

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YERLİ HAMMADDELERDEN ÜRETİLEN M TİPİ STRONSIYUM  
HEKZAFERRİT ( $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) MIKNATISIN ÖZELLİKLERİNE EMPÜRİTE  
ELEMENTLERİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Umut UNAN**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**HAZİRAN 2014**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YERLİ HAMMADDELERDEN ÜRETİLEN M TİPİ STRONSIYUM  
HEKZAFERRİT ( $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) MİKNATISIN ÖZELLİKLERİNE EMPÜRİTE  
ELEMENTLERİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Umut UNAN  
(521121025)**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN**

**HAZİRAN 2014**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521121025 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Umut UNAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“YERLİ HAMMADDELERDEN ÜRETİLEN M TİPİ STRONSIYUM HEKZAFERRİT (SrO.6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) MIKNATISIN ÖZELLİKLERİNE EMPÜRİTE ELEMENTLERİN ETKİSİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**      .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Recep ARTIR**      .....  
Marmara Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **05 Mayıs 2014**  
**Savunma Tarihi :**      **04 Haziran 2014**



*Aileme,*



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarımı yöneten, bana her zaman yol gösteren, yardımcı olan, hiçbir zaman ilgisini esirgemeyen ve çalışmalarımın tamamlanmasında her anlamda yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarımı destekleyen Arçelik A.Ş.'ye, bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana destek olan Dr. Alper YEŞİLÇUBUK'a teşekkürlerimi sunarım.

Gerek bilgi anlamında gerekse fiili olarak bana desteğini esirgemeyen değerli Erdem ŞEŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu yoğun çalışma döneminde bana her zaman destek olan sevgili arkadaşlarım Reşat ARAS, Burak YALÇIN, Hakan ÖZKAN ve İbrahim ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteğiyle her zaman yanımda olan çok sevgili Melis ARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan tüm arkadaşlarım ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yükseköğrenim hayatı boyunca desteklerini esirgemeyen ve yanımda olan amcam ve halama şükranlarımı sunarım.

Son, ama en önemli, olarak da beni bugünlere getiren ve her koşulda yanımda olan sevgili anneme ve babama sonsuz şükranlarımı sunarım.

Haziran 2014

Umut UNAN  
Malzeme Bilimi Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                 |      |
|-----------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                      | vii  |
| İÇİNDEKİLER .....                                               | ix   |
| KISALTMALAR .....                                               | xi   |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                            | xiii |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                              | xv   |
| ÖZET.....                                                       | xvii |
| SUMMARY .....                                                   | xix  |
| 1. GİRİŞ .....                                                  | 1    |
| 1.1 Tezin Amacı .....                                           | 1    |
| 1.2 Literatür Araştırması .....                                 | 1    |
| 2. MANYETİZMA .....                                             | 7    |
| 2.1 Tarihçe.....                                                | 7    |
| 2.2 Temel Kavramlar.....                                        | 10   |
| 2.2.1 Histeresis .....                                          | 10   |
| 2.2.2 Curie sıcaklığı .....                                     | 12   |
| 2.2.3 Gidergenlik.....                                          | 13   |
| 2.2.4 Anizotropi .....                                          | 13   |
| 2.2.5 Manyetik duyarlılık.....                                  | 14   |
| 3. MANYETİK MALZEMELER.....                                     | 17   |
| 3.1 Giriş.....                                                  | 17   |
| 3.2 Manyetiklik Türleri .....                                   | 17   |
| 3.2.1 Diyamanyetiklik.....                                      | 18   |
| 3.2.2 Paramanyetiklik .....                                     | 19   |
| 3.2.3 Antiferromanyetiklik.....                                 | 20   |
| 3.2.4 Ferromanyetiklik .....                                    | 20   |
| 3.2.5 Ferrimanyetiklik.....                                     | 22   |
| 3.3 Sınıflandırma .....                                         | 23   |
| 3.3.1 Yumuşak manyetik malzemeler.....                          | 23   |
| 3.3.1.1 Alternatif akım (AC) uygulamaları için malzemeler ..... | 25   |
| Demir – silisyum alaşımları .....                               | 25   |
| Demir – alüminyum alaşımları.....                               | 26   |
| Demir – nikel alaşımları.....                                   | 26   |
| Amorf metaller (metalik camlar) .....                           | 29   |
| Yumuşak ferritler .....                                         | 30   |
| 3.3.1.2 Doğru akım (DC) uygulamaları için malzemeler.....       | 30   |
| Demir ve düşük karbonlu çelikler (yumuşak demir).....           | 30   |
| Demir – nikel alaşımları (Permalloy).....                       | 31   |
| Demir – kobalt alaşımları.....                                  | 32   |
| 3.3.2 Sert manyetik malzemeler.....                             | 32   |
| 3.3.2.1 Seramik ferrit mıknatıslar .....                        | 33   |
| Hekzaferrit mıknatıslar.....                                    | 36   |

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2.2 Alnico mıknatıslar .....                                  | 44        |
| 3.3.2.3 Samaryum – kobalt mıknatıslar.....                        | 45        |
| 3.3.2.4 Neodimyum – demir – bor mıknatısları .....                | 45        |
| 3.3.2.5 Bağlı mıknatıslar .....                                   | 46        |
| <b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                                | <b>49</b> |
| 4.1 Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler .....                     | 51        |
| 4.1.1 Tufal .....                                                 | 51        |
| 4.1.2 Stronsiyum karbonat .....                                   | 54        |
| 4.2 Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....                         | 54        |
| 4.2.1 Manyetik ayırıştırıcı .....                                 | 54        |
| 4.2.2 Fırın .....                                                 | 55        |
| 4.2.3 Bilyalı değirmen (öğütücü) .....                            | 55        |
| 4.2.4 Atritör (yüksek enerjili öğütücü/karıştırıcı) .....         | 56        |
| 4.2.5 Fırın .....                                                 | 56        |
| 4.3 Deneylerin Yapılışı.....                                      | 57        |
| 4.3.1 Tufale uygulanan ön işlemler .....                          | 57        |
| 4.3.2 Tufalin öğütülmesi .....                                    | 58        |
| 4.3.3 Tufal – Stronsiyum hekzaferrit harmanının hazırlanması..... | 58        |
| 4.3.4 Kalsinasyon .....                                           | 58        |
| 4.3.5 Öğütme .....                                                | 58        |
| 4.3.6 Şekillendirme .....                                         | 58        |
| 4.3.7 Sinterleme.....                                             | 59        |
| 4.4 Analiz Çalışmaları .....                                      | 59        |
| 4.4.1 Tane boyutu analizi .....                                   | 59        |
| 4.4.2 SEM analizi .....                                           | 61        |
| 4.4.3 XRD analizi.....                                            | 61        |
| 4.4.4 Manyetik özellik analizi .....                              | 61        |
| 4.4.5 Yoğunluk analizi .....                                      | 62        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>                               | <b>63</b> |
| 5.1 Analiz Sonuçları .....                                        | 63        |
| 5.1.1 Yoğunluk analizi .....                                      | 63        |
| 5.1.2 Toz boyutu analizi .....                                    | 64        |
| 5.1.3 Kimyasal analiz .....                                       | 65        |
| 5.1.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....             | 66        |
| 5.1.5 X ışını kırınımı (XRD) analizi .....                        | 67        |
| 5.1.5.1 Tufal .....                                               | 67        |
| 5.1.5.2 Kalsinasyon ürünü.....                                    | 68        |
| 5.1.6 Manyetik özellik analizi .....                              | 72        |
| 5.2 Genel Sonuçlar ve Öneriler .....                              | 74        |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                             | <b>77</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                              | <b>79</b> |

## KISALTMALAR

|                            |                                                                          |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <b>B</b>                   | : Manyetik İndüksiyon                                                    |
| <b>BH<sub>(maks)</sub></b> | : Maksimum Manyetik Enerji                                               |
| <b>B<sub>r</sub></b>       | : Kalıntı Manyetizasyon                                                  |
| <b>EDS</b>                 | : Enerji Dağılımı Spektrometresi                                         |
| <b>H</b>                   | : Manyetik Alan Yoğunluğu                                                |
| <b>H<sub>c</sub></b>       | : Koersivite                                                             |
| <b>LHI</b>                 | : Lineer, homojen ve izotropik                                           |
| <b>M</b>                   | : Manyetizasyon                                                          |
| <b>MMPA</b>                | : Manyetik Parametreler ve Değerlerini Yansıtan Uluslararası Geçerliliği |
| <b>SEM</b>                 | : Taramalı elektron mikroskobu                                           |
| <b>T<sub>c</sub></b>       | : Curie Sıcaklığı                                                        |
| <b>XRD</b>                 | : X ışını kırınımı                                                       |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1 : Manyetizmanın yedi dönemi .....                                                                                                                        | 11 |
| Çizelge 3.1 : Hekzagonal ferritlerin oda sıcaklığında fiziksel özellikleri .....                                                                                     | 37 |
| Çizelge 3.2 : Hekzagonal ferrit molekül birimlerinin çeşitli açıklamalarının karşılaştırması. ....                                                                   | 38 |
| Çizelge 4.1 : Düşük karbonlu alaşımsız çelik kütüğün normal kimyasal bileşimi....                                                                                    | 51 |
| Çizelge 4.2 : Tufal kaynağı düşük karbonlu alaşımsız çelik bileşimindeki elementlerin alt ve üst değerleri; (a) filmaşın, (b) inşaat çeliği. ....                    | 52 |
| Çizelge 4.3 : Çizelge 4.2’de verilen bileşimdeki filmaşın göz önünde bulundurularak hesaplanan oksit bileşen oranları. ....                                          | 52 |
| Çizelge 4.4 : Çizelge 4.2’de verilen bileşimdeki inşaat çeliği göz önünde bulundurularak hesaplanan oksit bileşen oranları. ....                                     | 53 |
| Çizelge 4.5 : Entegre tesiste cevherden üretilen düşük karbonlu alaşımsız çeliğin beklenen kimyasal bileşimi.....                                                    | 53 |
| Çizelge 4.6 : Çizelge 4.5’te verilen bileşimdeki cevherden üretilen düşük karbonlu alaşımsız çelik göz önünde bulundurularak hesaplanan oksit bileşen oranları. .... | 53 |
| Çizelge 4.7 : Entegre tesiste cevherden üretilen düşük karbonlu alaşımsız çeliğin tufalinin kimyasal analiz sonuçları .....                                          | 54 |
| Çizelge 5.1 : 3 farklı stronsiyum hekzaferrit numunesi için yoğunluk değerleri .....                                                                                 | 63 |
| Çizelge 5.2 : Tufal (1)’in kimyasal analiz sonucu .....                                                                                                              | 65 |
| Çizelge 5.3 : Tufal (2)’in kimyasal analiz sonucu .....                                                                                                              | 66 |
| Çizelge 5.4 : Farklı stokiometrik oranlarda sentezlenen stronsiyum hekzaferrit mıknatısların manyetik ölçüm sonuçları .....                                          | 71 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 : Değişik x değerine sahip numuneler için XRD analiz sonuçları.....                                                                                                                                                                                                                                          | 2  |
| Şekil 1.2 : Değişik x değerine sahip numuneler için XRD piklerinde meydana gelen sapma.....                                                                                                                                                                                                                            | 2  |
| Şekil 1.3 : Farklı numunelerde $B_r$ değerinin x değerine bağlı olarak değişimi .....                                                                                                                                                                                                                                  | 3  |
| Şekil 1.4 : $H_{cb}$ ve $(BH)_{maks}$ değerinin x değerine bağlı olarak değişimi .....                                                                                                                                                                                                                                 | 3  |
| Şekil 1.5 : Cr katkılı stronsiyum hekzaferrit ( $SrCr_xFe_{12-x}O_{19}$ ) XRD analiz sonuçları.<br>A. $x = 0,1$ ; B. $x = 0,4$ ; C. $x = 0,7$ . Pikler: * hematit, $\diamond$ $SrFe_{12}O_{19}$ .....                                                                                                                  | 4  |
| Şekil 1.6 : $5Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + SrCO_3$ karışımının (1) 0, (2) 5, (3) 10, (4) 15, (5) 60, (6) 90 ve (7) 480 dakika süre ile kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD kırınım desenleri. Pikler:(I) $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , (II) $SrCO_3$ , (III) $SrCrO_4$ , (IV) $Cr_2O_3$ ve (V) $SrCr_xFe_{12-x}O_{19}$ ..... | 4  |
| Şekil 2.1 : Ferromanyetik bir malzemenin histeresis döngüsü .....                                                                                                                                                                                                                                                      | 12 |
| Şekil 2.2 : Nikelin kendiliğinden manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı .....                                                                                                                                                                                                                                          | 12 |
| Şekil 2.3 : 20.yy.'a doğru manyetik malzemelerin gidergenlik aralığında meydana gelen genişleme .....                                                                                                                                                                                                                  | 13 |
| Şekil 3.1 : Farklı malzeme çeşitlerine göre gözlenen değişik türde tepkilerin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                   | 17 |
| Şekil 3.2 : Bir diyamanyetik malzeme için (a) manyetizasyonun alan bağımlılığı ve (b) manyetik duyarlılığın ısı değişimi .....                                                                                                                                                                                         | 18 |
| Şekil 3.3 : Serbest atomların paramanyetizması.....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 19 |
| Şekil 3.4 : Antiferromanyetizma. (a) Spin kafesi. (b) $M(H)$ . (c) $\chi^{-1}$ (T).....                                                                                                                                                                                                                                | 20 |
| Şekil 3.5 : Ferromanyetizma: (a) Spin kafesi, (b) Manyetizasyonun alan bağımlılığı ( $T_1 < T_c \leq T_2 < T_3$ ), (c) $1/\chi$ 'in ısı bağımlılığı, (d) Kendiliğinden manyetizasyonun ısı bağımlılığı .....                                                                                                           | 21 |
| Şekil 3.6 : Demanyetize edilmiş malzemenin manyetizasyon eğrisi veya ilk manyetizasyon eğrisi (tam çizgi). Histeresis döngüsü (kesikli çizgi).....                                                                                                                                                                     | 22 |
| Şekil 3.7 : Ferrimanyetizma: (a) Spin kafesi, (b) Manyetizasyon eğrileri, (c) $1/\chi$ 'in ısı değişimi, (d) Kendiliğinden manyetizasyonun ısı değişimi.....                                                                                                                                                           | 22 |
| Şekil 3.8 : Yumuşak ve sert manyetik malzemeler.....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 24 |
| Şekil 3.9 : Demirce zengin Fe-Si alaşımlarının oda sıcaklığında elektriksel dirençleri .....                                                                                                                                                                                                                           | 26 |
| Şekil 3.10 : Fe-Ni alaşımlarının başlangıç geçirgenliği. 1: yavaş soğutulmuş, 2: normal permalloy işlemi.....                                                                                                                                                                                                          | 27 |
| Şekil 3.11 : Fe-Ni alaşımlarında doygunluk manyetik indüksiyonu .....                                                                                                                                                                                                                                                  | 28 |
| Şekil 3.12 : Fe-Ni alaşımlarında elektriksel direnç .....                                                                                                                                                                                                                                                              | 28 |
| Şekil 3.13 : Demirin hacim merkezli kübik yapısı ve çeşitli kristalografik yönlerde manyetizasyon eğrileri .....                                                                                                                                                                                                       | 34 |
| Şekil 3.14 : $Fe_3O_4$ 'te O atomları tarafından oluşturulan yüzey merkezli kübik yapı .....                                                                                                                                                                                                                           | 35 |
| Şekil 3.15 : Ferrit parçacıklarının preslemede manyetik hizalama ile yönlendirilmesi ...                                                                                                                                                                                                                               | 35 |
| Şekil 3.16 : 1959–2011 arasında yıllara göre hekzaferrit yayın sayısı dağılımı.....                                                                                                                                                                                                                                    | 36 |
| Şekil 3.17 : S, R ve T bloklarının perspektif, yan ve eğik görünüşleri .....                                                                                                                                                                                                                                           | 40 |

|                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.18 :</b> (a) M ferrit yapısının enine kesiti. (b) ve (c) M birim hücresinin perspektif görünüşleri. (d) M birim hücresi polihedrası. (e) RSR*S* istif sırası .....                                                      | 42 |
| <b>Şekil 3.19 :</b> Üstte: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \%33$ için SrO. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ sisteminin faz diyagramı. Altta: Langhof ve ark. (2009) tarafından türetilen, hekzaferritleri içeren bölgenin yakından gösterimi ..... | 43 |
| <b>Şekil 3.17 :</b> S, R ve T bloklarının perspektif, yan ve eğik görünüşleri .....                                                                                                                                                | 40 |
| <b>Şekil 4.1 :</b> Bu çalışmada izlenen işlem adımlarının akış diyagramı .....                                                                                                                                                     | 50 |
| <b>Şekil 4.2 :</b> Manyetik ayrıştırıcı .....                                                                                                                                                                                      | 55 |
| <b>Şekil 4.3 :</b> K. H. Huppert Co. marka fırın.....                                                                                                                                                                              | 55 |
| <b>Şekil 4.4 :</b> Bilyalı değirmenin şematik görüntüsü.....                                                                                                                                                                       | 55 |
| <b>Şekil 4.5 :</b> Atritör tipi öğütücü .....                                                                                                                                                                                      | 56 |
| <b>Şekil 4.6 :</b> Heraeus marka fırın .....                                                                                                                                                                                       | 56 |
| <b>Şekil 4.7 :</b> Isıl işlem görmemiş ve 1050 °C sıcaklıkta 8 saat tutulmuş tufalin öğütme sonrası tane boyutu dağılımı .....                                                                                                     | 57 |
| <b>Şekil 4.8 :</b> Pres cihazı.....                                                                                                                                                                                                | 59 |
| <b>Şekil 4.9 :</b> Basma kalıbı .....                                                                                                                                                                                              | 59 |
| <b>Şekil 4.10 :</b> Retsch marka elek analiz cihazı .....                                                                                                                                                                          | 60 |
| <b>Şekil 4.11 :</b> Olympus marka optik mikroskop ve bilgisayar sistemi .....                                                                                                                                                      | 60 |
| <b>Şekil 4.12 :</b> JOEL marka JSM 6400 model taramalı elektron mikroskobu .....                                                                                                                                                   | 61 |
| <b>Şekil 4.13 :</b> Permagraf cihazı .....                                                                                                                                                                                         | 61 |
| <b>Şekil 4.14 :</b> Piknometre cihazı .....                                                                                                                                                                                        | 62 |
| <b>Şekil 5.1 :</b> Elek analizi çalışmasının sonucu.....                                                                                                                                                                           | 64 |
| <b>Şekil 5.2 :</b> Stronsiyum hekzaferrit tozunun optik mikroskop görüntüsü .....                                                                                                                                                  | 65 |
| <b>Şekil 5.3 :</b> SEM görüntüsü ve elementel dağılım görüntüleri.....                                                                                                                                                             | 66 |
| <b>Şekil 5.4 :</b> Stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) fazının EDS analizi.....                                                                                                                             | 67 |
| <b>Şekil 5.5 :</b> Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den temin edilen tufalin XRD analiz sonucu .....                                                                                                                                      | 67 |
| <b>Şekil 5.6 :</b> Tufalin 600 °C'ta 2 saat süre tutulması sonrası XRD analiz sonucu.....                                                                                                                                          | 68 |
| <b>Şekil 5.7 :</b> Tufalin 800 °C'ta 2 saat süre tutulması sonrası XRD analiz sonucu.....                                                                                                                                          | 69 |
| <b>Şekil 5.8 :</b> Tufal (1) ile SrO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ oranı 1/5,5 olacak şekilde hazırlanan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz sonucu .....                                                                         | 69 |
| <b>Şekil 5.9 :</b> Tufal (1) ile SrO/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ oranı 1/6 olacak şekilde hazırlanan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz sonucu .....                                                                           | 70 |
| <b>Şekil 5.10 :</b> Kalsinasyon ürünlerinin XRD analiz sonuçları .....                                                                                                                                                             | 70 |
| <b>Şekil 5.11 :</b> Hazırlanan farklı numuneler için $(\text{BH})_{\text{maks}}$ değerleri.....                                                                                                                                    | 72 |
| <b>Şekil 5.12 :</b> Hazırlanan farklı numuneler için $B_r$ değerleri .....                                                                                                                                                         | 73 |
| <b>Şekil 5.13 :</b> 506-1 deney kodlu numunenin permagraf ölçüm sonucu .....                                                                                                                                                       | 73 |
| <b>Şekil 5.14 :</b> 506-2 deney kodlu numunenin permagraf ölçüm sonucu .....                                                                                                                                                       | 74 |

# YERLİ HAMMADDELERDEN ÜRETİLEN M TİPİ STRONSIYUM HEKZAFERRİT ( $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) MIKNATISIN ÖZELLİKLERİNE EMPÜRİTE ELEMENTLERİN ETKİSİ

## ÖZET

Manyetizma, çok eski çağlardan beri bilinmekte ve insanoğlunun ilgisini çekmektedir. Zayıf mıknatıslar doğada “mıknatıs taşı” diye adlandırılan manyetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , açısından zengin kayalar şeklinde çok miktarda bulunmaktadır. Bu kayalar yıldırım düşmesi sonucu oluşan büyük elektrik akımları tarafından manyetize edilmektedir.

Bilinen ilk manyetik cihaz, temel parçası olarak Çin kaşığı şeklinde oyulmuş bir mıknatıs taşı barındıran *South Pointer*’dır. Bu ilk ve ilkel manyetik cihazdan sonra günümüze kadar çok sayıda gelişme yaşanmıştır. Demirin “kırmızı sıcaklık”tan su verilmesi ile mıknatıs özelliği kazandığı (artık ısıl manyetizasyon) 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 görüntülemelerde ve faz dönüşümlerinin teorisinde yaşanan çığır açıcı gelişmeler manyetizmaya bağlanabilir.

Bu tezde stronsiyum hekzaferrit mıknatıs sentezinde 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 mıknatıs ürününün manyetik özelliklerine, tufalden gelebilecek empüritelerin olası etkisinin 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. Sonrasında bu harmanlar seçilen sıcaklık ve sürelerde kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon ürünleri tekrardan önce bilyalı değirmende ardından atritörde öğütülmüştür. Elde edilen stronsiyum hekzaferrit tozları pres ile şekillendirildikten sonra belirlenen sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiştir. Sinterlenen numuneler manyetize edilerek mıknatıs haline getirilmiştir.

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

Tufal tozu ile stronsiyum karbonat harmanlanarak kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası elde edilen ürün tekrar öğütüldükten sonra XRD, SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Ardından pres ile şekillendirilerek elde edilen numuneler 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  $(BH)_{maks}$ 'ın 8,2 kJ/m<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiştir.

# **EFFECT OF IMPURITIES ON MAGNETIC PROPERTIES OF M TYPE STRONTIUM HEXAFERRITE ( $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) MAGNET SYNTHESIZED USING LOCAL RAW MATERIALS**

## **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 humanbeing. Weak permanent magnets are quite widespread in nature in the form of lodestones – rocks rich in magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 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 equipments 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 millenium sees us at the threshold of the spin electronics age. Conventional electronics has ignored the spin of the electron. We are just now begginig to learn how to manipulate spin currents and to make good use of them.

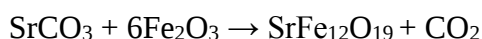
The essential practical charachteristic of any ferromagnetic material is the irreversible nonlinear response of magnetization  $M$  to an imposed magnetic field  $H$ . This response is epitomized by the hysteresis loop. The applied field must be comparable in magnitude to the magnetization in order to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

Hard magnetic materials have broad, square  $M(H)$  loops. They are suitable for permanen 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 endavour 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.

The present study's aim is to determine the effects of impurities found in raw materials that are used to synthesize M type strontium hexaferrite magnet. Scale, as the iron oxide source and commercial strontium carbonate, as the strontium source, was used for synthesis.

The strontium hexaferrite was synthesized by conventional ceramic process. First of all, magnetically non-susceptible contaminations were removed from the scale using magnetic seperation. 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 first ball milled and then milled using attritor. Obtained strontium hexaferrite powders were pressed into pellets. After shaping, the pellets were sintered at 1200 °C for 4 hours. Finally, sintered samples were magnetized.

During the present 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 ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) 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/m<sup>2</sup>.



# 1. GİRİŞ

## 1.1 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, stronsiyum hekzaferrit mıknatıs sentezinde 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 mıknatıs ürününün manyetik özelliklerine, tufalden gelebilecek empüritelerin olası etkisinin araştırılmasıdır.

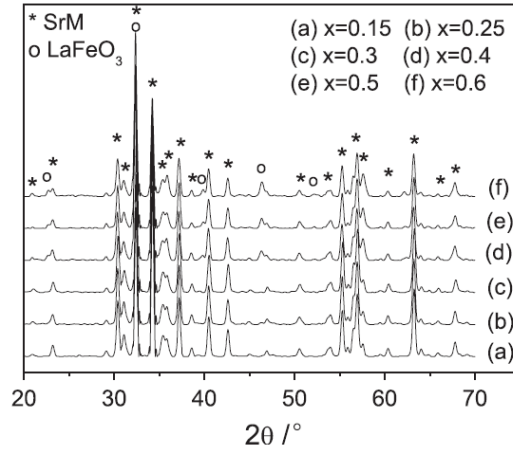
## 1.2 Literatür Araştırması

Stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretiminde demir oksit kaynağı olarak kullanılan tufalden gelebilecek olası empürite elementleri Cu, Cr, Mn ve Si'dir. Yapılan literatür araştırmasında bu elementlerin stronsiyum hekzaferrit mıknatısın manyetik özelliklerine etkilerinin incelendiği çalışmalar ele alınmıştır.

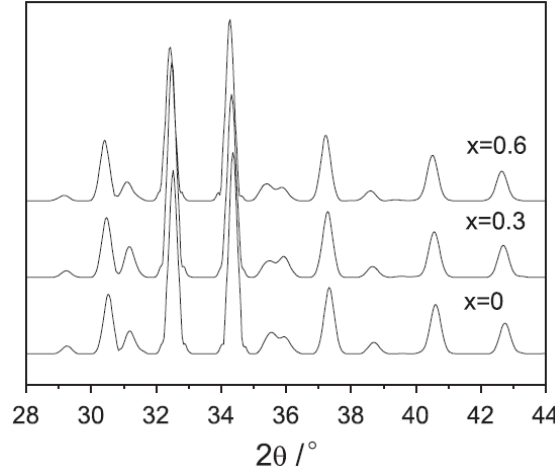
Qiao ve ark. tarafından yapılan çalışmada Cu elementinin tek başına ve La ile birlikte katıldığı durumlarda stronsiyum hekzaferritin manyetik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada  $0 \leq x \leq 0,6$  olmak üzere kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ile  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$  tozları üretilmiştir.

Şekil 1.1'deki XRD analizinden görüleceği üzere  $0,15 \leq x \leq 0,3$  değerlerine sahip numunelerde yalnızca stronsiyum hekzaferrit (SrM) fazı görülürken,  $x \geq 0,4$  olduğu durumlarda stronsiyum hekzaferrit fazının yanı sıra  $\text{LaFeO}_3$  fazı da görülmeye başlanmaktadır.

Şekil 1.2'de ise değişik x değerleri için XRD piklerindeki kayma görülmektedir. Piklerdeki bu kayma, artan x değeri ile artmaktadır. Bunun nedeni  $\text{La}^{3+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$ 'nın manyetoplumbit (SrM) yapısına katılarak kafes boyutunu değiştirmesidir.  $\text{Sr}^{2+}$ 'nın (1,27 Å) yerine geçen ve ondan daha küçük yarıçapa sahip olan  $\text{La}^{3+}$  (1,22 Å) SrM kafesinin c eksen uzunluğunu azaltırken,  $\text{Fe}^{3+}$ 'nın (0,67 Å) yerine geçen ve ondan daha büyük yarıçapa sahip olan  $\text{Cu}^{2+}$  (0,78 Å) c eksen uzunluğunu arttırmaktadır.



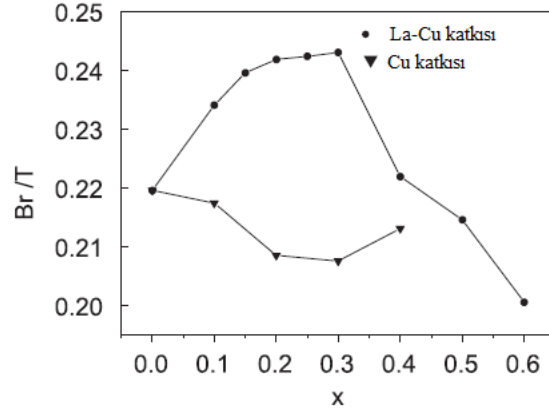
**Şekil 1.1 :** Değişik x değerine sahip numuneler için XRD analiz sonuçları (Qiao ve ark., 2007).



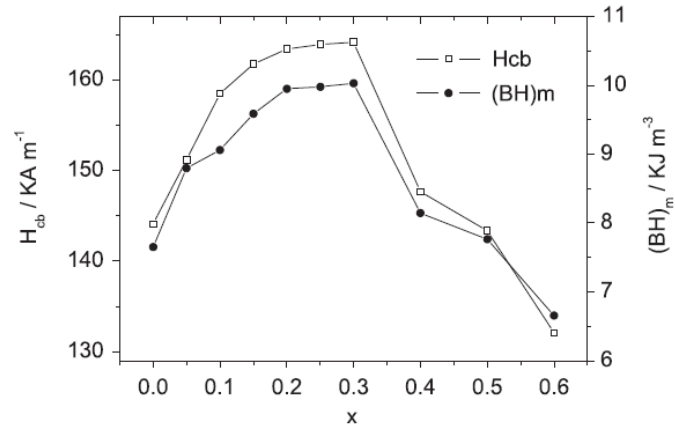
**Şekil 1.2 :** Değişik x değerine sahip numuneler için XRD piklerinde meydana gelen sapma (Qiao ve ark., 2007).

Şekil 1.3'te verilen x değerine bağlı kalıntı manyetizasyon ( $B_r$ ) grafiği incelendiğinde Cu katkısı, yani x değeri, arttıkça kalıntı manyetizasyon değerinin ( $B_r$ ) az da olsa düştüğü görülmektedir. Buna karşın Cu elementi ile birlikte ve aynı miktarda (x) La elementi de eklendiğinde  $0 \leq x \leq 0,3$  aralığında  $B_r$ 'nin 0,220 T'den 0,243 T'ye % 10 civarında arttığı, ancak artan x değeri ile birlikte hızla azaldığı görülmektedir. Koersitive ( $H_{cb}$ ) ve maksimum manyetik enerji ( $BH_{maks}$ ) de x'e bağlı olarak  $B_r$  ile benzer bir davranış göstermektedir (Şekil 1.4).

Tek başına  $Cu^{2+}$  katkısının manyetik özellikleri az da olsa olumsuz etkilediği sonucuna varılmaktadır. Ancak bu kötü etki, Cu ile birlikte La da katılması neticesinde sadece aşılmakla kalmayıp; ayrıca katkısız numuneye göre  $B_r$  ve ( $BH$ )<sub>maks</sub> değerlerinde sırasıyla en fazla % 10 ve % 14'lük artış sağlanabilmektedir (Qiao ve ark., 2007).



**Şekil 1.3 :** Farklı numunelerde  $B_r$  değerinin  $x$  değerine bağlı olarak değişimi (Qiao ve ark., 2007).

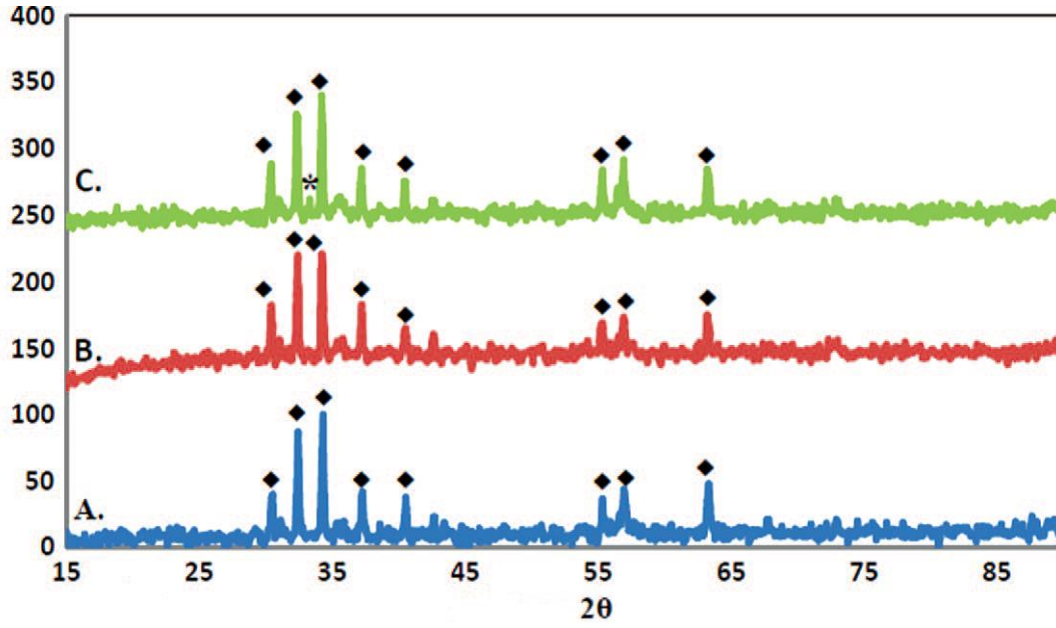


**Şekil 1.4 :**  $H_{cb}$  ve  $(BH)_{maks}$  değerinin  $x$  değerine bağlı olarak değişimi (Qiao ve ark., 2007).

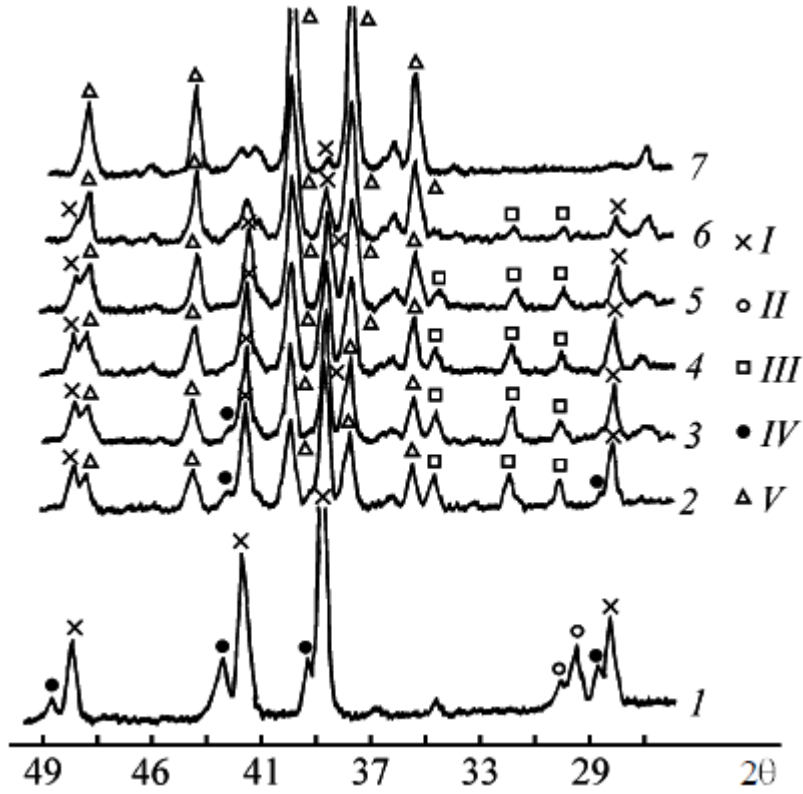
Cr elementinin stronsiyum hekzaferritin manyetik özelliklerine etkisinin incelendiği bazı çalışmalar gözden geçirilecek olursa, kromun da bakır gibi olumsuz etkiye sahip olduğu görülmektedir.

Shaygan ve ark. tarafından yapılan çalışmada stronsiyum hekzaferrit üretiminde  $0,1 \leq x \leq 0,7$  (atomik %) oranlarında Cr katkısı yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde  $x \geq 0,4$  olduğu durumda yapıda manyetik olmayan hematit fazının varlığı tespit edilmiştir. Bu durum, Şekil 1.5'te verilen XRD analizi sonucunda da görülmektedir (Shaygan ve ark., 2012).

Bashkurov ve ark.'nın yaptığı bir başka çalışmada ise  $Cr_2O_3$  ilavesi sonucu  $SrFe_{10}Cr_2O_{19}$  fazının oluşumu incelenmiştir.  $5Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + SrCO_3$  karışımının işlem görmemiş hali ve  $1526^\circ C$ 'ta farklı sürelerde sinterleme sonrası elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları Şekil 1.6'da görülmektedir (Bashkurov ve Kostyushko, 2005).



**Şekil 1.5 :** Cr katkılı stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ) XRD analiz sonuçları. A.  $x = 0,1$ ; B.  $x = 0,4$ ; C.  $x = 0,7$ . Pikler: \* hematit,  $\diamond$   $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (Shaygan ve ark., 2012).



**Şekil 1.6 :**  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SrCO}_3$  karışımının (1) 0, (2) 5, (3) 10, (4) 15, (5) 60, (6) 90 ve (7) 480 dakika süre ile kalsinasyonu sonucu elde edilen ürünlerin XRD kırınım desenleri. Pikler:(I)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , (II)  $\text{SrCO}_3$ , (III)  $\text{SrCrO}_4$ , (IV)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ve (V)  $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  (Bashkirov ve Kostyushko, 2005).

Şekil 1.6’da verilen XRD desenleri incelendiğinde 5 dakika süreyle sinterleme sonucunda  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile ilişkili piklerin şiddetinin önemli oranda azaldığı ve stronsiyum kromat (SrCrO<sub>4</sub>) piklerinin görülmeye başlandığı fark edilmektedir. Daha uzun sürede gerçekleştirilen sinterlemelerde ise  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SrCrO<sub>4</sub> ara fazının pik şiddetlerinin azalırken, hekzagonal SrFe<sub>12-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>19</sub> fazına ait piklerin şiddetlerinin arttığı görülmektedir.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piklerinde kayma görülmemesi, Fe<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> katı eriyiklerinin oluşmadığını işaret etmektedir.

Başlangıç 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SrCO<sub>3</sub> karışımı ferromanyetik olmamakla birlikte 1526 °C’ta 5 dakika süreyle kalsinasyonu ferromanyetik bir fazın oluşumuna yol açmaktadır. Bu işlem sonucunda oluşan yapının spesifik doygunluk manyetizasyonu ( $\sigma_s$  : maksimum manyetik moment / kütle) 17,8 G cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>’dir. 60 dakika süreyle kalsinasyon sonucu bu değer ufak bir artışla 19,2 G cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> olmaktadır (Bashkirov ve Kostyushko, 2005).



## 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 çok sayıda insanın (aralarında genç Albert Einstein da olmak üzere) 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” türünde – manyetit,  $Fe_3O_4$ , açısından zengin kayalar – 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, demirin “kırmızı 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 yapılabilmesine imkan sağlamıştır. Son 50 yıldır oldukça modası geçmiş olan at nalı mıknatıs, günümüze kadar manyetizmanın sembolü olarak kalabilmiştir.

Elektirik 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 eski 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 manyetit 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 çözümlenmemiştir. 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 görüntülemede 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 (Coey, 2010).

## **2.2 Temel Kavramlar**

Bu bölümde manyetizmayla yakından alakalı olan kavramlardan bahsedilecektir.

### **2.2.1 Histeresis**

Herhangi bir ferromanyetik malzemenin temel uygulanabilir ayırt edici özelliği, uygulanan manyetik alana ( $H$ ) karşı verdiği tersinmez, doğrusal olmayan manyetiz-

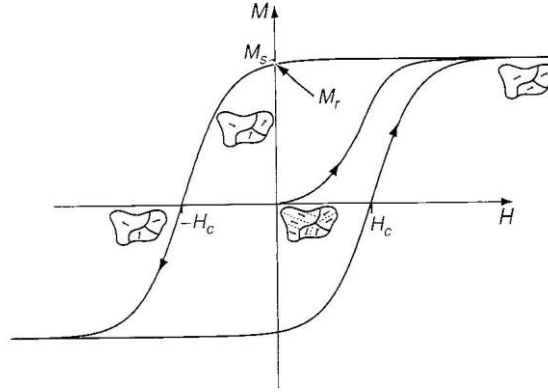
**Çizelge 2.1 : Manyetizmanın yedi dönemi (Coey, 2010).**

| 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         |

yon ( $M$ ) tepkisidir. Bu davranış histerezis döngüsü ile özetlenir. Malzeme  $B$ 'ye değil,  $H$ 'a yanıt verir. Manyetizasyon, yani birim hacim malzeme başına manyetik dipol moment, ve  $H$  alanı metre başına amper ( $A\ m^{-1}$ ) ile ölçülür. Bu görece küçük bir birim olduğundan – Dünya'nın manyetik alanı  $50\ A\ m^{-1}$  civarındadır – genellikle  $kA\ m^{-1}$  ve  $MA\ m^{-1}$  katları kullanılır. Histerezis döngüsünün ortaya çıkması için uygulanan alanın kuvveti manyetizasyonunki ile karşılaştırılabilir olmalıdır. Fe, Co ve Ni ferromanyetik elementlerinin  $296\ K$ 'de kendiliğinden manyetizasyon  $M_s$  değerleri sırasıyla  $1720$ ,  $1370$  ve  $485\ kA\ m^{-1}$ 'dir. Manyetit,  $Fe_3O_4$ , için ise bu değer  $480\ kA\ m^{-1}$ 'dir. Büyük bir elektromıknatıs  $1000\ kA\ m^{-1}$ 'lik bir alan yaratabilir.

Sert manyetik malzemeler geniş ve kare  $M(H)$  döngülerine sahiptirler. Kalıcı mıknatıslar için uygundur çünkü bir kere manyetizasyon doyumu için  $H \geq M_s$  alanı uygulandığında, alan kaldırılrsa dahi manyetize edilmiş durumda kalırlar. Yumuşak manyetik malzemeler çok dar döngülere sahiptirler. Geçici mıknatıslardır, alan kaldırılır kaldırılmaz manyetizasyonlarını kaybederler. Uygulanan alan, zaten mikroskobik bölgecikler düzeyinde var olan kendiliğinden ferromanyetik düzenin açığa çıkarılmasına hizmet eder. Bu bölgecik yapıları Şekil 2.1'de histerezis döngüsü üzerinde orijinde manyetize olmamış durum,  $M = M_s$  'de doymuş durum,  $M = M_r$  'de alan yok iken kalıntı durum ve  $H = H_c$  gidergen alanında  $M$ 'nin işaret değiştirdiği durum için şematik olarak resmedilmiştir.  $M_r$  ve  $H_c$ , artık mıknatıslanma ve gidergenlik olarak bilinmektedir. Manyetik bölgecikler James Ewing tarafından

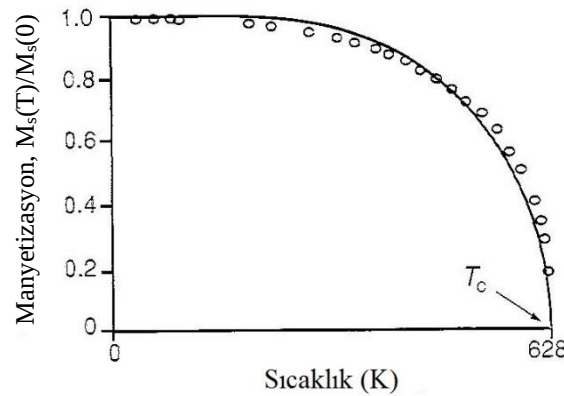
önerilmiş ve bölgecik teorisinin ilkeleri Lev Landau ve Evgenii Lifschitz tarafından 1935'te tesis edilmiştir.



**Şekil 2.1 :** Ferromanyetik bir malzemenin histerezis döngüsü (Coey, 2010).

Histerezis döngüsü teknik manyetizmanın merkezinde yer almaktadır; fizikçiler açıklamak için girişimde bulunmakta, malzeme bilimciler geliştirmeye çalışmakta ve mühendisler faydalanmak için çalışmaktadır. Bu döngü bir içsel manyetik özellik; kendiliğinden manyetizasyon  $M_s$ ; ve iki dışsal özellik; numune şekli, yüzey pürüzlülüğü, mikroskobik hatalar, ısı geçmişi ve döngü oluşturulurken uygulanan alanın azaltılma hızı gibi dıştan gelen etkenlere bağlı olan kalıntı mıknatıslanma  $M_r$  ve gidergenlik  $H_c$ ; hakkında bilgi içermektedir (Coey, 2010).

### 2.2.2 Curie sıcaklığı



**Şekil 2.2 :** Nikelin kendiliğinden manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı (Coey, 2010).

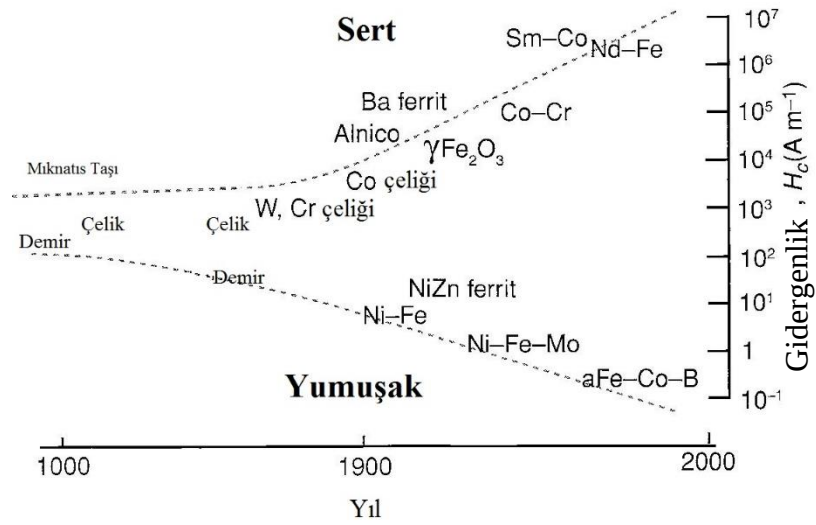
Atomsal manyetik momentin hizalanması sonucu kendiliğinden manyetizma sıcaklığa bağlıdır ve Curie sıcaklığında ( $T_c$ ) hızla sıfıra düşer. Manyetik hizalanma, atomal kutup çifti momentlerinin düzenlerinin değişmesi nedeniyle özgül ısının  $\lambda$  şeklinde

kuraldışı değişim gösterdiği sürekli bir termodinamik faz dönüşümüdür.  $T_C$  'nin üzerinde  $M_s(T)$  sıfır;  $T_C$  'nin altında  $M_s(T)$  tersinebilir. Bu davranış nikel için Şekil 2.2’de resmedilmiştir.

Demir, kobalt ve nikel olmak üzere üç ferromanyetik metalin Curie sıcaklıkları sırasıyla 1044 K, 1388 K ve 628 K’dir. Kobaltinkinden daha yüksek Curie sıcaklığına sahip bir malzeme bilinmemektedir. Manyetitin Curie sıcaklığı 856 K’dir (Coey, 2010).

### 2.2.3 Gidergenlik

Geniş bir alanda manyetik uygulamaları ortaya çıkaran yirminci yüzyıldaki gelişim iki kelime ile özetlenebilir – gidergenlikte ustalık. Kendiliğinden manyetizasyon  $M_s$  değeri  $1950 \text{ kA m}^{-1}$  olan “*permendur*”dan,  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ , daha yüksek yeni bir ferromanyetik malzeme bulunamamıştır. Buna karşın 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  $10 \text{ MA m}^{-1}$  ‘den büyük değerlere kadar  $10^8$  katlık bir aralıkta uzanmaktadır. Bu durum Şekil 2.3’de gösterilmiştir (Coey, 2010).



**Şekil 2.3 :** 20.yy.’a doğru manyetik malzemelerin gidergenlik aralığında meydana gelen genişleme (Coey, 2010).

### 2.2.4 Anizotropi

Bir mikroskobik ferromanyetik bölgecipte manyetizasyonun doğal yönü genellikle bir veya daha fazla kolay eksen boyunca sınırlanmıştır. Manyetizmanın dolaşan elektron akımlarıyla ilgili olmasından dolayı zamana göre evrilmiş simetri, belirli bir manyetizasyon dağılımı  $M(r)$ ’a sahip durumun enerjisinin aynı eksen boyunca tersine

manyetize olmuş,  $-M(r)$ , durum ile aynı olmasını gerektirmektedir. Bu eğilim anizotropi enerjisi  $E_a$  ile ifade edilir ve  $\theta$ 'nın  $M$  ile kolay eksen arasındaki açığı belirttiği

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

eşitliği ile gösterilir (2.1). Burada  $E_a$  ve  $K_u$ , anizotropi katsayısı,  $J m^{-3}$  ile ölçülür. Genel olarak  $1 kJ m^{-3}$ 'ten daha düşük değerlerden  $10 MJ m^{-3}$ 'ten daha yüksek değerlere kadar değişmektedir. Anizotropi, sert mıknatıslardaki gidergenliği sınırlandırmaktadır. Anizotropi ayrıca yumuşak mıknatıslarda istenmeyen gidergenliğe yol açmaktadır.

Katılardaki atomsal yoğunluk  $n = 10^{29} m^{-3}$  civarındadır. Böylece atom başına düşen anizotropi enerjisi eşdeğer bir sıcaklık ile  $E_a / n = k_B T$  olarak ifade edilirse  $1 mK - 10 K$  aralığında değişir. Bu enerji genellikle Curie sıcaklığına kıyasla düşüktür, ancak yine de histerezisin belirlenmesinde etkilidir (Coey, 2010).

### 2.2.5 Manyetik duyarlılık

Ferromanyetik düzenin bozulduğu ve malzemenin paramanyetik hale geldiği  $T_C$  'den yüksek sıcaklıklarda birkaç Bohr magnetonluk atomsal momentler rastgele ısı dalgalanmaları yaşamaktadır. Kendiliğinden manyetizasyon  $M_s$  sıfır olmasına karşın uygulanan alan,  $H$  ile doğrusal olarak değişen; çok büyük alanlar veya Curie noktasına çok yakın sıcaklıklar dışında; küçük bir manyetizasyona yol açan atomsal moment dizilimine yol açabilmektedir. Duyarlılık,

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

olarak tanımlanan ve  $T \rightarrow T_C$ 'ye üst limitten yaklaşırken ıraksayan, boyutsuz bir büyüklüktür (2.2). Curie sıcaklığı üzerinde genellikle,  $C$ 'nin Curie katsayısı olarak bilindiği, Curie-Weiss kanunu

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

ifadesini izlemektedir (2.3). Değeri  $1 K$  büyüklüğündedir.

Uygulanan alanla manyetik olarak düzene girmeyen malzemelerin manyetik tepkisi paramanyetik ya da diyamanyetiktir. İzotropik paramanyetik malzemelerde neden olunan manyetizasyon  $M$ , uygulanan alan  $H$  ile aynı doğrultuda iken diyamanyetik malzemelerde tam tersi doğrultudadır. Süperiletkenler, süperiletkenlik geçiş

sıcaklıkları Tsc altında diyamanyetik histerezis döngüleri sergilemekte ve duyarlılıkları sınır değeri olan -1'e yaklaşabilmektedir.

Çoğu paramanyetik malzemenin duyarlılığı Curie yasasını (2.4),

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

izler ancak bazı metalik paramanyetikler ve neredeyse tüm diyamanyetikler için  $\chi$  sıcaklıktan bağımsızdır (Coey, 2010).



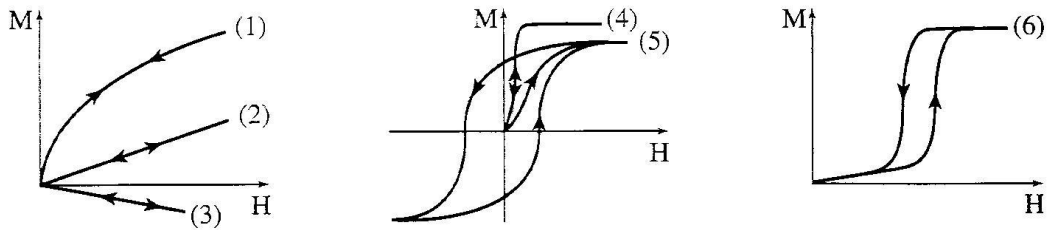
### 3. MANYETİK MALZEMELER

#### 3.1 Giriş

Manyetik malzemeler, bir mıknatıs tarafından çekilebilen veya itilebilen ve kendileri de manyetize olabilen malzemelerdir. Malzemelerin manyetik özellikleri mikroskobik, özellikle de atomsal, kaynaklıdır. Hatta malzemelerdeki manyetizma, atomda yer alan elektronların yörüngesel hareketi ve spin açısal momentumundan gelmektedir. Maxwell'in manyetizma teorisine göre hareket halindeki elektrik yükleri, uygulanan elektrik veya manyetik alana tepki veren ufak manyetik kutup çifti momentleri oluşturur (Cardarelli, 2008).

#### 3.2 Manyetiklik Türleri

Malzemenin cinsine göre sıcaklık, basınç, malzemenin geçmişi ve uygulanan alanın yönü (anizotropik malzemelerde) gibi dış etkenlere bağlı olan çok değişik davranışlar gözlenmektedir. Örneğin Şekil 3.1 bir malzemenin manyetik alana karşı tipik tepkilerini göstermektedir.



**Şekil 3.1 :** Farklı malzeme çeşitlerine göre gözlenen değişik türde tepkilerin şematik gösterimi (Lacheisserie, 2005).

Bazı malzemeler kuvvetli alanlara kadar doğrusal tepkiye sahiptir (Şekil 3.1 - durum 2 ve 3). Ayrıca bu ek olarak eğer izotropik ve homojenlerse (LHI – lineer, homojen, izotropik) manyetizasyon, alan ile aynı doğrultudadır ve

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

şeklinde ifade edilebilir (3.1).

Diğer malzemeler için, doğrusal davranış sadece, orijin olmak zorunda olmayan, belirli bir nokta ( $H_0, M_0$ ) etrafında ufak alan değişimleri için görülmektedir (Şekil 3.1 - durum 4 ve 6). Bu kez  $\chi_i = (dM / dH)_{H_0}$  denklemi bu bölgedeki tepkiyi tanımlamaktadır. Buna diferansiyel manyetik duyarlılık denmektedir. İlk duyarlılık  $\chi_i = (dM / dH)_0$ , yani orijindeki eğim, olarak tanımlanır. Duyarlılığın değeri çok zayıf manyetik malzemelerde (bakır ve karbon gibi diyamanyetiklerde)  $-10^{-5}$  civarından  $+10^{-6}$ 'ya kadar (bazı amorf veya nano kristal alaşımlar gibi son derece yumuşak ferromanyetiklerde) değişmektedir.

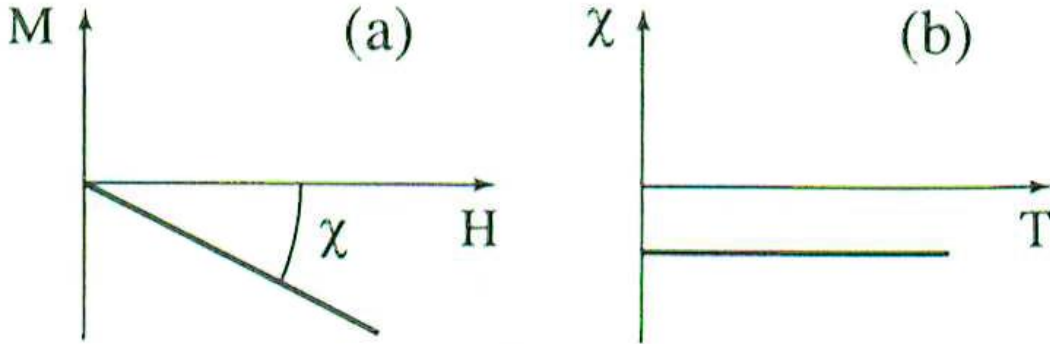
LHI bölgesinde duyarlılık şu şekilde tanımlanır (3.2):

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

Hatırlatmak gerekirse,  $\mu_r = 1 + \chi$ 'tir.

Bazı malzemeler, kuvvetli bir alan uygulanmasının ardından alan şiddeti sıfıra indirildiğinde sıfırdan farklı bir değerde manyetizasyona, kalıntı manyetizasyon ( $M_r$ ) olarak bilinir, sahip olurlar: Kalıcı mıknatıslar (örneğin bazı nadir toprak alaşımları) için durum böyledir (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

### 3.2.1 Diyamanyetiklik

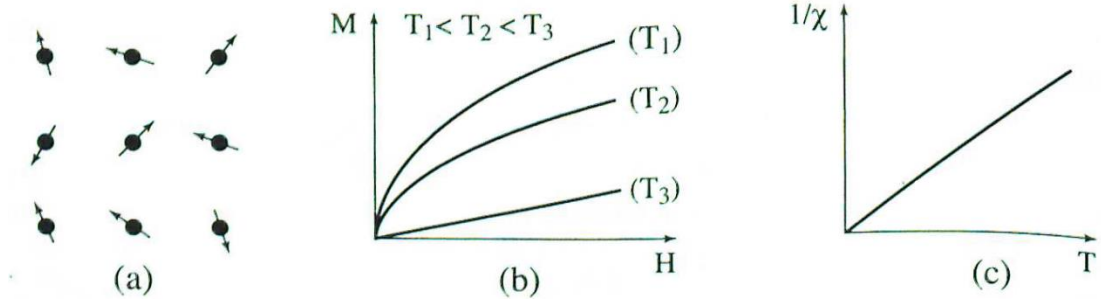


**Şekil 3.2 :** Bir diyamanyetik malzeme için (a) manyetizasyonun alan bağımlılığı ve (b) manyetik duyarlılığın ısı değişimi (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

Diyamanyetik malzemeler sadece manyetik olmayan atomlara sahiptir. Uygulanan alandan kaynaklanan manyetizmaları çok zayıf ve alanın yönüne terstir. Neredeyse alan ve sıcaklıktan bağımsız olan duyarlılıkları negatif ve genellikle  $10^{-5}$  düzeyindedir (Şekil 3.2). Bu manyetizma uygulanan manyetik alan etkisiyle elektronik yörüngesel hareketteki değişimden kaynaklanmaktadır. Lenz kanununa göre indüklenen akımlar,

uygulanan alandaki değişime zıt olan indüksiyon akısına neden olmaktadır. Bu manyetizma, manyetik atomlara sahip malzemelerde de bulunmakta ancak çok zayıf olması nedeniyle manyetik atomların katkısı tarafından maskelenmektedir. Ancak süperiletken malzemelerde çok kuvvetli bir diyamanyetizma mevcuttur ve duyarlılık -1'e eşittir (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

### 3.2.2 Paramanyetiklik



**Şekil 3.3 :** Serbest atomların paramanyetizması (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

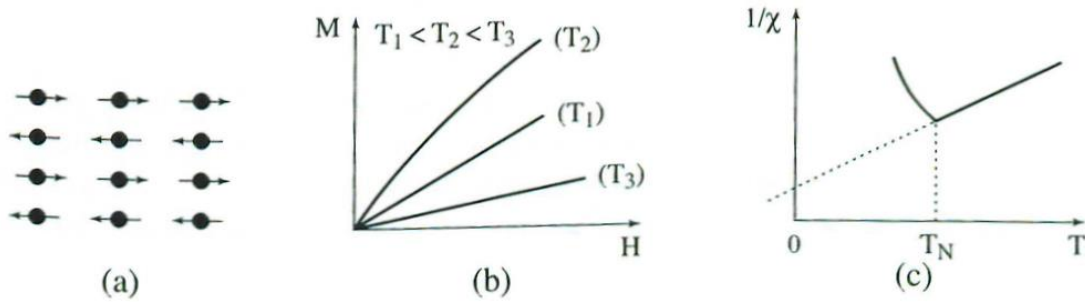
Çoğu durumda paramanyetik malzemelerin manyetizması, malzemeyi oluşturan atom veya iyonların bir kısmı ya da hepsinin kalıcı manyetik momentlerinden kaynaklanmaktadır. Eğer bu momentlerin birbirleriyle etkileşimi ihmal edilebilir ve herhangi bir doğrultuda kendilerini serbestçe yönlendirebiliyorlarsa buna serbest atomları paramanyetizması denmektedir (Şekil 3.3 (a)).

Manyetik alan uygulanırken momentlerin ortalama yönü değişmekte ve alana paralel bir manyetizasyon oluşmaktadır. Bu manyetizasyon sıcaklık yükseldikçe, yani termal uyarılma arttıkça, azalmaktadır (Şekil 3.3 (b)). Sıcaklık arttırıldıkça manyetizasyonun alana bağlı değişimi gittikçe daha doğrusal hale gelmektedir. Zayıf alan duyarlılığı artıdır, 0 K'de sonsuza gider ve sıcaklık arttırıldıkça azalır. Bu duyarlılık oda sıcaklığında genellikle  $10^{-3}$  ila  $10^{-5}$  düzeyindedir. İdeal şartlarda duyarlılığın tersi sıcaklık ile doğrusal olarak değişmektedir: Bu Curie kanunudur (Şekil 3.3 (c)).

Gerçek malzemelerde Curie kanunundan sapmalar, özellikle düşük sıcaklıklarda, sıklıkla gözlenmektedir. Bu sapmalara en olağan katkılardan biri Van Vleck paramanyetizmasıdır. Metallerde, neredeyse sıcaklıktan bağımsız bir duyarlılık ile, iletim elektronları da Pauli paramanyetizması adında bir paramanyetik davranışa yol açabilmektedir (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

### 3.2.3 Antiferromanyetiklik

Makroskobik olarak paramanyetizmaya benzer olan antiferromanyetizma, zayıf ve artı duyarlılığa sahip zayıf bir manyetizma türüdür. Çok kristalli bir malzemede ölçülen duyarlılığın tersinin ısı değişimi, Neel sıcaklığı ( $T_N$ ) olarak adlandırılan bir sıcaklıkta minimuma ulaşmaktadır (Şekil 3.4 (c)). Duyarlılıktaki bu maksimum,  $T_N$ 'nin altında, manyetik momentlerin karşıt dizilişinden kaynaklanmaktadır. Manyetik momentler, en basit durumlarda, iki alt örgüye manyetizasyonları eşit ve zıt olacak şekilde dağılarak manyetik alan yokluğunda manyetizasyonun sıfıra eşit olmasına yol açmaktadır (Şekil 3.4 (a)). Atomal momentlerin bu karşıt dizilişi komşu atomlar arası etkileşimden (negatif değiş tokuş etkileşimleri) kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler, normal şartlarda tüm momentleri paralel olarak hizalayacak olan manyetik alanın etkisine karşı çalışmaktadır. Sıcaklık  $T_N$ 'nin altına düşürüldüğünde, momentin antiferromanyetik dizilişine karşı iş gören ısı uyarılma azaldıkça duyarlılık da azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta ısı uyarılma, etkileşim etkilerini yener ve duyarlılığın ısı değişimi paramanyetiğine benzer şekilde gözlemlenir (Şekil 3.4 (b) ve (c)).



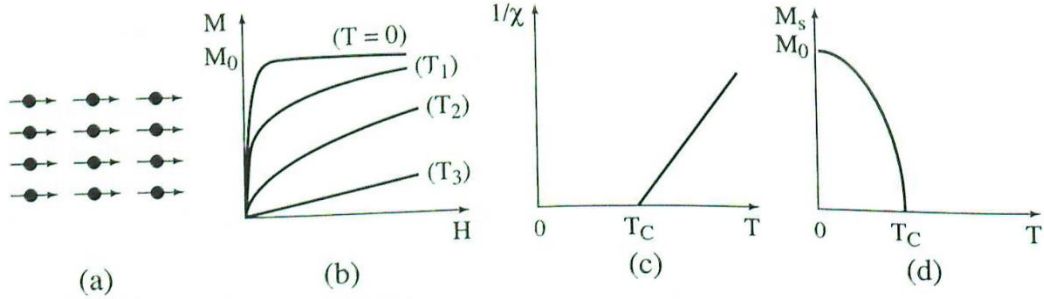
**Şekil 3.4 :** Antiferromanyetizma. (a) Spin kafesi. (b)  $M(H)$ . (c)  $\chi^{-1}(T)$  (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

İki alt kafesten oluşan bu durum, antiferromanyetik malzeme için en basitidir. Aslında birçok antiferromanyetik malzeme, özellikle eş doğrusal olmayan yapılar gibi, daha karmaşık manyetik yapılara sahiptir (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

### 3.2.4 Ferromanyetiklik

Antiferromanyetizmadaki durumun aksine ferromanyetik malzemelerde bu kez pozitif değiş tokuş etkileşimleri, komşu atomlarda manyetik momentlerin paralel hizalanması durumu, görülmektedir (Şekil 3.5 (a)). Öyleyse bu etki, momentleri hizalayan ve moleküler veya değiş tokuş alanı olarak adlandırılan manyetik alanın etkisiyle aynıdır. Bu hayali alan, ferromanyetizmanın tanımlanmasında kullanışlı olmakla birlikte

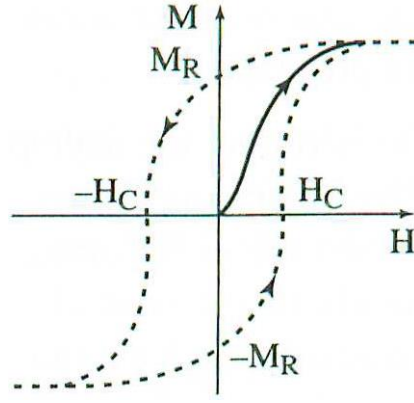
gerçek bir manyetik alan değildir. Antiferromanyetizmadaki gibi yüksek sıcaklıkta ısıtılarak, paramanyetiğine benzer bir duyarlılığa yol açmaktadır. Bu, Şekil 3.5 (c)'de de gösterildiği üzere Curie-Weiss kanunudur.



**Şekil 3.5 :** Ferromanyetizma: (a) Spin kafesi, (b) Manyetizasyonun alan bağımlılığı ( $T_1 < T_c \leq T_2 < T_3$ ), (c)  $1/\chi$ 'in ısı bağımlılığı, (d) Kendiliğinden manyetizasyonun ısı bağımlılığı (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

Ancak manyetik etkileşimler sebebiyle duyarlılık 0 K yerine Curie sıcaklığı ( $T_C$ ) olarak adlandırılan karakteristik bir sıcaklıkta sonsuza gitmektedir. Bu sıcaklığın altında etkileşimler ısıtılmadan üstün gelmekte ve uygulanan manyetik alanın yokluğunda kendiliğinden manyetizasyon ( $M_s$ ) görülmektedir. Bu kendiliğinden manyetizasyon 0 K'de tüm bağımsız momentlerin paralellğine karşılık gelen maksimum değerine,  $M_0$ , ulaşmaktadır (Şekil 3.5 (b) ve (d)).

Curie sıcaklığı  $T_C$ 'nin altında kendiliğinden manyetizasyonun varlığına rağmen bir ferromanyetik malzeme kendiliğinden manyetize edilmiş olmak durumunda değildir: manyetik momenti sıfır olabilir. O halde malzeme demanyetize edilmiş denmektedir. Bu durum malzemenin, Weiss bölgecikleri olarak adlandırılan, manyetik bölgeciklere bölünmesinin sonucudur. Çok sayıda atom içeren her bir bölgecik kendiliğinden manyetize olmaktadır. Momentin yönü, yani bölgesel kendiliğinden manyetizasyon, bir bölgecikten diğerine yönelimsel olarak değişerek malzemenin toplam manyetik momentinin sıfır olmasına yol açmaktadır. Ancak manyetik alan uygulandığında bölgeciklerin yönelimlerinin dağılımı değişmekte ve Şekil 3.6'da tam çizgiyle gösterildiği gibi, ilk manyetizasyon eğrisi olarak adlandırılan bir manyetizasyon eğrisine sebep olmaktadır. O nedenle makroskobik düzeyde ferromanyetik malzeme, alan tarafından kuvvetli bir manyetizasyonun indüklendiği bir malzemedir.

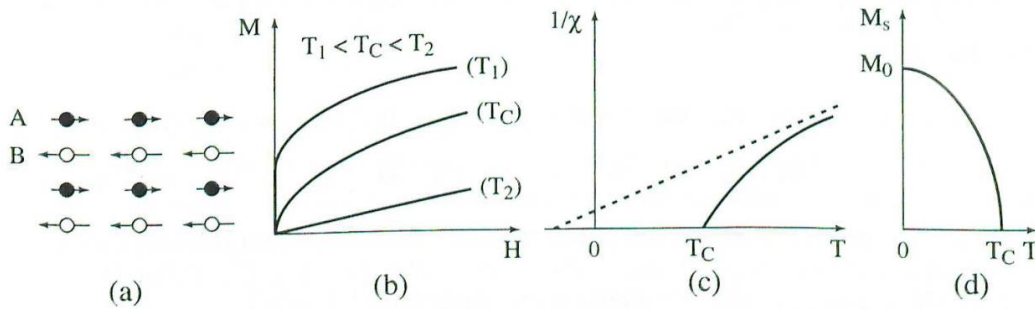


**Şekil 3.6 :** Demanyetize edilmiş malzemenin manyetizasyon eğrisi veya ilk manyetizasyon eğrisi (tam çizgi). Histerezis döngüsü (kesikli çizgi) (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

Yeterince büyük manyetik alanlarda, manyetizasyon doyuma ulaşma eğilimindedir. Eğer uygulanan alan sonrasında  $\mp H_0$  uç değerleri arasında değiştirilirse, histerezis döngüsünde tanımlandığı gibi, manyetizasyon işlemi tersinir değildir. Kuvvetli manyetizasyonun yanı sıra, ilk manyetizasyon eğrisi ve histerezis döngüsü ferromanyetik malzemelerin ayırt edici özelliğidir. Çoğu teknolojik uygulamanın temelleri bu döngünün varlığına dayanmaktadır (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

### 3.2.5 Ferrimanyetiklik

Ferrimanyetizma, mikroskobik olarak antiferromanyetik benzeri olan ancak iki alt kafes manyetizasyonlarının aynı olmadığı bir malzemeyi tanımlamaktadır (Şekil 3.7 (a)). İki alt kafes bu durumda artık birbirini denkleştirmemektedir. Bunun sonucu olarak düzenlenme sıcaklığı  $T_C$ 'nin altında, Şekil 3.7 (b) ve (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 (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

Ancak ferrimanyetiklerin kendiliğinden manyetizasyonunun Şekil 3.7 (d)'dekinden çok daha az monoton ısı değişimleri sergileyebileceği dikkate alınmalıdır. 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 sıcaklığı civarında doğrusallıktan önemli ölçüde sapar.

Buna ek olarak,  $1 / \chi (T)$  fonksiyonunun yüksek sıcaklık bölgesinde değişimine olan asimptot, ferromanyetik malzemelerdeki durumun aksine, sıcaklık eksenini genellikle negatif bölgede keser (Şekil 3.7 (c)'ye bakınız) (Lacheisserie, Gignoux ve Schlenker, 2005).

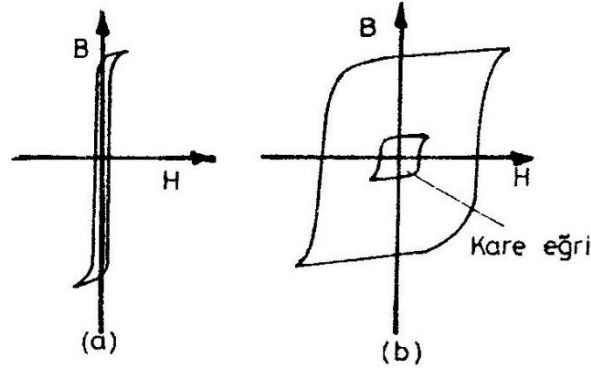
### 3.3 Sınıflandırma

Manyetik malzemeler manyetik alandaki davranışlarına göre iki grupta incelenebilir: a) Yumuşak manyetik malzemeler, b) Sert manyetik malzemeler (Onaran, 2000).

#### 3.3.1 Yumuşak manyetik malzemeler

Endüstriyel olarak kullanılmakta olan yumuşak manyetik malzemelerin çoğu 50 yıldan uzun süredir bilinmekte ve üretilmektedir. Cullity ve Graham (2009)'a göre "Bozorth'un 1952'de yayımlanan ve 1993'te yeniden basılan anıtsal kitabı *Ferromagnetism*, bunlar [yumuşak manyetik malzemeler] hakkında önemli ölçüde teknik bilgi içermektedir" (Sf.439). Üretim yöntemleri ve nihai özelliklerde bir takım gelişmeler devam etmiş olsa da bir istisna dışında hiçbir yeni yumuşak manyetik malzeme geliştirilmemiştir. Bu istisna, metalik cam olarak da bilinen amorf alaşımlar olup 'nanoyapılı' malzeme olarak adlandırılan türevleri bulunmaktadır. Bu malzemeler ilk olarak 1970'lerde ortaya çıktığında büyük ilgi görmüş ancak buna rağmen endüstri üzerine etkileri kısıtlı kalmıştır (Cullity ve Graham, 2009).

Yumuşak manyetik malzemeler yüksek manyetik geçirgenlikleri, düşük kalıcı manyetizasyonları, küçük gidergenlik kuvvetleri ve kolay manyetize olup, manyetizasyonlarının kolay giderilmesi ile bilinmektedirler. Şekil 3.8 (a)'da da görüldüğü üzere yumuşak malzemelerde histerezis döngüsü alanı oldukça dar ve manyetik kayıp çok azdır.



**Şekil 3.8 :** Yumuşak ve sert manyetik malzemeler (Onaran, 2000).

Yumuşak manyetik malzemeler genellikle, değişken elektriksel alandan geçici olarak yüksek manyetik akı elde etmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Elektrik motoru, jeneratör, trafo, elektromıknatıs ve benzeri uygulamaların çekirdekleri bu tür malzemelerden imal edilmektedir. Bu uygulama alanlarına uygun olarak değişken manyetik alanda kolay manyetize olmaları ve mümkün olan en az enerji kaybı ile kolayca manyetizasyonlarının giderilmesi istenmektedir. Ancak metal gibi iletkenliği yüksek olan malzemelerde değişken manyetik alanda oluşan girdap akımları (Foucault akımı) ısı şeklinde önemli kayıplara neden olmaktadır. Buna çözüm olarak ise yüksek frekanslı uygulamalarda yalıtkan olan seramik benzeri yumuşak manyetik malzemelerin kullanımı daha uygundur.

Metal türü yumuşak manyetik malzemelerden en önemlisi demirdir. Demir kristalinin manyetikliği anizotropudur.  $\langle 100 \rangle$  doğrultusunda manyetik geçirgenliği çok yüksek olup az bir manyetik alanla akı hızla maksimuma erişmektedir. Buna karşın  $\langle 111 \rangle$  doğrultusunda manyetikleşme daha zor olmakla birlikte her iki doğrultuda da doyum manyetizasyonu eşittir. Oluşan büyük girdap akımları ile değişken alanda çok ısınan demir, bu nedenle yüksek frekanslı uygulamalar için uygun değildir. Demire % 3 – 4 silisyum katılarak oluşturulan (Fe – Si) alaşımlarında iletkenlik düşük, manyetik geçirgenlik daha yüksek ve histerezis kayıpları daha az olmaktadır. (Fe – Si) alaşımları araları mika ile yalıtılarak dinamo sacı olarak kullanıldığında enerji kaybı daha da az olmaktadır. Dolayısıyla dinamo sacı trafo, motor ve jeneratör çekirdeklerinde kullanılmaktadır. Bir başka demir alaşımı olan (Fe – Ni) alaşımları ise (supermalloy gibi) yüksek manyetik geçirgenliğe sahip olup yüksek duyarlılık gerektiren ses cihazları, trafo, motor ve rölelerde kullanılmaktadır. Bu aygıtlarda, uygulanan zayıf bir manyetik alana karşın yüksek manyetik endüksiyon doğmaktadır.

Seramik türü yumuşak ferrimanyetik malzemelerin histerezis döngüleri ferromanyetiklere benzemektedir. Bileşimlerinde  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ 'ün yanı sıra Mn, Zn, Ni ve Co gibi metaller de bulunmaktadır. Ferrit olarak adlandırılan yumuşak ferromanyetik malzemeler kübik kristal yapıya sahiptir. Dirençleri çok yüksek olduğundan yüksek frekanslı değişken alan uygulamalarında kullanılmaya uygundur (Onaran, 2000).

### **3.3.1.1 Alternatif akım (AC) uygulamaları için malzemeler**

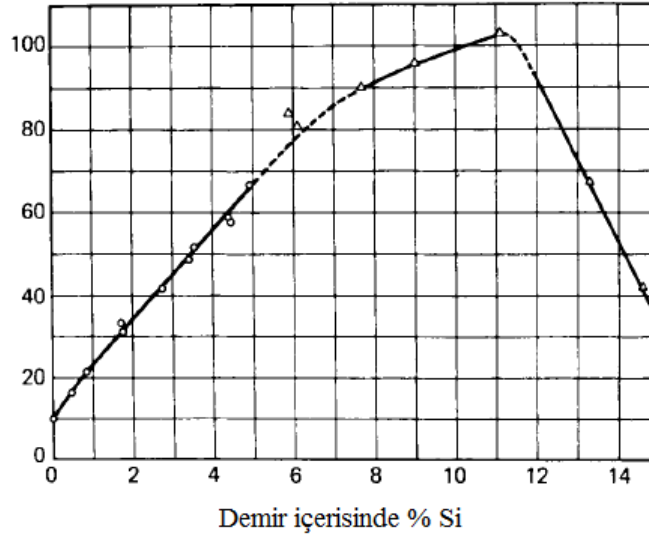
Yumuşak ferromanyetik malzemelerin kullanıldığı en önemli alanlar elektrik üretimi ve iletimidir. Bu uygulamalarda istenilen özellikler, çoğu yumuşak manyetik malzeme uygulamasında olduğu gibi, yüksek manyetik geçirgenlik ve doygunluk manyetizasyonu ile düşük koersivite ve güç kaybıdır. Genellikle tüm bu özelliklere tek bir malzemede sahip olmak mümkün olmadığından uygulama özelinde hangi özelliklerin daha önemli olduğu göz önünde bulundurularak kullanılacak malzemeye karar verilmelidir. Örneğin yönlendirilmemiş demir – silisyum motor ve jeneratör uygulamaları için uygun olan malzeme iken taneleri yönlendirilmiş demir – silisyum transformatörlerde kullanılmaktadır (Jiles, 1991).

#### **Demir – silisyum alaşımları**

Elektrik üretimi ve iletiminde en çok ihtiyaç duyulan malzeme transformatör çekirdeğidir. Bu alanda en yaygın olarak kullanılan ise demir – silisyum alaşımlarıdır. Gerçek anlamda çelik olmamalarına karşın “elektrik çeliği” veya silisyum çeliği olarak da adlandırılmaktadır.

Elektrik endüstrisinde voltaj neredeyse her zaman 50 – 60 Hz düşük frekans alternatif akım şeklindedir. Eğer malzeme elektriksel olarak iletken ise bu durum elektromanyetik cihazların çekirdeklerinde değişken akıya ve dolayısıyla “eddy akımları”na yol açmaktadır. Eddy akımları enerjinin bir kısmının oluşan akımlar ile kaybedilmesine yol açarak transformatörlerin verimini düşürmektedir.

Saf demirin özelliklerini geliştirerek düşük frekans transformatör çekirdeği uygulamaları için daha kullanışlı hale getirmenin birkaç yolu vardır (Littmann, 1971). Bunlardan biri direnci arttırarak eddy akımı kayıplarını azaltmaktır. Bu, demirin silisyum ile alaşımlandırılması ile gerçekleştirilebilir. Bu malzemenin silisyum içeriğine bağlı olarak direnç değişimi Şekil 3.9’da verilmiştir. Ağırlıkça %3 Si içeren demirin direnci saf demire kıyasla dört katıdır (Chen, 1977).



**Şekil 3.9 :** Demirce zengin Fe-Si alaşımlarının oda sıcaklığında elektriksel dirençleri (Bozorth, 1951).

Bununla birlikte silisyum ilavesinin bazı mahzurları da vardır. Yüksek silisyum içeriklerinde malzeme çok kırılgan hale geldiğinden kullanım açısından bir sıkıntı oluşturmaması için belirli bir limit vardır. Bu limit % 4 civarındadır ve çoğu demir – silisyum transformatör malzemesi % 3 – 4 Si içeriğine sahiptir. Demire silikon ilavesinin bir diğer olumsuz etkisi ise doygunluk indüksiyonunda meydana getirdiği düşüştür (Jiles, 1991).

#### **Demir – alüminyum alaşımları**

Bu alaşımların özellikleri demir – silisyumunkiler ile benzerdir ve alüminyum silisyuma göre daha pahalı olduğundan bu alaşımların demir – silisyum kullanılan uygulamalarda onların yerini alması pek de olası değildir. Ayrıca bu alaşımlardaki  $Al_2O_3$  varlığının zımba kalıplarında aşınmaya neden olması da bir dezavantajdır.

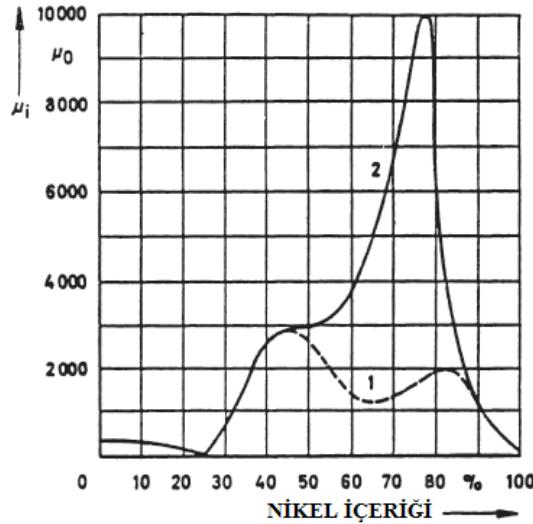
Ağırlıkça % 17'ye kadar Al içeriğine sahip alaşımlar ferromanyetik iken daha yüksek Al içeriğine sahip olanlar paramanyetik hale gelmektedir. Alüminyum çoğunlukla demir – silisyum alaşımlarında tane büyümesini iletirmek ve böylece kayıpları azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca alüminyum ilavesi silisyuma göre daha az kırılganlığa sebep olacak şekilde elektriksel direnci yükseltmektedir. Bu nedenle demir – silisyum – alüminyum üçlü alaşımları bazı özel uygulamalarda kullanılmaktadır (Jiles, 1991).

#### **Demir – nikel alaşımları**

Bu alaşımlar elektromanyetik uygulamalar için tüm yumuşak manyetik malzemeler arasında en çok yönlü olanıdır. Sadece % 30'dan fazla nikel içeriğine sahip alaşımlar

yaygın olarak kullanılır çünkü daha düşük nikel içeriğinde sıcaklığa bağlı olarak kafes dönüşümü gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm sıcaklık histerezisine yol açmakta ve iyi tanımlanmış bir Curie sıcaklığı var olmamaktadır. Bu nedenle de % 30'dan düşük nikel içeriğine sahip olan alaşımlar yaygın olarak kullanılmamaktadır (Jiles, 1991).

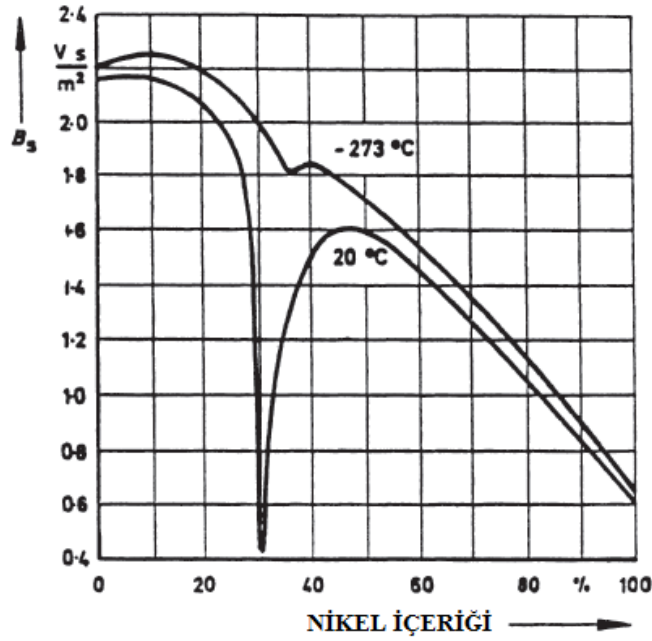
Bu alaşımlarda genellikle üç gruba rastlanır: Nikel içeriği % 80, % 50 civarında ve % 30 – 40 aralığında olanlar. Geçirgenlik % 80 Ni içeren alaşımlarda en yüksektir (Şekil 3.10). En yüksek doygunluk manyetizasyonu ise % 50 civarında Ni bileşimine sahip alaşımlarda görülmektedir (Şekil 3.11). Elektriksel direnci en yüksek olan alaşımlar ise % 30 civarında Ni içerenlerdir (Şekil 3.12). Bu üç manyetik özellik yumuşak manyetik malzeme uygulamalarında en önemli olanlardır ve dolayısıyla uygulamaya bağlı olarak kullanılan alaşımlar genellikle bu bileşimlerden birine yakındır (Heck, 1974).



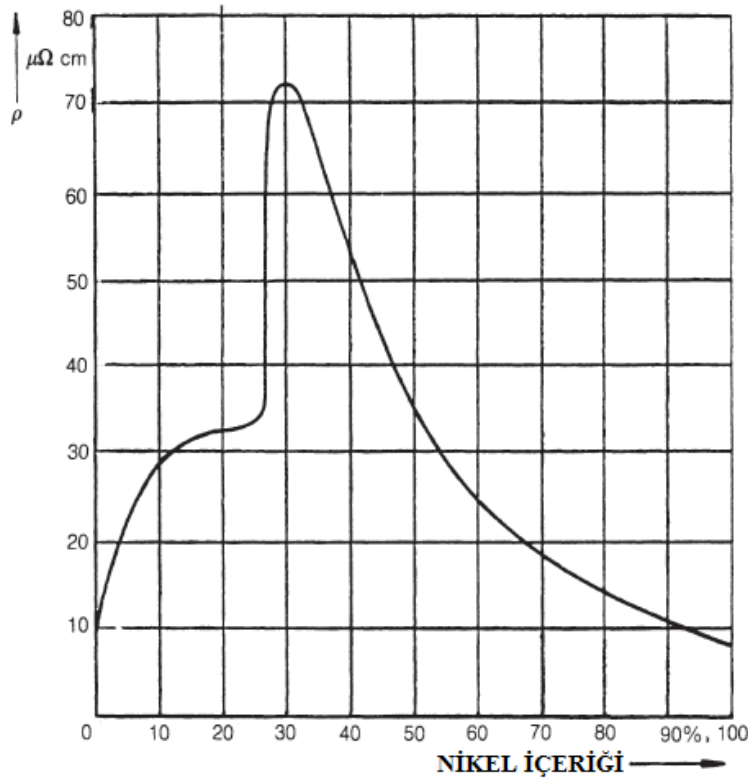
**Şekil 3.10 :** Fe-Ni alaşımlarının başlangıç geçirgenliği. 1: yavaş soğutulmuş, 2: normal permalloy işlemi (Jiles, 1991).

Bu alaşımların temel olarak indüktans bobinleri ve transformatörleri, özellikle de güç besleme transformatörlerinde kullanılmaktadırlar. Transformatör çekirdeği olarak ses frekanslarında ve ayrıca çok daha yüksek frekanslı uygulamalarda da kullanılmaktadır.

Demir – nikel alaşımına katılan ilave elementler ve yapılan işlemler ile bu alaşımların manyetik özellikleri geniş bir aralıkta değiştirilebilmektedir. Hadde ile soğuk şekillendirme % 50 - % 50 Fe – Ni alaşımı olan Isoperm'de olduğu gibi uygulanan alana dik yönde yüksek manyetik geçirgenlik kazandırmaktadır. Bir başka alaşım olan ve % 64 Fe % 36 Ni içeren Invar ise sifıra yakın termal genleşmeye sahiptir.



Şekil 3.11 : Fe-Ni alaşımlarında doygunluk manyetik indüksiyonu (Jiles, 1991).



Şekil 3.12 : Fe-Ni alaşımlarında elektriksel direnç (Jiles, 1991).

Bu alaşım sistemi ayrıca bazı manyetik bellek cihazlarında ve amplifikatörlerde de kullanılmaktadır. 100 kHz'e varan yüksek frekans uygulamalarında bu alaşım toz çekirdek halinde kullanılabilir. Bu halde her bir parçacık, doğası gereği elektriksel olarak yalıtkandır ve dolayısıyla malzemenin kütle iletkenliği düşüktür (Jiles, 1991).

### **Amorf metaller (metalik camlar)**

Bu malzemeler 1970’li yıllarda geliştirilmiştir. Demir, nikel ve/veya kobaltın yanı sıra fosfor, silisyum, bor ve bazen de karbon elementlerinden bir veya daha fazlasını içeren manyetik alaşımlara su verilmesi ile üretilmektedir (Luborsky, 1980). Döküldüğü haliyle bile oldukça yumuşak manyetik özellikteki malzeme, su verildiği haliyle yumuşak manyetik malzeme uygulamaları için daha da iyi özelliklere sahip olmaktadır. Ergimiş metal yüksek basınçla ve devamlı olarak, dönen metal bir tekerleğin yüzeyi gibi hızlı hareket eden soğuk bir yüzeye püskürtülür. Böylece malzeme ince bir şerit halinde üretilir.

Hızlı soğumanın sonucu olarak malzeme kristal yapıda değil kısa mesafeli düzene sahip olacak şekilde katılaşır. Sahip olduğu bu yapı nedeniyle “metalik camlar” olarak da bilinmektedirler. Bu yöntemle üretilen malzemeler yüksek koersivite ve düşük manyetik geçirgenliğe neden olan oldukça büyük iç gerinimlere sahiptir. Bu gerinimler yeniden kristalleşmeye yol açmayacak sıcaklıklarda malzemenin tavlama sonucu azaltılabilir.

Amorf metallerin dikkat çekici yanı demir – silisyuma oranla bir mertebe düşük koersivite ve yine demir – silisyuma oranla bir mertebe yüksek manyetik geçirgenlikleridir. Ayrıca çekirdek kayıpları da oldukça düşüktür. Bu özellikleri önemli bir avantaj sağlasa da sahip olduğu dezavantajlar daha baskındır.

Dezavantajlarından biri düşük doygunluk manyetizasyonudur. Bu özellik örneğin demir – silisyuma kıyasla yüksek akım uygulamalarında kullanımını sınırlandırır. Bir diğer dezavantajı ise yüksek akı yoğunluklarında, artan akı ile çekirdek kayıplarının hızla artmaya başlamasıdır. Bu nedenlerle uygulanabilirlikleri beklentilerin altında kalmıştır.

Bu malzemeler için daha uygun bir kullanım alanı olan düşük akım uygulamaları ve belirli küçük cihazlarda yalnızca orta derece akı yoğunluğuna sahip transformatörlerin gerektiği uygulamalarda, Permalloy gibi demir – nikel alaşımları ile başarılı bir şekilde rekabet edebilmektedirler.

Manyetik alan altında tavlama ile çok çeşitli manyetik histerezis özelliklerine sahip amorf alaşımlar elde edilebilir. Bu alaşımlar örneğin haberleşme cihazlarında ihtiyaç duyulan düşük güç transformatörlerinde kullanılabilmektedir (Jiles, 1991).

### **Yumuşak ferritler**

Ferritler seramik manyetik katılardır ve ilk olarak 1945'te ticari olarak ortaya çıkmışlardır. Ferrimanyetik olmalarına karşın kütle düzeyinde ferromanyetiklerle benzer davranışa sahiptirler. Kübik veya yumuşak ferritlerin genel kimyasal formülü  $MO.Fe_2O_3$ 'tür. Burada M nikel, demir, mangan, magnezyum veya çinko gibi geçiş metallerini temsil etmektedir. Bunlardan en iyi bilineni  $Fe_3O_4$ 'tür.  $CoO.Fe_2O_3$  ferriti aynı genel yapıya sahip olmasına rağmen sert ferrittir. Manyetik garnetler Bertraut ve Forret (1956) tarafından keşfedilmiştir. Bunların en iyi bilinen örneği itriyum – demir garnetidir.

Yumuşak ferritler kendi içerisinde, ses frekansından 500 MHz'e kadar olan frekanslar için "mikrodalga olmayan ferritler" (Slick, 1980) ve 100 MHz'den 500 GHz'e kadar olan frekanslar için ise "mikrodalga ferritler" (Nicolas, 1980) olarak ikiye ayrılabilir. İtريum – demir gibi mikrodalga ferritler elektromanyetik radyasyon dalga kılavuzu ve cihazlarda faz değiştirici olarak kullanılmaktadır.

Yumuşak ferritler ayrıca telefon sinyali alıcı ve vericileri gibi elektronik cihazlar içerisindeki frekans seçici devrelerde de kullanılmaktadır. Ticari ismi Ferroxcube olan mangan – çinko ferriti 10 MHz'e kadar olan uygulamalarda geniş kullanım alanına sahipken bu frekansın üstü için daha düşük iletkenliğe sahip olmaları nedeniyle nikel – çinko ferritleri tercih edilmektedir. Yumuşak ferritlerin bir diğer yaygın kullanım alanı ise radyo alıcıları için antenlerdir (Jiles, 1991).

#### **3.3.1.2 Doğru akım (DC) uygulamaları için malzemeler**

Doğru akım uygulamalarında düşük iletkenliğe ihtiyaç duyulmadığından uygun türde malzeme seçimi için daha az kısıtlama bulunmaktadır. Bu uygulamalar genellikle düşük koersivite ve yüksek manyetik geçirgenlik gerektirmektedir. Yüksek manyetik geçirgenlik en iyi olarak yüksek doygunluk manyetizasyonu ile sağlanmakta ve bu da demir ve kobalt alaşımlarının yaygın olarak kullanıldığı anlamına gelmektedir (Jiles, 1991).

#### **Demir ve düşük karbonlu çelikler (yumuşak demir)**

Bu malzemelerin ana kullanım alanlarının transformatörler, motorlar ve jeneratörler olmasına karşın hem yönlendirilmiş halde transformatörler için hem de yönlendirilmemiş halde motor ve jeneratörler için demir – silisyum, bu malzemelerin yerini almıştır.

Yumuşak demir laboratuvar elektromıknatısları gibi DC elektromıknatıslarda çekirdek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamadaki temel mesele yalnızca yüksek alan ve/veya çok düzgün manyetik alan eldesidir.

Çoğu uygulamada demirin oldukça saf olması bir gereklilik değildir. Elektromıknatıs uygulamalarında kullanılan tipik ticari yumuşak demir empürite olarak yaklaşık % 0,02 C, % 0,035 Mn, % 0,025 S, % 0,015 P ve % 0,002 Si içermektedir.

Herhangi bir mekanik deformasyon, elektromıknatıs uygulaması için yumuşak demirin manyetik özelliklerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Soğuk işlem sonucu oluşan iç gerilimler, tavlama malzemedeki manyetik özellikleri olumsuz etkileyen oksitlenmeye yol açmıyor ise, 725 °C ila 900 °C arasındaki sıcaklıklarda tavlama ile giderilebilmektedir. Bu konudaki genel uygulama, aynı zamanda bir miktar empüritenin de giderilmesini sağlayan, hidrojen atmosferinde tavlama (Jiles, 1991).

#### **Demir – nikel alaşımları (Permalloy)**

Demir ve nikel ticari olarak öneme sahip olan çeşitli alaşımlar oluşturmaktadır. Bunların çoğu % 35'ten fazla nikel içeriğine sahip olan "Permalloy" sınıfındandır. Alaşımlama ile çok çeşitli özellikler kazandırılabilirdiklerinden demir – nikel alaşımları doğru akım uygulamaları için çok uygundur. Örnek olarak sıfır mıknatıssal büzülmeye sahip bir alaşım ( % 19 Fe - % 81 Ni ) üretmek mümkündür.

Bu alaşımlar düşük koersiviteleri nedeniyle kısa ayrılma süresine sahip röleler için idealdir. Hem % 30 Fe - % 50 Ni hem de Mumetal çekirdeklerde kullanılmaktadır. Ancak bu alaşımlar düşük doygunluk manyetizasyonları nedeniyle rölelerde sık kullanılmazlar.

Demir – nikel alaşımları genel olarak çok yüksek manyetik geçirgenliğe sahiptir. Bu çok kristalli alaşımın, anizotropi ve mıknatıssal büzülme düşük olduğunda maksimum geçirgenliğe sahip olması beklenir.

Permalloy'a % 5 bakır ilavesi ile elde edilen alaşım Mumetal olarak bilinir. Ticari Mumetal ayrıca % 2 krom da içermektedir. Manyetik özelliklerinin permalloy'dan daha iyi olmamasına karşın daha sünek olması nedeniyle hassas bileşenleri manyetik alanın etkisinden korumak için manyetik kalkan olarak ince levha şeklinde kullanılmaktadır.

Demir – nikel kobalt ilavesi ile elde edilen “perminvar” üçlü alaşımları, sabit manyetik geçirgenliğe ve 200 A/m’ye kadar olan düşük alanlarda sıfır histerezis kaybına sahiptir (Jiles, 1991).

### **Demir – kobalt alaşımları**

Kobalt, demir ile alaşımlandırıldığında doyumluk manyetizasyonunda ve Curie sıcaklığında artışa neden olan tek elementtir. Bu alaşımların anizotropisi düşük, manyetik geçirgenlikleri yüksektir. Doğru ve alternatif akım cihazlarında bazı uygulamaları mevcut olsa da kobaltın yüksek fiyatı sınırlayıcı bir faktör olmaktadır. Demir – kobalt alaşımlarında nikel ve niyobyum da alaşım elementi olarak kullanılmaktadır.

En yüksek doyumluk manyetizasyonuna, 1,95 MA/m, % 65 Fe - % 35 Co alaşımında ulaşılmaktadır. Bu ikili alaşımlar kırılmandır ancak vanadyum ile alaşımlandırılarak mekanik özellikleri geliştirilebilmektedir. Vanadyum permendur olarak bilinen % 49 Fe, % 49 Co, %2 V maksimuma yakın doyumluk manyetizasyonuna ve geniş bir H aralığında sabit kalan manyetik geçirgenliğe sahiptir.

Yüksek doyumluk manyetizasyonunun rölenin hareketli parçalarının işlevi için yüksek bir çekici kuvvete yol açacağı düşünüldüğünde röle armatürleri için ideal malzeme olarak düşünülebilecek olan demir – kobalt alaşımları, kobaltın görece yüksek fiyatı nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Üçlü alaşımların uygulama alanları arasında manyetik amplifikatörler ile bazı anahtarlama ve hafıza – depolama çekirdekleri bulunmaktadır. Yüksek akı yoğunluğunda tersinir manyetik geçirgenliğin yüksek değerinin önemli olduğu yüksek kaliteli telefon alıcılarının diyaframlarında ve yüksek akı yoğunluğunun önemli olduğu havacılık endüstrisi servomotorlarında kutup parçası olarak kullanılmaktadırlar (Jiles, 1991).

### **3.3.2 Sert manyetik malzemeler**

Sert manyetik malzemelerin kalıntı manyetizasyonu ve gidergenlikleri yüksektir. Şekil 3.8 (b)’de görüldüğü gibi histerezis döngüsü yüksek ve geniş, yani alanı büyüktür. Bölgesel manyetik kutup çiftlerini alan doğrultusunda hizalamak için büyük bir manyetik alana ihtiyaç vardır. Depoladıkları manyetik potansiyel enerji oldukça büyük olduğundan giderilmesi de güçtür (Onaran, 2000). Sert manyetik malzemeler sahip oldukları bu özellikleri nedeniyle kalıcı mıknatıs olarak kullanılmaktadırlar.

Teknolojik uygulamalarda bir kalıcı mıknatısın rolü belirlenmiş bölgede manyetik alanı sağlamaktır. Bu bölge genellikle uygun şekillendirilmiş bir mıknatısın kutupları arasındaki alandır. Manyetik alanı uygun bir şekilde yönlendirmek ve mıknatısın kolaylıkla üretilebilir form almasını sağlamak için çoğunlukla mıknatısın kutuplarına yumuşak demirden özel kutup parçaları yerleştirilir. Silindirik ve dikdörtgen profilli mıknatıslar en yaygın formlardır (Heck, 1974).

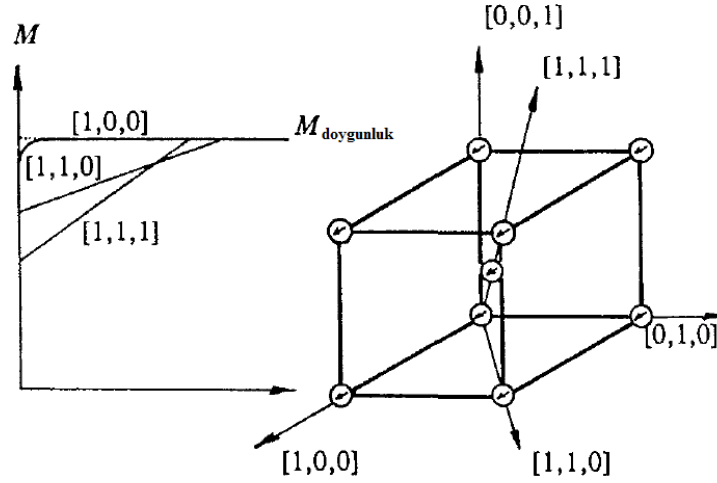
Kalıcı mıknatısların elektrik motorları ve jeneratörleri gibi yüksek akım mühendisliği ürünlerinden, elektron ışın demetleri için kontrol cihazları ve döner bobin ölçü aletleri gibi küçük ölçekli uygulamalara ve mikrofon ve hoparlör gibi orta gerilim güç uygulamalarına kadar geniş bir kullanım alanı mevcuttur (Jiles, 1991).

### 3.3.2.1 Seramik ferrit mıknatıslar

Şu ana kadar en yaygın olarak kullanılan kalıcı mıknatıs malzemesi *ferrit* olarak bilinen sınıftır. Bunlar toz metalürjisi yöntemleriyle hazırlanan küçük taneli mıknatıslardır ve bu nedenle *seramik ferrit* olarak da adlandırılırlar. Üretimlerinde kullanılan toz yaklaşık olarak tek manyetik bölgecikten oluşacak parçacıklar ( $\sim 1 \mu\text{m}$  çap) elde edene kadar öğütülebilir. Bu da seramik ferritlerin kalıcı manyetizmasının *manyetokristal anizotropisine* dayalı olduğu anlamına gelir. Bu mekanizma yüksek kendiliğinden girdergenlik ve neredeyse çizgisel  $B - H$  ikincil kuadrant karakteristiğine sahip bir mıknatıs yaratır ki bunlar elektrik motorları dahil bir çok temel uygulama açısından oldukça istenen özelliklerdir. Ancak yaygın kullanımlarının asıl sebebi düşük maliyet ve hammaddelerinin bulunma kolaylığıdır.

Adlarından anlaşılacağı üzere ferrit mıknatıslar demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) kullanılarak üretilirler. Doğal mıknatıs taşı bu tür mıknatısların basit bir formudur ve formülü  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ya da başka bir ifade ile  $(\text{FeO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 'tür. Şekil 3.13'te saf Fe'nin hacim merkezli kübik kafes yapısı ve altı tercihli yönden birinde kendiliğinden manyetizasyon eğrileri verilmiştir. Şekil 3.14'te görüldüğü üzere  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yapısında ise oksijen atomları yüzey merkezli kübik yapı oluşturan safsızlıklar olarak yer almaktadır. Bu atomların arasında iki farklı şekilde boşluklar bulunmaktadır: tetrahedral ve oktahedral.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bir tane çift değerlikli ve iki tane üç değerlikli iyon ile dört O atomu – yani  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$  – içerir. 32 O atomunun oluşturduğu 24 boşluktan 8 tetrahedral boşluğa  $\text{Fe}^{3+}$ , 16 oktahedral boşluğa ise eşit sayıda  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları yerleşir. Bu iyonlar arasındaki etkileşim aralarındaki mesafeye bağlıdır ve boşlukların

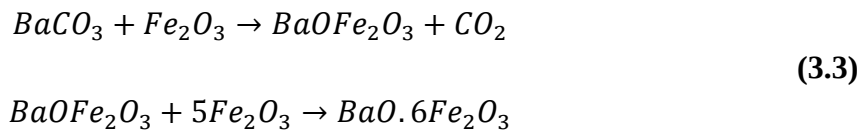
konumu nedeniyle tetrahedral boşluklardaki  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının manyetik momentleri oktahedral boşluklardaki  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının manyetik momentleri ile tersparaleldir. O nedenle sadece  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarının momentleri net bir hizalanmaya sahiptir ve sadece bu iyonlar  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün manyetizasyonundan sorumludur.



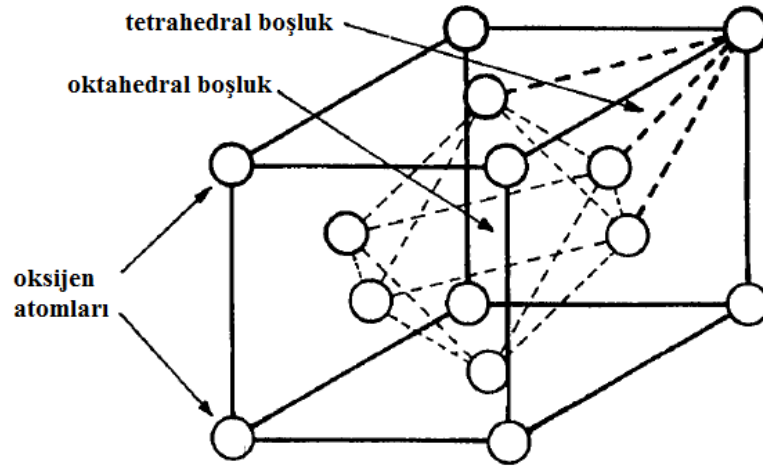
**Şekil 3.13 :** Demirin hacim merkezli kübik yapısı ve çeşitli kristalografik yönlerde manyetizasyon eğrileri (Campbel, 1994).

Çağdaş kalıcı mıknatısların yapısı bundan çok daha karmaşıktır ve bu çağdaş ferritler yüksek derecede manyetik anizotropi gösteren hekzagonal kristal kafes yapısına sahiptir (Heck, 1974). Bileşimleri genel olarak  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  şeklinde ve M baryum (Ba) veya stronsiyum (Sr)'dir. M iyonlarının işlevi hekzagonal kafesi bağlayarak bir arada tutmaktır.

Bu bileşim demir oksit ile Ba (veya Sr) karbonatının doğru oranlarda kuru veya yaş olarak karıştırılması ve sonrasında 1000 – 1350 °C aralığında bir reaksiyon sonucu elde edilir. Bu reaksiyon iki aşamada meydana gelir (3.3):

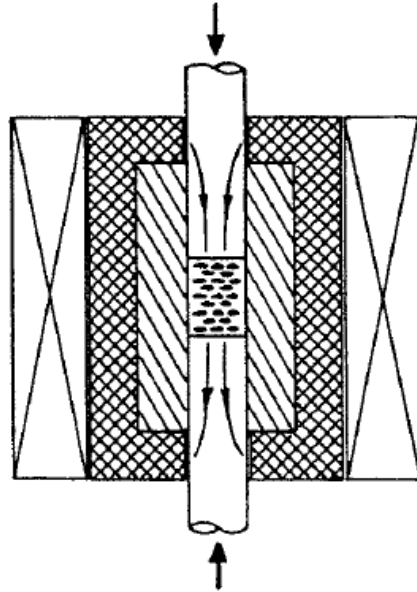


Ardından reaksiyon ürünü öğütülür ve daha sonra toz istenilen şekile sahip kalıpta kuru veya yaş olarak preslenir. Eğer amaç tercihli yönlenmeye sahip anizotropik mıknatıs üretmek ise bu aşamada öğütülmüş parçacıklar manyetik bölgecik boyutlarına erişmiş olmalıdır. Bunlar presleme sırasında kalıp boşluğu boyunca manyetik alan uygulanarak hizalanır. Ferrit parçacıklar tercihli hekzagonal eksene düzlemleri dik olacak şekilde levhacıklar oluşturmaya meyillidir. Böylece basınç, presleme yönünde manyetik anizotropiye katkı sağlar. Bu nedenle Şekil 3.15'te göste-



**Şekil 3.14 :**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'te O atomları tarafından oluşturulan yüzey merkezli kübik yapı (Campbel, 1994).

rıldığı gibi eğer alan presleme doğrultusunda uygulanırsa biraz daha iyi sonuçlar elde edilir. Sıkıştırılmış karışım sonrasında 100 – 1300 °C aralığında sinterlenir ve aşındırılarak son boyutları verilir.



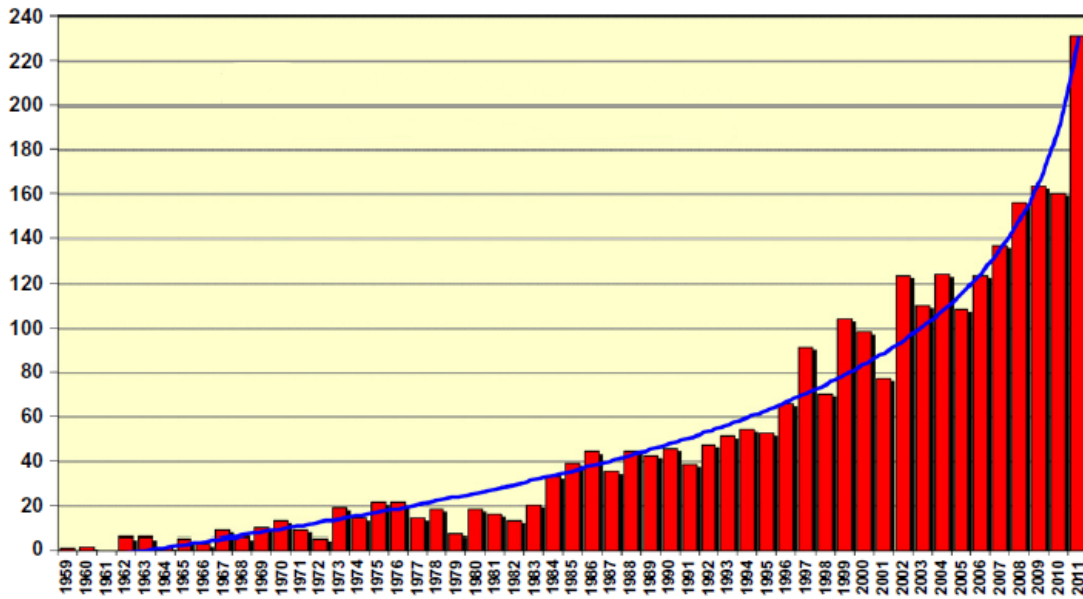
**Şekil 3.15 :** Ferrit parçacıklarının preslemede manyetik hizalama ile yönlendirilmesi (Campbel, 1994).

Ferrit kalıcı mıknatıslar izotropik ve anizotropik biçimde üretilir ve oldukça geniş özellik aralığı mevcuttur. En basit üretim yöntemi öğütülmüş tozun kurutulmasının ardından basit bir kalıpta ve manyetik alan uygulamadan preslenmesi ile izotropik mıknatıs eldesidir. Anizotropik mıknatıslar da kurutulmuş toz ile üretilebilir ancak suyun, kalıp boşluğuna manyetik alan uygulanması ile tozun hizalanmasını kolaylaştıran bir yağlayıcı olarak davranmasından dolayı yağ kullanım daha iyi sonuç

verir. Sinterleme sırasındaki % 15 boyutsal daralma önemlidir ve seramik mıknatıs artık çok sert olduğundan aşındırma tek pratik işleme yöntemidir (Campbel, 1994).

### Hekzaferrit mıknatıslar

Hekzagonal ferritlerin, ya da diğer adıyla hekzaferritlerin, 1950’lerde keşfinden itibaren bu türe bugün de hala ivmelenerek artan bir ilgi söz konusudur. Bu ilgi Şekil 3.16’da verilen yıllara göre konuyla alakalı yayın çizelgesinden de anlaşılmaktadır. Hekzaferrit mıknatıslar ticari ve teknolojik olarak çok önemli hale gelmiştir ve çok sayıda kullanım ve uygulama alanlarının olmasına ek olarak dünya çapında üretilen toplam manyetik malzemelerin de çoğunluğunu oluşturmaktadır. Tek başına baryum hekzaferrit (BaM) bile yılda 300.000 tonun üzerinde üretilmekte ve dünya çapında üretilen manyetik malzemelerin toplamının % 50’sini oluşturmaktadır. Hekzaferritler kalıcı mıknatıs olarak kullanılmalarının yanı sıra yaygın bir şekilde manyetik kayıt ve veri depolama malzemesi, elektrikli aletlerde – özellikle mikrodalga / GHz frekanslarında çalışan elektrikli aletlerde - bileşen olarak kullanılmaktadırlar.



**Şekil 3.16 :** 1959 – 2011 arasında yıllara göre hekzaferrit yayın sayısı dağılımı (arama Scopus kullanılarak yapılmıştır)(Pullar, 2012).

Hekzaferrit ailesinin önemli üyeleri aşağıda listelenmiştir. Me, kobalt, nikel veya çinko gibi 2+ değerlikli küçük bir iyonu ifade etmektedir. Ba, Sr ile değiştirilebilir.

- M tipi ferritler:  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BaM veya baryum ferrit),  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (SrM veya stronsiyum ferrit) ve kobalt-titanyum katkılı M ferrit  $\text{Sr}$ - veya  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  (CoTiM).

- Z tipi ferritler ( $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ):  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  veya  $\text{Co}_2\text{Z}$  gibi.
- Y tipi ferritler ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ):  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  veya  $\text{Co}_2\text{Y}$  gibi.
- W tipi ferritler ( $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ):  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  veya  $\text{Co}_2\text{W}$  gibi.
- X tipi ferritler ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ ):  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$  veya  $\text{Co}_2\text{X}$  gibi.
- U tipi ferritler ( $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ ):  $\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$  veya  $\text{Co}_2\text{U}$  gibi.

Hekzagonal ferritlerin hepsi ferrimanyetik malzemelerdir ve manyetik özellikleri esasen kristal yapılarına bağlıdır. Yine tümü *manyetokristal anizotropisine* (MCA) sahiptir. Bu, endüklenen manyetizasyonun kristal yapı içerisinde tercihli yönelime sahip olması olarak tanımlanabilir. Bu anizotropi iki ana gruba ayrılabilir; kolay manyetizasyon eksenine sahip *tek eksenli hekzaferritler* ve kolay manyetizasyon düzlemine (veya konisine) sahip *ferroksplana* veya *hekza-plana ferritler*.

Tüm bu bileşikler hekzagonal kristal yapıya sahiptir ve hekzagonal düzlem genişliği  $a$ , kristal yüksekliği  $c$  olacak şekilde iki kafes parametresi ile boyutsal olarak ifade edilirler. M ferritler ve kobalt hekzagonal ferritlerin fiziksel özellikleri, keşfedenleri tarafından sınıflandırıldığı şekliyle, Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1 :** Hekzagonal ferritlerin oda sıcaklığında fiziksel özellikleri(Pullar,2012).

| Ferrit                | Formül                                              | Molekül<br>kütlesi (g) | $\rho$ (g cm-3) | $c(\text{\AA})$ | Oda sıcaklığında<br>manyetizasyon |
|-----------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| BaM                   | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$                     | 1112                   | 5,28            | 23,18           | Tek eksenle                       |
| SrM                   | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$                     | 1062                   | 5,11            | 23,03           | Tek eksenle                       |
| $\text{Co}_2\text{Y}$ | $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ | 1410                   | 5,40            | 43,56           | Düzlemde                          |
| $\text{Co}_2\text{Z}$ | $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ | 2522                   | 5,35            | 52,30           | Düzlemde                          |
| $\text{Co}_2\text{W}$ | $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$          | 1577                   | 5,31            | 32,84           | Konik                             |
| $\text{Co}_2\text{X}$ | $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ | 2688                   | 5,29            | 84,11           | Konik                             |
| $\text{Co}_2\text{U}$ | $\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ | 3624                   | 5,31            | 38,16           | Düzlemde                          |

Hekzaferritlere olan ilgi, bu mıknatısların daha ilginç uygulamalarda kullanılması amacıyla son on yılda oldukça artmıştır. Bunu özellikle mikrodalga / GHz frekanslarında mobil ve kablosuz iletişim elektronik bileşenleri; EMC, RAM ve görünmezlik teknolojilerinde elektromanyetik dalga emiciler (özellikle X ve U tipi ferritler) ve kompozit malzemeler alanında görmek mümkündür. Bunlara ek olarak

son zamanlarda nanoteknoloji, nanofiber ve fiber yönlenmesi ve hekzaferrit fiberlerde hizalanma etkilerinin geliştirilmesi, karbon nanotüplü kompozitler gibi konulara da ilgi duyulmaktadır. En heyecan verici gelişmelerden biri tek fazlı manyetoelektrik / *multiferroik* hekzaferritlerin keşfidir. İlk olarak kryojenik sıcaklıklarda  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  Y ferrit ve yakın zamanda oda sıcaklığında  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  Z ferrit keşfedilmiştir. Bazı M, Y, Z ve U ferritler artık *oda sıcaklığı multiferroikleri* olarak karakterize edilmektedir.

Tüm hekzagonal ferritler yakından alakalı ve oldukça karmaşık kristal yapıları sahiptirler. Çizelge 3.2’de bu yapıların açıklanabileceği çeşitli yollar özetlenmiştir. Basit olarak tüm türler şu üç ferrit bileşiğinin moleküler kombinasyonu olarak görülebilir; S (spinel,  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ), M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) ve Y ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ).  $\text{Ba}^{2+}$  iyonu tıpkı  $\text{O}^{2-}$  iyonu gibi büyüktür ve baryum daima oksijen kafesindeki bir oksijen atomunun yerini alır. Baryum iyonu oksijen iyonundan biraz daha ufak olduğu için yakın bölgesinde kafesi çarpıtır. Baryum iyonunun yerine, kafeste çok fazla çarpılma meydana getirmeyecek uygun boyutta stronsiyum veya kurşun gibi başka çift değerlikli metal geçebilir.  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Me}^{2+}$  çok daha küçük iyonlardır ve kendilerine oksijen konumları arasındaki boşluklarda yer bulurlar.

**Çizelge 3.2 :** Hekzagonal ferrit molekül birimlerinin çeşitli açıklamalarının karşılaştırması. \* = işaretli bloğun c ekseninde 180° rotasyonu (Pullar, 2012).

| Ferrit | Formül                                              | Molekül birimleri | Spinel plaka ve hekzagonal katmanlar                                                                        | Hekzaferrit blokları                       |
|--------|-----------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| S      | $\text{CoFe}_2\text{O}_4$                           | S                 | $\text{S}_1$                                                                                                | $\frac{1}{2}$ S                            |
| M      | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$                     | M                 | $\text{M}_5=\text{B}_1\text{S}_4$                                                                           | SR                                         |
| W      | $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ | M+2S              | $\text{W}_7=\text{M}_5\text{S}_2=\text{B}_1\text{S}_6$                                                      | SSR                                        |
| X      | $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ | 2M+2S             | $\text{X}_{12}=\text{M}_5\text{S}_2\text{M}_5=\text{B}_1\text{S}_4\text{B}_1\text{S}_6$                     | $\text{SRS}^*\text{S}^*\text{R}^*$         |
| Y      | $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ | Y                 | $\text{Y}_6=\text{B}_2\text{S}_4$                                                                           | ST                                         |
| Z      | $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ | Y+M               | $\text{Z}_{11}=\text{Y}_6\text{M}_5=\text{B}_2\text{S}_4\text{B}_1\text{S}_4$                               | STSR                                       |
| U      | $\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ | Y+2M              | $\text{U}_{16}=\text{M}_5\text{Y}_6\text{M}_5=\text{B}_1\text{S}_4\text{B}_2\text{S}_4\text{B}_1\text{S}_4$ | $\text{SRS}^*\text{R}^*\text{S}^*\text{T}$ |

Ters spinelde hem çift hem de üç değerlikli iyonlar oksijen kafesindeki oktahedral ve tetrahedral boşluklara, R bloğuna sahip hekzaferritlerde de trigonal biprimal boşluklara yerleşirler.

Hekzagonal kristalini tanımlamak için 4 Miller indisi h, j, k ve l gereklidir. Temel eksen kristalin boyunca [0001] yönündedir ve diğer üç eksen hekzagonal çokyüzlü

boyunca (0001) taban düzleminde aralarında  $120^\circ$  olacak şekilde yer almaktadır. Temel eksen c eksen olarak isimlendirilir ve boyu c kafes parametresidir. Ferritlerde hekzagonal düzlemdeki 3 eksen de eşittir ve bu nedenle başka tek bir a parametresi düzgün hekzagonal kristali tanımlamak için yeterlidir. Bu a parametresi hekzagonal düzlemin bir kenarının uzunluğuna eşittir (Pullar, 2012).

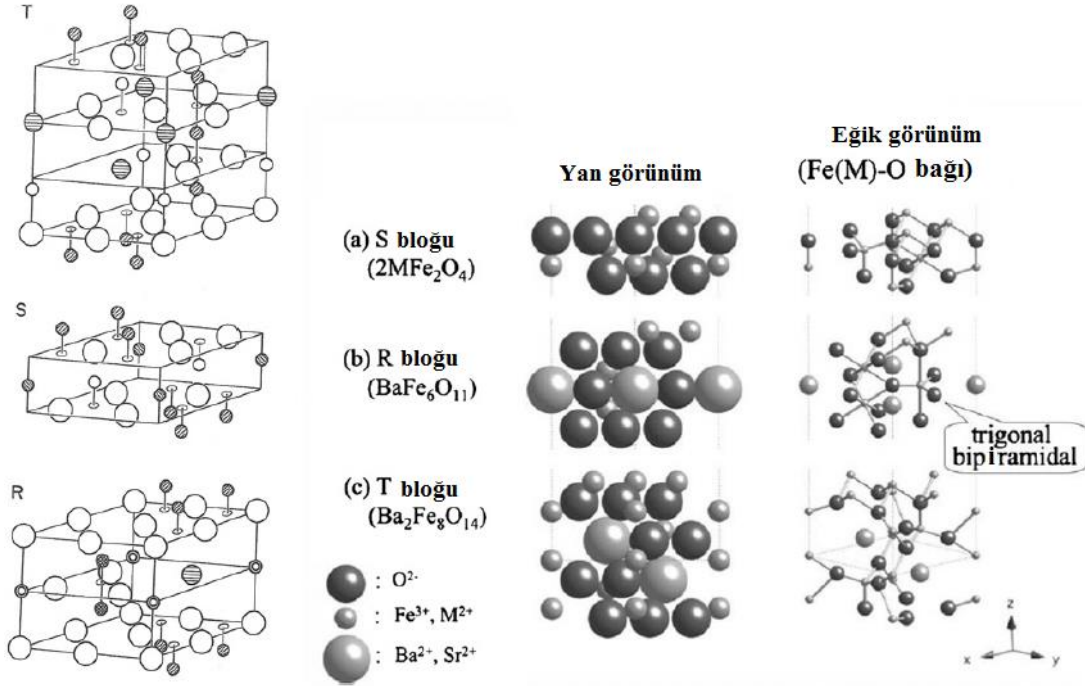
### **S, R ve T blokları**

S bloğu iki spinel birimden oluşur ve o nedenle  $\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$  - Me çift değerlikli metal iyonunu temsil eder - birim formülüne sahiptir (Şekil 3.17). Böylece her S bloğu, her tabaka arasında üç metal atomu içeren ve dört oksijen atomundan oluşan iki tabakadan oluşmaktadır. Bu yapıda dört oktahedral boşlukta altı oksijen anyonu ve iki tetrahedral boşlukta da dört oksijen anyonu, katyonu çevrelemektedir.

R bloğu her tabakada dört oksijen atomu içeren iç hekzagonal paketlenmiş tabakadan oluşur ancak orta tabakadaki bir oksijen atomu benzer boyuttaki baryum atomu ile yer değiştirerek birim formül olan  $\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$ 'i oluşturmaktadır. Bloкта bulunan tek baryum atomu bazı katyon konumlarında asimetri yaratır. Bu durum beş oktahedral boşluk ve R bloğuna özgü, katyonun beş oksijen anyonu tarafından çevrelendiği beş-koordinat trigonal bipiramidal boşluk yaratırken büyük baryum atomun tarafından oktahedral boşluklara itilen tetrahedral boşluklar yok olur ve böylece yapıda bulunmaz (Şekil 3.17).

T bloğu dört oksijen tabakasından oluşmaktadır. Orta iki tabakada birer oksijen atomunun yerini baryum alması sonucu  $\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$  formülü ortaya çıkar. Bitişik tabakalarda birbirine zıt konumda iki büyük baryum atomu yer aldığından, normal şartlarda beş koordinat konumunda olması gereken baryum ve katyonlar zıt yönlere itilirler. Bu durum beş-koordinat trigonal bipiramidal boşlukları dört-koordinat tetrahedral boşluklara indirger ve sonuç olarak iki tetrahedral ve altı oktahedral boşluk bulunur.

Çoğu hekzagonal ferritin gerçek birim hücreleri moleküler ferritin katlarından oluşmaktadır. M, W ve Z tipi ferritler iki, X ve Y tipi ferritler üç moleküler birimden oluşurken U tipi ferrit sadece bir moleküler birimden oluşmaktadır. Birim hücrelerin karmaşık doğaları ve büyük boyutlarından dolayı bu ferritlerin tek kristalleri çok büyük olabilmektedir (Pullar, 2012).



**Şekil 3.17 :** S, R ve T bloklarının perspektif, yan ve eğik görünüşleri (Pullar, 2012).

### M tipi ferritler

BaM bileşiğinin,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , uzun yıllardır var olduğu bilinmekteydi. Bu bileşiğin ergime sıcaklığının  $1390^\circ\text{C}$  olduğu 1936'da Van Arkel (1936) tarafından belirtilmiştir. Ancak 1950'lerin başında Philips tarafından çalışılmadan ve manyetik açıdan karakterize edilmeden önce yapısının hekzagonal manyetoplumbit ile izomorf olduğu onaylanmamıştır. BaM önceleri *ferroxcube* olarak adlandırılan spinel ferritten ayırt edilmesi için *ferroxdure* olarak isimlendirilmiştir. O zamanlarda kobalt veya nikel içermediği halde manyetik olarak sert olduğu için (koersivitesi  $160\text{-}255\text{ kA m}^{-1}$ ) sıradışı bir ferrit olarak görülmekteydi. Mevcut alaşım mıknatıslardan daha düşük doygunluk manyetizasyonuna rağmen üretilmesi çok daha ucuzdu ve yüksek elektriksel dirence ( $10^8\ \Omega\text{ cm}$ ) ve c eksenı boyunca yüksek manyetik anizotropiye sahipti.

Baryumun yerini daha küçük stronsiyum atomu aldığı SrM  $5,101\text{ g cm}^{-3}$  yoğunluğa ve  $1062\text{ g}$  moleküler kütleye sahiptir ancak diğer birçok fiziksel özellikte baryum hekzaferrite benzemektedir.  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu boyut olarak Ba ile Sr arasında yer alır ancak baryumdan çok daha ağır olduğundan PbM  $1181\text{ g}$  molekül kütlesine ve  $5,708\text{ g cm}^{-3}$  yoğunluğa sahiptir.

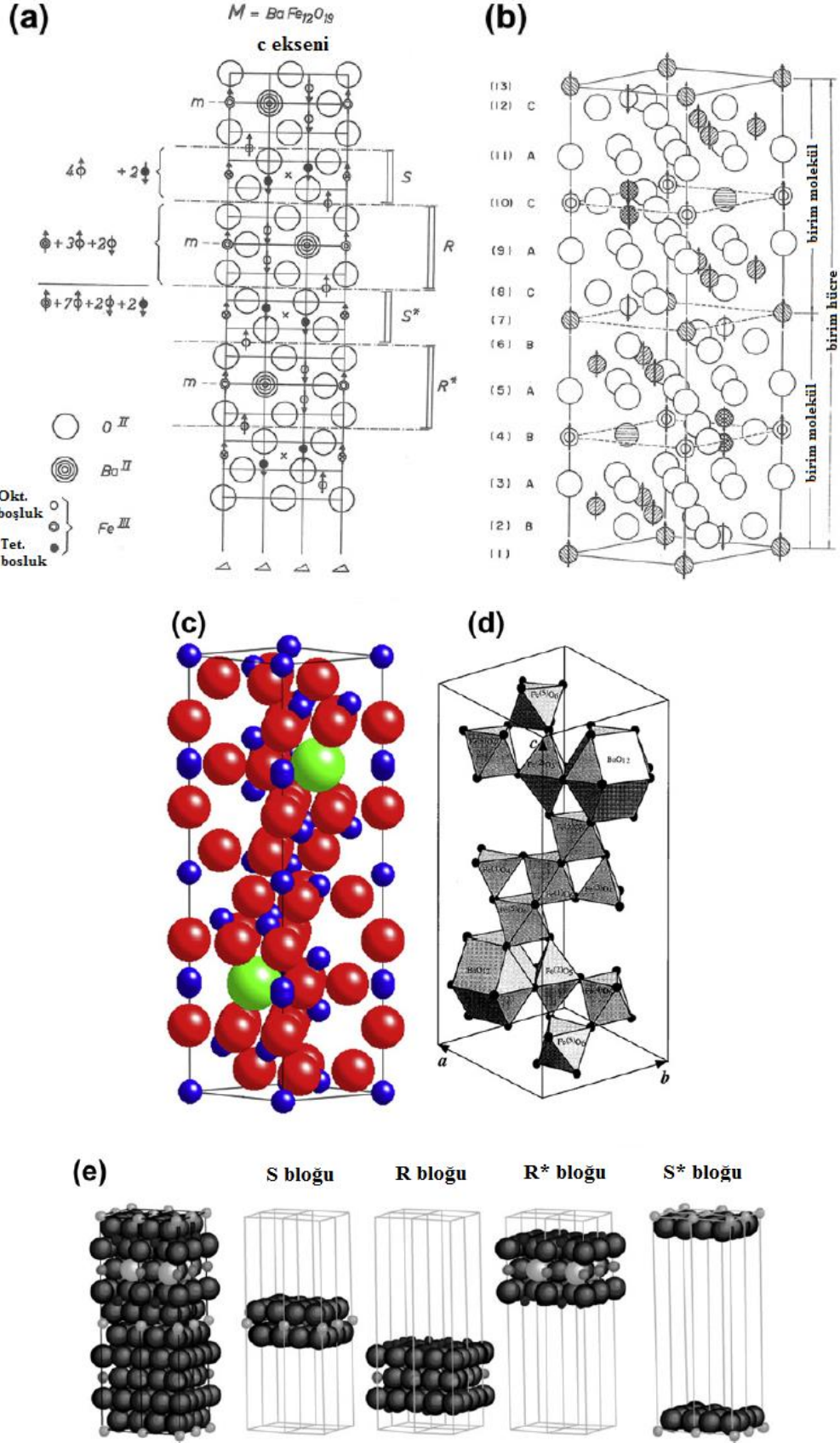
M ferritin moleküler birimi hekzagonal ve kübik paketlenmiş tabakaların iç içe geçtiği bir S ve bir R bloğundan oluşmaktadır. Baryum atomunu içeren taban tabakası ayna

düzlemidir ve bu nedenle R bloğunun üstünde ve altında bulunan iki S bloğu birbirinin c eksenine göre  $180^\circ$  çevirilmiş halidir. Yapının devamı için R bloğunun ayna simetrisi  $R^*$  bloğuna ihtiyaç vardır ve bu nedendir ki birim hücre için iki molekül M birimi gereklidir. Böylece  $SRS^*R^*$  birim hücre formülü oluşmaktadır (Şekil 3.18 (a)). BaM kafes parametreleri c eksen uzunluğu için 23,17 Å, taban düzlemi genişliği olan a eksenini için 5,89 Å'dur. Bu a parametresi tüm baryum hekzaferritler için sabittir. Boy - en oranı 3,94'tür. Bu nedenle BaM büyük kristal anizotropisine sahiptir ve hatta diğer hekzagonal ferritlerde anizotropi daha da büyüktür. Yapının perspektif görünümü Şekil 3.18 (b) ve (c)'de, R bloğunun bipiramidal boşluğu da dahil olmak üzere polihedra gösterimi ise Şekil 3.18 (d)'de verilmiştir. Şekil 3.18 (e)'de ise M yapısındaki R ve S bloklarının dizilimi görülmektedir.

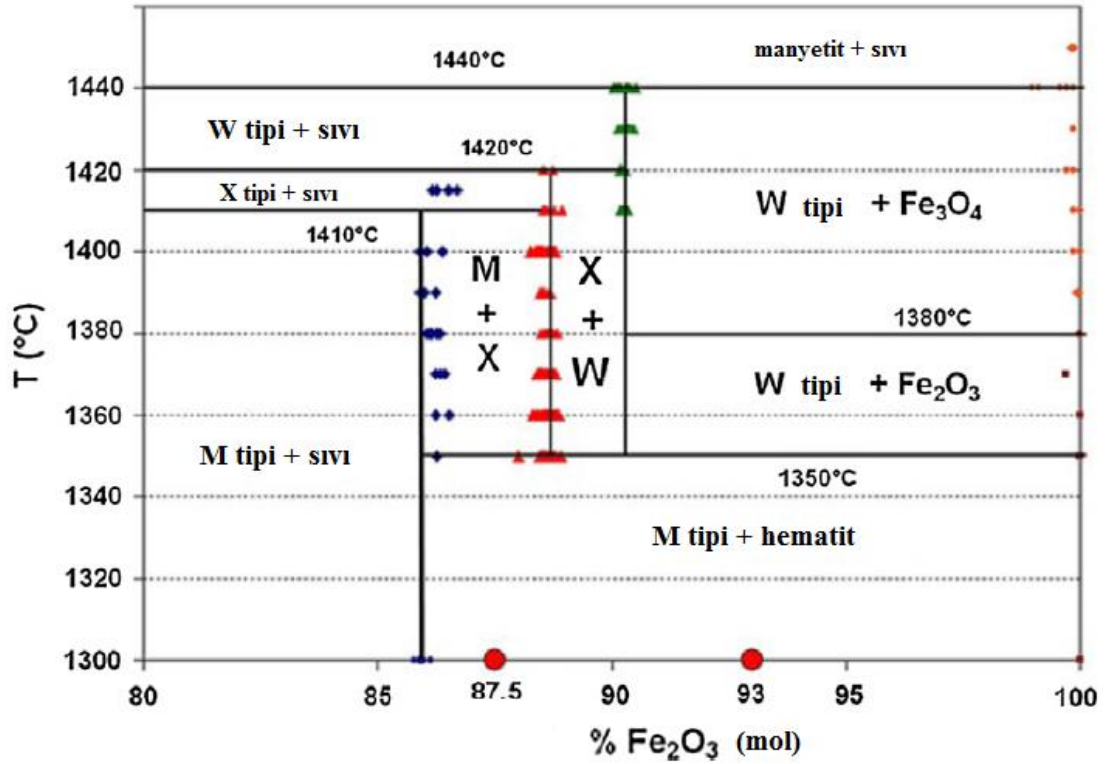
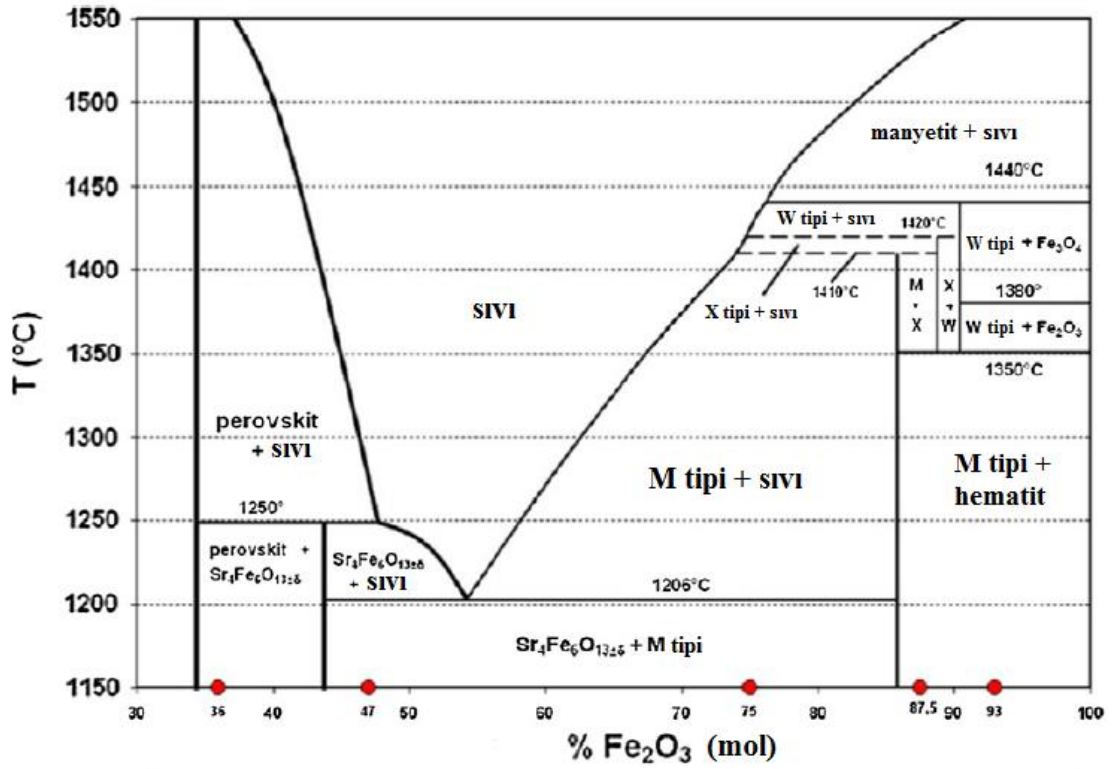
SrM,  $Sr^{2+}$  iyonunun daha küçük boyutu nedeniyle daha küçük kafes parametrelerine sahiptir. SrM için c değeri 23,03 Å ve a değeri 5,86 Å'dur. Bunun dışında BaM ile aynı yapıya ve birim hücre sıralamasına sahiptir.  $Pb^{2+}$  iyonu da  $Ba^{2+}$ 'dan küçüktür ve PbM c ve a değerleri sırasıyla 23,02 Å ve 5,88 Å'dur (Pullar, 2012).

#### **Stronsiyum hekzaferritin katı hal kimyası**

SrO –  $Fe_2O_3$  sistemi baryumunkini andırır. M fazının var olabileceği dar bir bileşim aralığı vardır ancak stronsiyum sistemlerinde  $Fe^{4+}$  iyonuna daha sık rastlanmaktadır. 1420 °C sıcaklıkta 2 saat sonrasında  $SrFe_2X$  yan ürün olarak görülür ancak hem bu faz hem de geri kalan SrM 1435 °C'ta  $SrFe_2W$ 'ya dönüşür ve ardından 1465 °C'ta erir. SrM'in, oksitlerin stokiometrik karışımı kullanılarak 1000 °C'ta 12 saat kalsinasyon ve 1300 °C'ta 12 saat sinterleme gerçekleştirilerek geleneksel seramik yöntemi ile üretildiği bildirilmiştir. SrO -  $6Fe_2O_3$  sistemi etrafındaki bölgede Langhof ve ark. (2009) tarafından detaylı çalışma yapılmış ve Şekil 3.19'da verilen grafik elde edilmiştir. SrM fazının bileşim açısından bir aralığa sahip olmadığını ve sadece molar % 85,71  $\pm$  0,2  $Fe_2O_3$  dar aralığında saf M fazının oluştuğunu öne sürmüşlerdir.  $Fe_2O_3$  % 87'ye çıkarıldığında (Fe:Sr = 6,69) 1200 °C'ta 24 saat sonrasında  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  ikincil faz olarak görülmüştür. SrO arttırıldığında ise % 85  $Fe_2O_3$ 'e (Fe:Sr = 5,67) kadar inildiğinde bile XRD ile saf M fazı tespit edilmiş ancak % 84  $Fe_2O_3$  olduğunda 1200 °C'ta 24 saat ısıtılma sonucu  $Sr_4Fe_6O_{13}$  ikincil fazı oluşmuştur. Yapı saf olduğunda bu empürite 1250 °C'ta erimektedir. Ayrıca 1418 °C'ta SrM eriyerek  $Sr_2Fe_2X$ 'e dönüşmekte, 1435 °C'ta bu fazın yerini  $SrFe_2W$  almakta ve o faz da 1452 °C'ta  $Fe_3O_4$ 'e dönüşmektedir. Saf SrM 1350 °C'ta en yüksek yoğunluğa erişmekte ancak



Şekil 3.18 : (a) M ferrit yapısının enine kesiti. (b) ve (c) M birim hücresinin perspektif görünümleri. (d) M birim hücresi polihedrası. (e) RSR\*S\* istif sırası. Oklar katyonların manyetik momentlerini belirtir (Pullar, 2012).



**Şekil 3.19 :** Üstte: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < %33 için SrO. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminin faz diyagramı. Altta: Langhof ve ark. (2009) tarafından türetilen, hekzaferitleri içeren bölgenin yakından gösterimi. SrM = mol % 85,7 (Pullar, 2012).

% 84 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiminde ve 1206 °C sıcaklıkta daha düşük ergime sıcaklığına sahip olan Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub> SrM içerisinde sıvı faz oluşturur. 1210 °C'ta önemli ölçüde büzüşme meydana gelir ve 1200 °C'ta 4 saat sonrasında yoğunlukta artış meydana gelmez.

Demirce zengin ve % 87  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içeren numunenin  $\text{SrM}$  ve  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{X}$  fazlarının katı hal dönüşümü ile oluştuğu  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta maksimum büzüşme sergilediği bildirilmiştir.

$\text{SrM}$  sentezinde geleneksel seramik tozlarının stokiometrik oranda karıştırıldığında hiçbir zaman tamamen sinterlenmediği,  $\text{Fe}:\text{Sr} = 11$  oranına sahip karışımın ise  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta tamamen sinterlendiği görülmüş ve bu durum stokiometrik olmayan karışımlarda yaratılan kafes hatalarının difüzyon oranlarını arttırmasına bağlanmıştır.

$\text{BaM}$  ile  $\text{SrM}$  arasında katı eriyik oluşumunun var olduğu ve kafes parametrelerinde ve manyetik özelliklerde bileşime bağlı olarak tutarlı bir değişime neden olduğu bilinmektedir.  $\text{PbM}$ ,  $\text{BaM}$  veya  $\text{SrM}$ 'den ısı olarak daha az kararlıdır ve  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e bozunur,  $1315\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta ise erir ve  $\text{PbO}$ 'nun yüksek buhar basıncı nedeniyle karmaşık hekzaferrit oluşumu görülmez. M tipi yapı korunurken baryumun % 70'ine kadarının  $\text{Ca}$  ile yer değiştirmesinin mümkün olduğu Uiter (1957) tarafından rapor edilmiştir. Ayrıca molar % 2  $\text{La}_2\text{O}_3$  veya  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  katkısının fazı daha kararlı hale getirebileceği de bildirilmiştir. Bazı nadir toprak elementleri (RE),  $\text{Sr}^{2+}$  ile  $\text{RE}^{3+}$  arasındaki yük farkına rağmen, stronsiyum ile tamamen yer değiştirilerek  $\text{REFe}_{12}\text{O}_{19}$  bileşiği elde edilmiştir. Bu duruma bir örnek  $\text{LaM}$ 'dir. Ancak tek faz elde edilebilmesinin oldukça zor olduğu ve çok sınırlı bir sıcaklık aralığında ( $1380 - 1420\text{ }^\circ\text{C}$ ) kararlı olduğu bildirilmiştir (Pullar, 2012).

### 3.3.2.2 Alnico mıknatıslar

Alnico kalıcı mıknatıslardaki temel mekanizma şekil anizotropisi olarak bilinen, uzamış bir parçacığın ana eksen boyunca artmış gidergenliğidir. Alnico'da uzamış manyetik parçacıklar  $\text{Al-Ni-Fe-Co}$  matrisi içerisinde çökeltilir. Bu alaşımın içeriği oldukça farklılık gösterebilmesi nedeniyle farklı manyetik özelliklere sahip olabilmektedir. Örneğin en eski katkılardan olan  $\text{Co}$ , anizotropiyi arttırır. Alnico mıknatısların üretimindeki en kritik adım alaşıma ısı işlem uygulamasıdır. Bu ısı işlem, zayıf manyetik matriste küçük manyetik parçacıkların dağınık şekilde çökmesini sağlayacak şekilde ayarlanır. Bu küçük parçacıklar uzun ve ince çubuklar şeklindedir ve şekil anizotropileri manyetokristal anizotropilerinden önemli ölçüde kuvvetlidir. Bu nedenle şekil anizotropisi malzemenin gidergenliğini belirler.

Isı işlem parametreleri değiştirilerek geniş bir özellik aralığında alnico mıknatıs elde edilebilir ancak bu özellikler alaşımın döküm veya sinterleme ile hazırlanmış olmasına göre de değişim göstermektedir. Döküm ufak mıknatıs üretimi için elverişli bir işlem

olmadığından toz metalürjisi yöntemleri alnico alaşımının üretimi için alternatif olarak kullanılmaktadır (Campbel, 1994).

### 3.3.2.3 Samaryum – kobalt mıknatıslar

Ferrit mıknatıslara artık daha fazla önemli geliştirme yapılmayacağı anlaşıldığında 1960’larda tek eksenli yüksek manyetokristal anizotropi ile birlikte yüksek doygunluk manyetizasyonuna sahip olacak yeni malzeme arayışı başlamıştır. Nadir toprak elementlerinin tamamlanmamış elektron kabuklarının,  $Fe_3O_4$ ’e benzer şekilde ferromanyetizmaya yol açtığı bilinmekteydi. Aynı zamanda Fe, Ni veya Co gibi geçiş metalleri ile intermetalik bileşikler oluşturmaya meyilli oldukları da biliniyordu ve hekzagonal kristal yapısı nedeniyle kobaltın en yüksek kristal anizotropisine sahip bileşikler oluşturacağı düşünülmekteydi.

Hafif nadir toprak elementlerinin, özellikle de samaryumun (Sm), manyetik momentlerinin Co ile en uygun şekilde birleştiği görülür. Nadir toprak kobalt mıknatısların işlenmesi  $NCo_5$ ,  $N_2Co_{17}$ ,  $N_2Co_7$ ,  $N_5Co_{19}$  veya  $NCo_3$  (N nadir toprak elementlerinden birini temsil etmektedir) gibi çeşitli intermetalik bileşiklerin oluşturulmasını sağlar.  $NCo_5$  detaylı olarak incelenen ilk bileşimdir ve Strnat (1970) teorik olarak La, Ce, Pr, Sm ve Y gibi hafif nadir toprak elementlerinden çok yüksek *maksimum manyetik enerji* değeri beklenebileceğini tahmin etmiştir. Ancak gelişimin ilk yıllarında  $SmCo_5$  hariç bu bileşiklerden tatmin edici özelliklere sahip mıknatıs üretilmesinin zor olduğu görülmüştür.

Bu erken dönem mıknatıslarının üretim zorluğunun bir kısmı nadir toprak elementlerinin yüksek reaktivitelerinden kaynaklanmaktadır (Campbel, 1994).

### 3.3.2.4 Neodimyum – demir – bor mıknatısları

Ferrit ve alnico mıknatıslardan daha iyi manyetik özelliklere sahip olan  $SmCo_5$  ve  $SmCo_{17}$  mıknatıslarının başarılı gelişiminin ardından üretim maliyeti ve hammadde bulunabilirliği nedeniyle ticari başarısı hakkında şüphe duyulmaya başlanmıştır. İlk çalışmalarda kobalt yerine demir kullanımı ve çeşitli nadir toprak elementleri denenmiş ancak tüm  $N_2Fe_{17}$  bileşiklerinin çok düşük kullanım sıcaklıklarına sahip olduğu görülmüştür.

1980’li yılların başında önemli bir buluş gerçekleştirilmiştir. Bu buluş  $N_2Fe_{17}$  bileşimini, tetragonal kristal simetrisine ve kuvvetli tek eksenli manyetokristal

anizotropisine sahip olan  $N_2Fe_{14}B$  üçlü bileşiği olarak değiştirmiştir.  $N_2Fe_{14}B$  bileşiğinin Curie sıcaklığı  $N_2Fe_{17}$  bileşiğinkinden 200 – 300 °C daha yüksektir. Geliştirme çalışmaları hemen Strnat (1970) tarafından en yüksek doygunluk manyetizasyonuna sahip olduğu tahmin edilen ve Curie sıcaklığı 300 °C’ın hemen üzerinde olan  $Nd_2Fe_{14}B$  bileşiği üzerinde odaklanmıştır. Bu bileşiğin en ilgi çekici katkısı neodimyumun samaryumdan çok daha fazla bulunmasının yanı sıra demirin geçiş metali olarak kullanılması, Sm – Co mıknatıslara göre önemli oranda hammadde maliyetinden tasarruf sağlamıştır. Buna rağmen seryum (Ce), praseodim (Pr) ve hatta *mischmetal* (Y, La, Ce, Pr ve Nd) olarak adlandırılan hafif nadir toprak elementlerinin doğal karışımı gibi diğer, daha fazla bulunabilir nadir toprak elementlerine ilgi devam etmiştir.

$Nd_2Fe_{14}B$  neodimyum – demir – bor olarak bilinen modern kalıcı mıknatıs ailesinin basit bileşiğidir, ancak pratik uygulamalara uyum sağlaması amacıyla manyetik özelliklerin ayarlanması için genellikle çeşitli kısmi ikame ve değişiklikler yapılmaktadır. Nadir toprak – kobalt bileşiklerinin çok daha yüksek Curie sıcaklığına sahip olmasından dolayı yüksek sıcaklık özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla Fe atomlarının bir kısmının Co ile değiştirilmesi yaygındır, ancak bu tek başına yapıldığında mıknatısın kendiliğinden gidergenliğini de düşürür. Kendiliğinden gidergenlik ( $H_{ci}$ ), neodimyumun disprosyum (Dy) gibi bir ağır nadir toprak elementi ile kısmi ikamesi ile önemli ölçüde arttırılabilir. Bunun nedeni  $Dy_2Fe_{14}B$ ’un  $Nd_2Fe_{14}B$ ’a göre daha yüksek anizotropiye sahip olmasıdır ancak aynı zamanda Co ile antiferromanyetik eşleşmesinden dolayı doygunluk manyetizasyonu ve dolayısıyla maksimum manyetik enerjiyi düşürmektedir. Mevcut alaşım elementi ve bileşimsel değişim çeşitliliği ile birlikte ısı kararlılığı geliştirme isteği, çok sayıda “ $Nd_2Fe_{14}B$ ” mıknatısının geliştirilmesine yol açmıştır. Ancak bununla birlikte element katkısının performansa olumlu etkisi, basit üçlü bileşik yerine daha karmaşık bir alaşımın neden olduğu üretim zorluğu tarafından olumsuzlanmaktadır (Campbel, 1994).

### 3.3.2.5 Bağlı mıknatıslar

Tamamen yoğun kalıcı mıknatıs malzemelerinin çoğu, özellikle sinterlenmiş olanlar, çok sert ve kırılğan olmalarından dolayı son şekil vermek için işlemek oldukça zahmetlidir. Bu durum, mıknatıs tozunu polimer matris ile birleştirerek elde edilen *bağlı* mıknatıslara ilgi yaratmıştır. İşlemek kolay olduğu halde üretim yöntemleri de

genellikle son boyutlarda parça üretimine imkan vermektedir. Basınçlı kalıplama için epoksi reçine benzeri termoset bağlayıcılar, enjeksiyon kalıplama için naylon gibi termoplastik bağlayıcılar ve extrude mıknatıslar için kauçuk gibi elastomerler kullanılmaktadır.

Bağlı mıknatısların temel sorunu, tamamen yoğun mıknatıslara görece manyetik özelliklerdeki düşüştür. Teorik bir çıkarım söz konusu olmamasına karşın Hopstock (1987) deneysel bir ilişki ile bağlı mıknatısın kalıntı manyetizasyonunun ( $B_r$ ) tamamen yoğun olana kıyasla hacim oranı kadar azalacağını ne sürmüştür. Yine bu yaklaşıma göre doğrusal demanyetizasyon eğrisinin en yüksek değeri sağladığı maksimum manyetik enerji  $BH_{(maks)}$  ise hacmin karesi oranında azalmaktadır. Bu nedenle de bağlı mıknatısın manyetik özelliklerinin en uygun hale getirilmesi için bir yandan kalıplama için gerekli akışkanlığı ve iyi mekanik özellikler için yeterli parçacık bağlanma kuvvetini korurken, diğer yandan kullanılan mıknatıs tozunun hacim oranının en yükseğe çıkarılması gerekmektedir (Campbel, 1994).



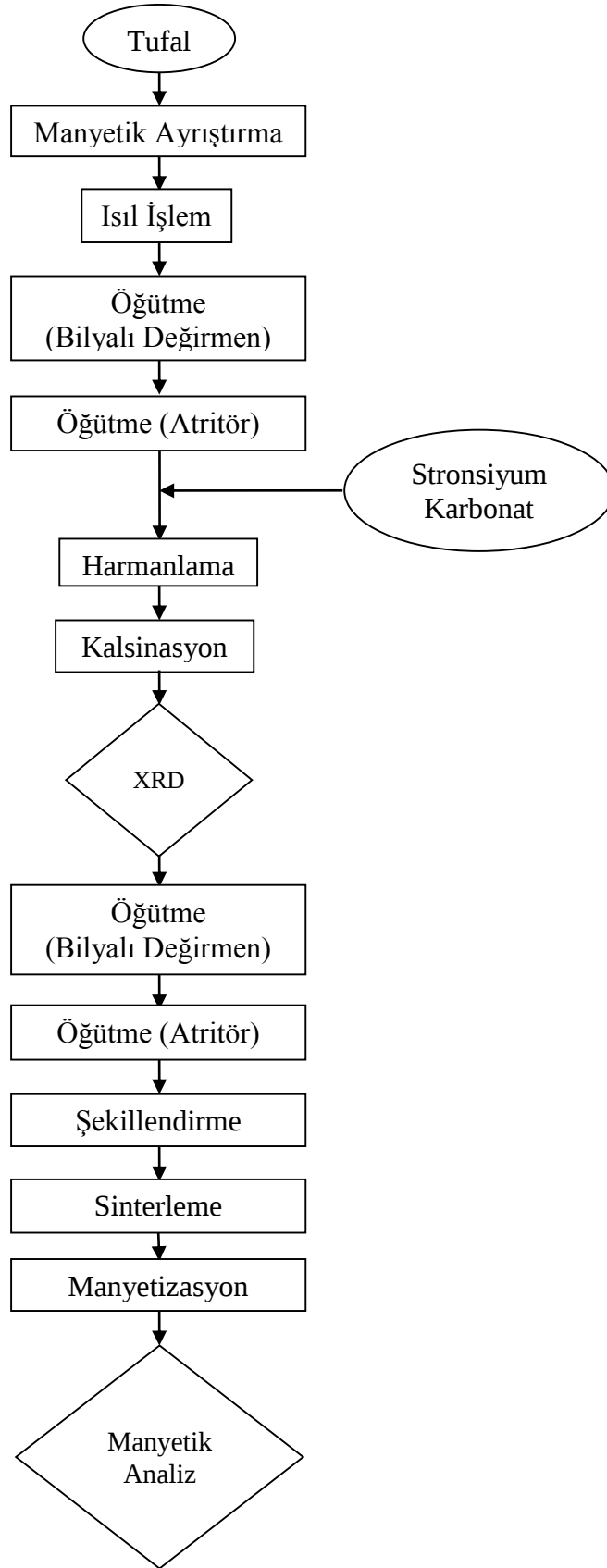
#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

İstenilen özelliklerde M tipi stronsiyum hekzaferrit mıknatıs sentezlenmesi amaçlanan çalışma kapsamındaki bu tez çalışmasında demir oksit kaynağı olarak tufal ve stronsiyum kaynağı olarak stronsiyum karbonat kullanılarak geleneksel seramik üretim yöntemiyle çalışmalar yürütülmüştür.

Bu çalışmalar kapsamında yapılan işlemler şu şekilde sıralanabilir;

- Tufal manyetik ayrıştırıcıdan geçirilerek manyetik olmayan kısımları temizlenmiştir.
- Manyetik ayrıştırıcıdan geçirilmiş tufal daha etkili bir öğütme gerçekleştirebilmek ısıtılma tabi tutulmuştur. (Bkz. Bölüm 4.3.1)
- Bu ısıtılma işlemin ardından tufal bilyalı değirmende öğütülmüştür.
- Ön öğütme işlemi tamamlanan tufal atritör tipi öğütücüde bir kez daha öğütülerek daha ufak toz boyutu eldesi sağlanmıştır.
- Harmanlama işleminde tufal ile stronsiyum karbonat, stronsiyum hekzaferritin stokiometrik oranında ( $\text{SrO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1:6) karıştırılmıştır.
- Seçilen sıcaklık ve sürede kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.
- Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürünün dönüşüm oranı XRD analizi ile takip edilmiştir.
- Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün tekrardan önce bilyalı değirmen ardından da atritör tipi öğütücü kullanılarak öğütülmüştür.
- Stronsiyum hekzaferrit tozu pres ile şekillendirilmiştir.
- Şekillendirilmiş yaş haldeki stronsiyum hekzaferrit seçilen sıcaklık ve sürede sinterlenmiştir.
- Sinterlenen stronsiyum hekzaferrit numune manyetize edilmiş ve ardından manyetik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1’de izlenen adımlar akış diyagramı olarak verilmiştir.



**Şekil 4.1 :** Bu çalışmada izlenen işlem adımlarının akış diyagramı.

#### 4.1 Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler

Yapılan çalışmalarda stronsiyum hekzaferrit sentezi için demir oksit kaynağı olarak çelik üretimi sırasında sürekli döküm işleminde, tav fırınında ve haddehanede atık olarak ortaya çıkan tufal ve stronsiyum kaynağı olarak ticari stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) kullanılmıştır.

##### 4.1.1 Tufal

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. Kullanılan tufalin kaynağı olan düşük karbonlu alaşımsız çeliklerin bileşimindeki elementlerin alt ve üst değerleri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.

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

| Element | FİLMAŞIN    | İNŞAAT ÇELİĞİ                  |                 |
|---------|-------------|--------------------------------|-----------------|
|         |             | Düşük Manganlı<br>Oran (ağ. %) | Yüksek Manganlı |
| 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'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 ve Çizelge 4.4'te verilen değerler hesaplanırken demir oksit bileşimi için, demirin en yüksek oksijen içerikli hali olan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşiği esas alınmıştır. Diğer elementlerin oksit bileşen hesabı için ise; mangan için  $\text{MnO}$ , bakır için  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve silisyum için  $\text{SiO}_2$  bileşikleri kullanılmıştır.

Çizelgelerde verilen değerlerden görüleceği gibi tufalde ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oranının % 98,2 – 99,2 aralığında olması, stronsiyum hekzaferrit sentezi için uygun olduğunu göstermektedir.

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

| FİLMAŞIN |                 |             |
|----------|-----------------|-------------|
| (a)      | 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 |

| İNŞAAT ÇELİĞİ |                 |             |                 |             |
|---------------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|
| (b)           | Düşük Manganlı  |             | Yüksek Manganlı |             |
|               | Oran ( ağ. % )  |             |                 |             |
| Element       | 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 4.3 :** 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 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | ~ 99,20         | ~ 98,85     |
| SiO <sub>2</sub>                      | 0,14            | 0,19        |
| MnO                                   | 0,40            | 0,45        |
| Cu <sub>2</sub> O                     | 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 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | ~ 98,8          | ~ 98,45     | ~ 98,62         | ~ 98,20     |
| SiO <sub>2</sub>                           | 0,31            | 0,37        | 0,32            | 0,38        |
| MnO                                        | 0,58            | 0,72        | 0,81            | 0,99        |
| Cu <sub>2</sub> O                          | 0,15            | 0,27        | 0,15            | 0,27        |
| Diğer                                      | ~ 0,10          | ~ 0,15      | ~ 0,10          | ~ 0,15      |

Çalışmada kullanılabilecek bir diğer tufal de Ereğli Demir Çelik A.Ş. ’den sağlanan ve cevherden üretilen, empürite element oranları daha düşük, alaşımsız ve düşük karbonlu bir çeliğin tufalidir. Bahsedilen çeliğin beklenen kimyasal bileşimi Çizelge 4.5’te verilmiştir. Bu çeliğin tufalinde yer alan oksit bileşenler için hesaplanan değerler de 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. % ) |
|--------------------------------|-----------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ~ 99,63         |
| MnO                            | 0,22            |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,05            |
| Diğer                          | ~ 0,10          |

Cevherden üretilen bu düşük karbonlu alaşımsız çeliğin tufali kimyasal analize tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.

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

| Oksit Bileşen                  | Oran ( ağı. % ) |
|--------------------------------|-----------------|
| Toplam Demir Oksit             | ~ 98,33         |
| MnO                            | 0,58            |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,21            |
| Cu <sub>2</sub> O              | 0,24            |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,29            |
| Diğer                          | ~ 0,15          |

Entegre tesiste cevherden üretilen düşük karbonlu alaşımsız çeliğin tufaline yapılan kimyasal analiz sonucunda tespit edilen bileşim değerlerinin uygun olduğu düşünülmektedir.

Bunun yanı sıra bilinmektedir ki; cevherden üretim yapan tesiste üretilen çeliğin içerisinde bulunan empürite miktarı, hurda kullanarak elektrik ark fırını ile üretim yapan tesiste üretilen çeliğin empürite miktarından daha azdır. Bu nedenle de cevherden üretim yapan tesiste üretilen çeliğin tufalinin de stronsiyum hekzaferrit mıknaş sentezi için uygun olması zaten beklenen bir durumdur.

#### 4.1.2 Stronsiyum karbonat

Stronsiyum hekzaferrit mıknaş sentezi çalışmalarında stronsiyum kaynağı olarak ticari stronsiyum karbonat kullanılmıştır. Kullanılan ticari stronsiyum karbonatın saflığı %98’in üzerindedir.

### 4.2 Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

#### 4.2.1 Manyetik ayırıştırıcı

Çalışmalarda kullanılan tufal, stronsiyum hekzaferrit sentezi işlemlerinden önce, çevresel kaynaklı toz gibi manyetik olmayan ve istenmeyen kısımları ayırıştırarak daha temiz bir hammadde elde etmek amacıyla manyetik ayırıştırıcıdan geçirilmiştir.



**Şekil 4.2 : Manyetik ayırıştırıcı.**

#### **4.2.2 Fırın**

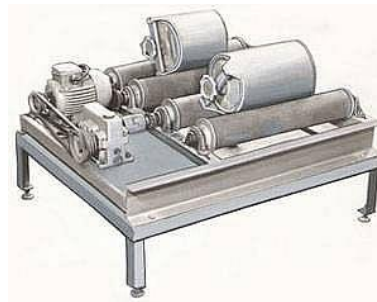
Tufal öğütme etkinliğini geliştirmek amacıyla yapılan ısıtıl işlemde K. H. Huppert Co. marka fırın kullanılmıştır. Fırın en fazla 1300 °C'a çıkabilmektedir.



**Şekil 4.3 : K. H. Huppert Co. marka fırın.**

#### **4.2.3 Bilyalı değirmen (öğütücü)**

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



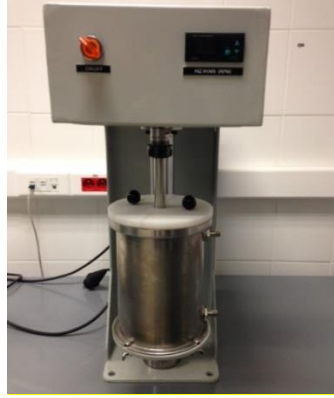
**Şekil 4.4 : Bilyalı değirmenin şematik görüntüsü (Url-1, 2014).**

#### 4.2.4 Atritör (yüksek enerjili öğütücü/karıştırıcı)

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 ufak tufal toz boyutuna inilmesindeki amaç, üretim işlemleri sonucunda elde edilecek olan stronsiyum hekzaferrit mıknaatısın hem mekanik hem de manyetik açıdan daha üstün özelliklere sahip olmasını sağlamaktır.

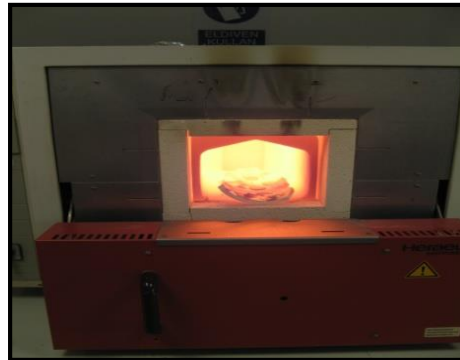
Atritör ayrıca stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) ve öğütülmüş tufal tozlarının belirlenen oranlarda karıştırılarak harman oluşturulması amacıyla da kullanılmıştır.



Şekil 4.5 : Atritör tipi öğütücü.

#### 4.2.5 Fırın

Hazırlanan stronsiyum karbonat – tufal harmanının kalsinasyonu ve sinterleme işlemlerinde en fazla 1300 °C sıcaklığa ulaşabilen Heraeus marka kül fırını kullanılmıştır.



Şekil 4.6 : Heraeus marka fırın.

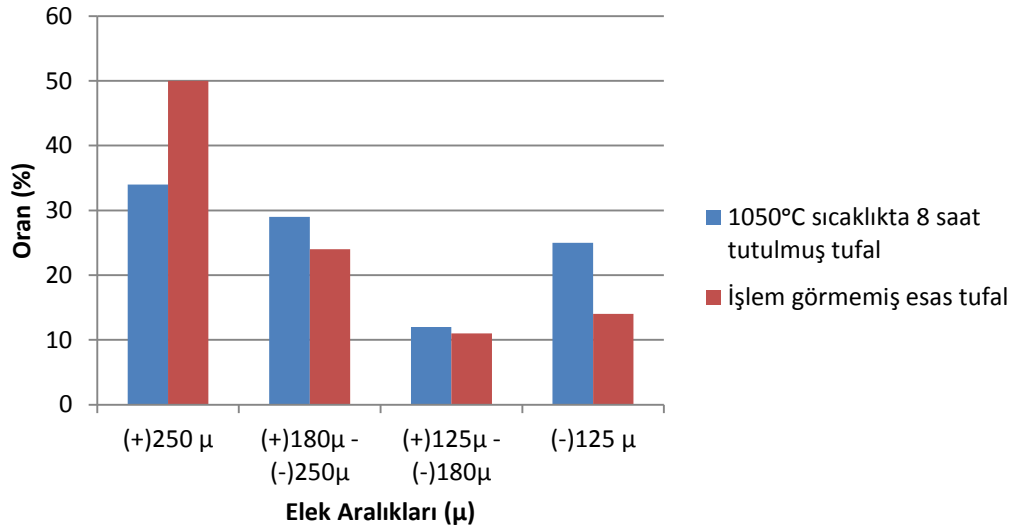
### 4.3 Deneylerin Yapılışı

#### 4.3.1 Tufale uygulanan ön işlemler

Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'den temin edilen düşük karbonlu alaşımsız çeliğin tufali, önce manyetik ayrıştırıcıdan geçirilerek manyetik olmayan kısmı temizlenmiştir. Ardından atmosferik koşullarda 1050 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Bunun nedeni, yapılan çalışmalar sonucunda, tufale ısıtılma işlemi uygulanması sonucunda öğütme performansında meydana gelen iyileşmedir.

Isıl işlemin, tufalin öğütme performansına etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda iki tufal numunesi eşit miktarda hazırlanmıştır. Numunelerden birine herhangi bir ısıtılma işlemi uygulanmazken diğer numune 1050 °C sıcaklıkta 8 saat süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Bu ısıtılma işlemi hedeflenen,  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$  faz dönüşümünün sağlanmasıdır. Ardından her iki numune de bilyalı öğütücüde 12 dk öğütülmüş ve ardından elek analizleri yapılmıştır. Elek analizinde 250 µm, 180 µm ve 125 µm'lik elekler kullanılmıştır.

Ortaya çıkan sonuç Şekil 4.7'de verilmiştir.



**Şekil 4.7 :** Isıl işlem görmemiş ve 1050 °C sıcaklıkta 8 saat tutulmuş tufalin öğütme sonrası tane boyutu dağılımı.

Şekil 4.7'de verilen toz boyutu dağılımı incelenecek olursa ısıtılma işlemi tabi tutulmuş tufalin öğütme sonrasında görece küçük toz boyutu oranının daha yüksek olduğu görülmektedir.

Bunun nedeni, manyetit fazının sertlik değerinin 5,75 Mohs sertliğine karşılık gelen 745 Vickers, hematit fazının sertlik değerinin ise 5,5 Mohs sertliğine karşılık gelen 669 Vickers (Url-2, 2014) olması sonucu hematitin sertliğinin daha düşük olmasından dolayı daha iyi öğütülebilmesidir.

#### **4.3.2 Tufalin öğütülmesi**

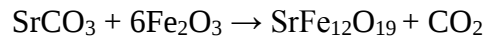
Çalışmada kullanılan tufal önce yaklaşık 2 kg kapasiteli bilyalı değirmende öğütülmüştür. Ardından daha küçük toz boyutlarına ulaşmak amacıyla küçük kapasiteli bilyalı değirmende ve sonrasında da atritörde 400 rpm hızda öğütülmüştür.

#### **4.3.3 Tufal – Stronsiyum hekzaferrit harmanının hazırlanması**

Stronsiyum karbonat ve tufal tozları 1:5, 1:5,5 ve 1:6 oranlarında, atritör kullanılarak harmanlanmıştır.

#### **4.3.4 Kalsinasyon**

Harmanlama işlemi gerçekleştirildikten sonra değişik oranlarda hazırlanan karışımlar yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında katı-hal reaksiyonuna tabi tutularak stronsiyum hekzaferrit dönüşümü sağlanmıştır. Kalsinasyon işlemi 1200 °C’da 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada gerçekleşen reaksiyon şu şekildedir:

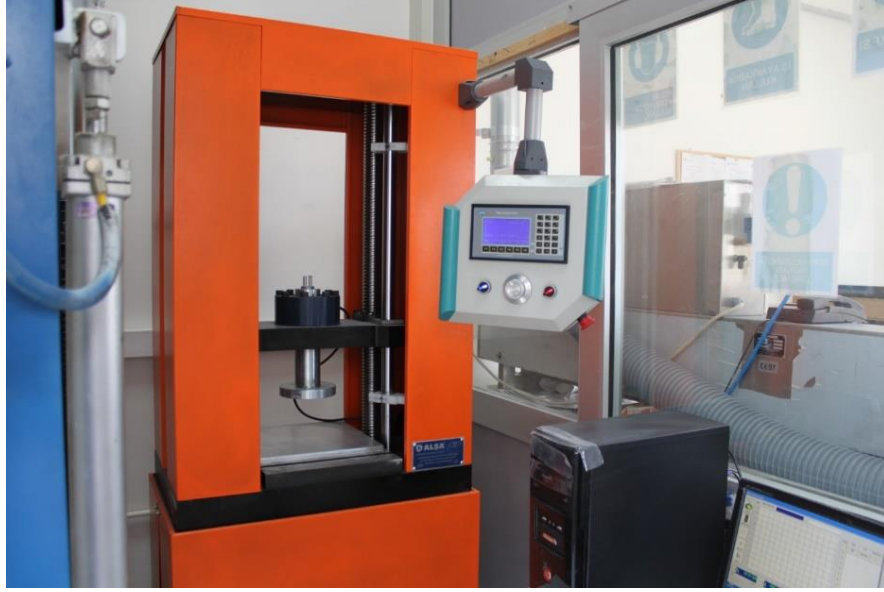


#### **4.3.5 Öğütme**

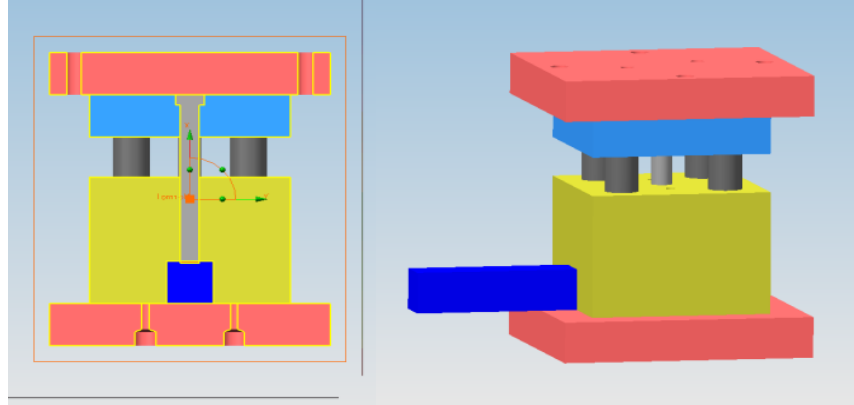
Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürün önce bilyalı değirmende kaba olarak, ardından da atritörde öğütülmüştür. Literatüre göre 1200 °C sıcaklıkta kalsinasyon sonrası öğütme ile elde edilen tane boyutu yaklaşık 1 µm olmalıdır.

#### **4.3.6 Şekillendirme**

Kalsinasyon sonrasında öğütülerek toz haline getirilen malzeme, pres ile tablet haline getirilmiştir. Presleme işleminde basma yoğunluğunun mümkün olan en yüksek seviyede olmasını sağlayacak basınç değerleri uygulanmıştır. Bunun nedeni sinterleme sonrası elde edilen numunelerin, teorik yoğunluğa mümkün olduğunca yakın yoğunluk değerlerine ulaşılmasının istenmesidir. Bu aşamada kullanılan pres ve basma kalıbı Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



**Şekil 4.8 : Pres cihazı.**



**Şekil 4.9 : Basma kalıbı.**

#### **4.3.7 Sinterleme**

Pres ile şekillendirilen numuneler, ön çalışmalar sonucu belirlenen 1200 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile sinterlenmiştir.

#### **4.4 Analiz Çalışmaları**

##### **4.4.1 Tane boyutu analizi**

Kalsine ürünün öğütülmesinin ardından elek analizi ve optik mikroskop kullanılarak tane boyutu belirlenmiştir. Elek analizi için Şekil 4.10’da gösterilen Retsch marka elek analiz cihazı kullanılmıştır.



**Şekil 4.10 :** Retsch marka elek analiz cihazı.

Elek analizinde gözlemlenen tozların topaklanması durumu, analizin ne derece sağlıklı olduğunun sorgulanmasına yol açmıştır. Bu sorunu gidermek ve analizi doğrulamak amacıyla optik mikroskop ve sistemle uyumlu tane boyutu analiz programı kullanılmıştır. Şekil 4.11’de Olympus marka optik mikroskop ve tane boyut analiz programının yüklü olduğu bilgisayar sistemi görülmektedir.



**Şekil 4.11 :** 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 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12 : JOEL marka JSM 6400 model taramalı elektron mikroskobu.

#### 4.4.3 XRD analizi

Kalsinasyon sonrası dönüşüm oranlarını tespit etmek amacıyla X ışını kırınımı analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analizi (GBC, MMA 027) 28,5 mA, 35 kW güç değerlerinde Cu K $\alpha$  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 4.13’te gösterilen permagraf cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13 : 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 4.14'te piknometre cihazı gösterilmiştir.



Şekil 4.14 : 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 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.

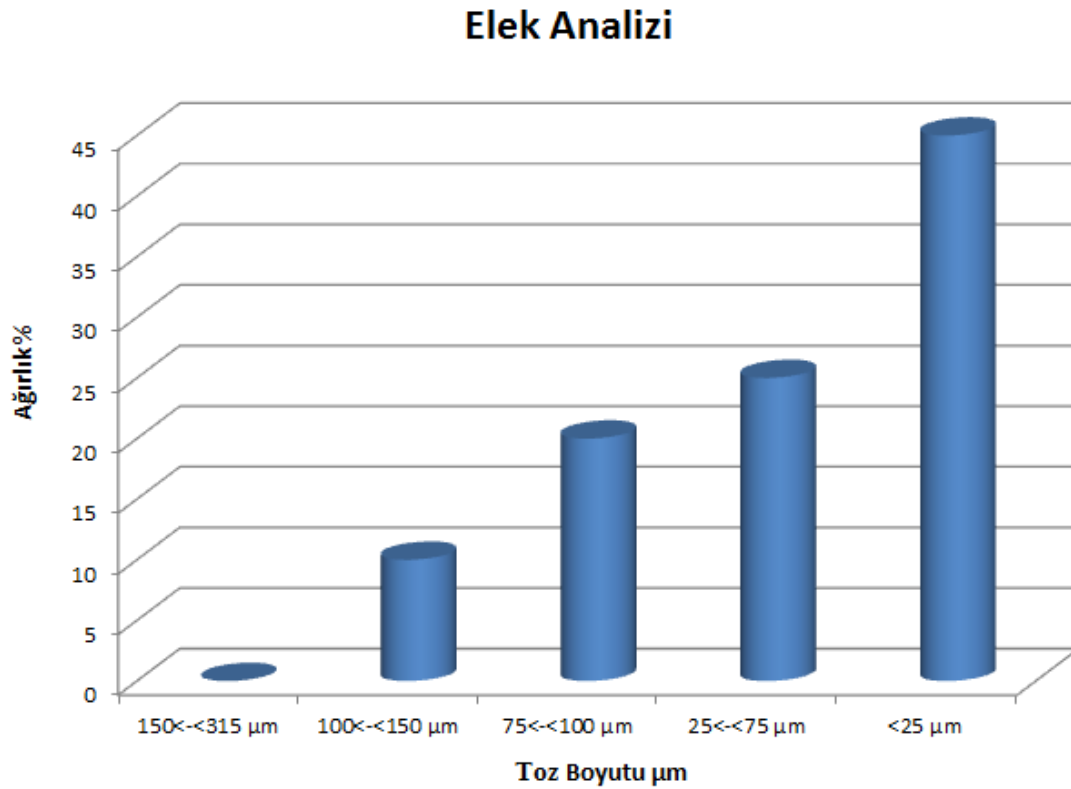
| Numune | Ağırlık (g) | Hacim (cm <sup>3</sup> ) | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------|-------------|--------------------------|-------------------------------|
| 1      | 9,30        | 1,91                     | 4,87                          |
| 2      | 9,69        | 1,99                   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

MMPA standart No. 0100-00’a göre stronsiyum hekzaferritlerin yoğunluğunun 4,9 g/cm<sup>3</sup> olması gerekmektedir (MMPA, 1998). Üretilen stronsiyum hekzaferrit numuneleri üzerinde yapılan ölçüm sonuçlarına bakıldığında, bu standartta belirtilen değere oldukça yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

### 5.1.2 Toz 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.

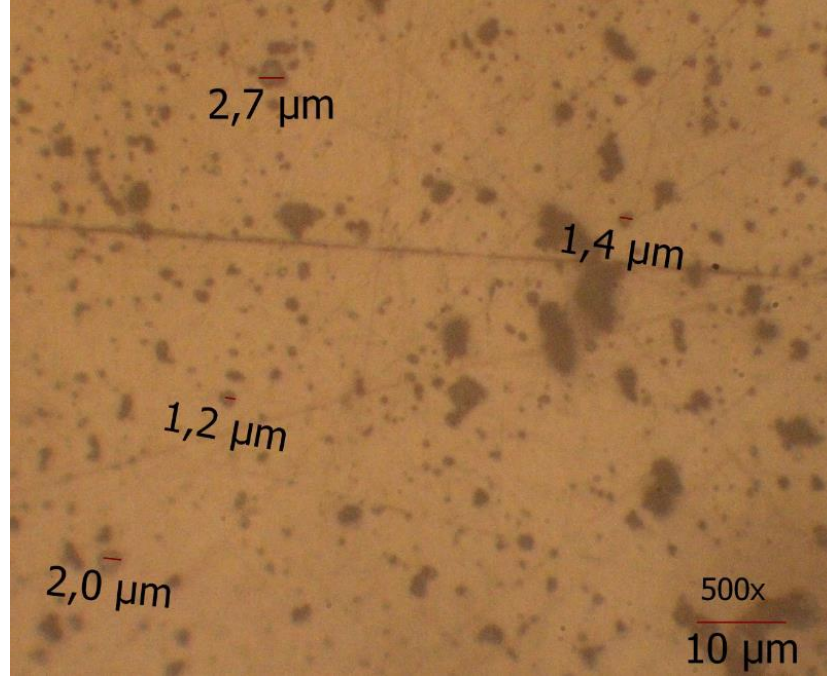
Elek analizi çalışmasının sonuçları Şekil 5.1’de verilmiştir.



**Şekil 5.1 :** Elek analizi çalışmasının sonucu.

Elek analizi sonucunda, kalsinasyon sonrası atritörde öğütülerek elde edilen stronsiyum hekzaferritin % 45 oranında 25  $\mu\text{m}$ '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  $\mu\text{m}$  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 tufalı 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; bundan sonra tufal (1) olarak adlandırılacaktır; kimyasal analiz sonucu Çizelge 5.2’de verilmiştir.

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

| Oksit Bileşen                  | Oran (ağ. %) |
|--------------------------------|--------------|
| Toplam Demir Oksit             | ~ 93,65      |
| SiO <sub>2</sub>               | 3,65         |
| MnO                            | 0,75         |
| Cu <sub>2</sub> O              | 0,45         |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,31         |
| Diğer                          | ~ 0,20       |

Aynı kaynaktan temin edilen ancak empürite içeriği daha düşük olan diğer tufalin; bundan sonra tufal (2) olarak adlandırılacaktır; kimyasal analiz sonucu ise Çizelge 6.3'te verilmiştir.

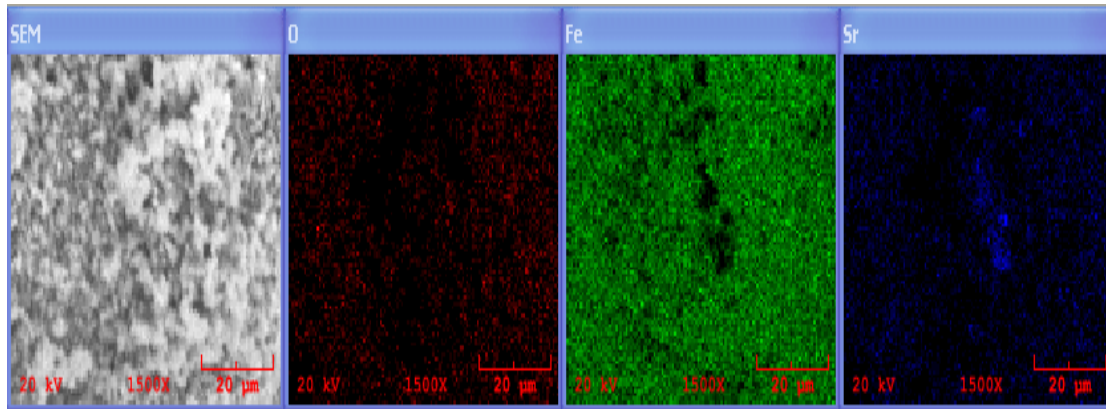
**Çizelge 5.3 : Tufal (2)'in kimyasal analiz sonucu.**

| Oksit Bileşen                  | Oran (ağ. %) |
|--------------------------------|--------------|
| Toplam Demir Oksit             | ~ 98,33      |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,21         |
| MnO                            | 0,58         |
| Cu <sub>2</sub> O              | 0,24         |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,29         |
| Diğer                          | ~ 0,15       |

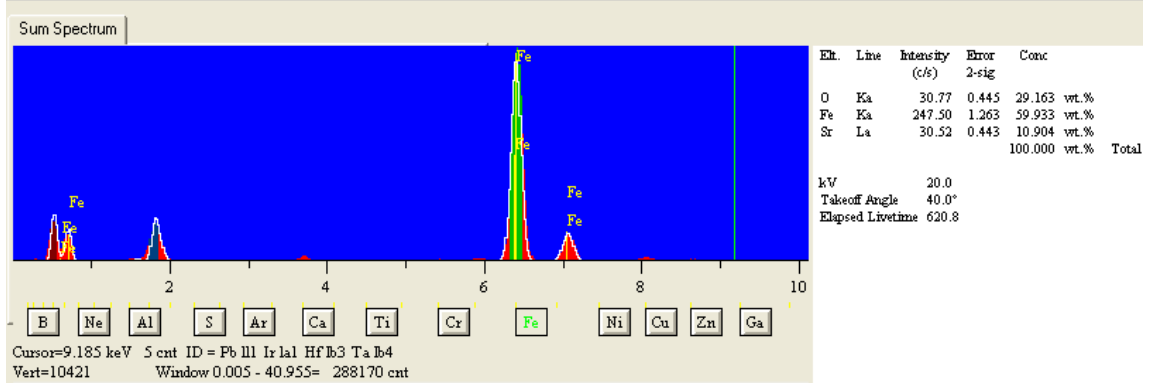
Görüleceği üzere tufal (2)'nin oksit bileşen oranları, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilen hesaplanan oksit bileşen oranlarına çok daha yakındır. Bu bilgiler ışığında, çalışmalarda tufal (2) ile devam edilmesine karar verilmiştir.

#### 5.1.4 Taramalı elektron mikroskobu (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 (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) fazının EDS analizi verilmiştir.



**Şekil 5.3 : SEM görüntüsü ve elementel dağılım görüntüleri.**

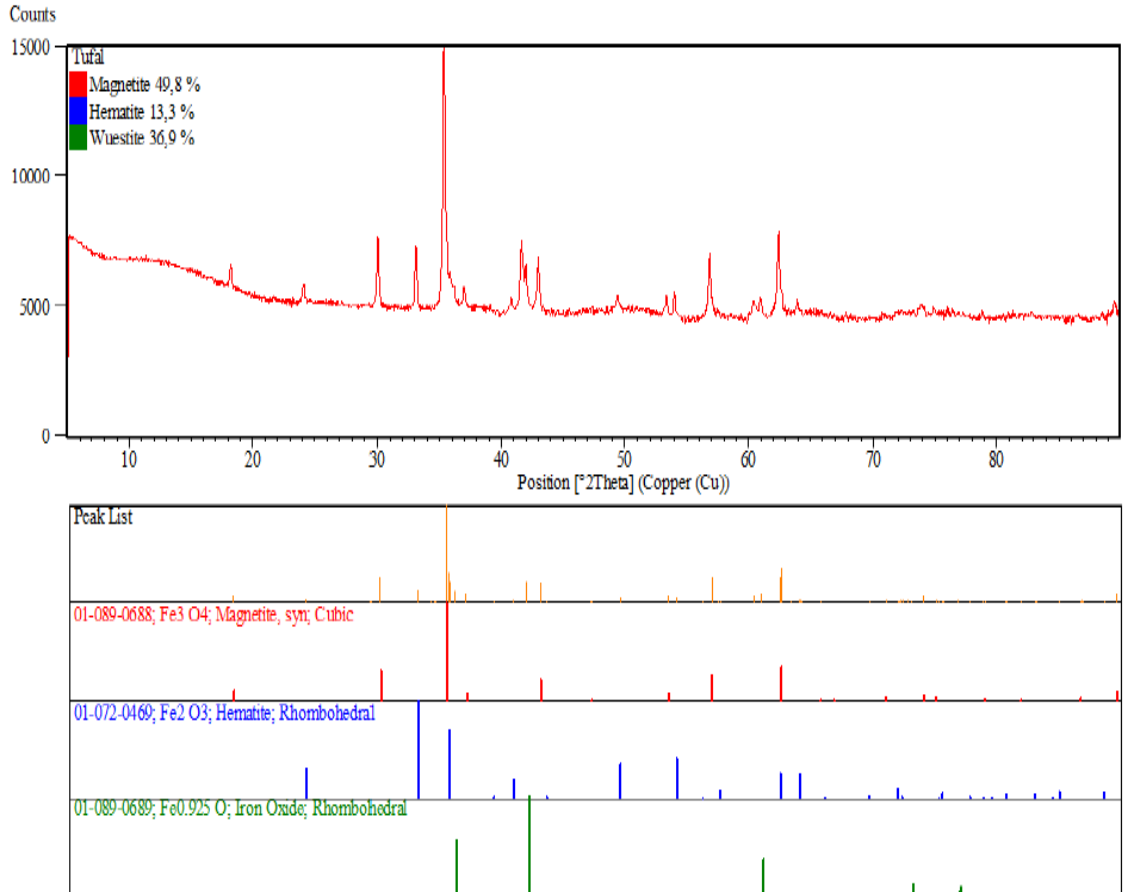


Şekil 5.4 : Stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) fazının EDS analizi.

### 5.1.5 X ışını kırınımı (XRD) analizi

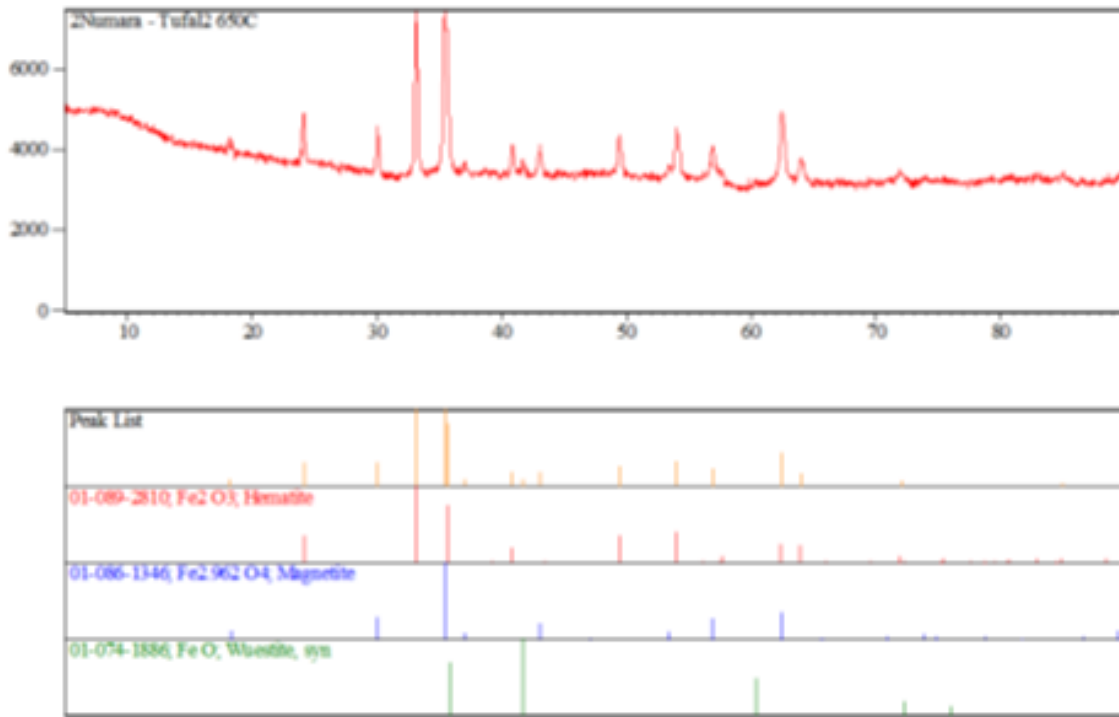
#### 5.1.5.1 Tufal

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 tufalın XRD analiz sonucu.

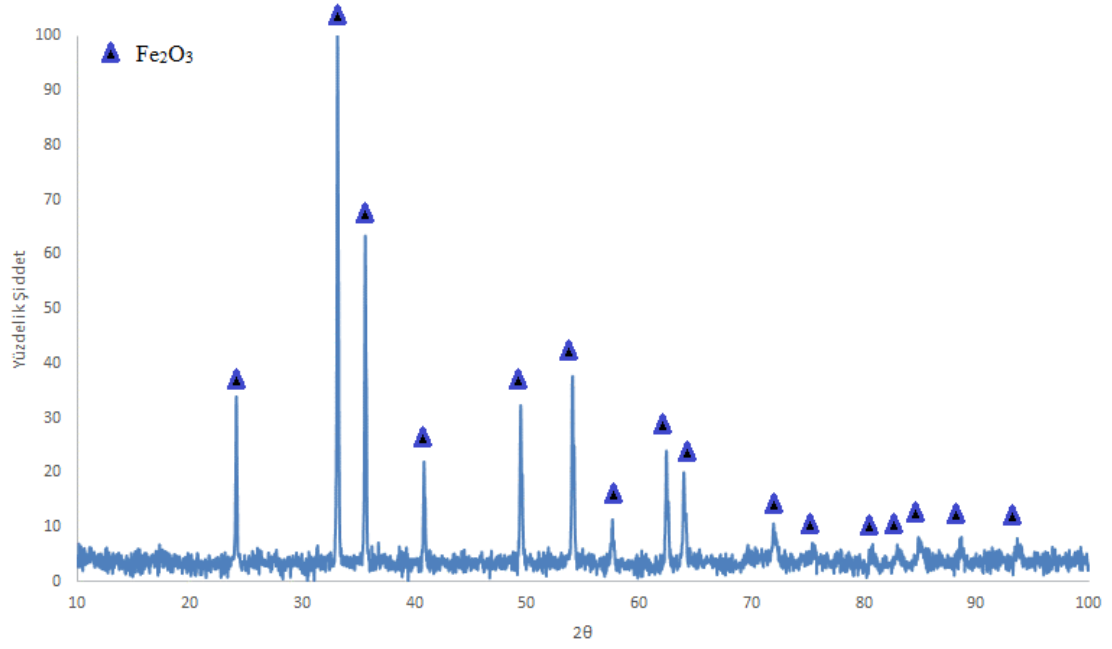
Şekil 5.5'ten de görüleceği üzere temin edilen tufalde vüstit, manyetit ve hematit fazları yer almaktadır. Stronsiyum hekzaferrit sentez etkinliğini arttırmak amacıyla tufal üzerinde yapılan çalışmalar doğrultusunda tufal 600 °C ve 800 °C'da 2 saat süre ile ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu ısıtılma işlemlerinin yapılmasındaki amaç en yüksek oksijen oranına sahip olan hematit fazının oranını arttırmaktır. Şekil 5.6'da 600 °C'ta 2 saat tutulmuş tufal için verilen XRD sonucu incelenecek olursa, ısıtılma işlemi sonunda yapıda hala vüstit ve manyetit fazlarının bulunduğu görülecektir. Şekil 5.7'de 800 °C'ta 2 saat tutulmuş tufal için verilen XRD sonucuna bakıldığında ise ısıtılma işlemi sonunda yapıda % 85 oranında hematit bulunduğu görülecektir.



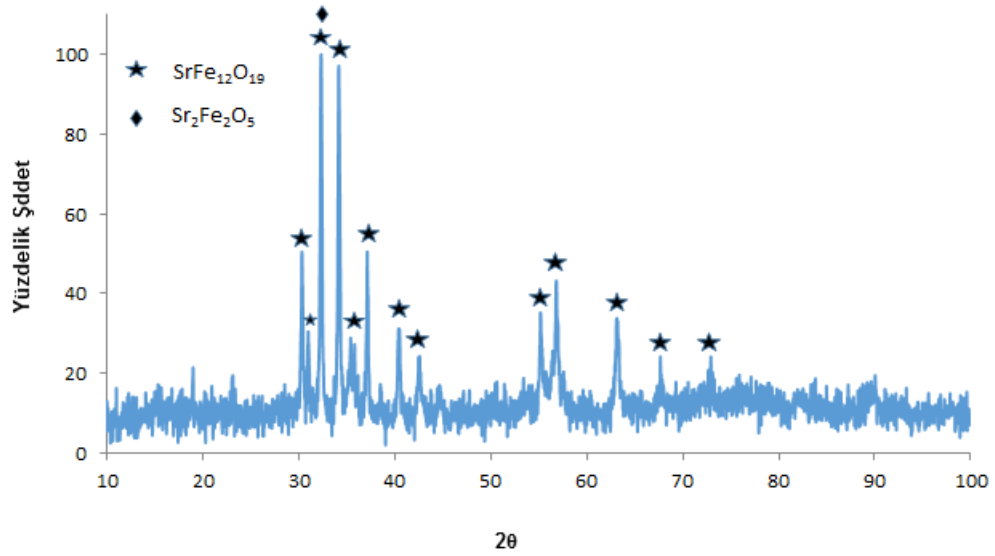
Şekil 5.6 : Tufalin 600 °C'ta 2 saat süre tutulması sonrası XRD analiz sonucu.

#### 5.1.5.2 Kalsinasyon ürünü

Başlangıçta kullanılan tufal (1) ile yürütülen çalışmalarda iki farklı oranda stronsiyum karbonat – tufal karışımı ile kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. SrO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı 1/5,5 ve 1/6 olacak şekilde iki farklı stronsiyum karbonat – tufal harmanı 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.

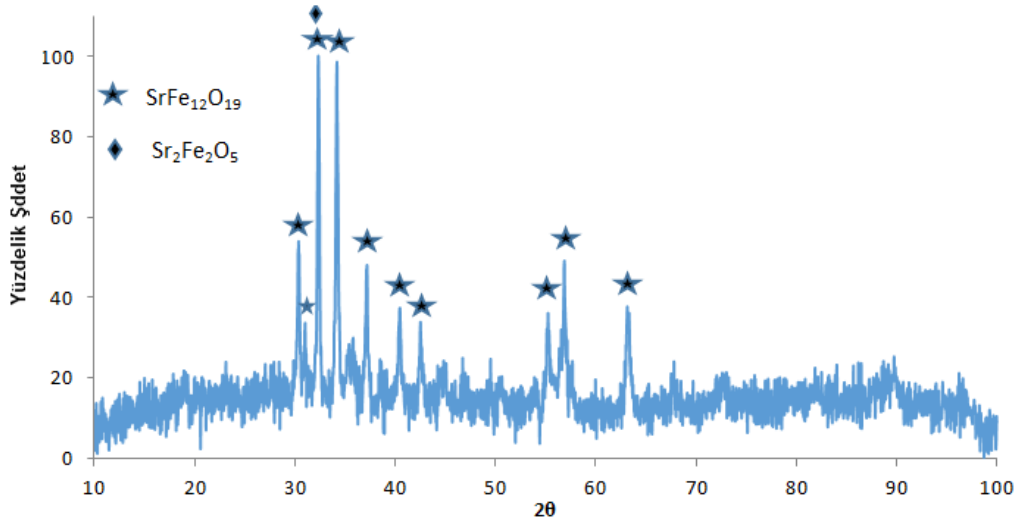


**Şekil 5.7 :** Tufalın 800 °C’ta 2 saat süre tutulması sonrası XRD analiz sonucu.



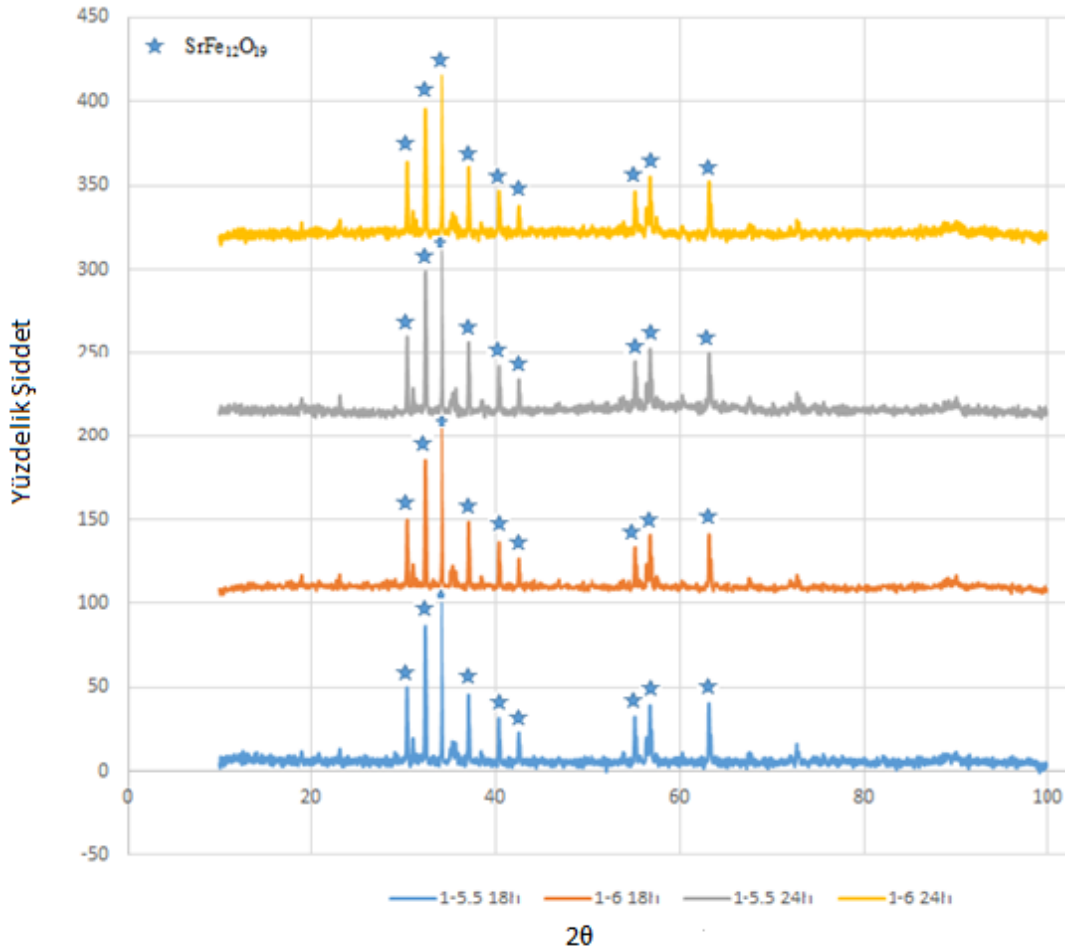
**Şekil 5.8 :** Tufal (1) ile SrO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı 1/5,5 olacak şekilde hazırlanan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz sonucu.

Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da verilen XRD analiz sonuçları incelendiğinde, asıl elde edilmek istenilen stronsiyum hekzaferrit (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) fazının yanı sıra Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) fazının bulunduğu tespit edilmiştir.



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

Bu çalışmaların ardından tufal (2) kullanılarak farklı oranlarda tufal – stronsiyum karbonat harmanları ile ve farklı sürelerde gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonra-



**Şekil 5.10 :** Kalsinasyon ürünlerinin XRD analiz sonuçları.

sında 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.

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

| Deney Kodu | Br (mT) | BH <sub>maks</sub><br>(kJ/m <sup>3</sup> ) | H <sub>cj</sub><br>(kA/m) | H <sub>cB</sub><br>(kA/m) | Stokiometri | Sıcaklık (°C) |
|------------|---------|--------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|---------------|
| 1708-1     | 86      | 1,2                                        | 146,4                     | 52,67                     | 1-6         | 1200          |
| 602-1      | 132     | 2,3                                        | 135,3                     | 66,12                     | 1-6         | 1200          |
| 1704-3,4   | 91      | 0,6                                        | 34,36                     | 23,85                     | 1-6         | 1200          |
| 2301-1     | 172     | 4                                          | 153,7                     | 84,8                      | 1-6         | 1200          |
| 905-1-1    | 170     | 4,4                                        | 157,5                     | 94,39                     | 1-6         | 1200          |
| 905-1-2    | 179     | 5,6                                        | 230,9                     | 117,8                     | 1-6         | 1200          |
| 705-1      | 188     | 538                                        | 193,7                     | 115                       | 1-5,5       | 1200          |
| 705-3      | 206     | 7,2                                        | 259                       | 135,2                     | 1-5,5       | 1200          |
| 705-2      | 218     | 8,2                                        | 218,7                     | 143,1                     | 1-5,5       | 1200          |
| 1106-1     | 214     | 7,8                                        | 216,5                     | 137,8                     | 1-5         | 1200          |
| 506-1      | 229     | 8,1                                        | 160,2                     | 119,3                     | 1-5         | 1200          |
| 506-2      | 231     | 8,2                                        | 165,2                     | 120,9                     | 1-5         | 1200          |

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.

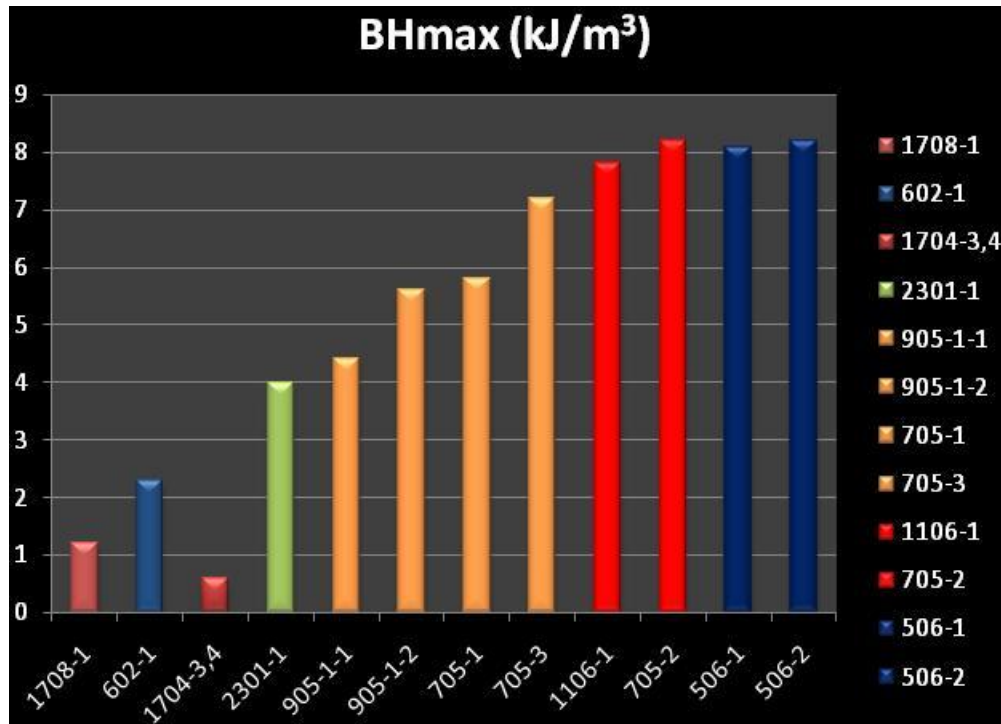
İki farklı bileşimde, yani farklı empürite oranlarına sahip, tufal ile yapılan çalışmaların kalsinasyon sonrası faz analiz sonuçlarına bakıldığında, tufalde bulunan empüritelerin kalsine ürünündeki stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) fazının yüzdesini düşürdüğü gözlemlenmektedir.

### 5.1.6 Manyetik özellik analizi

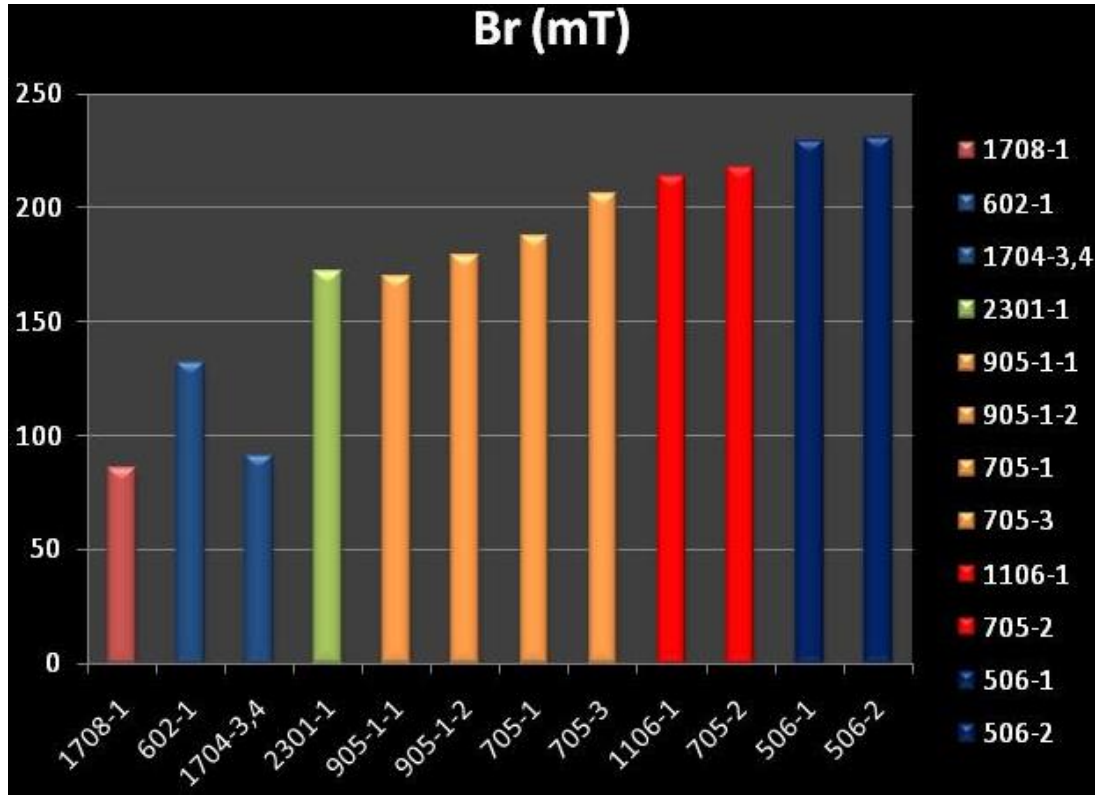
Farklı stokiometrik oranlarda sentezlenen stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) mıknatısların manyetik ölçümleri Arçelik A.Ş laboratuvarlarında permagraf cihazında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Yapılan manyetik ölçümlerin sonuçlarına bakıldığında harmandaki stronsiyum karbonat oranı arttıkça  $BH_{\text{maks}}$  ve  $B_r$  değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bu değişimler Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'den de izlenebilir.

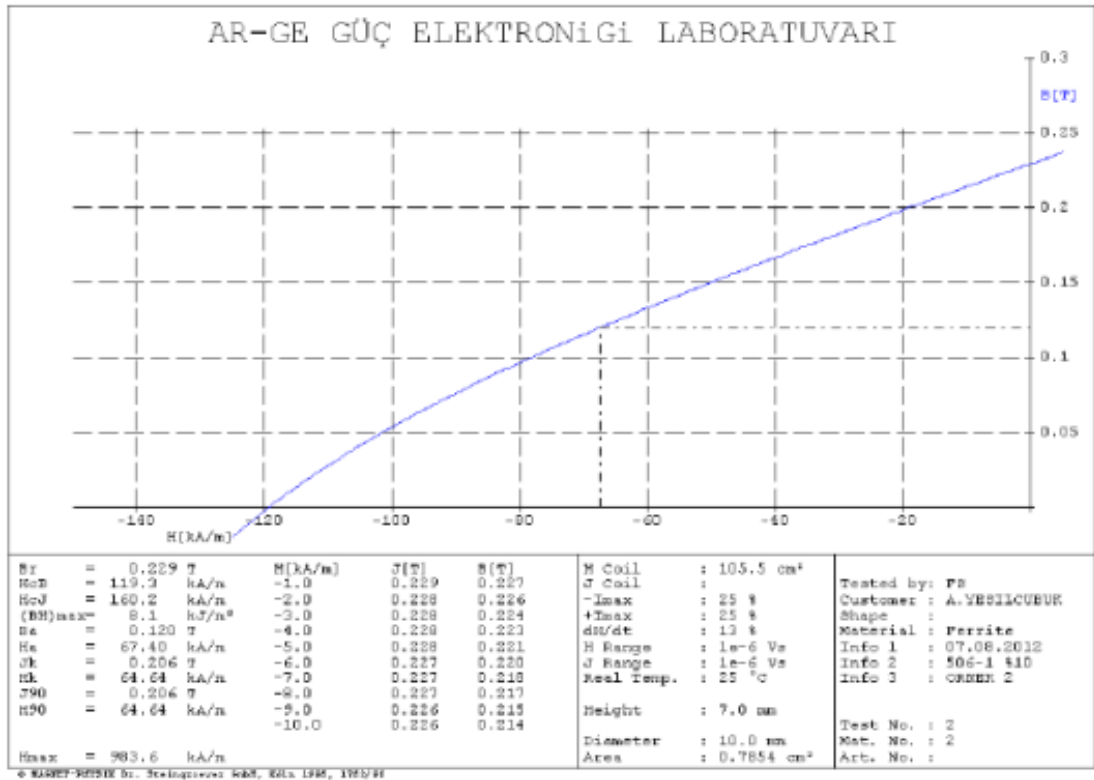
Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi manyetik özellikleri 1/5 harman oranında sağlandığı görülmüştür. En iyi sonuçların görüldüğü 506-1 ve 506-2 deney kodlu numunelerin permagraf ölçüm sonuçları Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te verilmiştir.



Şekil 5.11 : Hazırlanan farklı numuneler için  $BH_{\text{maks}}$  değerleri.



Şekil 5.12 : Hazırlanan farklı numuneler için  $B_r$  değerleri.



Şekil 5.13 : 506-1 deney kodlu numunenin permagraf ölçüm sonucu.



kullanılan kalsinasyon ürünlerinde stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) faz oranlarının ise tüm durumlarda %100'e yakın olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar neticesinde tufalde bulunan empüritelerin miktarının artması ile, kalsinasyon ürünlerindeki stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) faz oranının düştüğü görülmüştür.

- 4) Empürite içeriği görece yüksek tufal (1) kullanılarak hazırlanan harmanın kalsinasyonu ile üretilen stronsiyum hekzaferrit tozunun pres ile şekillendirilmiş ve manyetize edilmiş numuneleri (mıknatıs) üzerinde yapılan manyetik ölçüm sonuçları incelendiğinde, en iyi manyetik özelliklere  $\text{SrO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  oranı 1/5 olacak şekilde hazırlanan harmanlar ile ulaşılmıştır. Bu numunelerde 231 mT kalıntı manyetizasyon ( $B_r$ ) ve  $8,2 \text{ kJ/m}^3$  maksimum manyetik enerji ( $BH_{\text{maks}}$ ) değerlerine ulaşılmıştır. Empürite içeriği görece düşük tufal (2) kullanılarak hazırlanan harmanın kalsinasyonu ile üretilen stronsiyum hekzaferrit tozunun pres ile şekillendirilmiş ve manyetize edilmiş numunelerinden (mıknatıs) daha yüksek manyetik değerler elde edileceği açıktır. Bu düşük empüriteli tufalle mıknatıs üretme çalışmaları yapılmalıdır.
- 5) Madde 4'te belirtilenlere ilave olarak, üretilen mıknatısların manyetik özelliklerinin geliştirilmesi için tufale uygulanan ısıtma işlem parametreleri, pres ile şekillendirme işleminin manyetik alan altında yani anizotropik olarak gerçekleştirilmesi, tufalden gelebilecek empürite elementlerinin etkilerinin daha detaylı incelenmesi ve manyetik özellikleri geliştirebilecek katkıların yapılması gibi konular çalışılmalıdır.



## KAYNAKLAR

- Bashkirov, L. ve Kostyushko, Y.** (2005). Formation of Ferrite Chromites  $\text{BaFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  and  $\text{BaFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  in the Solid Phase Reaction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  with Barium or Strontium Carbonate, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Cilt 78, Sf. 351-355.
- Bertraut, F. ve Forret, F.** (1956). *Comptes Rend. Hebd. Seance. Acad. Sci.*
- Bozorth, R.** (1951). *Ferromagnetism*.
- Campbel, P.** (1994). *Permanent Magnet Materials and Their Application*. Cambridge University Press.
- Cardarelli, F.** (2008). *Materials Handbook : A Concise Desktop Reference*. Springer-Verlag London Limited.
- Chen, C.** (1977). *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- Coey, J.** (2010). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press.
- Cullity, B. ve Graham, C.** (2009). *Introduction to Magnetic Materials* (2. baskı). John Wiley & Sons, Inc.
- Heck, C.** (1974). *Magnetic Materials and their Applications*. Butterworth, London.
- Jiles, D.** (1991). *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman & Hall, London.
- Lacheisserie, E., Gignoux, D. ve Schlenker, M.** (2005). *Magnetism : Fundamentals*. Springer Science + Business Media, Inc, Boston
- Littmann, M.** (1971). *IEEE Transactions on Magnetism*. Sayı: 7, Sf. 48.
- Luborsky, F.** (1980). *Ferromagnetic Materials* (Cilt 1). North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- MMPA** (1998) *Permanent Magnet Guidelines*. Magnetic Material Producers Association, Chicago.
- Nicolas, J.** (1980). *Microwave ferrites*, *Ferromagnetic Materials* (Cilt 2). North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- Onaran, K.** (2000). *Malzeme Bilimi* (8. Baskı). Bilim Teknik Yayınevi.
- Pullar, R.** (2012). Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, Sf. 1191-1334.
- Qiao, L., Youi 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*, Cilt 318, Sf. 74-78.

- Shaygan, M., Nourbakhsh, A. A., Mozafari, M., Shahshahan, M., Nourbakhsh, M.** (2012). The Effect of Chromium and Aluminium Ion Substitution on Phase Analysis, Microstructure and Magnetic Properties of Sr-Hexaferrite Ceramics and Nanopowders Synthesized by the Auto Combustion Route. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* Cilt 555, Sf. 94-103.
- Slick, P.** (1980). *Ferrites for non-microwave applications*, Ferromagnetic Materials Cilt 1. North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- Url-1** <[http://www.jeotest.com/site/page.asp?dsy\\_id=1195&t=Kavanoz-Tipi-Bilyali-Degirmen](http://www.jeotest.com/site/page.asp?dsy_id=1195&t=Kavanoz-Tipi-Bilyali-Degirmen)>, alındığı tarih: 02.04.2014.
- Url-2** <[m.wolframalpha.com/input/?i=hematite+magnetite+chromite+Mohs+hardness&lk=1&a=ClashPrefs\\_\\*MineralPropertyHardness](http://m.wolframalpha.com/input/?i=hematite+magnetite+chromite+Mohs+hardness&lk=1&a=ClashPrefs_*MineralPropertyHardness)>, alındığı tarih: 28.04.2014.

## **ÖZGEÇMİŞ**



**Ad Soyad:** UMUT UNAN

**Doğum Yeri ve Tarihi:** BURSA 26.03.1990

**Adres:** Ertuğrul mh. Savcı Doğan Öz cd. No:12/C D:2  
NİLÜFER / BURSA

**E-Posta:** umutunan16@gmail.com

**Lisans:** Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği