür [6-25].

Literatür araştırmasında özellikle Sr ve Ba hekzaferritlerin manyetik özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli katkıların kullanıldığı görülmüştür.

Nourbakhsh ve ekibinin gerçekleştirdiği çalışmada geleneksel seramik üretimiyle Co^{2+} ve La^{3+} katkılı stronsiyum hekzaferritin manyetik özellikleri incelenmiştir. 0,2'lik adımlarla $5,6 < Fe_2O_3:SrO < 6$ molar oranı (n) ve $Sr_{1-x}La_xFe_{2n-y}Co_yO_{19}$ kompozisyonunda (x = y = 0, 0,025, 0,05, 0,2) çalışılmıştır. Ayrıca her numuneye ağırlıkça %0,4 oranında SiO_2 eklenmiştir. Şekil 1.1'de ilave edilen La ve Co miktarlarının, Şekil 1.2'de değişen $Fe_2O_3:SrO$ oranlarının B_r ve H_{cj} değerlerine etkileri gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere optimum manyetik özellikler x=y=0,15 ve n=5,8 değerlerinde sağlanmıştır [3].

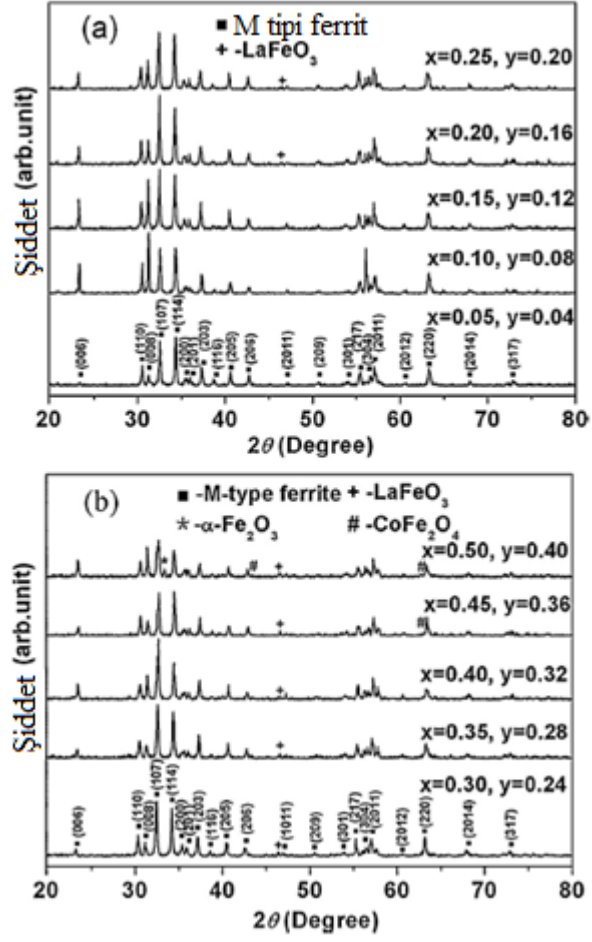


Şekil 1.1: İlave edilen La ve Co miktarlarının B_r ve H_{cj} değerlerine etkileri [3].

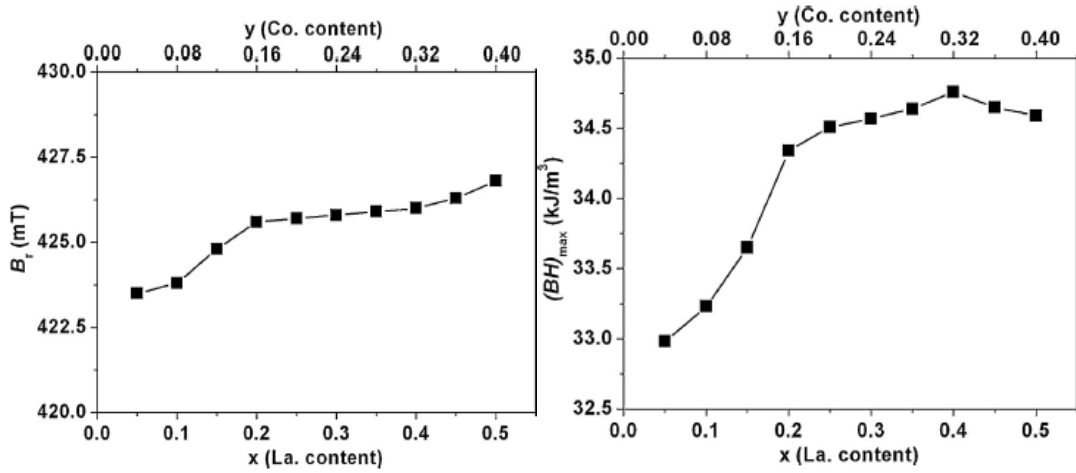


Şekil 1.2: $Fe_2O_3:SrO$ molar oranının (n) B_r ve H_{cj} değerlerine etkileri [3].

Yang ve ekibinin gerçekleştirdiği katı hal reaksiyonu ile La-Co katkılı Sr-Ca hekzaferrit üretimi çalışmasında ($Sr_{0.7-x}Ca_{0.3}La_xFe_{12-y}Co_yO_{19}$) $x=0,05-0,50$, $y=0,04-0,40$ aralığında çalışılmıştır. Şekil 1.3'te verilen XRD analizi verilerinde görüldüğü üzere La ($x \geq 0,20$) ve Co ($y \geq 0,16$) içeren toz numunelerinde $LaFeO_3$; La ($x \geq 0,45$) ve Co ($y \geq 0,36$) içeren toz numunelerinde $CoFe_2O_4$; La ($x=0,50$) ve Co ($y=0,40$) içeren toz numunelerinde ise $\alpha-Fe_2O_3$ fazları mevcuttur (Şekil 1.3). Şekil 1.4'ten de gösterildiği üzere La ve Co ilavesiyle B_r değerinde sürekli bir artış; H_{cb} değerinde ise önce bir artış, bir noktadan sonra azalış gözlenmiştir [21].



Şekil 1.3: $\text{Sr}_{0.7-x}\text{Ca}_{0.3}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0,05-0,50$; $y = 0,04-0,40$) hekzagonal ferrit manyetik tozlarının XRD desenleri [21].



Şekil 1.4: $\text{Sr}_{0.7-x}\text{Ca}_{0.3}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0,05-0,50$; $y = 0,04-0,40$) miknatısların manyetik özellikleri [21].

2. MANYETİZMA

2.1 Tarihçe

Manyetizmanın tarihçesi, bilimin tarihçesi ile aynı yaşıdır. Mıknatısın demirli nesnelere belirli bir mesafeden çekim kuvveti uygulaması iki bin yıl boyunca aralarında genç Albert Einstein da bulunduğu çok sayıda insanın ilgisini çekmiştir. İsteğe göre yönetilebilen bir kuvvet alanını ispat etmek için sadece iki parça kalıcı mıknatıs veya bir parça kalıcı mıknatıs ile bir parça demir gibi geçici mıknatıs yeterlidir. Zayıf mıknatıslar doğada yıldırım düşmesi sonucu oluşan büyük elektrik akımları tarafından manyetize edilmiş olan “mıknatıs taşı” – manyetit, Fe_3O_4 , açısından zengin kayalar – türünde çok miktarda bulunmaktadır.

Çin kaşığı şeklinde oyulmuş bir mıknatıs taşı, South Pointer adlı eski bir manyetik cihazın temel parçasını oluşturmaktaydı. Çağımızın başlangıcında, Çin’de toprak falı için kullanılan bu cihazda kaşık, Dünya’nın manyetik alanı ile hizalanacak şekilde dönerdi. Bu cihazın kullanımının kanıtı, Çin’de bazı yerleşimlerin kafes benzeri sokak planlarıdır. Bu yerleşimlerde, Dünya’nın manyetik alanının yatay bileşeninin uzun süreli değişimlerinden kaynaklı olarak, farklı zamanlarda inşa edilen mahalle kısımlarının hizalarında sapmalar göze çarpmaktadır.

1064 yılında yapılan ve Zheng Gongliang’a atfedilen bir keşifte, demire “kızıl sıcaklık”tan su verilerek soğutulması sonucu artık ısı manyetizasyona uğradığı görülmüştür. Böylelikle Dünya’nın manyetik alanında manyetize edilmiş çelik iğneler ilk yapay kalıcı mıknatıslar olmuşlardır. Bu cisimler yüzdürüldüğünde veya uygun bir şekilde askıya alındıklarında kendilerini alanla hizalıyorlardı. Bundan kısa bir süre sonra, 1088 civarında Shen Kua tarafından tarif edilen, seyrüsefer pusulası bulunmuştur. Bu keşiften yüzyıl sonrasında Avrupa’da yeniden icat edilen pusula, 1492’de Christopher Columbus tarafından Avrupalıların Amerika’yı keşfi ve daha öncesinde 1433’te amiral Cheng Ho tarafından Çinlilerin Afrika’yı keşfi gibi önemli keşif seyahatlerini mümkün kılmıştır.

Orta çağlara geldiğimizde ise insanlar tarafından kesintisiz hareket ve manyetik kaldırma hayallerinin kurulduğu görülmektedir. Manyetizmayla ilgili ilk Avrupa eserinde Petrus Peregrinus, perpetuum mobile'ı tanımlamaktadır. Kesintisiz hareket olmasa da tamamıyla edilgen manyetik kaldırma yirminci yüzyılın sonlarında gerçekleştirilebilmiştir. Çok daha dikkat çekici bir kurgu William Gilbert tarafından 1600'de yazılan ve muhtemelen ilk çağdaş bilimsel metin olan De Magnete'te çürütülmüştür. Mıknatıs taşı küresinin yüzeyindeki kutup çifti alanı yönünün incelenmesi ve manyetik eğimin gözlemiyle ilişkilendirmesi Gilbert'i, pusula iğnesini hizalayan manyetik kuvvetin eskiden sanıldığı gibi yıldızlardan değil, Dünya'nın kendisinden kaynaklandığını tespit etmesine yol açmıştır. Ayrıca Dünya'nın kendisinin büyük bir mıknatıs olduğu sonucuna varmıştır.

17. ve 18. yüzyıllarda manyetizma üzerine yapılan araştırmalar esas olarak askeri amaçlı ve özellikle de İngiliz donanması tarafından yürütülüyordu. Önemli bir sivil gelişme ise, İsviçreli bilge Daniel Bernoulli tarafından desteklenen, 1743'teki at nalı mıknatısın bulunuşuydu. Bu, manyetizmanın uzun yıllar etkili olacak bir buluşuydu. At nalı mıknatıs, kendi demanyetize edici alanı ile mıknatıslığını kaybetmeyecek ve aynı zamanda yeterince ufak bir mıknatıs yapılabilesine imkan sağlamıştır. Son 50 yıldır oldukça modası geçmiş olan at nalı mıknatıs, günümüze kadar manyetizmanın sembolü olarak kalabilmiştir.

Elektrik ile manyetizma arasındaki gerçek ilişki 1820 yılında Danimarka'da Hans-Christian Oersted tarafından tesadüfen keşfedilmiştir. Akım taşıyan bir telin çevresinde, pusula iğnesini de saptıran, bir alan oluşturduğunu göstermiştir. Bir hafta içerisinde, Paris'te Andre-Marie Ampere ve Dominique-François Arago bir teli sararak, üstünden akım geçen sargının mıknatısla eşdeğer olduğunu göstermiştir. Elektromanyetik devrim başlamıştır.

Sonrasında birbirini takip eden önemli olaylar dünyayı sonsuza dek değiştirdi. Michael Faraday'ın elektriksel ve manyetik kuvvetlerin her yeri kuşatan alanlar olarak düşünülmesi konusundaki önsezisi oldukça önemliydi. Elektromanyetik indüksiyonu keşfetti (1821) ve bir çelik mıknatıs, akım taşıyan bir tel ve bir kap cıva ile elektrik motorunun ilkesini gösterdi. Manyetizma ile ışık arasındaki ilişkinin varlığının keşfini manyeto-optik Faraday etkisi (1845) izledi. Bütün bu deneysel çalışmalar James Clerk Maxwell'in elektrik, manyetizma ve ışığın birleşik teorisi ile ilgili denklemlerine ilham kaynağı olmuştur.

Gilbert'in kuzey ve güney manyetik kutup fikri, bir açıdan Coulomb'un artı ve eksi elektrik yükleri ile benzemektedir, fiziksel bir gerçekliğe sahip olmamakla birlikte kavramsal elverişlilik sağlar ve bazı hesaplamaları basitleştirir. Ampere'in, elektrik akımlarının manyetik alan kaynağı olduğu yönündeki yaklaşımı ise görece daha fiziksel bir dayanağa sahiptir. Her iki yaklaşım da manyetik veya demir gibi ferromanyetik malzemeyi tanımlamak için kullanılabilir. Ferromanyetik malzemelerin manyetikliği, manyetik kutup veya elektrik akımlarının dağılımı ile de benzer şekilde açıklanabilir. Yine de, elektrik ve manyetizmanın asıl yapı taşları elektrik yükleri ve manyetik kutup çiftleridir; kutup çiftleri, elektrik akımı ilmeklerine eşdeğerdir.

19. yüzyılın başlarında yaratılan teknik bir şaheser, William Sturgeon'ın 1824 yılındaki demir çekirdekli elektromıknatısıydı. At nalı şeklindeki çekirdek, sarımlar üzerinden geçen akımın yarattığı manyetik alan aracılığıyla geçici olarak manyetize edilmişti. Elektromıknatıslar, o dönemki elektrik motorları ve jeneratörlerin tahrik edilmesi için kullanılan zayıf kalıcı mıknatıslardan daha etkili olduklarını kanıtlamışlardır.

Elektromanyetik devrimin teknik ve düşünsel başarılarına rağmen, bir katının nasıl ferromanyetik olmasının mümkün olduğunu açıklamadaki sorunlar henüz çözümlenmemişti. Demirin manyetizasyonu, $M = 1,76 \times 10^6$ amper/metre, sürekli olarak dolaşan aynı büyüklükteki Amper yüzey akım yoğunluğu anlamına gelmektedir. Manyetize edilmiş demir bir çubuğun yüzeyinde dolaşan yüz binlerce amperlik akım, kesinlikle imkanı olmayan bir önerme olarak görülmekteydi. Aynı derecede akıl olmaz olan bir başka şey de demirin ferromanyetizmasını geri kazanılabilir olarak kaybettiği Curie sıcaklığındaki faz dönüşümünü başarılı bir şekilde açıklayan, 1907'lerden, Pierre Weiss'in moleküler alan teorisiydi. Teori, manyetizasyonun bin katı kadar büyüklükte ve ona paralel olan içsel bir manyetik alanın varlığını kabul ediyordu. Maxwell'in denkleminin ($\nabla \cdot B = 0$) manyetik alanın (B) sürekli olması gerektiğini bildirmesine rağmen, manyetize edilmiş bir demir numunenin dışarısında bu büyüklüğe uzaktan bile yaklaşabilen bir alan hiç tespit edilmemiştir. Bu nedenle ferromanyetizma klasik fiziğin bulgularını zorlamıştır ve bu duruma ancak yirminci yüzyılın başlarında kuantum mekaniği ve göreliliğin temellerinin inşa edilmesiyle tatmin edici bir açıklama getirilebilmiştir.

Manyetizmanın tarihçesi göstermektedir ki bilimin temellerinin anlaşılması teknolojik gelişme için bir ön şart olmayabilir. Ancak temel kavrayış yardımcıdır. Yirminci yüzyılın başındaki birbirinden pek de farklı olmayan yumuşak ve sert manyetik çeliklerden günümüzdeki malzeme çeşidi zenginliğine doğru gerçekleşen ilerleme, kuantum fiziğinden çok metalurji ve sistematik kristal kimyasına bağlıdır. Sadece 1960'ların sonlarından itibaren nadir toprak elementlerinin kobalt ve demir ile alaşımlanmasının başlamasıyla kuantum mekaniği, manyetik malzeme gelişimine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Bilimdeki ilerlemenin çoğu deneysel olarak gerçekleşmiş, temel teorilere başvurulmamıştır. Ancak kuantum mekaniğinin manyetizma için temel öneme sahip olduğunu bir alan manyetizmanın; radyo frekansı, mikro dalga ve optik aralıktaki elektromanyetik ışıma ile etkileşimidir. 1940'lı ve 1950'li yıllarda manyetik rezonans yöntemlerinin keşfi ve güçlü spektroskopik ve difraksiyon tekniklerinin uygulanmaya başlanması katıların manyetik ve elektronik yapısı hakkında yeni anlayışlara neden olmuştur. Mikrodalgaları üretmek ve kullanmak için gerekli teknoloji, Büyük Britanya'da İkinci Dünya Savaşı için geliştirilmiştir.

İçinde bulunduğumuz on yıllar, manyetik uygulamaların muazzam derecede genişlemesine tanık olmuştur. Yüzyıl boyunca, özellikle de Avrupa'da, geliştirilen bilim endüstrileşmiş dünyanın her yanında kullanım için hazır hale gelmiştir. Kalıcı manyetizasyon, manyetik kayıt ve yüksek frekans malzemelerindeki gelişmeler dünyada çoğu insanın faydalandığı bilgisayarlar, haberleşme aygıtları ve tüketici ürünlerinde elde edilen gelişmelerin temelini oluşturmaktadır. Kalıcı mıknatıslar her yıl üretilen bir milyar ufak motorda var olarak elektromıknatısların yerini almak üzere geri dönmüşlerdir. Manyetik depolama bilgi devrimi ve internete destek olmaktadır. Yerbiliminde, tıbbi görüntülemelerde ve faz dönüşümlerinin teorisinde yaşanan çığır açıcı gelişmeler manyetizmaya bağlanabilir. Manyetizmanın bu uzun ve umut verici tarihi yedi dönem olarak, Çizelge 2.1'de özetlendiği gibi, gözde canlandırılabilir [26].

Çizelge 2.1: Manyetizmanın yedi dönemi [26].

Dönem	Tarih	Simge	Sürükleyiciler	Malzemeler
Antik dönem	-2000 – 1500	Pusula	Devlet, toprak falcıları	Demir, mıknatıs taşı
Erken modern çağ	1500 – 1820	At nalı mıknatıs	Donanma	Demir, mıknatıs taşı
Elektromanyetik çağ	1820 – 1900	Elektromıknatıs	Sanayi/altyapı	Elektrik çeliği
Kavrama çağı	1900 – 1935	Pauli matrisleri	Akademik	(Alnico)
Yüksek frekans çağı	1935 – 1960	Manyetik Rezonans	Ordu	Ferritler
Uygulama çağı	1960 – 1995	Elektrikli tornavida	Tüketici pazarı	Sm-Co, Nd-Fe-B
Spin elektronığı çağı	1995 -	Okuyucu kafa	Tüketici pazarı	Çoklu katman

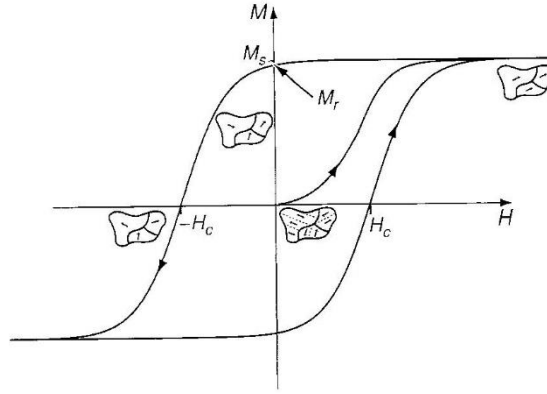
2.2 Temel Kavramlar

2.2.1 Histerezis

Herhangi bir ferromanyetik malzemenin asıl uygulamaya dair karakteristik özelliği, uygulanan manyetik alana (H) karşı gösterdiği tersinmez, doğrusal olmayan manyetizasyon tepkisidir (M). Bu tepki, histerezis döngüsü ile temsil edilmektedir. Malzeme B 'ye değil, H 'ye tepki gösterir. Manyetizasyon yani malzemenin birim hacmine düşen manyetik dipol momenti ve H alanının her ikisi de metre başına amper ($A\ m^{-1}$) ile ölçülür. Bu küçük bir birim olduğundan (dünyanın manyetik alanı yaklaşık $50\ A\ m^{-1}$ civarındadır) $kA\ m^{-1}$ ve $MA\ m^{-1}$ gibi katları kullanılmaktadır. Histerezis döngüsünün oluşması için uygulanan alan büyüklükçe manyetizasyonla karşılaştırılabilir olmalıdır. Fe, Ni ve Co ferromanyetik elementlerinin 296 K'deki anlık manyetizasyon değerleri sırasıyla 1720, 1370 ve 485 $kA\ m^{-1}$ 'dir. Manyetit için ise bu değer (Fe_3O_4) 480 $kA\ m^{-1}$ 'dir. Büyük bir elektromıknatıs 1000 $kA\ m^{-1}$ (1 $MA\ m^{-1}$) 'lik bir alan yaratabilecek kapasitededir [26].

Sert manyetik malzemelerin geniş, karesel $M(H)$ döngüleri vardır. Bu malzemeler kalıcı mıknatıslar için uygundurlar, zira bir kez $H \geq M_s$ koşulunda manyetizasyonu

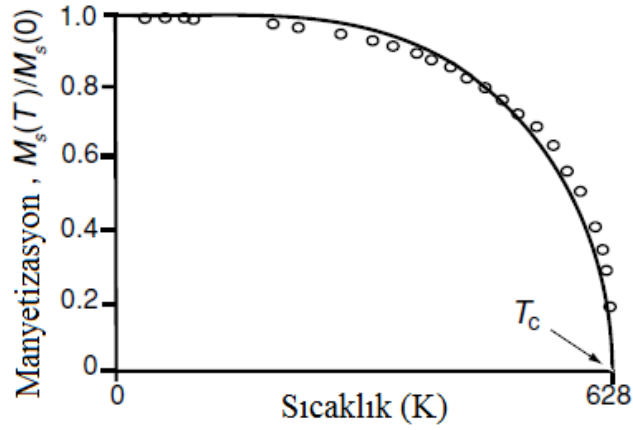
doyma ulaştıracak bir alan uygulayıp manyetize edildiklerinde, alan ortadan kaldırıldığında manyetik durumda kalabilmektedirler. Yumuşak manyetik malzemelerin oldukça dar dngleri vardır. Geçici süre için mıknatıs özelliği gösterirler, alan ortadan kaldırıldığında manyetizasyon özelliklerini kaybederler. Uygulanan alan, mikroskopik domenler ölçüsünde var olan anlık ferromanyetik düzeni açığa çıkarır. Bu domen yapıları orijinde manyetize olmamış durum, $M = M_s$ noktasında doymuş durum, alan değerinin sıfır olduğu $M = M_r$ noktasında kalıntı durum ve $H = H_c$ gidergen alanında M 'nin işaret değiştirdiği durum için şekil 2.1 'deki histerezis döngüsünde şematik olarak gösterilmiştir. M_r ve H_c kalıntı mıknatıslanma ve gidergenlik olarak bilinmektedir. Manyetik domenler James Ewing tarafından ileri sürülmüş ve domen teorisi ilkeleri Lev Landau ve Evgenii Lifschitz tarafından 1935 yılında tanımlanmıştır [26].



şekil 2.1: Ferromanyetik bir malzemenin histerezis döngüsü [26].

2.2.2 Curie sıcaklığı

Atomik manyetik momentlerin hizalanmasına bağlı anlık manyetizasyon sıcaklığa bağlıdır ve Curie sıcaklığında (T_c) aniden sıfıra iner. Manyetik hizalanma, atomik dipol momentlerinin dzensizleşmesiyle ilişkili olarak, özgül ısıda λ biçimli bir sapmanın gözlendiği sürekli bir termodinamik faz dönüşümüdür. T_c 'nin üzerinde, $M_s(T)$ sıfır; T_c 'nin altında $M_s(T)$ tersinirdir. şekil 2.2 'de bu davranış nikel için resmedilmiştir.

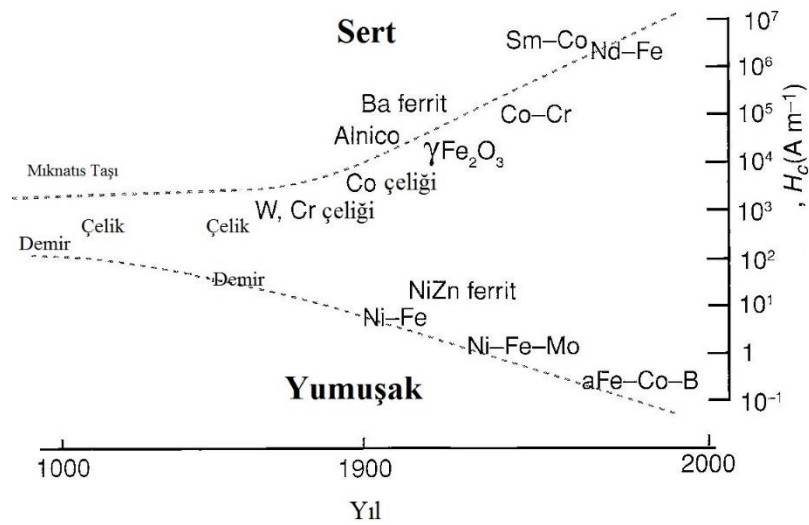


Şekil 2.2: Nikelin kendiliğinden manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı [26].

Demir, kobalt ve nikel ferromanyetik metallerinin Curie sıcaklıkları sırasıyla 1044 K, 1388 K ve 628 K 'dir. Kobaltınkinden daha yüksek Curie sıcaklığına sahip bir malzeme bilinmemektedir. Manyetin Curie sıcaklığı 856 K'dir [26].

2.2.3 Gidergenlik

Yirminci yüzyılda geniş yelpazede manyetik uygulamaların geliştirilmesi gidergenlik üzerinde çalışmalarla mümkün olmuştur. $M_s = 1950 \text{ kA m}^{-1}$ mertebesindeki “Permendur”unkinden ($\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$) daha yüksek manyetizasyon değerine sahip bir ferromanyetik malzeme henüz keşfedilmemiştir. Ancak, 1900’lerde en yumuşak demirden en sert mıknatıs çeliğine kadar sadece 100 katlık bir aralıkta değişen gidergenlik, bugün $0,1 \text{ A m}^{-1}$ ’in altından 10 MA m^{-1} ‘den büyük değerlere kadar 10^8 katlık bir aralıkta uzanmaktadır. Bu gelişme Şekil 2.3’te gösterilmiştir [26].



Şekil 2.3: 20.yy. boyunca manyetik malzemelerin gidergenlik aralığında meydana gelen genişleme [26].

2.2.4 Anizotropi

Bir mikroskobik ferromanyetik domendeki doğal mıknatıslanmanın yönü genellikle bir veya daha fazla enerji açısından anlık manyetizasyona elverişli “kolay eksen” boyunca sınırlanmıştır. Manyetizma, sirkülasyon halindeki elektron akımıyla ilintili olduğundan zamana göre evrilmiş simetri, belirli bir manyetizasyon dağılımı $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ ’a sahip durumun enerjisinin aynı eksen boyunca tersine manyetize olmuş, $-\mathbf{M}(\mathbf{r})$ durum ile aynı olmasını gerektirmektedir. Bu eğilim anizotropi enerjisi E_a ile ifade edilir ve θ ’nın $\mathbf{M}$ ile kolay eksen arasındaki açıyı belirttiği

$$E_a = K_u \sin^2 \theta \quad (2.1)$$

eşitliği ile gösterilir. Burada E_a ve anizotropi sabiti K_u , J m^{-3} cinsinden ölçülür. Tipik olarak 1 kJ m^{-3} ’ten daha az değerlerden 10 MJ m^{-3} üzeri değerlere kadar uzanırlar. Anizotropi, sert mıknatıslardaki gidergenliği sınırlandırmakta, yumuşak mıknatıslarda ise istenmeyen gidergenliğe yol açmaktadır.

Katılardaki atomik yoğunluk $n=10^{29} \text{ m}^{-3}$ civarındadır. Böylece atom başına düşen anizotropi enerjisi eşdeğer bir sıcaklık ile $E_a / n = k_B T$ olarak ifade edilirse $1 \text{ mK} - 10 \text{ K}$ aralığında değişir. Bu enerji genellikle Curie sıcaklığına nazaran düşüktür, fakat yine de histerezisin belirlenmesinde etkilidir [26].

2.2.5 Manyetik duyarlılık

Ferromanyetik düzenin bozulup malzemenin paramanyetik olduğu T_c üzeri sıcaklıklarda, birkaç Bohr magnetonluk atomsal momentler rastgele ısı dalgalanmalar yaşamaktadır. M_s sıfır olmasına karşın, uygulanan atomik momentlerin düzene girmesine yol açarak H ile lineer olarak değişen küçük bir M manyetizasyonuna sebep olabilir. Bu, çok büyük alanlar ve Curie sıcaklığına çok yakın durumlar haricinde mümkündür. Duyarlılık,

$$\chi = M / H \quad (2.2)$$

olarak tanımlanan ve $T \rightarrow T_c$ ’ye üst limitten yaklaşırken ıraksayan, boyutsuz bir büyüklüktür. T_c üzerinde, C Curie sabiti olmak üzere, Curie-Weiss Kanunu’na

$$\chi = C / (T - T_c) \quad (2.3)$$

uyumaktadır. Değeri 1 K ’dir.

Uygulanan alanla manyetik olarak düzene girmeyen malzemelerin manyetik tepkisi paramanyetik ya da diyamanyetikdir. İzotropik paramanyetik malzemelerde, endüklenen manyetizasyon M , H ile aynı doğrultuda, diyamanyetik malzemelerde ise ters doğrultudadır. Süperiletkenler, süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları T_{sc} altında diyamanyetik histerezis döngüsü gösterirler ve duyarlılıkları sınır değeri olan -1'e yaklaşabilmektedir.

Çoğu paramanyetik malzemenin duyarlılığı Curie yasasına,

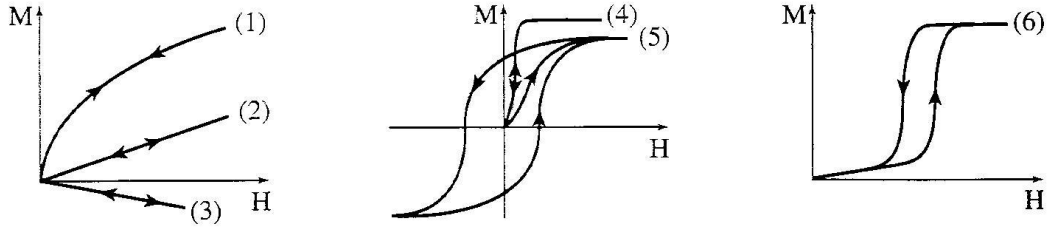
$$\chi = C / T, \quad (2.4)$$

uyar ancak bazı metalik paramanyetikler ve neredeyse tüm diyamanyetikler için χ sıcaklıktan bağımsızdır [26].

3. MANYETİK MALZEMELER

3.1 Manyetiklik Türleri

Malzeme cinsine göre sıcaklık, basınç, (anizotropik malzemeler için) uygulanan akımın doğrultusu gibi dış etmenlere bağlı olarak farklı davranışlar gözlenebilir. Örneğin, Şekil 3.1’de malzemelerin manyetik alana gösterdikleri tipik tepkiler gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Farklı malzemelerin gösterdikleri tepkilerin şematik gösterimi [6].

Bazı malzemeler kuvvetli alanlara kadar lineer tepki gösterirler (Şekil 3.1, 2. ve 3. durum). İlâveten izotropik ve homojen (LHI – lineer, homojen ve izotropik) iseler manyetizasyon, alanla aynı doğrultudadır ve

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. χ , MKSA biriminde doğrultusuz bir büyüklük olan manyetik duyarlılıktır.

Diğer malzemeler için, lineer davranış, orijin olmak zorunda olmayan bir (H_0 , M_0) noktasının etrafında alandaki küçük değişimler için görülmektedir (Şekil 3.1’deki 4. ve 6. durumlar). Bu durumda, $\chi_i = (dM / dH)_{H_0}$ denklemi bu alan bölgesindeki tepkiyi tanımlamakta ve diferansiyel manyetik duyarlılık olarak adlandırılmaktadır. Başlangıç duyarlılık $\chi_i = (dM / dH)_0$, yani orijindeki eğim olarak tanımlanmaktadır. Duyarlılık değerleri çok zayıf manyetik malzemelerde (bakır ve karbon gibi diyamanyetik malzemeler) -10^{-5} mertebelerinden $+10^6$ mertebelerine (bazı amorf ve nanokristalin alaşımlar gibi çok yumuşak ferromıknatıslarda) kadar uzanmaktadır.

Bir LHI bölgesindeki geçirgenlik μ şu şekilde tanımlanır:

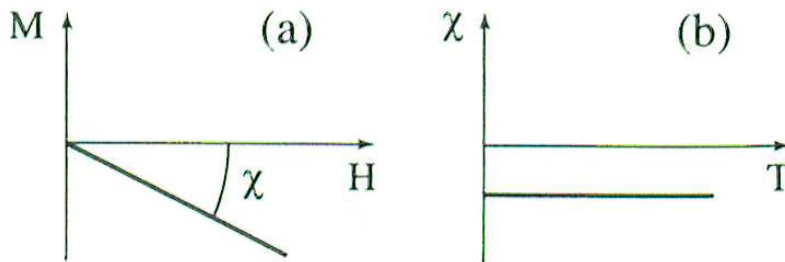
$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (3.2)$$

$\mu_r = 1 + \chi$ denklemini takip eder.

Bazı malzemeler, kuvvetli bir alan uygulanmasının ardından alan şiddeti sıfıra indirildiğinde sıfırdan farklı bir değerde manyetizasyona yani kalıntı manyetizasyona (M_r) sahip olurlar: Kalıcı mıknatıslar (örneğin bazı nadir toprak alaşımları) için durum böyledir [27].

3.1.1 Diyamanyetiklik

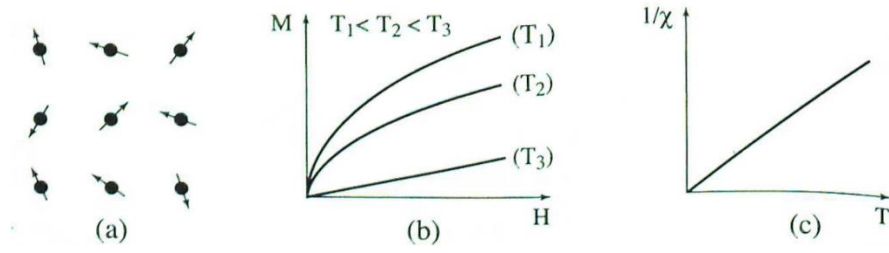
Diyamanyetiklik, sadece manyetik olmayan atomlara sahip malzemeleri karakterize eder. Uygulanan alanla kazandıkları manyetiklik oldukça zayıf ve alanın yönüne zıttır. Alan ve sıcaklıktan bağımsız olan duyarlılıkları negatif ve genellikle 10^{-5} mertebelerindedir (Şekil 3.2). Bu manyetizma, uygulanan manyetik alanın etkisi altında elektronik orbital hareketteki değişimden kaynaklanmaktadır. Lenz yasasına göre indüklenen akımlar, uygulanan alandaki değişime zıt bir indüksiyon akısına yol açar. Bu manyetizma aynı zamanda manyetik atomlara sahip malzemelerde de mevcuttur; fakat bu manyetik atomların katkısı sebebiyle maskelenecek kadar güçsüzdür. Süperiletken malzemeler çok kuvvetli diyamanyetizmaya sahiptir ve duyarlılıkları -1 'e eşittir [27].



Şekil 3.2: Diyamanyetik bir malzemeye ait (a) manyetizasyonun alan bağımlılığı ve (b) manyetik duyarlılığın sıcaklıkla değişimi [6].

3.1.2 Paramanyetiklik

Çoğu durumda paramanyetik malzemelerin manyetikliği, malzemeyi oluşturan atom ya da iyonların bir kısmı yahut tümünün kalıcı manyetik momentlerinden kaynaklanmaktadır. Eğer bu momentlerin birbirleriyle ihmal edilebilir derecede etkileşimleri var ve herhangi bir doğrultuda kendilerini serbestçe yönlendirebiliyorlar ise, buna serbest atomların paramanyetizması denmektedir (Şekil 3.3-a).



Şekil 3.3: Serbest atomların paramanyetizması [27].

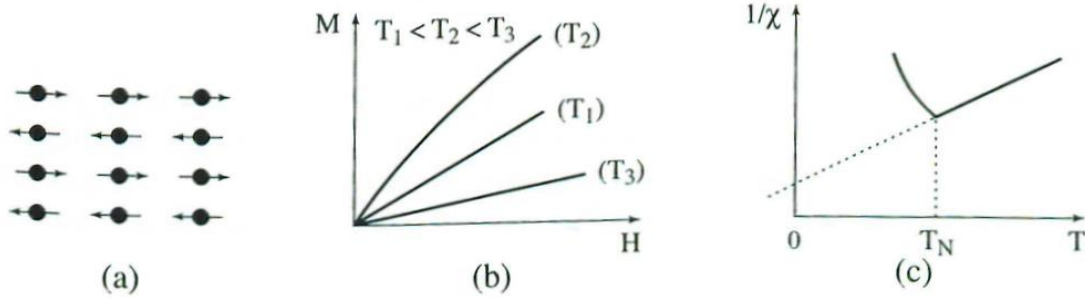
Manyetik alan uygulandığında, momentlerin ortalama yönü değişmekte ve alana paralel bir indüklenmiş manyetizasyon ortaya çıkar. Sıcaklık ne kadar yüksekse bu manyetizasyon o kadar düşüktür (Şekil 3.3-b). Sıcaklık yükseldikçe manyetizasyonun alana bağlı değişimi daha doğrusal hale gelmektedir. Zayıf olan duyarlılık pozitif bölgededir, 0 K’de sonsuza gider ve sıcaklık arttırıldıkça azalır. Duyarlılık oda sıcaklığında genellikle 10^{-3} ila 10^{-5} mertebelerindedir. İdeal koşullarda, duyarlılığın tersi ($1/\chi$) sıcaklıkla doğrusal olarak değişim göstermektedir. Bu, Curie kanunudur (Şekil 3.3-c).

Gerçek malzemelerde, özellikle düşük sıcaklıklarda, Curie kanununda sapmalar sıkça gözlenmektedir. Bu sapmaları en sık rastlanan katkılardan biri Van Vleck paramanyetizmasıdır. Metallerde, sıcaklıktan neredeyse bağımsız bir duyarlılıkla, iletim elektronları Pauli paramanyetizması olarak adlandırılan bir paramanyetik davranışa yol açabilmektedirler [27].

3.1.3 Antiferromanyetiklik

Makroskobik olarak paramanyetizmaya benzer olan antiferromanyetizma manyetizmanın zayıf ve pozitif bir duyarlılıklı zayıf bir manyetiklik türüdür. Çok kristalli bir malzemede ölçümü yapılan duyarlılığın tersinin ısı değişimi, Neel sıcaklığı (T_N)’nda minimum değere ulaşmaktadır. Duyarlılıktaki bu maksimum, T_N ’nin altında, manyetik momentlerin antiparalel dizilişinden kaynaklanmaktadır. Manyetik momentler, en basit durumlarda, iki altkafese manyetizasyonları eşit ve zıt, manyetik alan yokluğunda sonuç manyetizasyonun sıfıra eşit olacak şekilde dağılmaktadırlar (Şekil 3.4-a). Atomik momentlerin bu antiparalel düzeni komşu atomların etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler, tüm momentleri paralel dizilime getirme eğilimindeki uygulanan alanın etkisine karşı çalışmaktadır. Sıcaklık T_N ‘nin altına düşürüldüğünde, moment antiferromanyetik dizilişine karşı çalışan ısıl uyarılma azaldıkça, duyarlılık da azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, ısı

uyarılma etkileşim etkilerine baskın gelir ve duyarlılığın ısı değişimi paramanyetik malzemelerinkine benzer şekilde gözlenir (Şekil 3.4-b ve 3.4-c).

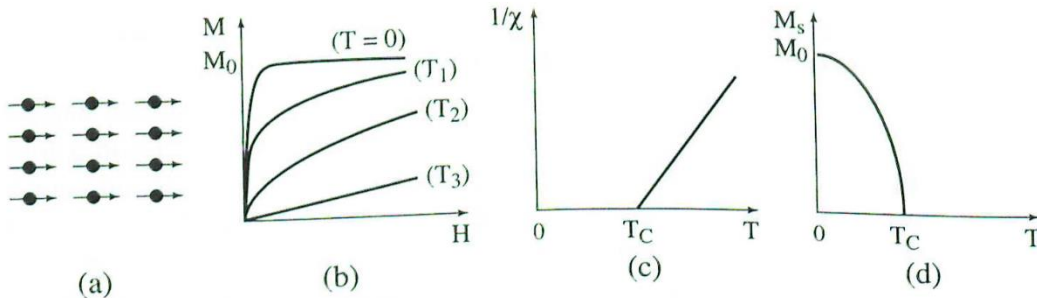


Şekil 3.4: Antiferromanyetizma (a) Spin kafesi. (b) $M(H)$. (c) $\chi^{-1}(T)$ [6].

İki altkafesten oluşan bu durum, antiferromanyetik malzeme için en basitidir. Esasında birçok antiferromanyetik malzeme daha karmaşık, özellikle de doğrusal olmayan, manyetik yapılara sahiptir [27].

3.1.4 Ferromanyetiklik

Antiferromanyetikliğin aksine, ferromanyetik malzemelerde pozitif değiş tokuş etkileşimleri komşu atomlarda manyetik momentlerin paralel hizalanmasını sağlamaktadır (Şekil 3.5-a). Bu etki, momentleri hizalayan ve moleküler veya değiş tokuş alanı olarak adlandırılan manyetik alanın etkisiyle aynıdır (bu hayali alan, ferromanyetizmanın tanımlanmasında kullanışlı olmakla birlikte gerçek bir manyetik alan değildir). Antiferromanyetizmadaki gibi, yüksek sıcaklıkta ısı uyarılma, paramanyetiğinkine benzer bir duyarlılığa sebep olmaktadır. Bu, Şekil 3.5-c 'de gösterildiği gibi Curie-Weiss kanunudur.

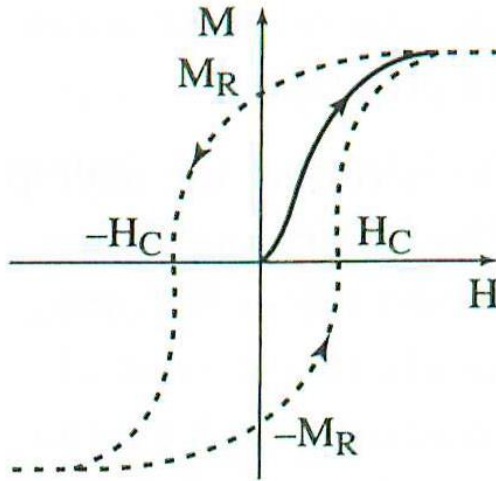


Şekil 3.5: Ferromanyetizma: (a) Spin kafesi. (b) ($T_1 < T_c \leq T_2 < T_3$), (c) $1/\chi$ 'in ısı bağımlılığı, (d) Kendiliğinden manyetizasyonun ısı bağımlılığı [27].

Ancak; manyetik etkileşimler sebebiyle, duyarlılık 0 K yerine Curie sıcaklığı (T_C) olarak adlandırılan karakteristik bir sıcaklıkta sonsuza gitmektedir. Bu sıcaklığın altında etkileşimler, ısı uyarılmaya baskın gelmekte ve uygulanan manyetik alanın yokluğunda kendiliğinden manyetizasyon (M_s) görülmektedir. Bu kendiliğinden

manyetizasyon 0 K 'de, her bir momentin paralel oluşu anlamına gelen maksimum değere (M_0) ulaşmaktadır (Şekil 3.5-b ve 3.5-d).

T_c sıcaklığı altında kendiliğinden manyetizasyon varlığına rağmen bir ferromanyetik malzeme kendiliğinden manyetize olmuş halde bulunmak durumunda değildir: manyetik momenti sıfır olabilir. O halde malzeme, demanyetize olmuş demektir. Bu, malzemenin Weiss domenleri ismi verilen manyetik domenlere bölünmüş olmasından kaynaklanmaktadır; çok sayıda atom içeren her bir domen, kendiliğinden manyetize olmaktadır. Moment doğrultusu, yani bölgesel kendiliğinden manyetizasyon, domenden domene yönelim açısından farklılık göstererek toplam momentin sıfır olmasına yol açmaktadır. Ancak; bir manyetik alan uygulandığında, domenlerin dağılımı değişir ve Şekil 3.6'da kesiksiz çizgiyle gösterildiği gibi, ilk manyetizasyon eğrisi olarak adlandırılan bir manyetizasyon eğrisine sebep olmaktadır. Bu sebeple, makroskobik ölçüde, ferromanyetik malzeme, alan tarafından kuvvetli bir manyetizasyonun indüklendiği bir malzemedir.

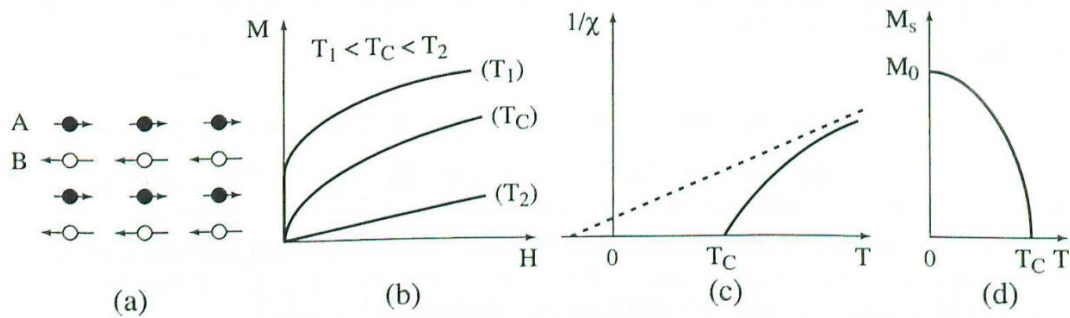


Şekil 3.6: Demanyetize edilmiş malzemenin manyetizasyon eğrisi veya ilk manyetizasyon eğrisi (tam çizgi). Histerezis döngüsü (kesikli çizgi) [27].

Yeterince büyük manyetik alanlarda, manyetizasyon doyuma ulaşma eğilimi göstermektedir. Eğer uygulanan alan $\mp H_0$ uç değerleri arasında değişirse, histerezis döngüsünde tanımlandığı gibi, manyetizasyon işlemi tersinir değildir. Güçlü bir manyetizasyona ek olarak, ilk manyetizasyon eğrisi ve histerezis döngüsü ferromanyetik malzemelerin karakteristik özelliklerindendir. Çoğu teknolojik uygulama bu döngünün varlığını temel almaktadır [27].

3.1.5 Ferrimanyetiklik

Ferrimanyetizma, mikroskobik olarak, antiferromanyetik benzeri olan ancak iki altkafesin manyetizasyonunun aynı olmadığı bir malzemeyi karakterize etmektedir (Şekil 3.7-a). İki alt kafes bu durumda artık birbirini dengeleyememektedir. Bunun sonucu olarak, T_C 'nin altında, Şekil 3.7-b ve 3.7-d'de gösterildiği gibi, ferrimanyetiğin makroskobik özelliklerinin ferromanyetiğe yaklaştığı bir şekilde kendiliğinden manyetizasyon ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.7: Ferrimanyetizma: (a) Spin kafesi, (b) Manyetizasyon eğrileri, (c) $1/\chi$ 'in ısı değişimi, (d) Kendiliğinden manyetizasyonun ısı değişimi [27].

Ancak ferrimanyetiklerin kendiliğinden manyetizasyonunun Şekil 3.7-d'dekinden çok daha az monoton ısı değişimleri sergileyebilir. Özellikle, kendiliğinden manyetizasyon T_C 'den daha küçük olan ve dengeleme sıcaklığı olarak adlandırılan T_{comp} sıcaklığında her iki alt kafesin de tam olarak dengelenmesi ile ortadan kalkabilmektedir. Ayrıca çok yüksek sıcaklıklarda duyarlılığın tersinin ısı değişimi neredeyse doğrusal iken, Curie sıcaklığına yaklaştıkça doğrusallıktan önemli ölçüde sapar.

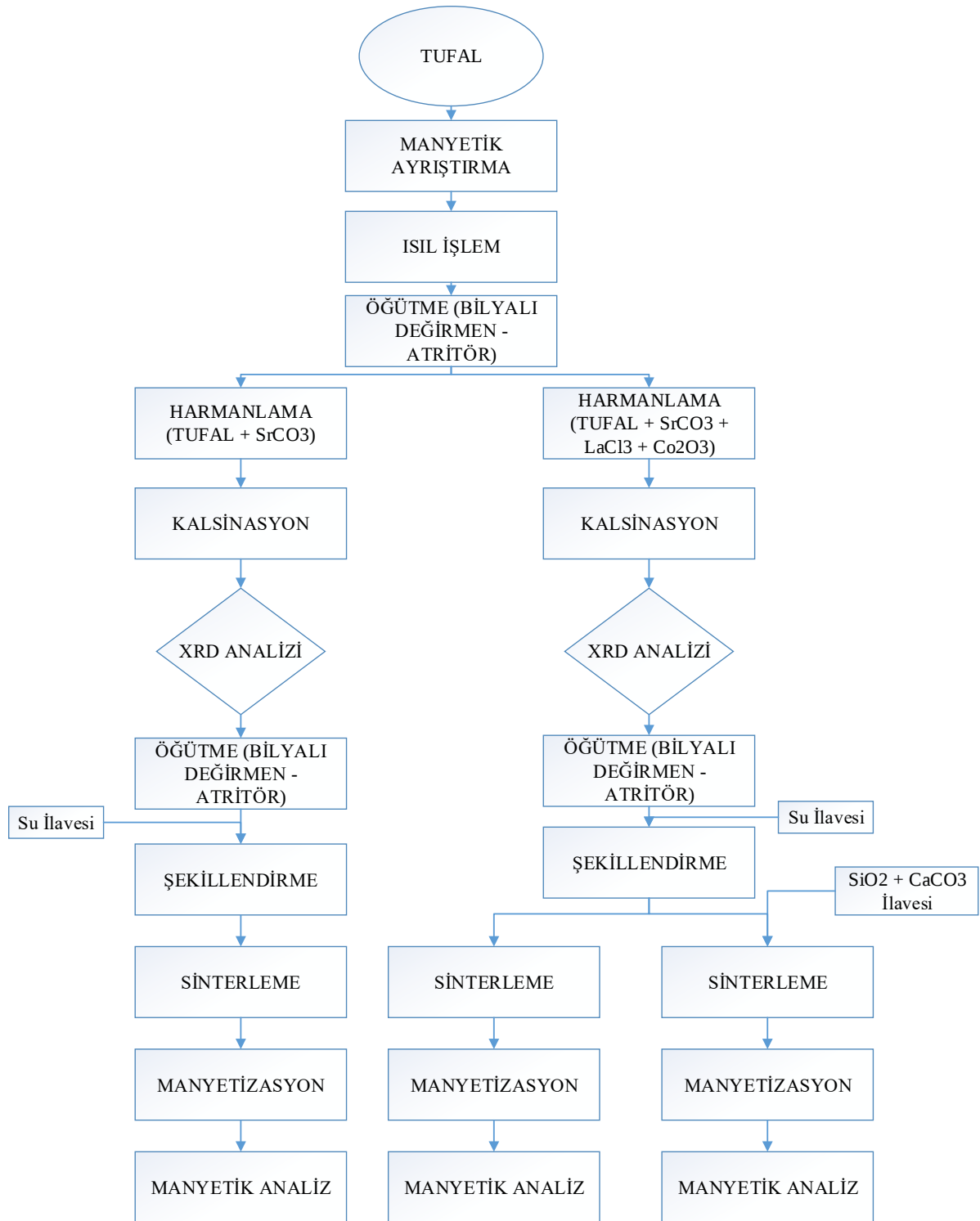
Ek olarak, $1/\chi(T)$ fonksiyonunun yüksek sıcaklık bölgesinde değişiminin asimptotu, ferromanyetik malzemelerdeki durumun aksine, sıcaklık eksenini genellikle negatif bölgede keser (Şekil 3.7-c) [27].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması kapsamında, M tipi stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretmek üzere demir oksit kaynağı olarak tufal ve stronsiyum kaynağı olarak da stronsiyum karbonat kullanılarak geleneksel seramik üretimi yöntemiyle çalışılmıştır.

Çalışmada öncelikle tufal, manyetik ayrıştırıcıdan geçirilerek manyetik olmayan kısımlardan arındırılmıştır. Manyetik ayrıştırıcıdan geçirilmiş tufal hem manyetit – hematit faz dönüşümü sağlamak hem de öğütme performansını arttırmak için ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işleminden geçirilmiş tufal, bilyalı değirmende ve ardından atritör tipi öğütücüde öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra farklı kompozisyonlarda harmanlar hazırlanmıştır. Stronsiyum karbonat ve tufal tozları $\text{SrO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ oranları 1:5, 1:5,5 ve 1:6 olacak biçimde, atritör kullanılarak harmanlanmıştır. Katkılı hekzaferrit mıknatıs için ise $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0,02$) stokiometrik oranında, La kaynağı olarak LaCl_3 ve Co kaynağı olarak da Co_2O_3 kullanılan harman hazırlanmıştır. Sonraki aşamada harmanlar kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası elde edilen ürün XRD analizine tabi tutulmuştur. Kalsine ürün, bilyalı değirmende ve atritörde tekrar öğütülmüştür. Stronsiyum hekzaferrit tozu su ilave edildikten sonra anizotropik presle şekillendirilmiş ve şekillendirilmiş yaş haldeki ürün katkısız ve ağırlıkça %0,5 SiO_2 ile ağırlıkça %0,5 CaCO_3 katkı olarak sinterlenmek üzere hazırlanmıştır. Daha sonra manyetizasyon işlemi yapılmış ve mıknatısın manyetik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1’de izlenen adımlar akış diyagramı olarak verilmiştir.



Şekil 4.1: Çalışmada izlenen işlem adımlarının akış diyagramı.

4.1 Çalışmada Kullanılan Hammaddeler

Yapılan çalışmalarda stronsiyum hekzaferrit sentezi için demir oksit kaynağı olarak çelik üretim tesisinin sürekli döküm, tav fırını, haddehane gibi kısımlarında atık

olarak ortaya çıkan çelik tufali; stronsiyum kaynağı olarak da ticari stronsiyum karbonat (SrCO_3) kullanılmıştır.

4.1.1 Tufal

Yürütülen ön çalışmalarda kullanılan tufal, Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den temin edilen ve sürekli döküm tesislerinde üretilen düşük karbonlu alaşımsız çeliğin tufalidir. Bu çeliğin kimyasal bileşimi Çizelge 4.1'de verilmiştir. Hammadde olarak kullanılan tufalin kaynağı olan düşük karbonlu, alaşımsız çeliklerin bileşimindeki elementlerin alt ve üst değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Düşük karbonlu alaşımsız çelik kütüğün normal kimyasal bileşimi.

Element	FİLMAŞIN	İNŞAAT ÇELİĞİ	
		Düşük Manganlı	Yüksek Manganlı
		Oran (ağ. %)	
C	0,06 – 0,09	0,18 – 0,23	0,18 – 0,23
Si	0,10 – 0,13	0,21 – 0,25	0,21 – 0,25
Mn	0,45 – 0,50	0,65 – 0,85	0,90 – 1,10
Cu	0,20 – 0,35	0,20 – 0,35	0,20 – 0,35
Diğer	~ 0,15	~ 0,15	~ 0,15
Fe	Geri kalanı	Geri kalanı	Geri kalanı

Çizelge 4.2 : Tufal kaynağı düşük karbonlu alaşımsız çelik bileşimindeki elementlerin alt ve üst değerleri; (a) filmaşın, (b) inşaat çeliği

(a)	FİLMAŞIN	
	Oran (ağ. %)	
Element	Demir Dışındaki	
	Element Az	Element Çok
C	0,06	0,09
Si	0,10	0,13
Mn	0,45	0,50
Cu	0,20	0,35
Diğer	~ 0,10	~ 0,15
Fe	Geri kalanı	Geri kalanı

(b)		İNŞAAT ÇELİĞİ		
Element	Düşük Manganlı		Yüksek Manganlı	
	Oran (ağı. %)			
	Demir Dışındaki			
	Element Az	Element Çok	Element Az	Element Çok
C	0,18	0,23	0,18	0,23
Si	0,21	0,25	0,21	0,25
Mn	0,65	0,80	0,90	1,10
Cu	0,20	0,35	0,20	0,35
Diğer	~ 0,10	~ 0,15	~ 0,10	~ 0,15
Fe	Geri kalanı	Geri kalanı	Geri kalanı	Geri kalanı

Çizelge 4.2’de belirtilen bileşimlere sahip filmaşın ve inşaat kütüklerinde oluşan tufaller için hesaplanan, elementlerin oksit bazda yüzdeleri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Çizelge 4.2’de verilen bileşimdeki filmaşın göz önünde bulundurularak hesaplanan oksit bileşen oranları.

TUFALDEKİ OKSİT BİLEŞENLER (Filmaşın)		
Oksit Bileşen	Demir Dışındaki	
	Element Az	Element Çok
Fe₂O₃	~ 99,20	~ 98,85
SiO₂	0,14	0,19
MnO	0,40	0,45
Cu₂O	0,15	0,27
Diğer	~ 0,10	~ 0,15

Çizelge 4.4: Çizelge 4.2’de verilen bileşimdeki inşaat çeliği göz önünde bulundurularak hesaplanan oksit bileşen oranları.

TUFALDEKİ OKSİT BİLEŞENLER (İnşaat Çeliği)				
Oksit Bileşen	Düşük Manganlı		Yüksek Manganlı	
	Demir Dışındaki		Demir Dışındaki	
	Element Az	Element Çok	Element Az	Element Çok
Fe₂O₃	~ 98,8	~ 98,45	~ 98,62	~ 98,20
SiO₂	0,31	0,37	0,32	0,38
MnO	0,58	0,72	0,81	0,99
Cu₂O	0,15	0,27	0,15	0,27
Diğer	~ 0,10	~ 0,15	~ 0,10	~ 0,15

Çizelge 4.3 ve 4.4’te değerleri verilen hesaplamalarda demir oksit bileşimi için, en yüksek oksijen içeriğine sahip olan Fe₂O₃; mangan oksit için MnO; bakır oksit için Cu₂O ve silisyum oksit için SiO₂ bileşikleri esas alınmıştır. %98,2 ile %99,2 aralığında bulunan Fe₂O₃ oranı, stronsiyum hekzaferrit sentezi için uygundur.

Çalışmada kullanmak üzere yine aynı kaynaktan farklı bir zamanda alınan, empürite element oranları daha düşük, alaşımsız ve düşük karbonlu ikinci bir tufalin beklenen kimyasal bileşimi ile tufalde yer alan oksit bileşenler için hesaplama sonuçları sırasıyla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.5: Entegre tesiste cevherden üretilen düşük karbonlu alaşımsız çeliğin beklenen kimyasal bileşimi.

Element	Oran (ağı. %)
Fe	~ 99,59
Mn	0,25
Si	0,035
Diğer	~ 0,13

Çizelge 4.6: Çizelge 4.5’te verilen bileşimdeki cevherden üretilen düşük karbonlu alaşımsız çelik göz önünde bulundurularak hesaplanan oksit bileşen oranları.

Oksit Bileşen	Oran (ağı. %)
Fe₂O₃	~ 99,63
MnO	0,22
SiO₂	0,05
Diğer	~ 0,10

Bu tufal, kimyasal analize tabi tutulmuştur. Analiz sonucu Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7: Entegre tesiste üretilen düşük karbonlu alaşımsız çeliğin tufalinin kimyasal analiz sonuçları.

Oksit Bileşen	Oran (ağı. %)
Toplam Demir Oksit	~ 98,33
MnO	0,58
SiO₂	0,21
Cu₂O	0,24
Cr₂O₃	0,29
Diğer	~ 0,15

Kimyasal analiz sonuçlarına göre tespit edilen çelik tufali bileşiminin mıknatıs üretimine uygun olduğunda karar kılınmıştır.

4.1.2 Stronsiyum karbonat

Stronsiyum hekzaferrit mıknatıs sentezi çalışmalarında stronsiyum kaynağı olarak ticari stronsiyum karbonat kullanılmıştır (Sigma Aldrich, safiyet >%98).

4.1.3 Lantan klorür

Stronsiyum hekzaferrit mıknatısın manyetik özelliklerini geliştirmek için kullanılan katkı elementlerinden biri olan La kaynağı olarak laboratuvarında mevcut bulunan lantan klorür kullanılmıştır.

4.1.4 Kobalt III oksit

Stronsiyum hekzaferrit mıknatısın manyetik özelliklerini geliştirmek için kullanılan katkı elementlerinden biri olan Co kaynağı olarak laboratuvarında mevcut bulunan kobalt III oksit kullanılmıştır.

4.1.5 Silisyum dioksit

Stronsiyum hekzaferrit mıknatısın sinterlenme ve manyetik özelliklerini geliştirmek için katkı maddesi olarak laboratuvarında mevcut bulunan silisyum dioksit kullanılmıştır.

4.1.6 Kalsiyum karbonat

Stronsiyum hekzaferrit mıknatısın sinterlenme ve manyetik özelliklerini geliştirmek için katkı maddesi olarak laboratuvarında mevcut bulunan kalsiyum karbonat kullanılmıştır.

4.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar

4.2.1 Manyetik ayırıştırıcı

Çalışmada kullanılan tufal, manyetik olmayan ve istenmeyen kısımlardan ayırıştırılmak üzere manyetik ayırıştırıcıdan geçirilmiş ve mıknatıs sentezi için daha temiz bir hammadde elde edilmiştir.



Şekil 4.2: Manyetik ayırıştırıcı.

4.2.2 Fırın

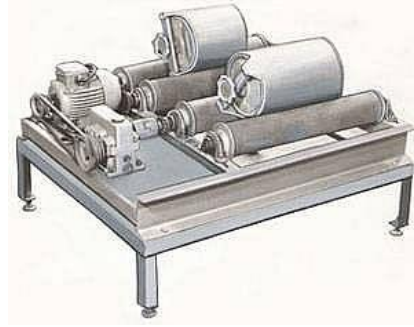
Daha yüksek tufal öğütme verimi elde etmek amacıyla yapılan ısıtıl işlemde ve kalsinasyon ile sinterleme için sırasıyla K. H. Huppert Co. ve Protherm marka fırınlar kullanılmıştır.



Şekil 4.3: a) K. H. Huppert Co. marka fırın, b) Protherm marka fırın.

4.2.3 Bilyalı değirmen

Çalışmalarda hammadde olarak kullanılan tufalin toz boyutunun küçültülerek daha etkin bir reaksiyon sağlamak amacıyla KHD Hundbolt Wedag marka, yaklaşık 2 kg kapasiteli bilyalı değirmen kullanılarak öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4: Bilyalı değirmen şematik görüntüsü [28].

4.2.4 Atritör

Kullanılan atritör tipi öğütücü MSE (MSE TEKNOLOJİ LTD. ŞTİ.) marka AM 600150 modeldir. Çalışmalarda kullanılan tufalin toz boyutunun, bilyalı değirmende öğütme ile elde edilenden daha düşük seviyelere indirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Tufal atritörde öğütülmeden önce bilyalı değirmende ön öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

Daha küçük tufal toz boyutu elde etmekteki amaç, üretim işlemleri sonucunda elde edilecek olan stronsiyum hekzaferrit mıknatısın hem mekanik hem de manyetik açıdan daha üstün özelliklere sahip olmasını sağlamaktır.

Atritör ayrıca stronsiyum karbonat (SrCO_3), öğütölmüş tufal tozları, LaCl_3 ve Co_2O_3 tozlarının belirlenen oranlarda karıştırılarak harman oluşturulması amacıyla da kullanılmıştır.



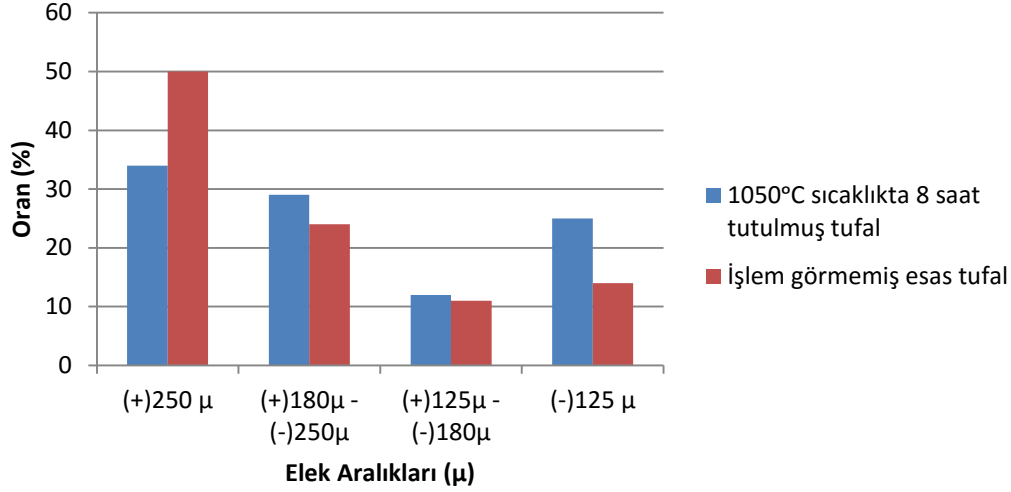
Şekil 4.5: Atritör tipi öğütücü.

4.3 Deneylerin Yapılışı

4.3.1 Tufale ısıt işlem uygulanması

Kroman Çelik Sanayii A.Ş’den temin edilen düşük karbonlu alaşımsız çelik tufali, önce manyetik ayrıştırıcıdan geçirilerek manyetik olmayan kısmından arındırılmıştır. Ardından atmosferik koşullarda 1050 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile ısıt işleme tabi tutulmuştur. Bunun nedeni, öğütme performansını iyileştirmektir.

Isıt işlemin, tufalin öğütme performansına etkisini görmek amacıyla iki tufal numunesi eşit miktarda hazırlanmıştır. Numunelerden birine herhangi bir ısıt işlem uygulanmazken diğer numune 1050 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile ısıt işleme tabi tutulmuştur. Bu ısıt işleme, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ faz dönüşümünün sağlanması hedeflenmiştir. Ardından her iki numune de bilyalı öğütücüde 12 dk öğütölmüş ve elek analizleri yapılmıştır. Elek analizinde 250 µm, 180 µm ve 125 µm’lik elekler kullanılmıştır. Analiz sonucu Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6: Isıl işlem görmemiş ve 1050 °C sıcaklıkta 8 saat tutulmuş tufalin öğütme sonrası tane boyutu dağılımı.

Şekil 4.6’da verilen toz boyutu dağılımı, ısıl işleme tabi tutulmuş tufalin öğütme sonrasında görece küçük toz boyutu oranının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni hematitin, sertliğinin daha düşük olmasından dolayı daha iyi öğütülebilmesidir. Manyetit fazının sertlik değeri 5,75 Mohs sertliğine karşılık gelen 745 Vickers; hematit fazının sertlik değeri ise 5,5 Mohs sertliğine karşılık gelen 669 Vickers mertebelerindedir [29] .

4.3.2 Tufalin öğütülmesi

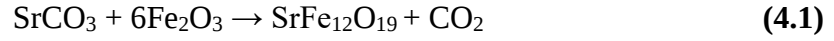
Çalışmada kullanılan tufal önce yaklaşık 2 kg kapasiteli bilyalı değirmende öğütülmüştür. Ardından daha küçük toz boyutlarına ulaşmak amacıyla küçük kapasiteli bilyalı değirmende ve sonrasında da atritörde 400 rpm hızda öğütülmüştür.

4.3.3 Harman hazırlanması

Katkısız stronsiyum karbonat ve tufal tozları 1:5, 1:5,5 ve 1:6 SrO:Fe₂O₃ oranlarında harmanlanmıştır. Katkılı olarak hazırlanan diğer harman ise, Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉ (x=0,02) stokiyometrik oranındadır.

4.3.4 Kalsinasyon

Hazırlanan harmanlar, yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında katı-hal reaksiyonuna tabi tutularak stronsiyum hekzaferrit dönüşümü sağlanmıştır. Kalsinasyon işlemi 1200 °C’da 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleşen kalsinasyon reaksiyonu şu şekildedir:



4.3.5 Kalsinasyon ürününün öğütülmesi

Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün önce bilyalı değirmende kaba olarak, ardından da atritörde öğütülmüştür.

4.3.6 Şekillendirme

Öğütülerek toz haline getirilen kalsinasyon ürünü, su ilavesiyle çamur formunda preslenerek tablet haline getirilmiştir. Ön çalışmalardan elde edilen bilgilere göre, anizotropik presleme ile yüksek verimliliğe ulaşılabileceği anlaşılmış, bu sebeple stronsiyum hekzaferrit partikülleri manyetik alanda yönlenmiş olarak preslenmiştir. Anizotropik presleme işleminde manyetik olmayan bir kalıp kullanılması gerekmektedir. Bu sebeple presleme kalıbı östenitik paslanmaz çelikten yapılmıştır. Sulu çamur formunda preslenecek olan malzeme, kalıp boşluğu ve piston arasına girerek pistonun hareketini engellemiş ve sistemin zorlanmasına yol açmıştır. Bu sebeple kalıpta ve pistonda deformasyonlar meydana gelmiştir.

Presleme sonucunda elde edilebilecek en yüksek basma yoğunluğunu sağlayabilmek amacıyla yüksek basınç değerleri uygulanmıştır. Bu sayede sinterlemeden sonra elde edilecek ürünlerin yoğunluğunun, teorik yoğunluğa olabildiğince yakın olması amaçlanmıştır. Bu aşamada kullanılan anizotropik pres ve basma kalıbı Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Presleme sonrası elde edilen ürünler Şekil 4.8’deki gibidir.



Şekil 4.7: a) Anizotropik pres cihazı, b) Basma kalıbı.



Şekil 4.8: Prototip numuneler.

4.3.7 Sinterleme

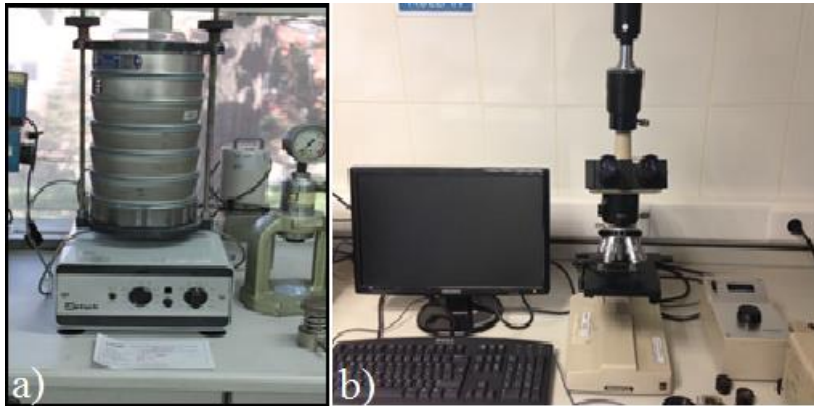
Presle şekillendirildikten sonra kontrollü olarak kurutulan numuneler, önceki çalışmalar sonucu belirlenmiş olan 1200 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin bir kısmı katkısız, bir kısmı ise ağırlıkça %0,5 SiO₂ ve ağırlıkça %0,5 CaCO₃ katkılı olarak hazırlanmıştır.

Ürünlerin boyutlarını ve yüzeylerini iyileştirme amacıyla zımparalama yapılmış ve manyetizasyon işlemine geçilmiştir.

4.4 Analiz Çalışmaları

4.4.1 Partikül boyutu analizi

Kalsinasyon ürününün öğütülmesinin ardından elek analizi yapıp, optik mikroskop kullanarak partikül boyutu belirlenmiştir. Elek analizi için Şekil 4.9'da gösterilen Retsch marka elek analiz cihazı ve analizi doğrulamak amacıyla da Olympus marka optik mikroskop ve tane boyut analiz programı kullanılmıştır.



Şekil 4.9: a) Retsch marka elek analiz cihazı, b) Olympus marka optik mikroskop ve bilgisayar sistemi.

4.4.2 SEM analizi

Kalsinasyon sonrası elde edilen üründe elementel analiz yapmak amacıyla EDS donanımlı JEOL marka JSM 6400 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Analizde kullanılan cihaz Şekil 4.10’da gösterilmiştir.



Şekil 4.10: JOEL marka JSM 6400 model taramalı elektron mikroskobu.

4.4.3 XRD analizi

Kalsinasyon sonrasında ürünlere X ışını kırınımı analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analizi (GBC, MMA 027) 28,5 mA, 35 kW güç değerlerinde Cu K α tüp kullanılarak 10°-90° arasında 2°/dk.’lık hız ile numune yüzeyinde tarama yapacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.4.4 Manyetik özellik analizi

Manyetik ölçümler gerçekleştirilmeden önce numune yüzeylerinin paralel olmasını sağlamak amacıyla zımparalama yapılmıştır. Numune yüzeylerinin paralel olmaması ölçüm sonuçlarını olumsuz etkilemektedir. Manyetik ölçümler Şekil 4.11’de gösterilen permagraf cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11: Permagraf cihazı.

4.4.5 Yoğunluk analizi

Piknometre cihazı ile ölçüm yapılmadan önce numuneler hassas terazide tartılmıştır. Bulunan değerler piknometre cihazına veri olarak girilmiştir. Piknometre cihazı ölçüm sırasında numune bölmesine azot gazı beslemekte ve numunenin hacmini belirleyerek yoğunluk hesabı gerçekleştirir. Yoğunluk değeri cihazdan okunur. Şekil 4.12’de piknometre cihazı gösterilmiştir.



Şekil 4.12: Piknometre cihazı.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Analiz Sonuçları

Bu bölümde sonuçları verilen analizler şu şekildedir:

- Yoğunluk analizi,
- Toz boyutu analizi,
- Kimyasal analiz,
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi,
- X ışını kırınımı (XRD) analizi,
- Manyetik özellik analizi.

5.1.1 Yoğunluk analizi

Üretilen 3 farklı katkısız stronsiyum hekzaferrit numunesi için piknometre cihazında yapılan ölçüm sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

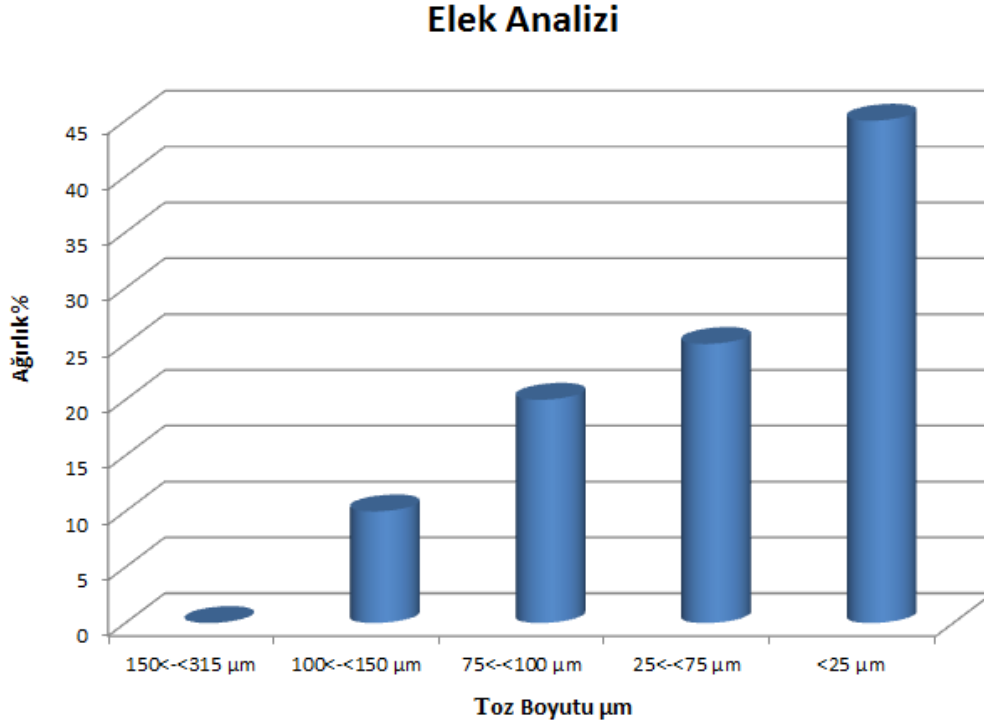
Çizelge 5.1: 3 farklı stronsiyum hekzaferrit numunesi için yoğunluk değerleri.

Numune	Ağırlık (g)	Hacim (cm ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
1	9,30	1,91	4,87
2	9,69	1,99	4,84
3	9,14	1,88	4,86

MMPA standart No. 0100-00’a göre stronsiyum hekzaferritlerin yoğunluğunun 4,9 g/cm³ olması gerekmektedir [30]. Üretilen stronsiyum hekzaferrit numuneleri üzerinde yapılan ölçüm sonuçlarına bakıldığında, bu standartta belirtilen değere oldukça yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

5.1.2 Partikül boyutu analizi

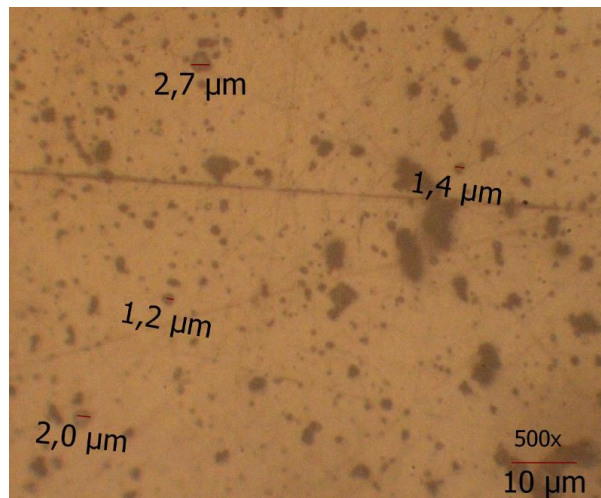
Kalsinasyon işleminin ardından elde edilen stronsiyum hekzaferrit, atritörde 2 saat süreyle yaş olarak öğütüldükten sonra elek analizi ve optik mikroskop kullanılarak tane boyutu belirlenmeye çalışılmıştır. Elek analizi çalışmasının sonuçları Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1: Elek analizi çalışmasının sonucu.

Elek analizi sonucunda, kalsinasyon sonrası atritörde öğütülerek elde edilen stronsiyum hekzaferritin % 45 oranında 25 μm 'nin altında toz boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Daha büyük boşluklu eleklerde kalan tozlar incelendiğinde, tozların topaklandığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle daha sağlıklı bir ölçüm yapabilmek adına kalsinasyon sonrası atritörde öğütülmüş stronsiyum hekzaferrit tozları, optik mikroskopla alınan görüntüler üzerinden bilgisayar ortamında tane boyut analiz programıyla da incelenmiştir.

Elde edilen optik mikroskop görüntüsü örneği Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2: Stronsiyum hekzaferrit tozunun optik mikroskop görüntüsü.

Optik mikroskopla alınan görüntüler üzerinden bilgisayar ortamında tane boyut analiz programıyla yapılan çalışma sonucunda toz boyutunun 1 – 3 µm aralığında olduğu görülmüştür.

5.1.3 Kimyasal analiz

Yapılan çalışmalarda iki farklı zamanda temin edilen Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'nin sürekli döküm tesisinde üretilen düşük karbonlu alaşımsız çeliğin tufali kullanılmıştır. Kimyasal analiz ile bu tufallerin içerikleri tespit edilmiş ve tufallerden birinin görece daha çok empüriteye sahip olduğu görülmüştür. İçerisinde daha çok empürite bulunduran tufalin (Tufal 1) kimyasal analiz sonucu Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2: Tufal (1)’nin kimyasal analiz sonucu.

Oksit Bileşen	Oran (ağ. %)
Toplam Demir Oksit	~ 93,65
SiO₂	3,65
MnO	0,75
Cu₂O	0,45
Cr₂O₃	1,31
Diğer	~ 0,20

Aynı kaynaktan temin edilen ancak empürite içeriği daha düşük olan diğer tufalin (Tufal 2) kimyasal analiz sonucu ise Çizelge 5.3’te verilmiştir.

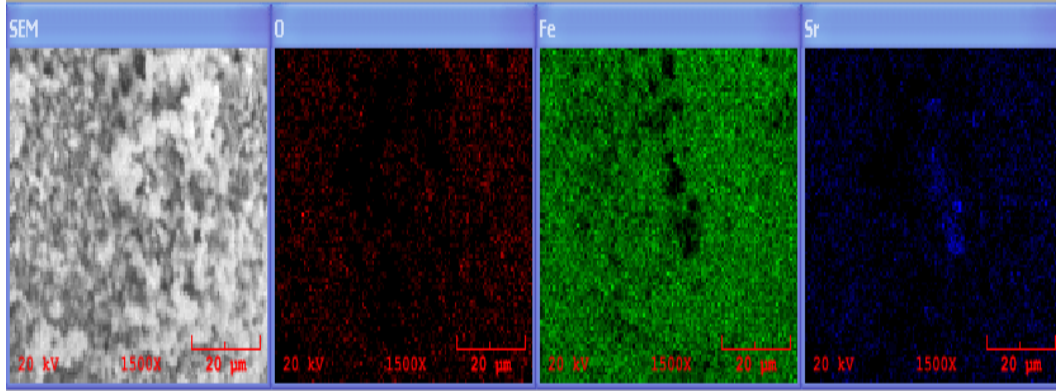
Çizelge 5.3: Tufal (2)’nin kimyasal analiz sonucu.

Oksit Bileşen	Oran (ağ. %)
Toplam Demir Oksit	~ 98,33
SiO₂	0,21
MnO	0,58
Cu₂O	0,24
Cr₂O₃	0,29
Diğer	~ 0,15

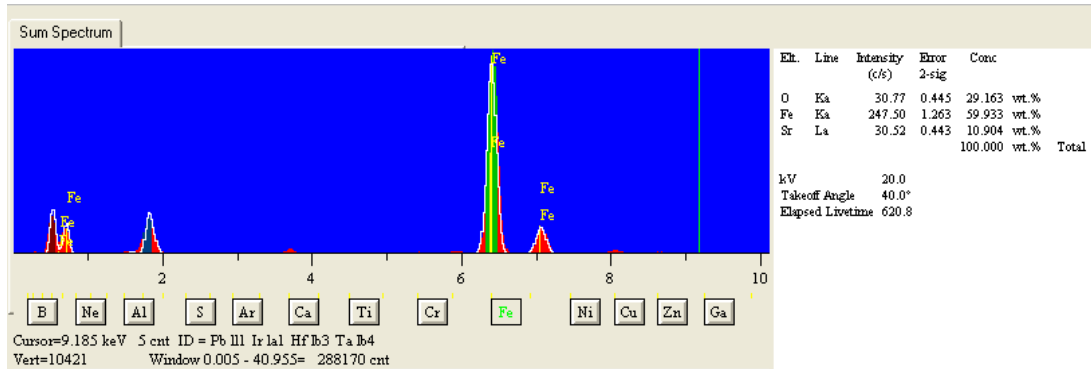
Kimyasal analizler sonucu, çalışmalarda tufal (2) ile devam edilmesine karar verilmiştir.

5.1.4 SEM analizi

Kalsinasyon sonucu elde edilen stronsiyum hekzaferritin yapısal analizi için SEM kullanılarak 1500X büyütmede görüntü alınmıştır. Bunun yanı sıra yapıdaki elementel dağılım tespiti için EDS kullanılarak Sr, Fe ve O elementlerinin dağılımı incelenmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekil 5.4'te ise stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) fazının EDS analizi verilmiştir.



Şekil 5.3: SEM görüntüsü ve elementel dağılım görüntüleri.

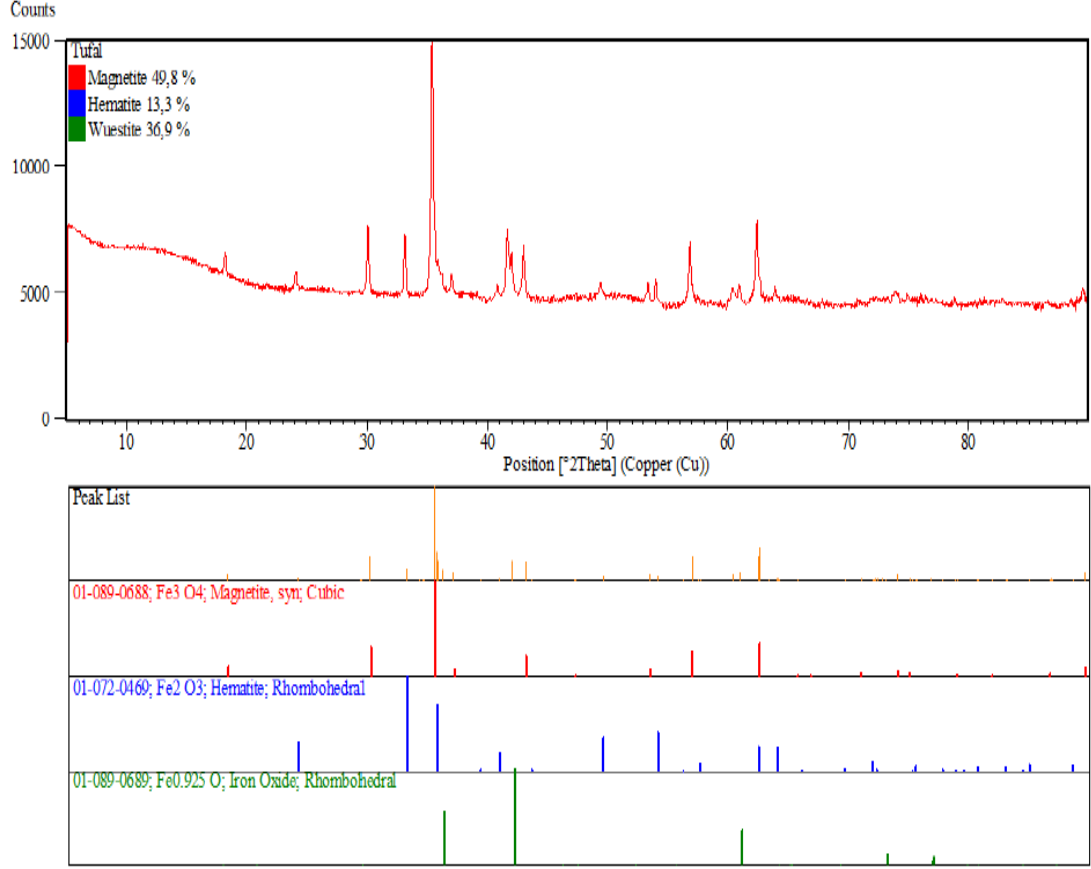


Şekil 5.4: Stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) fazının EDS analizi.

5.1.5 XRD analizi

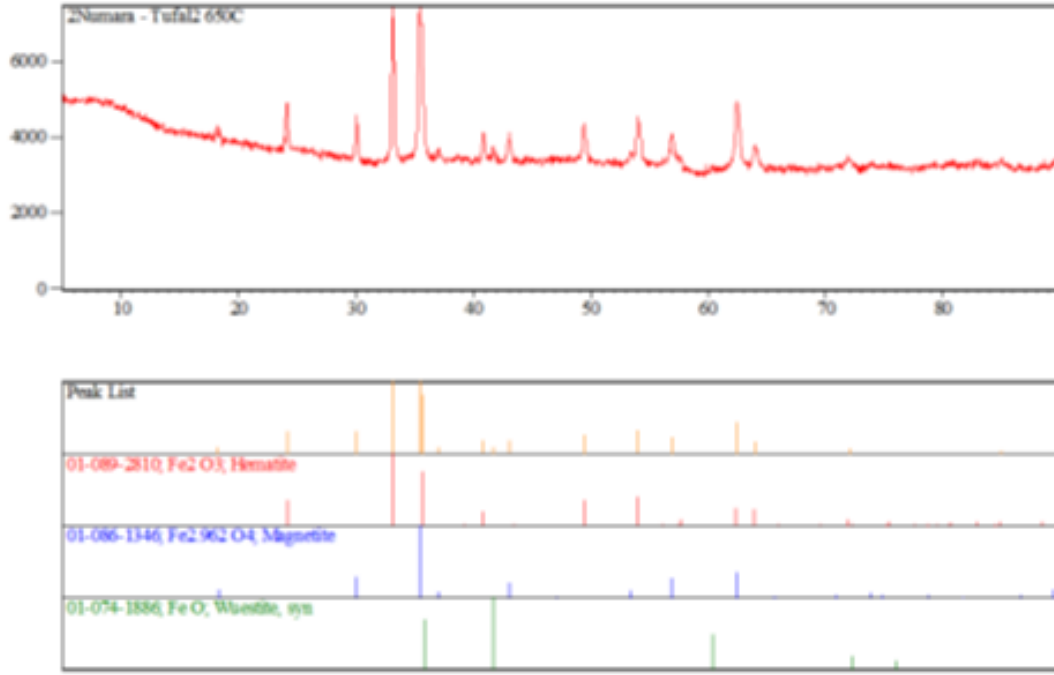
5.1.5.1 Tufalin XRD analizi

Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den temin edilen tufalde yer alan demir oksit fazlarını belirlemek için yapılan XRD analizi Şekil 5.5'te görülmektedir.

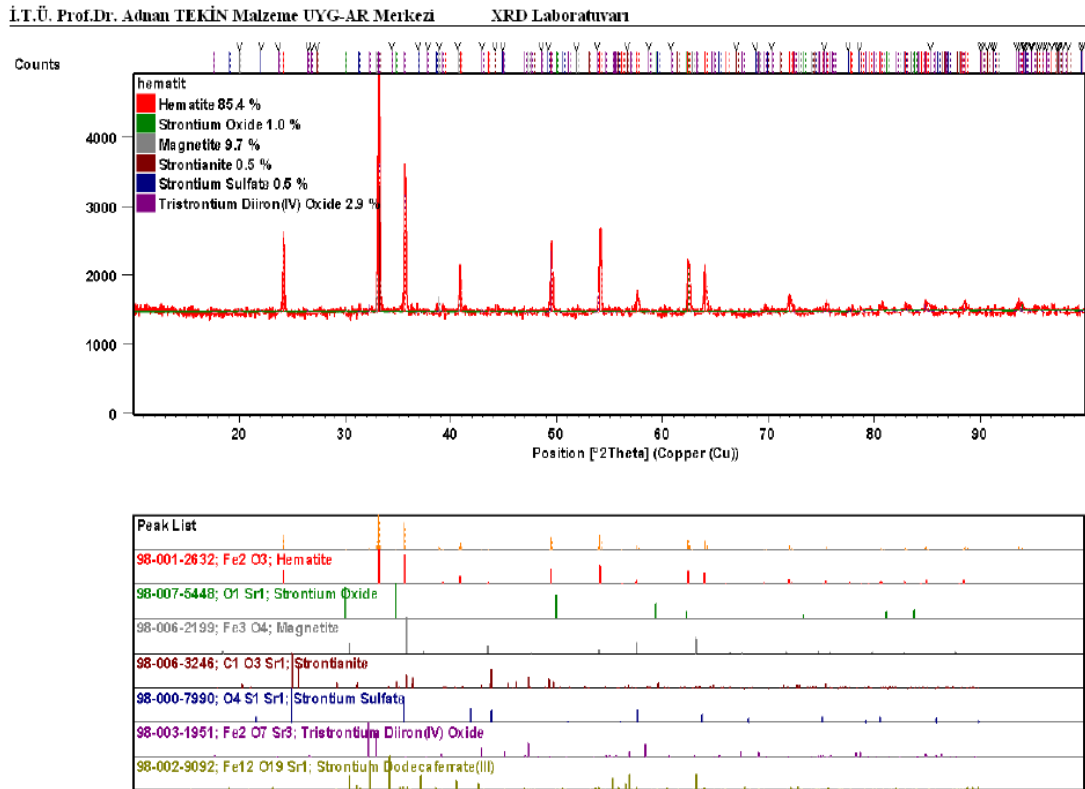


Şekil 5.5: Kroman Çelik Sanayii A.Ş.’den temin edilen tufalin XRD analiz sonucu.

Şekil 5.5’ten de görüleceği üzere temin edilen tufalde vüstit, manyetit ve hematit fazları yer almaktadır. Stronsiyum hekzaferrit sentez etkinliğini arttırmak amacıyla tufal üzerinde yapılan çalışmalar doğrultusunda tufal 600 °C ve 1050 °C’ta 8 saat süre ile ısıtılma tabi tutulmuştur. Bu ısıtılma işlemlerinin yapılmasındaki amaç en yüksek oksijen oranına sahip olan hematit fazının oranını arttırmaktır. Şekil 5.6’da 600 °C’ta 8 saat tutulmuş tufal için verilen XRD sonucu incelenecek olursa, ısıtılma işlem sonunda yapıda hala vüstit ve manyetit fazlarının bulunduğu görülecektir. Şekil 5.7’de 1050 °C’ta 8 saat tutulmuş tufal için verilen XRD sonucuna bakıldığında ise ısıtılma işlem sonunda yapıda % 85 oranında hematit bulunduğu görülecektir.



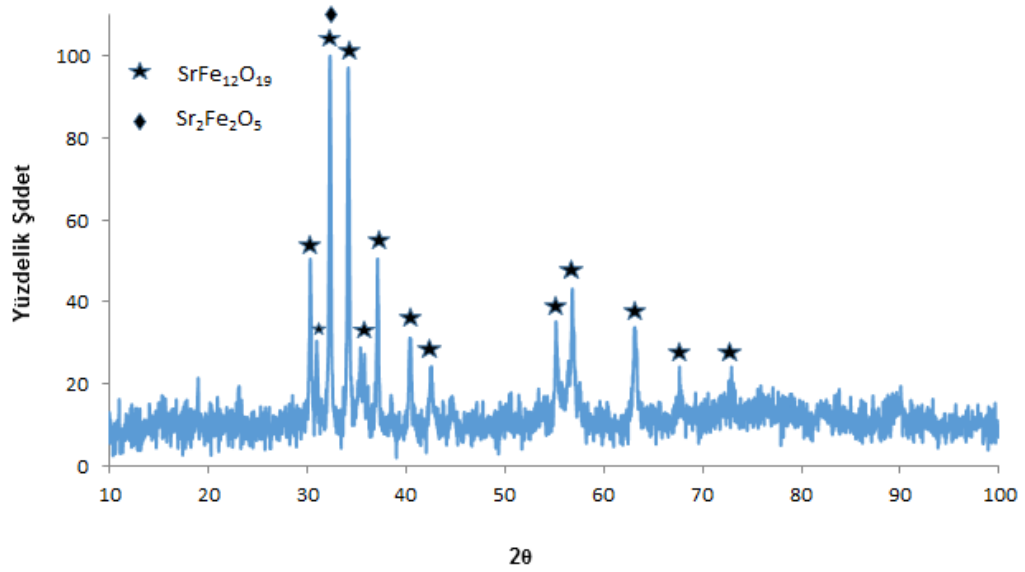
Şekil 5.6: Tufalin 600 °C'ta 8 saat tutulması sonrası XRD analiz sonucu.



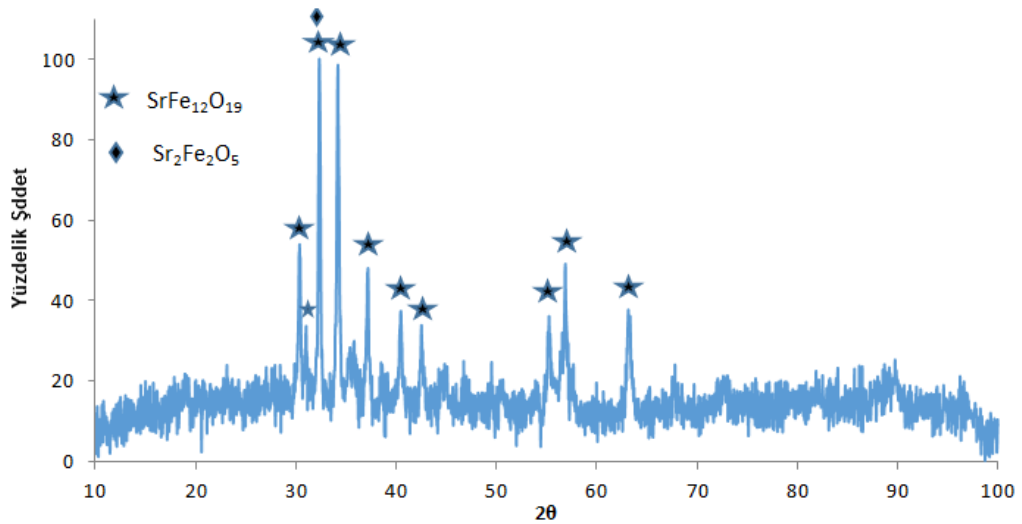
Şekil 5.7: Tufalin 1050 °C'ta 8 saat tutulması sonrası XRD analiz sonucu.

5.1.5.2 Kalsinasyon ürününün XRD analizi

Başlangıçta kullanılan tufal (1) ile yürütülen çalışmalarda iki farklı oranda stronsiyum karbonat – tufal karışımı ile kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. $\text{SrO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ oranı 1:5, 1:5,5 ve 1/6 olacak şekilde farklı stronsiyum karbonat – tufal harmanları hazırlanmıştır. Her iki harman da 1200 °C’ta 24 saat süre ile kalsine edilmiştir. Kalsinasyon ürünlerine yapılan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da verilmiştir.



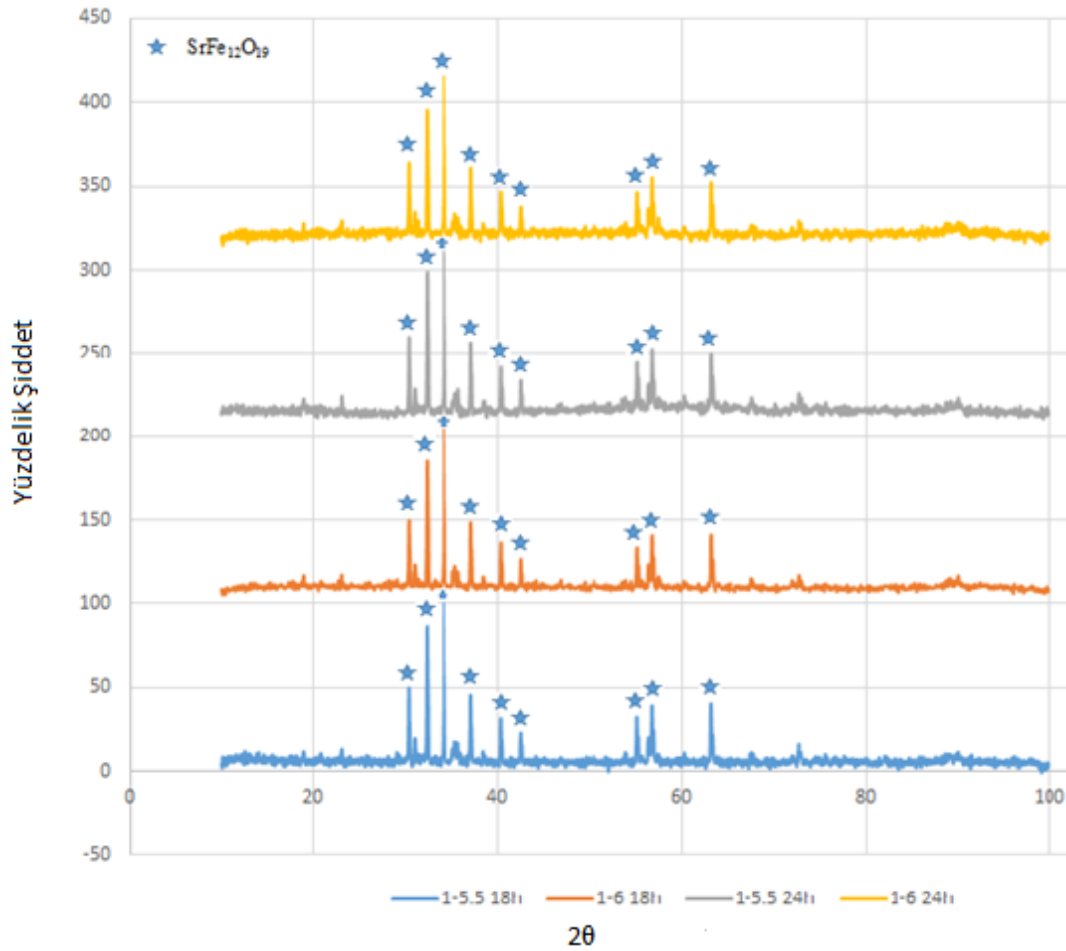
Şekil 5.8: Tufal (1) ile $\text{SrO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ oranı 1/5,5 olacak şekilde hazırlanan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz sonucu.



Şekil 5.9: Tufal (1) ile $\text{SrO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ oranı 1/6 olacak şekilde hazırlanan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz sonucu.

Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da verilen XRD analiz sonuçları incelendiğinde, asıl elde edilmek istenilen stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) fazının yanı sıra $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ fazının da bulunduğu görülmektedir. XRD ile yapılan yarı kantitatif analiz sonuçlarına göre harman oranı 1/5,5 olan kalsine üründe % 88, harman oranı 1/6 olan kalsine üründe ise % 90 düzeyinde stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) fazının bulunduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmaların ardından tufal (2) kullanılarak farklı oranlarda tufal – stronsiyum karbonat harmanları ile ve farklı sürelerde gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen ürünlere XRD analizi yapılmıştır. Harmandaki stronsiyum karbonat – tufal oranları 1:5,5 ile 1:6, süreler ise 18 ve 24 saattir. Yapılan bu yarı kantitatif analiz sonuçlarına göre her iki karışım oranı ile de iki farklı sürede yapılan kalsinasyon işlemleri neticesinde %100’e yakın oranda stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ya da $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) elde edildiği görülmüştür. Tüm durumlar için elde edilen XRD sonuçları Şekil 5.10’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

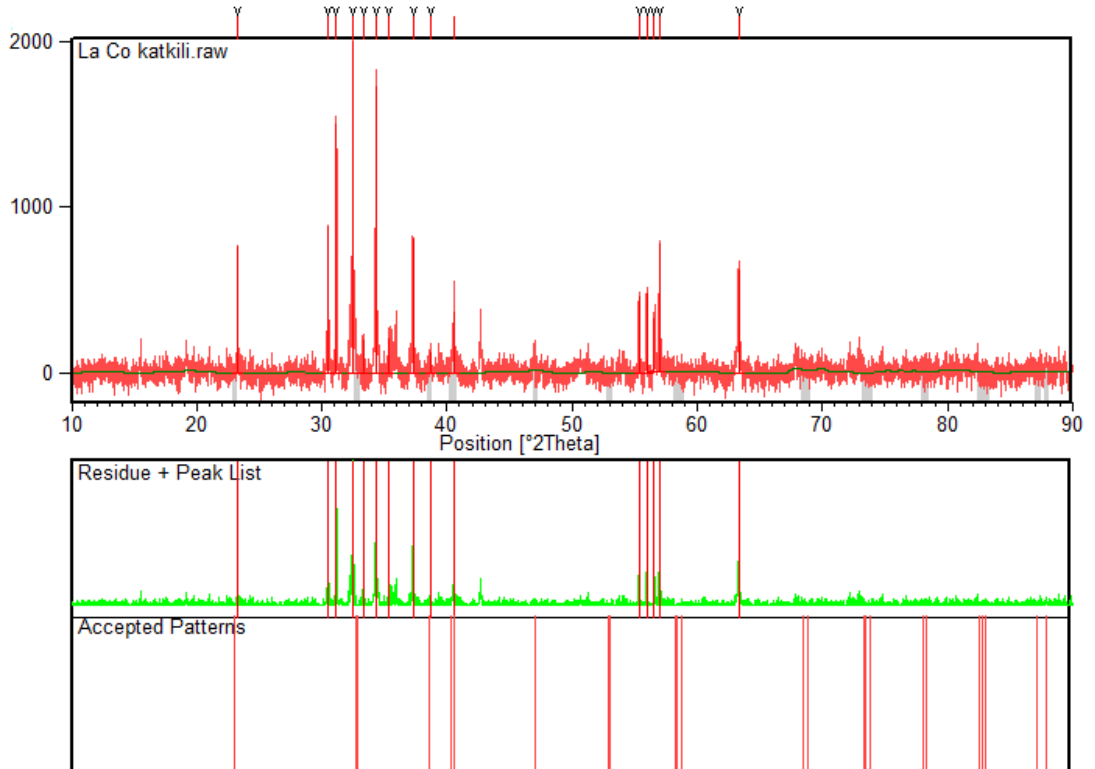


Şekil 5.10: Kalsinasyon ürünlerinin XRD analiz sonuçları.

Şekil 5.10’da verilen XRD analiz sonuçları incelendiğinde tufal (2) kullanılarak farklı harman oranı ile farklı sürelerde 1200 °C’ta gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasında, tüm numuneler için % 100’e yakın oranlarda stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) fazı elde edildiği görülmektedir.

İki farklı bileşimde, yani farklı empürite oranlarına sahip, tufal ile yapılan çalışmaların kalsinasyon sonrası faz analiz sonuçlarına bakıldığında, tufalde bulunan empüritelerin kalsine ürünlerdeki stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) fazının yüzdesini düşürdüğü gözlemlenmektedir.

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0,02$) stokiyometrik oranında hazırlanan harmanın kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünün XRD analiz sonucu ise Şekil 5.11’de verilmiştir. La ve Co katkısı bulunan harmanın 1200 °C’de 24 saat süreyle kalsinasyonu ile stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) faz oranlarının %100’e ulaştığı tespit edilmiştir. XRD analizi incelendiğinde, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0,02$) kompozisyonundaki toz malzemede literatürle uyumlu olarak sadece manyetoplumbit fazı görülmüştür.



Şekil 5.11: La ve Co katkılı kalsinasyon ürününün XRD analizi.

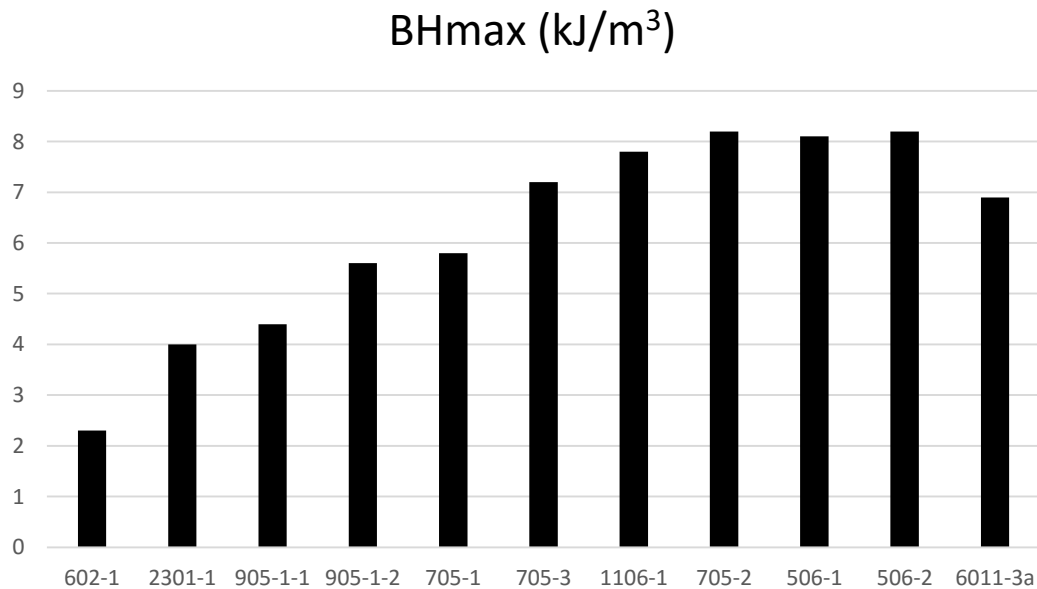
5.1.6 Manyetik özellik analizi

Farklı stokiometrik oranlarda sentezlenen stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) mıknatısların manyetik ölçümleri Arçelik A.Ş. laboratuvarlarında permagraf cihazında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4’te verilmiştir.

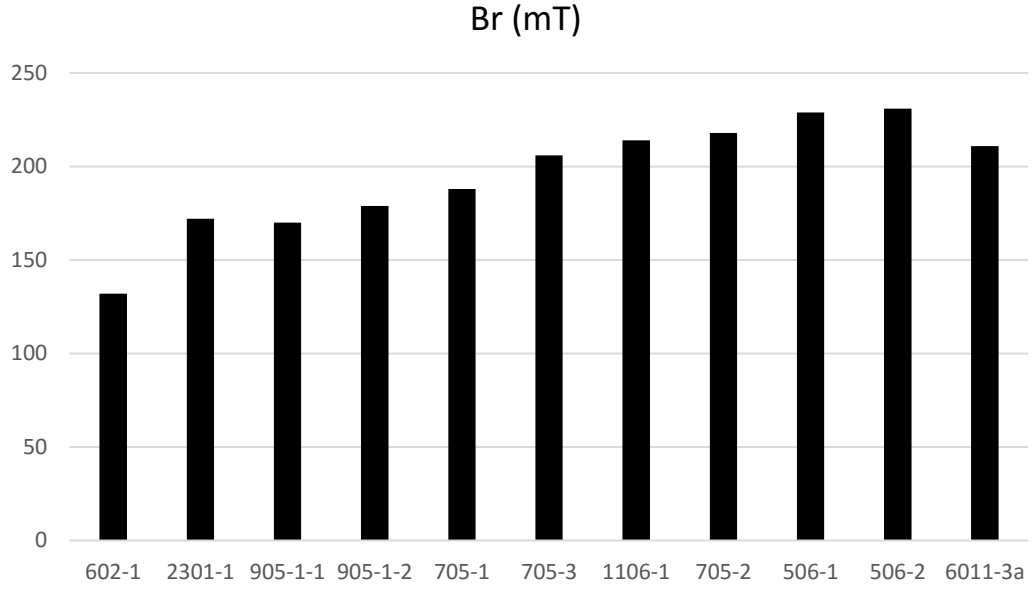
Çizelge 5.4: Farklı stokiometrik oranlarda sentezlenen stronsiyum hekzaferrit mıknatısların manyetik ölçüm sonuçları.

Deney Kodu	Br (mT)	BH _{max} (kJ/m ³)	H _{cj} (kA/m)	H _{cb} (kA/m)	Stokiometri	Sıcaklık
602-1	132	2,3	135,3	66,12	1-6	1200 °C
2301-1	172	4	153,7	84,8	1-6	1200 °C
905-1-1	170	4,4	157,5	94,39	1-6	1200 °C
905-1-2	179	5,6	230,9	117,8	1-6	1200 °C
705-1	188	5,8	193,7	115	1-,5	1200 °C
705-3	206	7,2	259	135,2	1-5,5	1200 °C
1106-1	214	7,8	216,5	137,8	1-5	1200 °C
705-2	218	8,2	218,7	143,1	1-5,5	1200 °C
506-1	229	8,1	160,2	119,3	1-5	1200 °C
506-2	231	8,2	165,2	120,9	1-5	1200 °C
6011-3a	211	6,9	186,3	117,4	1-5	1200 °C

Yapılan manyetik ölçümlerin sonuçlarına bakıldığında harmandaki stronsiyum karbonat oranı arttıkça BH_{max} ve B_r değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bu değişimler Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’ten de izlenebilir.

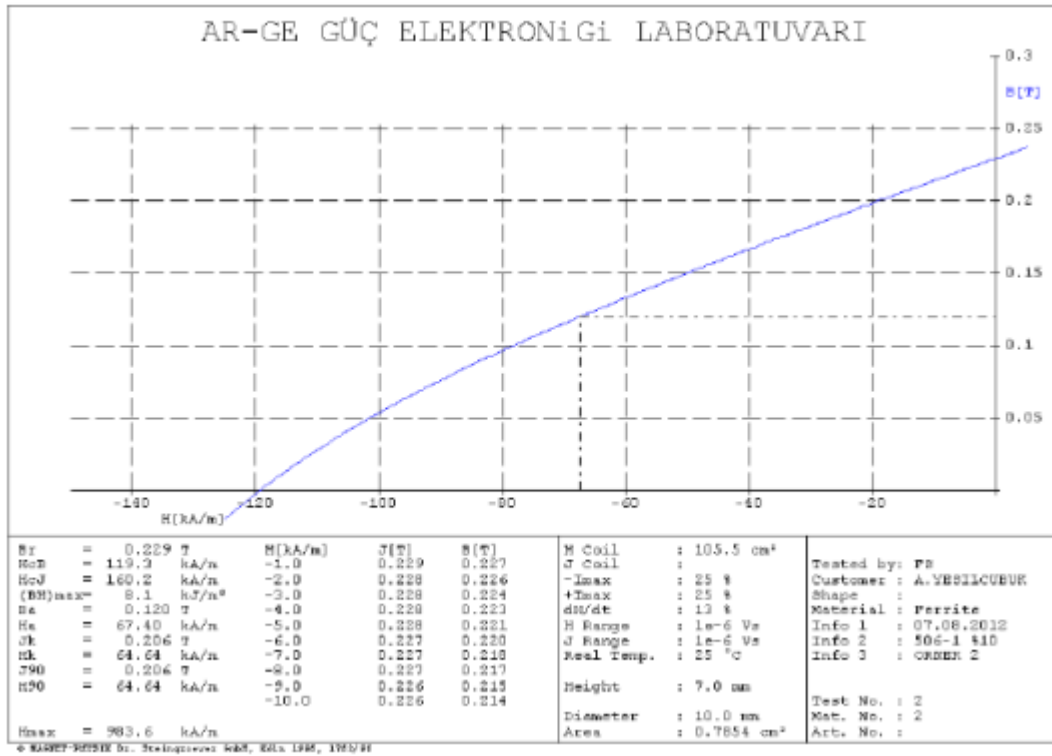


Şekil 5.12: Hazırlanan farklı numuneler için BH_{max} değerleri.

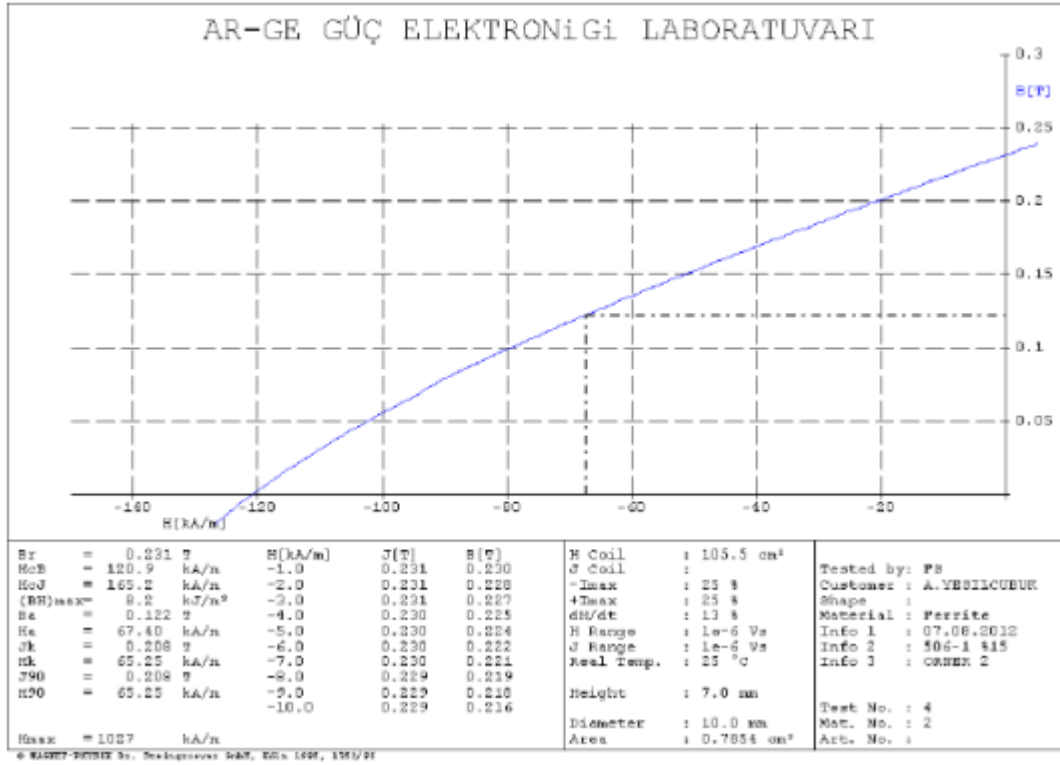


Şekil 5.13: Hazırlanan farklı numuneler için B_r değerleri.

Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi manyetik özellikleri 1/5 harman oranında sağlandığı görülmüştür. En iyi sonuçların görüldüğü 506-1 ve 506-2 deney kodlu numunelerin permagraf ölçüm sonuçları Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te verilmiştir.



Şekil 5.14: 506-1 deney kodlu numunenin permagraf ölçüm sonucu.



Şekil 5.15: 506-2 deney kodlu numunenin permagraf ölçüm sonucu.

5.2 Genel Sonuçlar ve Öneriler

Demir oksit kaynağı olarak çelik tufali ve stronsiyum kaynağı olarak yüksek safiyette ticari stronsiyum karbonat kullanılarak, geleneksel seramik üretim yöntemiyle, ticari mıknatısların özelliklerini karşılayan stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretimi gerçekleştirilmiştir.

- 1) Çelik üretim tesislerin atık olarak ortaya çıkan tufalin %98 ve üzeri demir oksit oranı, stronsiyum hekzaferrit üretimi için gerekli hammadde gereksinimini karşılamaktadır.
- 2) Tufale ısıtma işlem uygulanmasıyla hematit fazı oranının artırılması, öğütme performansını iyileştirmiş ve hekzaferrit oluşum reaksiyonu etkinliğini artırmıştır.
- 3) İki farklı tufal (Tufal 1 ve Tufal 2) kullanılarak elde edilen kalsinasyon ürünlerinin XRD analizleri, tufaldeki empürite elementlerin varlığının stronsiyum hekzaferrit harici fazların oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. Empürite içeriği görece düşük olan tufalle yapılan çalışma sonucunda stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) faz oranlarının %100'e ulaştığı tespit edilmiştir.

- 4) Manyetik ölçüm sonuçları, en iyi manyetik özellikleri $\text{SrO/Fe}_2\text{O}_3$ oranı 1/5,5 olan çalışmayla elde edildiğini göstermiştir. 231 mT kalıntı manyetizasyon (B_r) ve $8,2 \text{ kJ/m}^3$ maksimum manyetik enerji (BH_{max}) değerlerine ulaşılmıştır.
- 5) Üretilen mıknatısların manyetik ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde tufalin bileşimi ve ısıtma işlemi önemlidir.
- 6) Anizotropik presleme kalıbının manyetik olmayan malzeme ile tasarlanmasının gerekliliği nedeniyle, östenitik paslanmaz çelikten yapılan kalıp parçalarının kolay deformasyona uğraması, mıknatısın seri üretimini zorlaştırmıştır. Daha uygun malzeme ile mıknatıs kalıplarının tasarlanması seri üretim için gereklidir.
- 7) La ve Co katkısı bulunan harmanın 1200°C 'de 24 saat süreyle kalsinasyonu ile stronsiyum hekzaferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) faz oranlarının %100'e ulaştığı tespit edilmiştir. XRD analizi incelendiğinde, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0,02$) kompozisyonundaki toz malzemede literatürle uyumlu olarak sadece manyetoplumbit fazı görülmüştür. Farklı oranlarında La ve Co katkısıyla elde edilecek stronsiyum hekzaferritin, sinterlemeyi kolaylaştırıcı SiO_2 ve CaCO_3 ilavesi ile üretilen mıknatısın daha yüksek manyetiklik özelliği göstereceği açıktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Lisjak, D.** (2012). The low-temperature sintering of M-type hexaferrites, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 3351-3360.
- [2] **Hussain, S., Maqsood A.** (2007). Influence of sintering time on structural, magnetic and electrical properties of Si–Ca added Sr-hexa ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **316**, 73-80.
- [3] **Nourbakhsh, A. A., Vahedi, A., Nemati, A., Nourbakhsh, M., Mirsatari, S. N., Shaygan, M., Mackenzie, K. J. D.** (2014). Optimization of the magnetic properties and microstructure of Co²⁺–La³⁺ substituted strontium hexaferrite by varying the production parameters, *Ceramics International*, **40**, 5675-5680.
- [4] **Sharma, P., Verma, A., Sidhu, R.K., Pandey, O.P.** (2005). Process parameter selection for strontium ferrite sintered magnets using Taguchi L9 orthogonal design, *Journal of Materials Processing Technology*, **168**, 147-151.
- [5] **Ünal. M. S., Şeşen. F. E. , Arısoy. C. F., Şeşen. M. K.** (2012). Tufalden stronsiyum ferrit miknatıs üretimi, *International Iron & Steel Symposium*, , Karabük, TÜRKİYE.
- [6] **You, L., Qiao, L., Zheng, J., Jiang, M., Jiang, L., Sheng, J.** (2008). Magnetic properties of La-Zn substituted Sr-hexaferrites by self-propagation high-temperature synthesis, *Journal of Rare Earths*, **26**, 81-84.
- [7] **González-Angeles, A., Mendoza-Suarez, G., Grusková, A., Papanová, M., Slama, J.** (2005). Magnetic studies of Zn-Ti-substituted barium hexaferrites prepared by mechanical milling, *Material Letters*, **59**, 26-31.
- [8] **Wang, J. F., Ponton, C. B., Harris, I. R.** (2001). A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesised Sr hexaferrite with Sm substitution, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **234**, 233-240.
- [9] **Wang, J. F., Ponton, C. B., Harris, I. R.** (2006). A study of Sm-substituted SrM magnets sintered using hydrothermally synthesised powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **298**, 122-131.
- [10] **Bashkistrov, L. A., Kostyushko, Y. L.** (2005). Formation of Ferrite - Chromites BaFe₁₀Cr₂O₁₉ and SrFe₁₀Cr₂O₁₉ in the Solid-Phase Reaction of Fe₂O₃ and Cr₂O₃ with Barium or Strontium Carbonate, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **78**, 351-355.
- [11] **Qiao, L., You, L., Zheng, J., Jiang, L., Sheng, J.** (2007). The magnetic properties of strontium hexaferrites with La-Cu substitution prepared by SHS method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **318**, 74-78.

- [12] **Ravinder, D., Shalini, P., Mahesh, P., Morel, A., Tenaud, P.** (2004). Thermoelectric power studies of La-Co substituted Sr M-type hexagonal ferrites, *Journal of Alloys and Compounds*, **363**, 68-74.
- [13] **Luo, H., Rai, B. K., Mishra, S. R., Nguyen, V. V., Liu, J. P.** (2012). Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 2602–2608.
- [14] **Huang, X., Liu, X., Yang, Y., Huang, K., Niu, X., Jin, D., Gao, S., Ma, Y., Huang, F., Lv, F., Feng, S.** (2015). Microstructure and magnetic properties of Ca-substituted M-type SrLaCo hexagonal ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **378**, 424-428.
- [15] **Kwon, H. W., Bae, J. W.** (2004). Magnetic anisotropy of Sr-ferrite powder produced by mechanical alloying, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272-276**, 1823-1825.
- [16] **Hessien, M. M., Rashad, M. M., Hassan, M. S., El-Barawy, K.** (2009). Synthesis and magnetic properties of strontium hexaferrite from celestite ore, *Journal of Alloys and Compounds*, **476**, 373–378.
- [17] **Tiwary, R. K., Narayan, S. P., & Pandey, O. P.** (2008). Preparation of strontium hexaferrite magnets from celestite and blue dust by mechanochemical route, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, **44**, 91–100.
- [18] **Luo J, Xu Y, Mao H.** (2015). Magnetic and microwave absorption properties of rare earth ions (Sm^{3+} , Er^{3+}) doped strontium ferrite and its nanocomposites with polypyrrole, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **381**, 365-371.
- [19] **Ding J, Miao WF, McCormick PG, Street R.** (1998). High-coercivity ferrite magnets prepared by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, **281**, 32-36.
- [20] **Li, J., Zhang, H., Li, Q., Li, Y., & Yu, G.** (2013). Influence of La-Co substitution on the structure and magnetic properties of low-temperature sintered M-type barium ferrites, *Journal of Rare Earths*, **31**, 983–987.
- [21] **Yang, Y., Liu, X., Jin, D., & Ma, Y.** (2014). Structural and magnetic properties of La – Co substituted Sr – Ca hexaferrites synthesized by the solid state reaction method, *Elsevier Ltd*, **59**, 37–41.
- [22] **Topal, U.** (2008). Factors influencing the remanent properties of hard magnetic barium ferrites: Impurity phases and grain sizes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, 331–335.
- [23] **Hernández, P., de Francisco, C., Muñoz, J. M., Iñiguez J., Torres L., Zazo, M.** (1996). Influence of sintering atmosphere on the magnetic after-effect in strontium ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **157–158**, 123-124.

- [24] **D. Barb, L. Diamandescu, A. Rusi, D. Tarabasanu-Mihaila, M. Morariu, V. T.** (1986). Preparation of barium hexaferrite by a hydrothermal method: structure and magnetic properties, *Journal of Materials Science*, **21**, 1118–1122.
- [25] **Genevois, C., Missiaen, J. M., Robaut, F., Grillon, F., & Carry, C. P.** (2005). Development of a morphological texture in relation with the crystallographic texture during sintering of strontium hexaferrites, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 719–728.
- [26] **Coey, J. M. D.** (2010). Magnetism and Magnetic Materials, *Cambridge University Press*.
- [27] **Lacheisserie, E., Gignoux, D., Schlenker, M.** (2005). Magnetism: Fundamentals. Springer Science + Business Media, Inc, Boston
- [28] <http://www.jeotest.com/site/page.asp?dsy_id=1195&t=Kavanoz-Tipi-Bilyali-Degirmen>, alındığı tarih: 27.04.2015.
- [29]<http://m.wolframalpha.com/input/?i=hematite+magnetite+chromite+Mohs+hardness&lk=1&a=ClashPrefs_*MineralPropertyHardness> alındığı tarih: 27.04.2015
- [30] **MMPA** (1998). Permanent Magnet Guidelines. Magnetic Material Producers Association, Chicago.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Burak YALÇIN

Doğum Yeri ve Tarihi : Karacabey, 27.11.1990

E-Posta : yalcinb@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans : 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya- Metalurji
Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü