

55964

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ DEĞERLİ DEMİR SÜLFATTAN γ -Fe₂O₃ SENTEZİ
ve KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. M. Hakan SESİGÜR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Kasım 1995
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ocak 1996

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ercan AÇMA
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Okan ADDEMİR
Prof. Dr. Mehmet KOZ
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Doç. Dr. Volkan GÜNAY

OCAK 1996

ÖNSÖZ

Doktora tezimin yönetimini üstlenen, her türlü destek ve yardımı vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan hocam Doç. Dr. Ercan AÇMA' ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan hocalarım Prof. Dr. Okan ADDEMİR ve Prof. Dr. Adnan TEKİN' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın olumlu yönde gelişmesinde katkıları olan Met. Yük. Müh. Cem OKTAYBAŞ, Met. Yük. Müh. Gökhan ORHAN, Kim. Müh. Mehpere DEMİRKESEN, Kim. Müh. İnci KOL, Tek. Turgay GÖNÜL ve Hüseyin SEZER' e teşekkür ederim.

Deneylerimle ilgili çeşitli ölçümlerde her zaman desteklerini aldığım Doç.Dr. Orhan KAMER ve Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU' na teşekkür ederim.

Deneylerimde özverili yardımını esirgemeyen Nükhet YOSMA'ya teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi doktora çalışmamda da beni destekleyen aileme şükranlarımı sunarım.

Yük. Müh. M. Hakan SESİGÜR

İÇİNDEKİLER :

	<u>Sayfa</u>
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	vii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1. Giriş ve Amaç	1
BÖLÜM 2. Kayıt Amaçlı Kullanılan Manyetik Oksitler	
2.1. Manyetik Demir Oksitler ve Kayıt Amaçlı Kullanımı.....	2
2.1.1. Ferromanyetizma ve Ferromanyetik Malzemeler.....	4
2.1.2. Ses ve Görüntü Amaçlı Kullanılan Bantların Üretimi.....	6
BÖLÜM 3. Teorik İncelemeler	
3.1. Sulu Çözeltilerden Demirin Çöktürülmesi.....	12
3.2. Fe-O-H Sistemi ve Manyetik Oksit Dönüşümü.....	17
3.3. CAMRAS Patentine Göre Manyetik Demir Oksit Üretimi.....	20
BÖLÜM 4. Deneysel Çalışmalar	
4.1. Kullanılan Hammaddeler.....	22
4.2. Cihaz ve Aletler.....	22
4.3. Deneylerin Yapılışı.....	24
4.3.1. Çekirdekleştirici Ürün Eldesine Yönelik Deneyler.....	24
4.3.2. Götit Çöktürme Deneyleri.....	24
4.3.3. Dehidratasyon ve Redüksiyon Deneyleri.....	25
4.3.3.1. Dehidratasyon Deneyleri.....	25
4.3.3.2. Redüksiyon Deneyleri.....	25
4.3.4. Reoksidasyon Deneyleri.....	25
BÖLÜM 5. Deney Sonuçları	
5.1. Çekirdekleştirici Üretim Deneyleri Sonuçları.....	27
5.2. Götit Çöktürme Deney Sonuçları.....	28
5.2.1. Götit Çöktürmede Başlangıç Demir Konsantrasyonunun Etkisi.....	29
5.2.2. Götit Çöktürmede Hava Debisinin Etkisi.....	30
5.2.3. Götit Çöktürmede Hava Kabarcığı Çapının Etkisi.....	32
5.3. Redüksiyon Deneyleri Sonuçları.....	33
5.3.1. Dehidratasyon Deneyleri Sonuçları.....	33
5.3.2. Redüksiyon deneyleri Sonuçları.....	35
5.4. Reoksidasyon Deneyleri Sonuçları.....	38
5.5. Optimum Şartlarda Üretilen Manyetik Oksitin Karakterizasyonu.....	40

BÖLÜM 6. Sonuçların İrdelenmesi

6.1. Götüt Çekirdeklerinin Üretimi.....	44
6.2. Götüt Çöktürme Deneyleri.....	45
6.3. Dehidratasyon Deneyleri.....	47
6.4. Redüksiyon Deneyleri.....	48
6.5. Reoksidasyon Deneyleri.....	49
6.6. Optimum Şartlarda Üretilen Manyetik Oksitin Özellikleri	50

BÖLÜM 7. Genel Sonuçlar.....52

KAYNAKLAR.....54

EKLER.....55

ÖZGEÇMİŞ.....62



Tablo Listesi

2.1.	Bazı manyetik malzemelerin fiziksel ve manyetik özellikleri.....	3
3.1.	(3.4) nolu denkleme ait hesaplamalar.....	19
4.1.	Deneylerde kullanılan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ün empürite analizi.....	22
5.1.	Hava Üfleme Tipinin Ürün Ağırlığına Etkisi.....	32
5.2.	Şekil 5.5.2' deki fotoğraftan elde edilen boy/çap oranları.....	42
6.1.	Deneyssel çalışmalarda üretilen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile ticari $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'in karşılaştırılması.....	51
A.1.	Çekirdekleştirici ara ürün eldesi deney sonuçları.....	56
B.1.	Çözelti başlangıç demir konsantrasyonunun nihai ürün özelliklerine etkisi.....	56
C.1.	Hava debisinin nihai ürün özelliklerine etkisi.....	56
D.1.	Dehidratasyonda zamana bağlı ağırlık değişimi.....	56
D.2.	Redüksiyon sıcaklığının nihai ürünün manyetik özelliklerine etkisi.....	57
E.1.	Reoksidasyon sıcaklığının nihai ürün özelliklerine etkisi.....	57
E.2.	Reoksidasyon süresinin nihai ürün özelliklerine etkisi.....	57

Şekil Listesi

2.1.	Ferromanyetik malzemelerde histerisis eğrisi ve domain büyümesi.....	5
2.2.	Oksit dönüştürme işlemi.....	7
2.3.	Manyetik bant akım şeması.....	9
2.4.	Bant yüzeyi kusurlarının düzeltilmesi.....	10
3.1.	Fe-O-H sisteminde kararlı ve kısmen kararlı çözünmüş maddeler.....	12
3.2.	Fe-Fe(OH) ₂ ve Fe(OH) ₃ kararlı alanları göz önüne alınarak çizilmiş Potansiyel-pH diyagramı.....	13
3.3.	pH 'nın Fe(OH) ₂ çözünürlüğüne etki	13
3.4.	Sülfata bağlı olarak FeOOH çözünürlüğü.....	15
3.5.	Demir (III) -Sülfat -Su sistemi	16
3.6.	FeOOH çözünürlük yüzeyinin üç boyutlu bilgisayar çizimi	16
3.7.	Fe-O-H Sistemindeki mevcut dönüşümler	17
3.8.	Fe-O-H Reaksiyon sistemi	18
4.1.	Götite çökyürme deney seti	23
4.2.	Redüksiyon ve reoksidasyon deneylerinin yapıldığı sistem	23
5.1.	Çekirdekleştirici üretimde, ürün yüzey alanının ve verimin zamanla değişimi.....	27
5.2.	Optimum şartlarda elde edilen ürünün TEM görüntüsü.....	28
5.3.	Çözelti başlangıç konsantrasyonunun ürün miktarı ve yüzey alanına etkisi.....	29
5.4.	Çözelti başlangıç konsantrasyonunun ürün manyetik özelliklerine etkisi.....	30
5.5.	Götite çöktürmede hava debisinin ürün miktarı ve yüzey alanına etkisi.....	31
5.6.	Götite çöktürmede hava debisinin ürün manyetik özelliklerine etkisi.....	31
5.7.	Optimum Şartlarda Üretilen Götite x-ışınları difraktogramı.....	32
5.8.	Götite numunesinin T.G. incelemesi	33
5.9.	Dehidratasyonda zamana bağlı ağırlık değişimi	34
5.10.	Dehidratasyondan çıkan ürünün X -ışınları difraktogramı	34
5.11.	Farklı sıcaklıklardaki redüksiyon deneyleri X- ışınları incelemeleri.....	35
5.12.	Farklı sürelerde yapılan redüksiyon deneylerinin X-ışınları incelemesi	36
5.13.	Redüksiyon sıcaklığının koersivite üzerine etkisi	37
5.14.	Nihai ürünündeki Fe ²⁺ miktarının reoksidasyon sıcaklığı ile değişimi	38
5.15.	Reoksidasyon sıcaklığının nihai ürün manyetik özelliklerine etkisi.....	38
5.16.	Reoksidasyon süresinin nihai ürünündeki Fe ²⁺ miktarına etkisi	39
5.17.	Reoksidasyon süresinin ürünün manyetik özelliklerine etkisi	39
5.18.	Optimum koşullarda üretilen manyetik oksitin X- ışınları diyagramı.....	40
5.19.	Optimum koşullarda üretilen manyetik oksitin TEM incelemesi.....	41
5.20.	Optimum koşullarda üretilen manyetik oksitten alınan difraksiyon paterni ve ilk uç halkasının şematik gösterimi	41
5.21.	Optimum koşullarda elde manyetik demir oksitin B-H eğrisi.....	43
A.1.	360°C' de 15 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diagramı.....	58
A.2.	370°C' de 15 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diagramı.....	58
A.3.	380°C' de 15 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diagramı.....	59
A.4.	390°C' de 15 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diagramı.....	59
A.5.	380°C' de 5 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diagramı.....	60
A.6.	380°C' de 10 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diagramı.....	60
A.7.	380°C' de 30 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diagramı.....	61

ÖZET

Bu çalışmada Ereğli Demir Çelik Fabrikaları Pickling Banyosu artıkları ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak manyetik bant teknolojisinde kullanılan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ üretiminin parametreleri incelenmiştir.

Camras Patentine uygun olarak çekirdekleştirici ürün eldesine yönelik çalışmada 17 saat reaksiyon sonucunda $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ yüzey alanına sahip ve asiküler oksit üretimine elverişli ara ürün elde edilmiştir.

Elde edilen çekirdekleştirici ürün üzerinde götit tanesinin büyütülmesine yönelik çalışmada optimum şartlar 60°C ve 300 dev.dak^{-1} karıştırma hızında, 50 g.l^{-1} $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ başlangıç konsantrasyonu 450 l.s^{-1} hava üfleme debisi ve 3 numara firitten sağlanan hava kabarcıkları olarak saptanmış ve bu şartlarda yapılan deneylerden alınan ürün üzerinde standart şartlarda yapılan işlemlerden sonra elde edilen üründe $28.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ spesifik yüzey alanı, 240 Oe koersivite değeri ve 103.7 emu.g^{-1} manyetik doymuşluk elde edilmiştir.

Götit tanelerinin dehidratasyonunda en uygun sıcaklık 250°C ve süre 30 dakika olarak saptanmıştır. Daha sonra yapılan redüksiyon işleminde uygun sıcaklık 380°C ve 15 dakikalık reaksiyon süresi olarak bulunmuştur. Bundan daha düşük sıcaklık ve sürelerde yapılan deneylerde yapıda kalıntı hematit'e rastlanmıştır. Buna karşılık daha yüksek sıcaklık ve deney sürelerinde ise yapıda metalik demire raslanmıştır.

Nihai ürün olan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' in üretimindeki son aşama olan reoksidasyon işleminde en uygun sıcaklık 220°C ve süre 10-15 saat arası olarak bulunmuştur. Artan sıcaklık ile kalıntı Fe^{++} in azalmasına karşılık koersivite değerinin düştüğü saptanmıştır. Artan süre ile ise hem Fe^{++} miktarı azalmakta hem de koersivite artmaktadır.

Yukarıda belitreilen optimum şartlarda üretilen manyetik demir oksit, $28.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ spesifik yüzey alanına sahip asiküler (boy/çap $\cong 7.6$) yapıda ve 350-380 Oe koersiviteye sahiptir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF γ -Fe₂O₃ FROM FERROUS SULFATE

SUMMARY

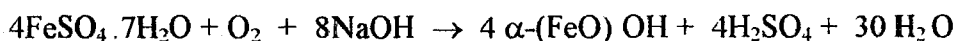
Magnetic recording was invented by POULSEN (1900) , who demonstrated that electrical signals could be written on to an iron wire which was wrapped around a drum . Stainless steel wire was used in later recorders , but in the 1940's recording surfaces composed of the particles of iron oxide , at first on paper substrates and later on plastic films , gained ascendancy .

Magnetic recording finds continually increasing application in audio , video , instrumentation and computers, and now accounts for the largest amount of money spent on magnetic products. There are several reasons for its popularity as a means of information storage, in addition to its economy, fidelity and reliability. First it is simple to use : No development step is needed between the writing and reading processes and hence one can go back at any time and add to an incomplete record : that is it is passable. Second information is stored as a passive condition of the medium ; It does not need to be regenerated continuously ; it is nonvolatile Third, the stored information is usually quite unaffected by the environment , such as changes in temperature or pressure , or the presence of ionizing radiation or electric or magnetic fields (smaller than the coercivity of the medium). Finally ,the information can be erased and the same surface used to make another recording , the process is apparently infinitely reversible.

From the beginning of the sudden growth in popularity of magnetic recording (c.1945) to the present ,one magnetic material has dominated the technology; that material is γ -Fe₂O₃ in the form of small acicular single-domain particles. As more than 99 % of commercially available tapes and discs make use of γ -Fe₂O₃ particles.

The starting material from which acicular particles of the iron oxides are prepared is alpha ferric oxyhydroxide (α (FeO) OH) =synthetic goethite) , which can be obtained in acicular crystalline form . This is available commercially as a yellow pigment , or it can be made by a process described by Penniman and Zoph (1921) and later , in more detail , by CAMRAS (1954) Sodium hydroxide solution and ferrous sulfate solution are agitated so that a fresh surface is continually exposed to the atmosphere and

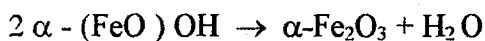
α .(FeO) OH is precipitated in colloidal form :



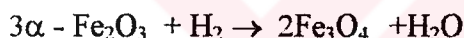
The colloidal particles are next used as nuclei in growth of larger crystals of α - (FeO)OH.

More ferrous sulfate is mixed with water and scrap iron and heated to 60 °C and then the seed material produced in the step described above is added and air bubble through the mixture for about four hours. During this time α (FeO) OH grows on the colloidal nuclei to produce light yellow acicular crystals. The sulfuric acid formed in the process produces more ferrous sulfate by reacting with the iron. The crystals of α (FeO) OH are then filtrated washed and dried and are seen in the electron microscope to be 0.25-1.5 μ m long and 0.1-0.3 μ m wide.

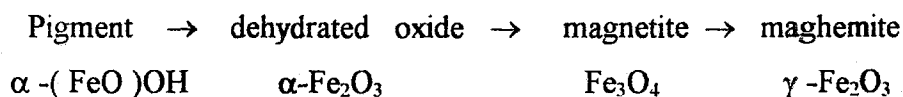
The yellow acicular crystals of α (FeO)OH are dehydrated at 230 - 270 °C to give red acicular crystals of hematite :



which are then reduced by heating in hydrogen at 300 -400 °C to black acicular crystals of magnetite



although van Oosterhout (1965) believes that the iron oxide at this stage contains excess Fe_2O_3 the last step is the reoxidation of the magnetite particles at about 250 °C given the reddish -brown acicular particles of $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$. There is no appreciable change of shape or size of the particles in the series of steps represented by



The production steps of $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ are summerized in Figure 1.

Inthis study, the synthesis of $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ which can be used in magnetic audio, video and data storage, from iron salts ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) which was obtained by crystallization of iron and steel pickling baths was investigated.

The impurity analysis of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtained from Ereğli Iron & Steel Company is given in Table 1

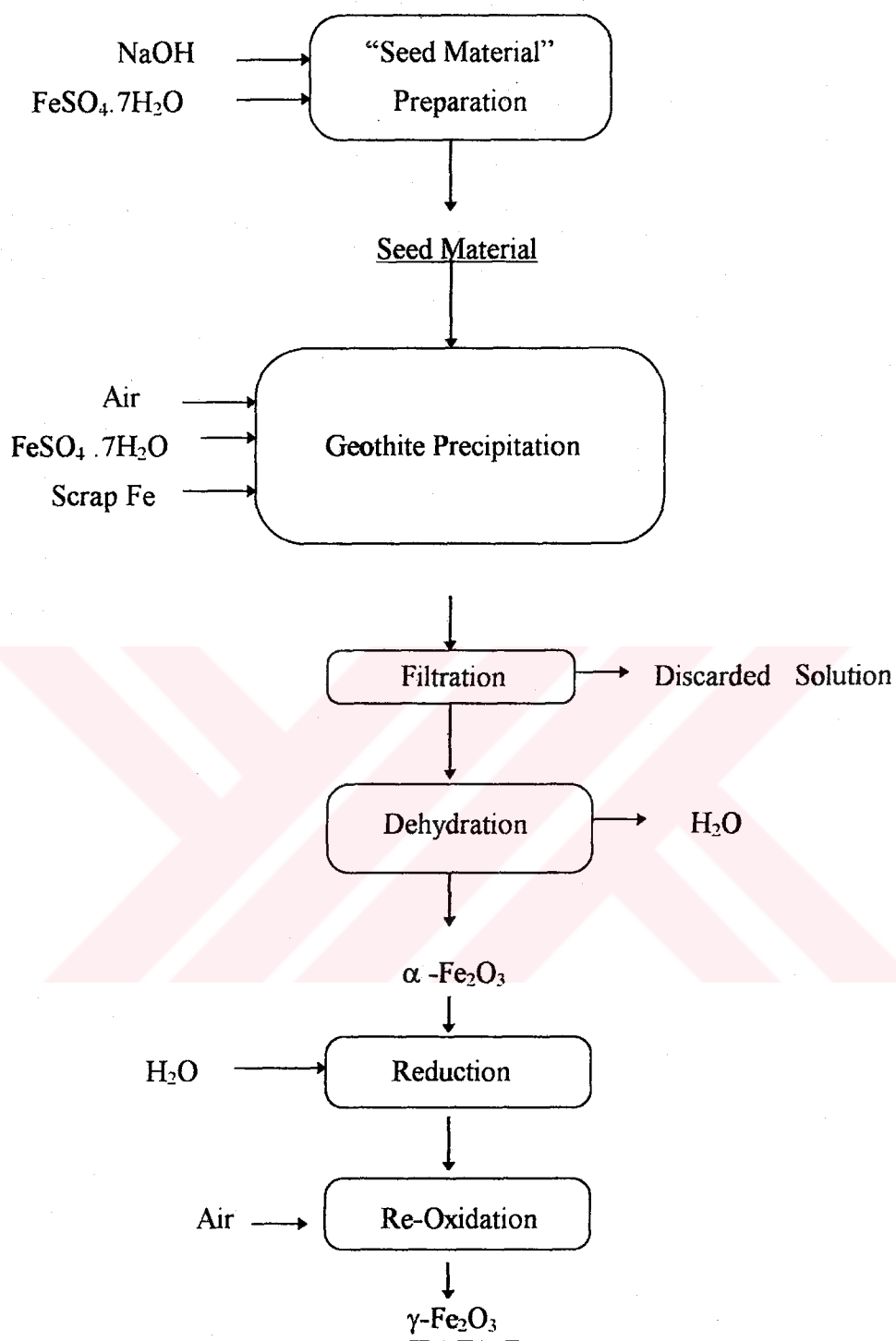


Figure 1. The flow sheet for the synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Table 1. The impurity Analysis of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

	ppm
Mn	3.7
Pb	0.56
Cu	0.36
Zn	0.53
Na	0.15
K	0.17
Ca	1.6
SiO_2	200

This study can be classified in to 5 groups;

- (1) preparation of "seed material"
- (2) precipitation of goethite
- (3) dehydration
- (4) reduction
- (5) reoxidation

The first experimental conducted research was the preparation of goethite nuclei which is an initial material for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in acicular shape. The nuclei produced by adding NaOH in stoichiometric amounts in to $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ which was dissolved in water, become available for synthesis of acicular $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ after having a specific surface area of $35\text{m}^2\text{g}^{-1}$ during 17 hrs of reaction time.

The optimal conditions for enlarging acicular goethite grains on produced nuclei are; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ concentration 50 g.l^{-1} , temperature 60°C , stirring rate of 300 rpm., and 450l.h^{-1} air rate purged through a frit which has pores of 16-40 μm . In diameter (number 3). The goethite produced under these conditions have a specific surface area of $28\text{-}30\text{ m}^2\text{.g}^{-1}$.

For the dehydration of acicular goethite to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, temperature of 250°C and decomposition time of 30 minutes is adequate.

In the process of α - Fe_2O_3 to Fe_3O_4 with hydrogen, the optimum conditions are 380°C and 15 minutes. Lower temperatures and shorter times result in insufficient reduction however higher temperatures and longer times result in excessive reduction and cause the reduction to metallic iron.

The transformation of metastable Fe_3O_4 to γ - Fe_2O_3 was carried out in air via reoxidation. The most appropriate conditions for reoxidation are 220°C and 10-15 hours. At lower temperatures and shorter times, the amount of Fe^{++} remained in the structure is high which indicates insufficient transformation. Although the amount of Fe^{++} decreases below 0.5% at higher temperatures and longer times, a decrease was observed in coercivity values which is due to the transformation of the structure from γ to α - Fe_2O_3 .

The γ - Fe_2O_3 synthesized under the optimum conditions given above is a magnetic material in acicular shape ($l/d \cong 7-8$), has a specific surface area of $28-30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and has a coercivity of 350-380 Oe.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsan sesinin ilk defa kaydedilmesi, 1857 yılında Leon SCOTT isimli bir Fransızın “phonautograph” olarak adlandırılan icadı ile gerçekleşmiştir. Bu basit başlangıçtan sonra 1877 ‘de Edison tarafından “phonograph” icat edilmiştir. Oberlin SMITH, 1888 yılında “The Electrical World” ‘de yayınlanan makalesinde kayıt için manyetik malzeme kullanımının mümkün olduğunu açıklamıştır, fakat bu teorisini pratikte hiç uygulayamamıştır. İlk manyetik kayıt Veldmar POULSEN tarafından gerçekleştirilmiştir. Ses kaydı için çelik telin kullanıldığı “telegraphon” isimli bu cihazla ilk defa sesin hem kaydı hem de dinlenmesi mümkün olmuştur. Manyetik kayıt teknolojisinde en önemli ilerleme 1930’larda kayıt yüzeylerinde ince taneli demir oksitlerin kullanımı ile gerçekleşmiştir [1,2]. Bu tarihten itibaren, manyetik demir oksitlerin kullanıldığı kayıt malzemeleri, bu endüstrinin % 90’lık bölümünü oluşturmaktadır [2].

Ses ve görüntü kaydı endüstrisinde son zamanlarda gerçekleştirilen tüm yeniliklere (CD, CD-ROM gibi) rağmen, manyetik bant teknolojisi bugün için diğerlerine oranla ucuz ve tekrarlı kullanımı olması nedeni ile vazgeçilemeyen ve geniş pazarı olan bir teknolojidir. Ülkemizde de çok ileri bir teknoloji ile üretilen ve dünya pazarında rakipleri ile rekabet etmekte olan manyetik bantların sadece kaydedici oksit özelliği taşıyan ve en temel elemanı olan manyetik demir oksitlerin tüketimi yaklaşık 1000 ton/yıl civarında olup halen yurt dışından ithalat yolu ile temin edilmektedir.

Bu doktora çalışmasının amacı manyetik bant üretim teknolojisine uygun manyetik demir oksidin üretim parametrelerinin tespiti ve yerli hammaddelere uygulanmasıdır. Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi ile sadece ülkemizdeki tüketim göz önüne alınırsa dahi, 25.000.000 \$/yıl’lık dövizin yurt dışına çıkması engellenmiş olacaktır. Bu rakama ülkemizde kurulması planlanan iki yeni kaset üretim fabrikası daha eklendiğinde çalışmanın gerçekleştirilmesinin ülke ekonomisine katkısının gerçek boyutları ortaya çıkacaktır.

BÖLÜM 2. KAYIT AMAÇLI KULLANILAN MANYETİK OKSİTLER

Elektrik sinyallerinin, bir makaraya sarılmış demir tel üzerine yazılabileceğini ispatlayan Poulsen tarafından ilk kayıtın gerçekleştirilmesinden sonra, manyetik kayıt elemanlarının uygulama sahası çok genişlemiş ve hemen bütün iş yerlerinde ve evlerde kullanılmaya başlanmıştır. Manyetik bantlarda zamanla, dikkati çeken ilerlemeler gerçekleştirilmiştir. Form değişikliği ve uygun malzemeler ile dayanıklı ürünlerin üretilmesi sonucu yüksek kayıt yoğunluğuna sahip malzemeler üretilmiştir [1]. Video cihazların ortaya çıkışı ve TV ile radyo yayını yapanlar tarafından kullanılışı ilk olarak 1955'e rastlamaktadır. Ardından tüketiciler de video cihazı kullanmaya başlamış ve bu sektöre olan talep gün geçtikçe artmıştır.

2.1. Manyetik Demir Oksitlerin Kayıt Amaçlı Kullanımı

İlk başlarda, kayıt cihazlarında paslanmaz çelik tel kullanılmıştır. Ama esas ilerleme 1940'larda önceleri kağıt daha sonra plastik filmler üzerine tabaka şeklinde ince taneli demir oksitlerin kaplanması ile elde edilmiştir [2].

Kaset, video ve bilgisayar bantları gibi manyetik bilgi taşıyıcılarının imalatı için manyetik bant tekniği başlangıcından beri manyetik demir oksitler'den yararlanılmaktadır [3]. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan kaydedici ortam γ - Fe_2O_3 olarak adlandırılan bir tür manyetik oksittir. 1945' de ilk kez üretilen γ - Fe_2O_3 ler, demir sülfat, potasyum nitrür ve amonyum hidroksit çözeltisinden çöktürülen küresel yapılı manyetik tozlardır. Bu tozların koersivite değerleri 90-150 Oe arasında idi [1]. Fakat hemen sonra daha yüksek kayıt performansı, kimyasal kararlılık ve düşük üretim maliyeti gibi avantajları nedeni ile asiküler γ - Fe_2O_3 , küresel yapılı bu tozların yerini almıştır [4].

1966' dan itibaren Cr(IV) oksit de kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanı sıra kobalt ilave edilmiş Fe_3O_4 ' de kullanılmaktadır. Ayrıca kobalt ve nikel alaşımları ile geliştirilmiş manyetik pigmentler de tercih edilmektedir [3]. Bugün kullanılmakta olan bazı önemli manyetik malzemelerinin fiziksel ve manyetik özellikleri Tablo 2.1' de verilmektedir.

Tablo 2.1. Bazı manyetik malzemelerin fiziksel ve manyetik özellikleri [1].

Manyetik Malzeme	Boy/Çap Oranı	Yüzey Alanı ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Koersivite H_c (Oe)	Doymuş Manyetiklik ($\text{emu}.\text{g}^{-1}$)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10	20-30	250-400	70-75
$\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10	20-30	500-800	70-75
CrO_2	10-20	24-40	430-750	70-90
Fe (metal)	6	40-50	900-1600	160

Son 20 yılda yapılan çalışmalar sonucunda, üretilen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'in tane boyutu yapısı, şekli ve koersivitesi konusunda ilerlemeler sağlanmıştır. Örneğin 150-200 Oe ($11.9\text{-}15.9 \text{ kA.m}^{-1}$) olan koersivite 260-350 Oe ($20.6\text{-}27.85 \text{ kA.m}^{-1}$) değerine ulaşmıştır [4].

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' i popüler hale getiren nedenleri şu şekilde sıralayabiliriz;

- kullanım kolaylığı,
 - yazım ve okuma prosesleri arasında kompleks bir aşama gerektirmemesi,
 - tamamlanmış bir kayıta bile tekrar başa dönülebilmesi,
 - kolay bilgi depolanması ve bunun tekrarının gerektirmemesi,
 - kaydedilen bilgilerin kaybolucu olmaması,
 - depolanan bilginin çevre şartlarından (sıcaklık ve basınçtaki değişim, elektrik veya manyetik alan, iyonlaştırıcı radyasyonun bulunduğu ortam v.b.) kolaylıkla etkilenmemesi,
- ve de bilginin istendiğinde silinebilir ve aynı yüzeyin başka kayıt için kullanılabildiği gibi bu olayın defalarca tekrarlanabilir olmasıdır [1].

Az miktarda kobalt ilavesi ile $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' in yoğunluğunun artırılmaya çalışmasına 19.yy'ın ortalarında başlanmıştır. Yoğunluk, bir miktar Co ilavesi ile geniş

bir aralıkta kontrol edilebildiği halde değişen sıcaklık ile manyetik özelliklerin kararsızlığı çözülmesi gereken en büyük problemi oluşturmaktadır. Ama metal oksit partikülleri bu ilave ile daha üstün özelliklere sahip olmaktadır [2]. Yukarıda izah edilen malzemeleri kullanarak yaratılmak istenilen manyetik impuls, bu malzemelerin taşıyıcı kurdele, bant ve benzeri manyetik olmayan bir elemanın üzerine kaplama veya doldurma (emdirme) yöntemi ile serildikten sonra ferromanyetik bir malzeme haline getirilmesi ile ilgilidir [5].

2.1.1. Ferromanyetizma ve Ferromanyetik Malzemeler

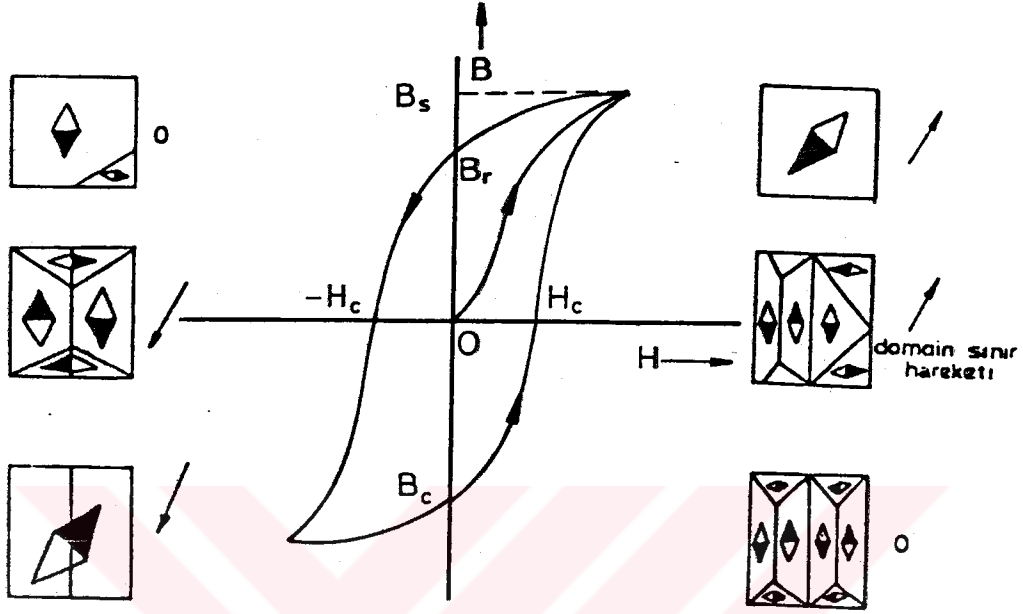
En yaygın tanınan ferromanyetik malzemeler Fe, Ni, Co gibi geçiş metallere aittir. Ayrıca nadir toprak elementleri ve CrO_2 gibi oksitlerde manyetikleşme gösterebilirler. Ferromanyetik malzemelerin manyetik özellikleri Curie sıcaklığından sonra bozulur ve malzeme paramanyetik hale dönüşür [6].

Saf demir ve diğer yumuşak manyetik malzemelerde çok sayıda domain gelişimi güzel yönlendirilmiştir. Bundan dolayı manyetizma belirgin değildir. Devamlı mıknatıslanmada ise domainlerin özellikleri ve dizilişleri manyetik malzemenin manyetik özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir.

Domain, bir manyetik malzemenin farklı yönlerde manyetize olmuş bölgeleridir. Her domain bir mıknatıs olup 10^{-6} - 10^{-3} m. değerleri arasında boyuta sahiptir. Bir manyetik malzemenin kutuplaşmış iki bölgesini birbirinden ayıran ara yüzeye domain sınırı denir. Domain sınırı hareketi, malzemelerin manyetik özelliklerini saptamada büyük rol oynar. Bu sınırların hareketinden sonra domainler uygulanan manyetik alan yönünde dizilirler. Bunun sonucunda da domain büyümesi söz konusudur. Domainlere uygulanan manyetik alan doğrultusu ile aynı yönde dizilmeleri sonucu “doyma manyetikliği” elde edilir [6]. Şekil 2.1’de ferromanyetik malzemelere ait histeresis eğrisi ve domain büyümesi şematik olarak verilmiştir.

Şekilde H, Oersted cinsinden manyetik alan kuvveti, B Gauss cinsinden manyetik akı yoğunluğudur. Uygulanan alan arttırıldığında B yavaş yavaş artar ve sonra

eğim aniden hızlanır B_s doyum akısı B_s' e ulaşıncaya kadar hızla yükselir. Manyetik alan artmaya devam ederse eğim yatıklaşır, alan azalırken orjinal eğriyi takip etmez



Şekil 2.1. : Ferromanyetik malzemelerde histerisis eğrisi ve domain büyümesi [6].

$H=0$ olunca dahi numune hala manyetikliğini korur ve geriye $B=B_r$ manyetik akısı kalır. $B=0$ da $H=H_c$ koersif (giderici) kuvvet değerindedir. Bu kez, H sıfırdan başlayarak (-) yönde artırılırsa numune doyma noktasına gelir. Alan tekrar sıfıra geldiğinde yukarıdaki gibi simetrik bir eğri ve artı yöndeki eşit kalıcı bir akı ve koersif kuvvet elde edilir [6].

Daha öncede bahsedildiği gibi, manyetik ses kayıt bantları kağıt, plastik gibi manyetik olmayan altlık üzerine manyetik demir oksit bileşiğinin kaplanması ile üretilmiştir. Ancak bu iş için kullanılan manyetik demir oksitlerin, manyetik özellikleri, manyetik kayıtlar için tatmin edici değildir. Öncelikle bu manyetik oksitler, göreceli olarak düşük çekim kuvvetleri ve düşük enerjili ürün vermektedir. Aynı zamanda 3/1 gibi yüksek bir " B_{fm}/B_r " oranları vardır. Bu oranın düşük olması ise daha iyi bir duyarlılık ve frekans sonucunu sağlamaktadır. Gauss cinsinden ifade edilen B_{fm} en

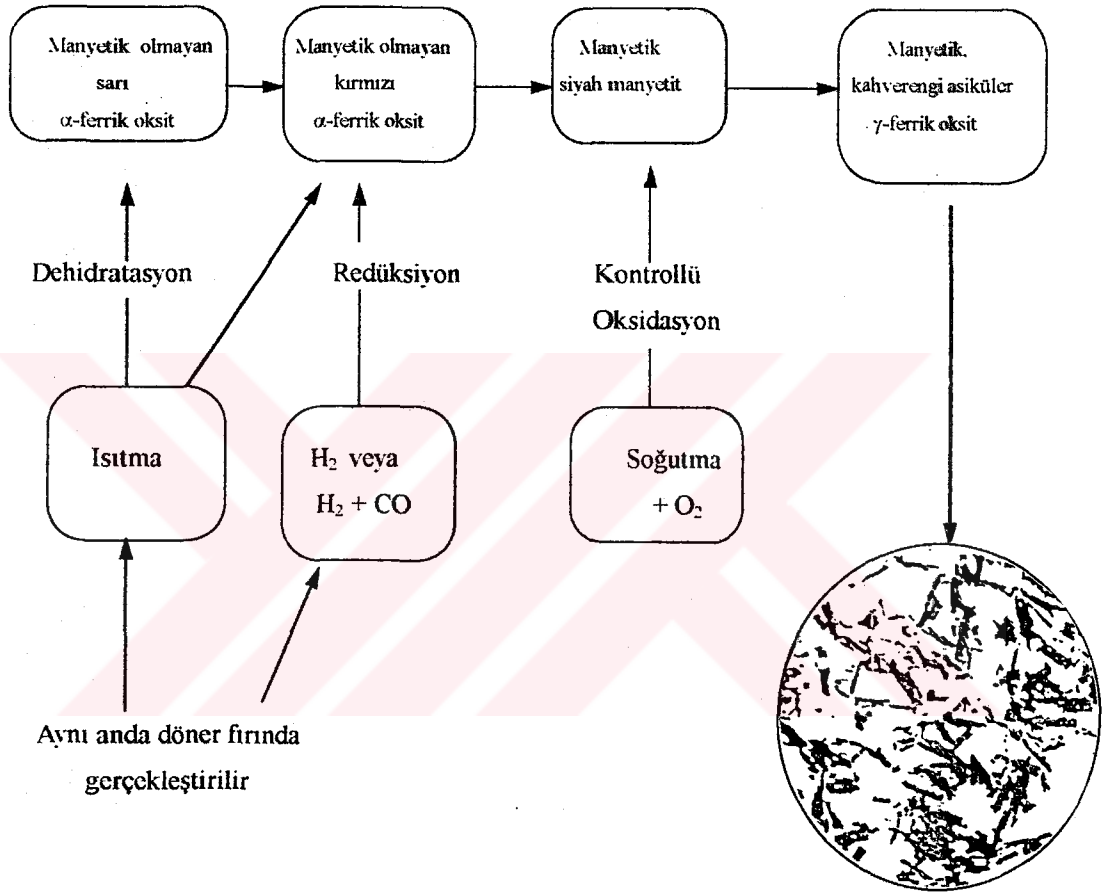
yüksek “B-H” değerine eşittir ve ferrik indiksiyon olarak adlandırılır. Aynı zamanda manyetik intensite “I” için $4\pi I$ değerine eşittir [5].

Yapılan çalışmalar manyetik kayıt amaçlarına daha uygun bir demir oksit yada demir oksitler karışımının üretilebileceğini ortaya koymuştur. Marvin CAMRAS [5] bu doğrultuda yaptığı çalışmalardan elde ettiği malzemenin 200-550 oerstet ($15.9-45.75 \text{ kA.m}^{-1}$) arasında göreceli olarak yüksek bir çekim değeri vardır. Bu da iyi bir frekans etkisi vermektedir. Malzeme 400-600 Gauss gibi düşük alanlarda doyuma ulaşmaya başlamaktadır. “ B_m/B_r ” oranında 3/1’ in üzerine çıkmamaktadır. Tüm bu özelliklere ek olarak H_0 değerinin yüksek olması da önemlidir. Bu manyetik özellik, örneğin bant kaydedicinin, manyetikleşen kayıt elemanının kısa turlarında göreceli olarak düşük şiddetlerde oluşan ve sapmalara neden olan manyetik alanlardan etkilenmeyi azaltmaktadır. Ayrıca Marvin CAMRAS’ın araştırmalarında bulduğu yeni ürün H_0 değerine ulaştıktan sonra dik bir yükselme göstermektedir ki bu da kayıt duyarlılığının artmasını sağlayan bir özelliktir. Eğrinin dik kısmının doğrusal değişimi kayıttaki distorsiyonu azaltmaktadır. Yeni ürünün frekans duyarlılığını ve verimi arttıran kalıntı manyetiklik özelliği B_r ’ de oldukça yüksektir. Yüksek çekim gücü H_c ve yüksek kalıntı manyetiklik özelliği B_r ’ in diğer sitenen özelliklerle birleşimi bu ürünü diğerlerinden ayıran özellikleri oluşturmaktadır [5].

2.1.2. Ses ve Görüntü Amaçlı Kullanılan Bantların Üretimi

Manyetik malzemelerin üretiminde yukarıda açıklanan üstün özelliklerin sağlanabilmesi için kübik kafes yapılı ve asiküler (yüksek boy/çap oranına sahip) yapıda demir oksit partiküllerin tercih edilmesi gerekmektedir. Bu özelliklere sahip demir oksitin üretiminde, ilk adım, en yaygın olarak kullanılan hammadde demir sülfattan, koloidal yapıdaki $\alpha(\text{FeO})\text{OH}$ çekirdek ürünün hazırlanmasıdır. Daha sonra bu ürün üzerinde yine FeSO_4 çözeltisinden kontrollü şartlarda asiküler yapıdaki götit tanesi büyütülür. Sarı renkte ve manyetik olmayan bu ürün kontrollü bir oksit dönüştürme işlemi olan gama ferrik oksite dönüştürülür. Bu dönüşümün temel adımları Şekil 2.2 ’ de verilmektedir [1,7].

Yukarıda kısaca açıklanan yöntem ile üretilen satılabilir kalitedeki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün boyu 0,3-0,6 μm , boy/çap oranı 6-10, yüzey alanı 20-30 m^2g^{-1} koersivitesi 250-400 Oe (19,8-31,8 kA.m^{-1}), manyetik doymuşluğu 70-75 emu.g^{-1} , curie sıcaklığı 675°C değerindedir. Bu özelliklere sahip $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ partikülleri organik polimer esaslı bir taşıyıcı bant üzerine serilerek kullanılmaktadır. Bu serme işlemi şematik olarak Şekil 2.1.1.3' te verilmektedir.



Şekil 2.2. Oksit dönüştürme işlemi [7].

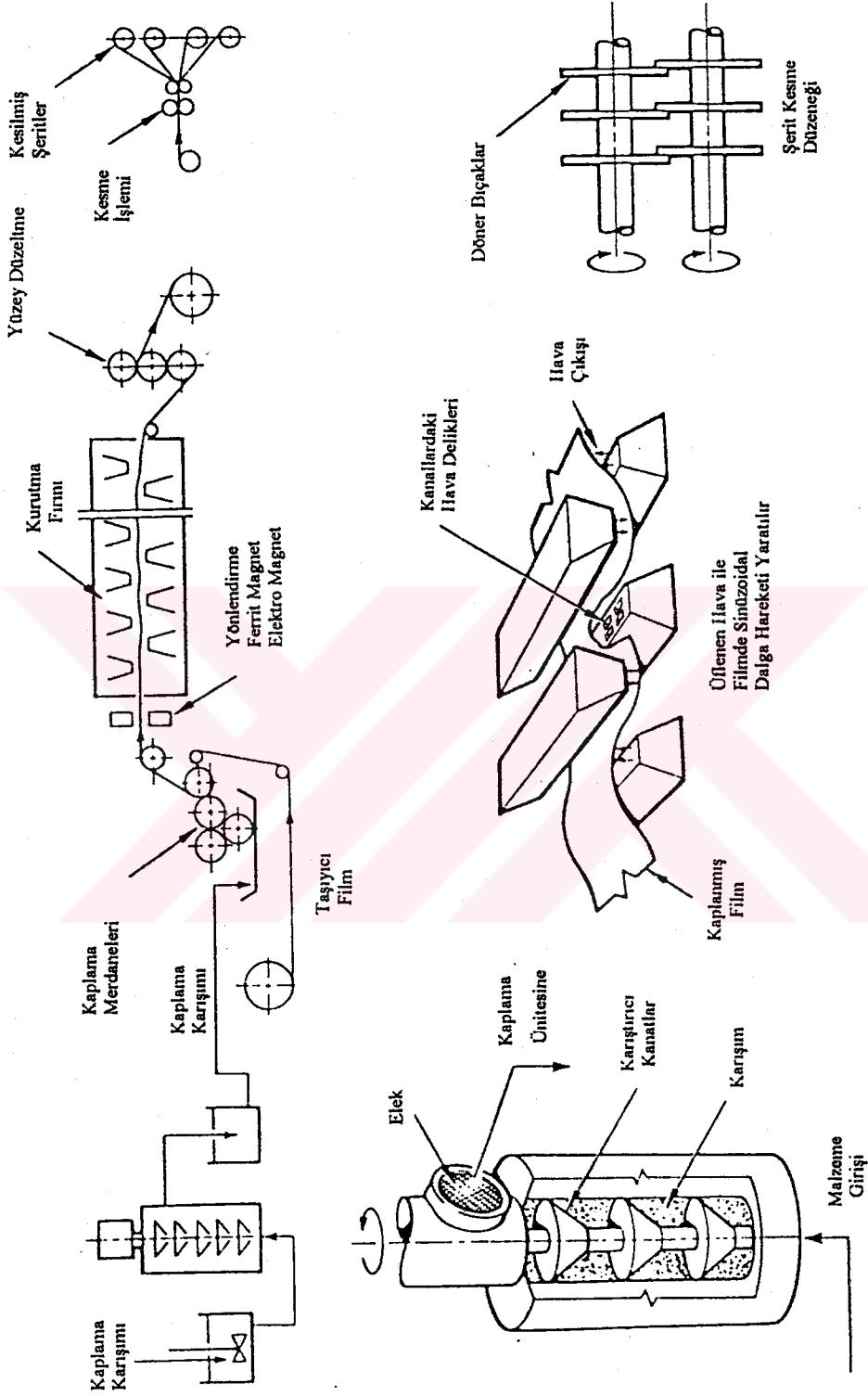
Şekil 2.3' ten de görüldüğü gibi manyetik bantın üretimi çeşitli adımlardan oluşmaktadır. Bunların ilki uygun malzemelerin seçimidir. Bunu izleyen adımlar kaplama çözeltisinin hazırlanması, kaplama, yönlendirme, kurutma, sıkıştırma, kesme, diğer işlemler ve kontrol kademelerinden oluşmaktadır. Manyetik bant üretiminde, manyetik oksit dışında kullanılan malzemeler taşıyıcı film, kaplama çözeltisi yağlayıcı, solventler ve diğer katkılarıdır [4,7].

TAŞIYICI FİLM : Manyetik bant üretiminde kullanılan taşıyıcı malzemeler, selüloz asetat, selüloz triasetat, polivinil klorid, polyester (polietilen v.b.) ve gerilimli polyesterdir. Selüloz asetat, zamana bağlı olarak nemden etkilenip esnekliğini kaybederek kırılgan bir hale gelmesi nedeni ile ucuz ve düşük kaliteli bantların üretiminde kullanılır. Triasetat, boyut kararlılığı, solvent dayanımı ve maksimum kullanım sıcaklığı nedeni ile selüloz asetatından daha üstün özelliklere sahiptir. Özellikle Alman malı kasetlerde kullanılan PVC taşıyıcılar, triasetat olanlara oranla daha iyi özellikte olmasına karşılık gerilme dayanımları düşüktür ve deliksiz film üretmek çok zordur. Daha üstün özellikteki kayıt malzemeleri için polyester taşıyıcılar kullanılmaktadır. Bunların en büyük avantajları yüksek boyutsal kararlılıkları ve üstün yaşlanma özellikleridir. Buna karşılık yüksek öz dirençleri, üretim ve kullanım sürecinde statik yük probleminin doğmasına neden olmaktadır. Genleşmeli polyester, normal polyesterin modifiye edilmiş halidir. Bu ön gerilme, taşıyıcının gerilme dayanımını arttırmaktadır [4,7].

KAPLAMA ÇÖZELTİSİ : Kaplama çözeltisi manyetik oksitin iyi bir şekilde disperse edilmesi yönünden önemlidir. Bu amaçla kullanılan dağıtıcılar, manyetik oksit taneciklerin maksimum oranda dağılmasını sağlar. Bantın kalitesi dispersiyon derecesi ile doğrudan orantılıdır. En yaygın kullanılan dağıtıcı lektindir. Bunun dışında fosforik asitin organik esterleri, yağ asitleri ve esterleri ve lignin sülfirik asitte kullanımı olan dağıtıcılardandır [4].

YAĞLAYICILAR : Yağlayıcılar, manyetik bant ile manyetik kafa arasındaki sürtünmeyi minimize etmek amacı ile kullanılırlar. Yağlayıcılar silikonlar, silanlar, yağ asetatitleri ve hidrokarbonlar gibi maddelerdir. Bu tip yağlayıcıların kullanılmaması durumunda bantta ve kafada aşınmalar meydana gelir [4].

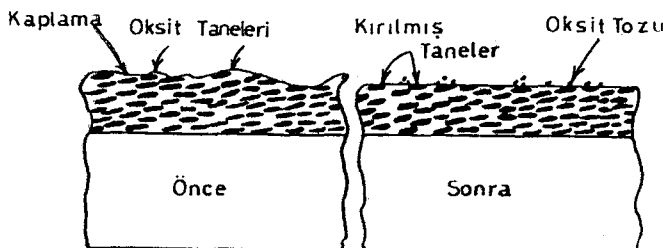
SOLVENTLER: Solventler kaplama karışımının homojen akışkanlığının sağlanması amacıyla kullanılırlar. Seçiminde göz önünde tutulan etkenler, buharlaşma hızı, uygulanabilirliği, zehirleyiciliği ve maliyetidir. Bazı yaygın solventler toluen, metil-etil keton, metil izobütil keton ve tetrahidrofurandır [4].



Şekil 2.3. Manyetik bant üretimi akım şeması [4].

DİĞER KATKILAR: Bazı yumuşak aşındırıcılar (silika, alümina, kromit gibi) kafada toplanan istenmeyen maddeleri uzaklaştırmak ve çıkış kayıplarını azaltmak amacıyla kullanılır. Bunun dışında bantın yüksek özdirencini azaltmak amacıyla en genel kullanımı ile karbon siyahı karışıma ilave edilir [4].

Üretim kademeleri Şekil 2.3. 'de şematik olarak verilen manyetik bant prosesinde ilk adım kaplama karışımının hazırlanmasıdır. Bu kademedede partikül boyutunu değiştirmeyecek fakat aglomerasyonu engelleyecek şiddette bir öğütme işlemi yapılır. Uygulamada solvent, oksit ve bazı kaplayıcılar basit bir öğütücü ve karıştırıcıda karıştırılır. İstenilen özelliklere sahip kaplama karışımı hazırlandıktan sonra kaplama işlemine geçilir. Kaplama makinaları bıçaklı tip, ters dönen merdaneler, ekstrüzyon ve gravür tipi olmak üzere dört tiptir. Bıçaklı tip modren üretimler için uygun değildir. Buna karşılık ekstrüzyon ve gravür tipi makinalar yüksek hızda uniform kaplamalar için uygundur. Kaplama işleminden çıkan bantta manyetik oksit tanelerin yönleri karışıktır. Bu taneler bazı video bantlarda bant yönüne dik olmakla beraber, genelde bant yönüne paraleldir. Kullanılan akım yoğunluğu ıslak kaplamanın viskozitesine ve manyetik malzemeye bağlı olarak 500-1200 Oe ($40-95 \text{ kA.m}^{-1}$) arasında değişmektedir. Oryantasyon belirleme işleminden çıkan bant sıcak hava dolaşan fırınlarda kurutulur. Fırından çıkan bant yüzeyini düzgünleştirme ve oksit tabakasını sıkıştırmak için bir haddemeleme işlemine tabi tutulur. Bir tür ütüleme olarak adlandırılabilen bu işlem öncesi ve sonrası bant yüzeyi Şekil 2.4 'te şematik olarak verilmektedir [4,7].



Şekil 2.4. Bant yüzeyinin kusurlarının düzeltilmesi [7].

Yüzey düzeltme işleminden çıkan bant döner bıçaklar yardımı ile, kullanım yerine bağlı olarak 0,38-7,62 cm. genişliğinde kesilir. Bu kesme işleminde bant kenarlarının çentiksiz, çapaksız ve dalgalanmasız olması istenmektedir [7].

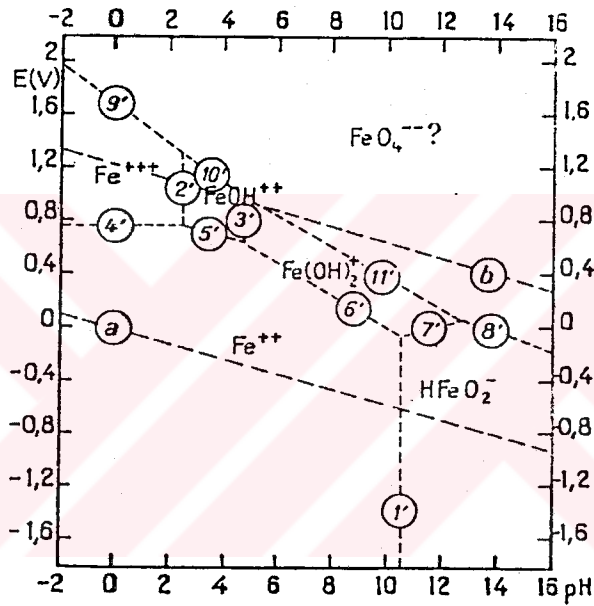
Yukarıda anlatılan yollarla üretilen manyetik kayıt malzemelerinin %40'ı günlük kullanımda, %22'si profesyonel ses ve videolarda, %20'si ev videolarında, %18'i manyetik kart, floppy disk, data kasetleri v.b. işlerde kullanılmaktadır [7].



BÖLÜM 3. TEORİK İNCELEMELER

3.1. Sulu Çözeltilerden Demirin Çöktürülmesi

Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de Demir-Su sisteminde pH ve potansiyele bağlı olarak bulunabilecek fazların kararlılık alanları gösterilmektedir.



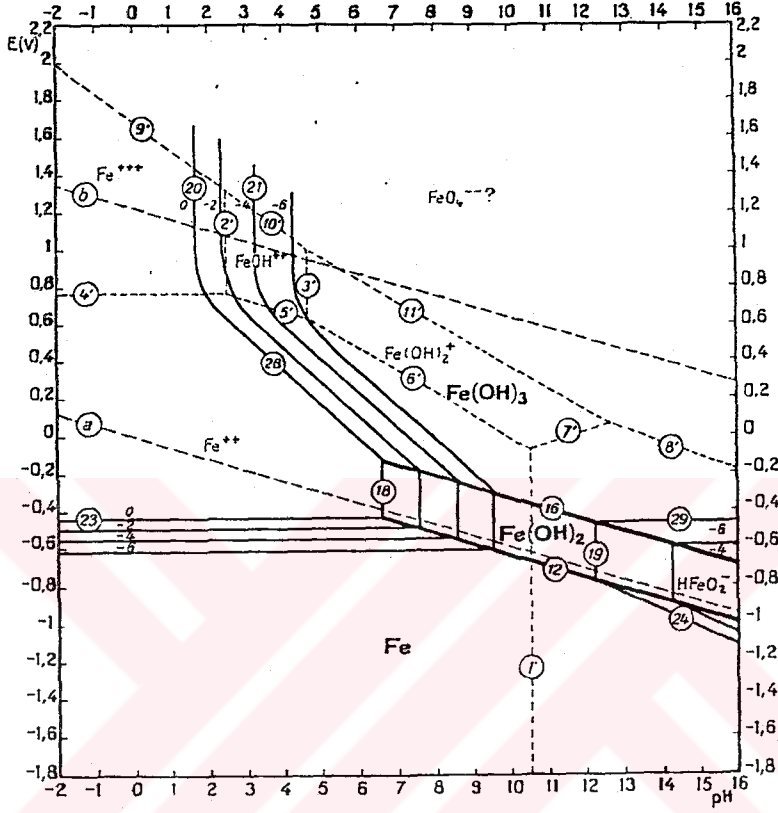
Şekil 3.1. Fe-O-H Sisteminde kararlı ve kısmen kararlı çözülmüş maddeler [8].

Manyetik demir oksitlerin üretiminde ilk kademe olan götit çöktürme işleminde sistemin Fe⁺⁺ konsantrasyonu 10⁻² mol.l⁻¹ civarındadır. Böyle bir sistemde Fe⁺⁺'nin Fe(OH)₂ halinde çöktürülmesi

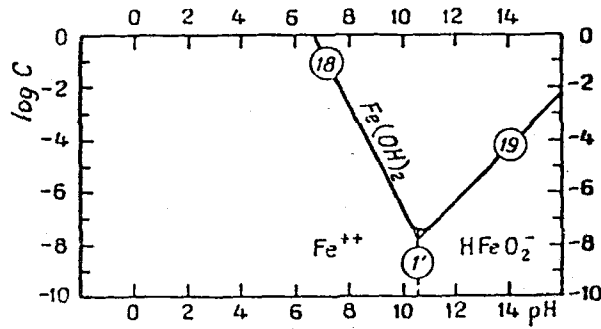


reaksiyonu ile mümkündür ve bu reaksiyon pH=6.68 den daha yüksek pH değerlerinde Fe(OH)₂ verecek şekilde ilerlemektedir. Şekil 3.3' den görüleceği gibi pH=6,68'den 10,53'e yükseldiğinde çözeltinin Fe⁺⁺ konsantrasyonu 10⁻⁸-10⁻⁷ mertebesine kadar düşmektedir [8]. Bizim çalışmamızda bu işlem Na(OH) ilavesi ile

yapılmaktadır. Daha sonra sistem hava üfleme sureti ile oksitleyici şartlara çekilmekte ve götüt çökmesi teşvik edilmektedir.



Şekil 3.2. Fe-Fe(OH)₂ ve Fe(OH)₃ kararlı alanları gözönüne alınarak çizilmiş potansiyel-pH diagramı [8].

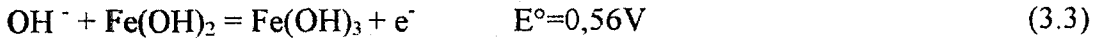


Şekil 3.3. pH'nın Fe(OH)₂ çözünürlüğüne etkisi [8].

$\text{Fe}^{++}-\text{Fe}^{+++}$ çiftinin potansiyeli pek çok farklı sistemde ölçülmüştür. Barry ve Hershey yaptığı araştırmalarda ve hesaplamalarda bu değeri $E^\circ=-0,772\text{V}$ olarak ortaya koymuşlardır. Buna karşılık Schumb, Sherill ve Sweetser ise aynı değeri $-0,770\text{V}$ olarak yayınlamışlardır [9]. Lattimer'e göre ise

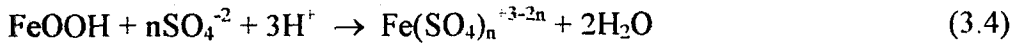


Buna karşılık alkali çözeltilerde $\text{Fe}^{++}-\text{Fe}^{+++}$ çiftinin potansiyeli



şeklinde bulunmuştur [9]. Buradanda anlaşılabileceği gibi ferros hidroksit, ferros iyonundan çok daha iyi bir redükleyicidir. Bu etki, demirin oksijen ile oksidasyonunda önemlidir.

Sülfürik asit çözeltilerinden demirin götit halinde çöktürülmesinde sülfat kompleksinin etkisi de büyüktür. Bilinen sülfat türleri FeSO_4^- , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^+$, FeHSO_4^{++} ve $\text{FeHSO}_4.\text{SO}_2$ dir. Şekil 3.1.4'te $\text{pH}=2$ 'de çözeltinin sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak FeOOH çözünürlüğü verilmektedir. Buradan da anlaşılabileceği gibi çözeltinin serbest SO_4^{-2} konsantrasyonundaki azalma Fe^{+++} çözünürlüğünün düşmesine neden olmakta, bu da götit oluşumunu teşvik etmektedir. Uygulamada SO_4^{-2} konsantrasyonu NaOH ilavesi ile kontrol edilmektedir. Şekil 3.4'te Mc Andrew, Wang ve Brown'un bir çalışmasında [9] mevcut reaksiyonların denge sabitleri ve sülfat kompleksi oluşturmak üzere FeOOH çözünmesinin genel eşitliği kullanılarak çizilmiştir.



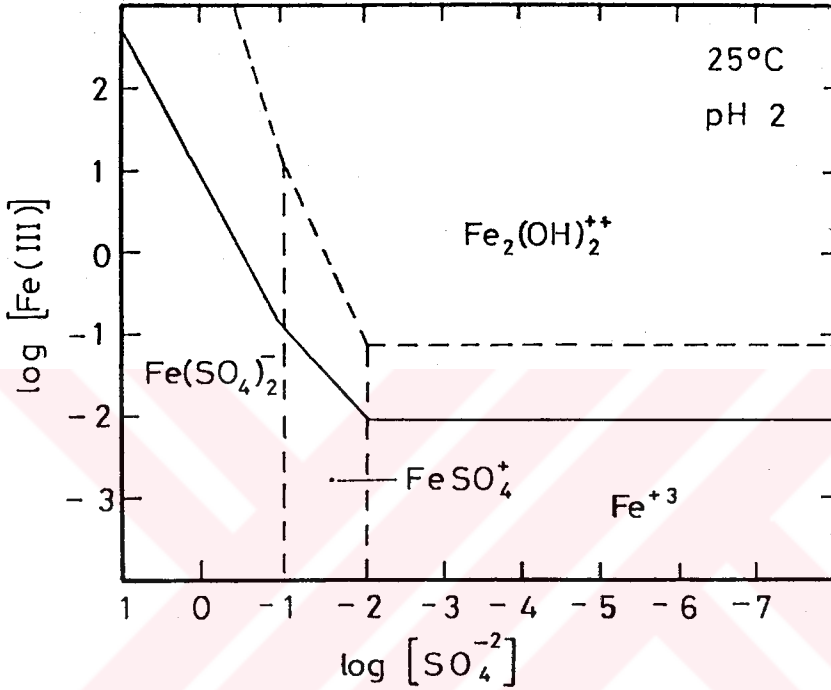
Burada $n=0, 1$ veya 2 dir. ve

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{+3-2n}]}{[\text{SO}_4^{-2}]^n [\text{H}^+]^3}$$

$$\log[\text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{+3-2n}] = \log K + n \log[\text{SO}_4^{-2}] - 3\text{pH} \quad (3.5)$$

Şekil 3.4 'de (3.5) nolu eşitlik ile çizilen çözünürlük eğrisinin eğimi,

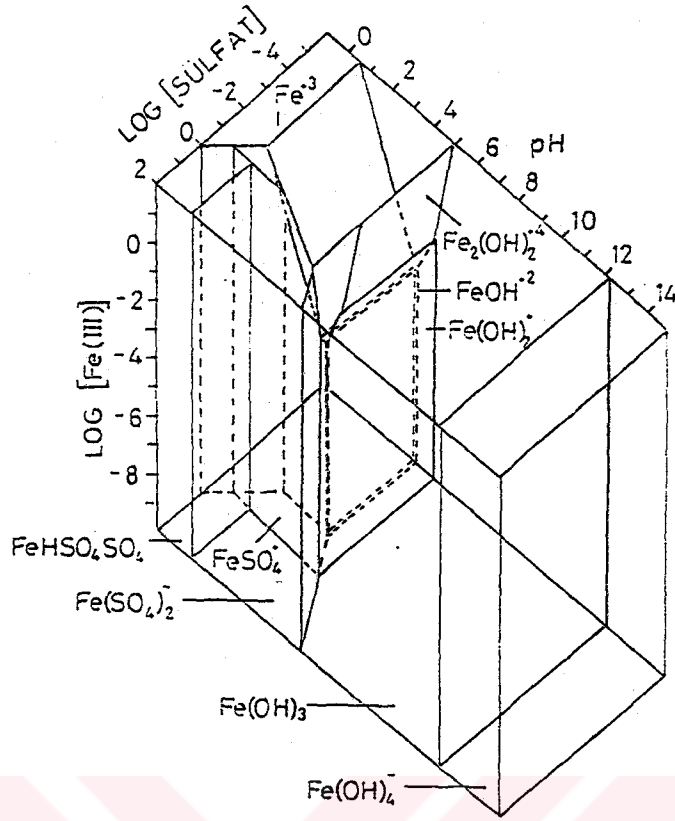
$$\frac{\log[\text{Fe(III)}]}{\log[\text{SO}_4^{-2}]} = n \quad \text{şeklinde verilmektedir.} \quad (3.6)$$



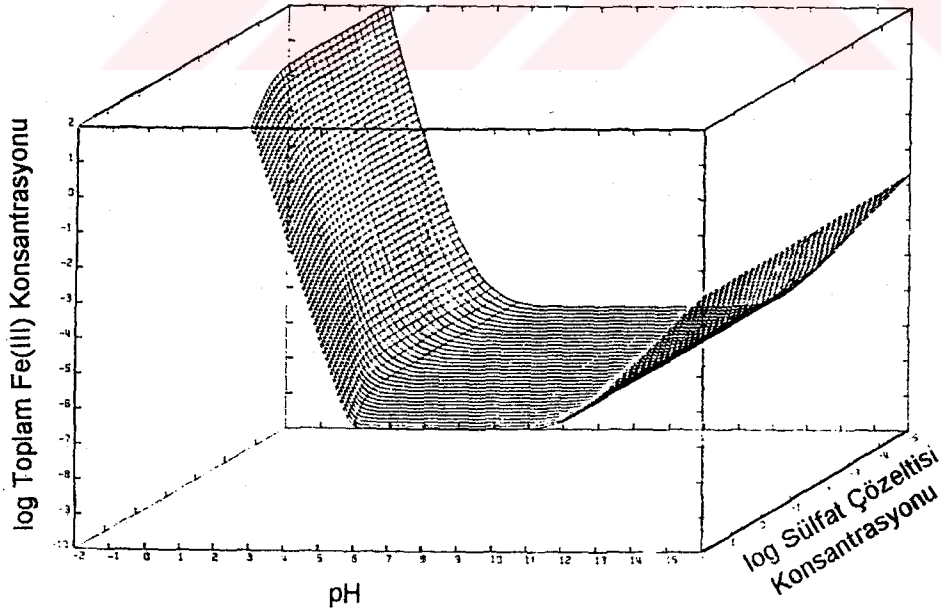
Şekil 3.4. Sülfata bağlı olarak FeOOH çözünürlüğü [9]

$\log[\text{Fe(III)}]$ -pH ve $\log[\text{Fe(III)}]$ - $\log[\text{SO}_4^{-2}]$ 'na ait kararlılık bölgeleri diyagramları bir araya getirilerek üç boyutlu kararlılık ve konsantrasyon diyagramları oluşturulmuştur. Şekil 3.5'te de Fe(III)-sülfat-su sistemine ait böyle bir diyagram verilmektedir. Bu diyagramda çözünürlük bir yüzey ile belirlenmektedir [10]. Bu üç boyutlu diagramda FeOOH çözünürlük yüzeyi Şekil 3.6'da verilmektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi sülfat konsantrasyonuna da bağlı olarak Fe(III) çözünürlüğü pH=2'den itibaren hızla düşmekte, pH=5.5-6 civarında bu düşüş yavaşlayıp pH=11'e kadar sabit kalmaktadır. Buradan da anlaşılacağı üzere pH=2-12 arası götit çökme aralığı olup istenen özelliğe göre çalışma pH'sı seçilmektedir.



Şekil 3.5. Demir(III)-sülfat-su sistemi (25°C) [10].

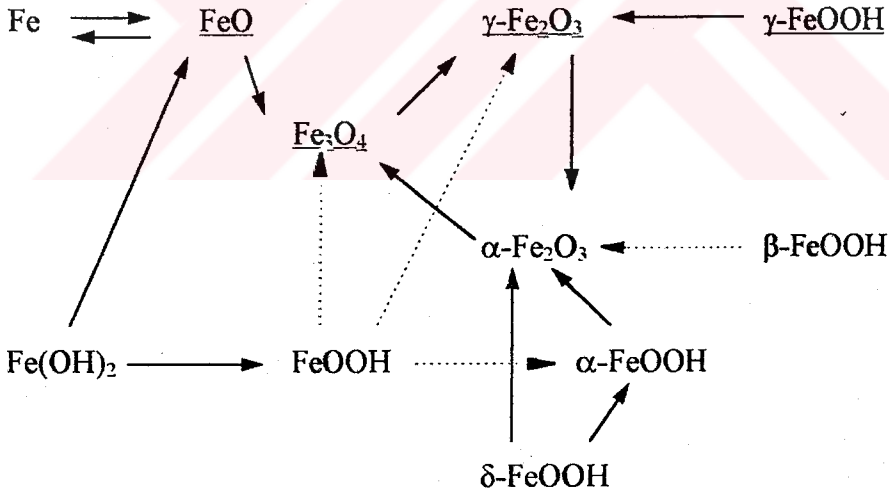


Şekil 3.6. FeOOH çözünürlük yüzeyinin 3 boyutlu bilgisayar çizimi (25°C) [10]

3.2. Fe-O-H Sistemi ve Manyetik Oksit Dönüşümü.

Demir oksitler ve oksitli demir bileşikleri arasındaki ilişkiler en iyi bilinen topotaksi dönüşümleridir. Şekil 3.7 'de demir oksit ve hidratlar arasındaki mümkün dönüşümler verilmektedir. Bu şekilde, topotaktik dönüşümler düz oklarla, non topotaktik dönüşümler ise kesikli oklarla verilmektedir. Ayrıca altları çizili olarak verilen bileşikler sıkı paket kübik yapıda diğerleri ise sıkı paket hegzagonal yapıdadır. Ancak β -FeOOH'ın daha kompleks bir yapısı vardır [11].

Bu araştırmaya göre $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'nin beklenmedik bir şekilde kararlı olduğu bulunmuştur. Fakat $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suya karşı çok duyarlıdır ve latiste yaklaşık %20 ferrik iyonu kalana kadar yapısını korur. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ topotaktik olarak FeO'ya yada non-topotaktik olarak Fe_3O_4 'e dönüşür. Kuvvetli alkali varlığında α -FeOOH'e oksitlenir



Şekil 3.7. Fe-O-H Sistemindeki mevcut dönüşümler [11].

fakat asla γ -FeOOH vermez. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'nin seyreltik hidrojen peroksit veya amonyum persülfatla yavaş oksidasyonu maghemite (γ -Fe₂O₃) verir. Kübik yapıda olan γ -Fe₂O₃ lepidocrocite'in (γ -FeOOH) dehidratasyonu ile de elde edilebilir [11].

bütün sıcaklıklarda Fe_3O_4 'e redüklenebilmektedir. (Bkz. Tablo 3.1). Aynı yorumla çok düşük H_2 kısmi basınçlarında ve 400°C 'tan düşük sıcaklıklarda redüksiyon süresine bağlı olarak metalik demire kadar gitmek de mümkündür.

$\alpha\text{-FeOOH}$ 'ten başlayarak kontrollü redüksiyon ve oksidasyonla $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ üretiminde maksimum sıcaklığın 400°C olması gerektiği Şekil 3.8.'den de anlaşılmaktadır. Zira 400°C üzerinde yapılacak redüksiyon ve oksidasyonlarda stabil faz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tir ve bu sıcaklıklarda elde edilecek Fe_3O_4 yapısının oksidasyonuyla sadece $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ elde edilebilmektedir.

Tablo 3.1. (3.4.) nolu denkleme ait hesaplamalar.

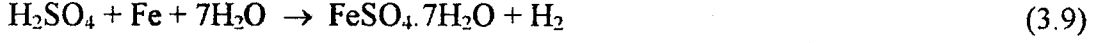
$$[\log K_{p1} = 813/T + 3.894] \quad [14]$$

Sıcaklık ,K ($^\circ\text{C}$)	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$\%\text{H}_2$
273 (100)	1184744.4	8.44×10^{-5}
373 (200)	410030.4	2.43×10^{-4}
573 (300)	205514.1	4.86×10^{-4}
673 (400)	126480.5	7.90×10^{-4}
773 (500)	88166.26	1.13×10^{-3}
873 (600)	66807.8	1.49×10^{-3}

Sarı renkte ve asiküler yapıdaki $\alpha\text{-FeOOH}$ kristalleri $230\text{-}270^\circ\text{C}$ arasında dehidrate edildiğinde kırmızı renkte asiküler hematite dönüşmektedir. Daha sonra bu hematit kristalleri, $300\text{-}400^\circ\text{C}$ 'de hidrojen atmosferinde tutulduğunda siyah renkte asiküler manyetite dönüşür. Ancak Van Oesterhout (1965) bu dönüşüm adımı bir miktar kalıntı Fe_2O_3 'ün yapıda bulunduğunu öne sürmüştür. Son adım manyetit tanelerinin yaklaşık 250°C 'de reoksidasyonudur. Böylelikle kırmızımsı kahverengi görünümde asiküler yapıda $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ elde edilir [1].

Gama demir oksit üretimi için yapılması gereken dönüşümler (Bunlar Şekil 2.2. 'de özetlenmiştir.) mümkün olan en yüksek titizlikle gerçekleştirilmelidir. Örneğin çok yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilen bir dönüşüm işlemi manyetik kayıta kullanılamayacak $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\sigma_s = 0.6 \text{ emu.g}^{-1}$) oluşumuna neden olacaktır. CAMRAS

reaksiyonu gereği ortamdaki ferrosülfatı tüketecek ve sistemin demir konsantrasyonu düşecektir. Ancak ortama ilave edilen hurda demir (3.8) nolu reaksiyonda oluşan sülfirik asit yardımı ile ,



reaksiyonu ile sisteme tekrar ferrosülfat verir ve böylelikle çözeltinin demir konsantrasyonu sabit kalır. Dört saat boyunca hava üflenerek yapılan bir karıştırma işlemi ile tane büyültme kademesi sonunda katı sıvı ayrımı yapılır. Elde edilen α -FeOOH kristalleri yaklaşık 0.25-1.25 μm . uzunluğunda ve 0.05-0.3 μm . genişliğindedir. Bu işlemde elde edilen asiküler α -FeOOH kristalleri 230-270°C'de dehidratasyona uğratarak asiküler kristalli hematite çevrilmektedir.



Elde edilen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristalleri H_2 ile 300-400°C'de manyetite redüklenir (3.11). Son işlem partiküllerin 200-500°C'de kırmızımsı kahve renkli $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e reoksidasyonudur (3.12).



BÖLÜM 4 : DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Hammaddeler

Manyetik demir oksitlerin üretim parametrelerinin incelenmesi ve yöntemin yerli hammadde kaynaklarına uygulanması amacı ile yapılan deneylerde $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kaynağı olarak Ereğli Demir Çelik Fabrikalarından temin edilen ve pickling banyosu artığı olarak adlandırılan demir vitriolü kullanılmıştır. Kullanılan hammaddenin kimyasal analizi Tablo 4.1.'de verilmektedir.

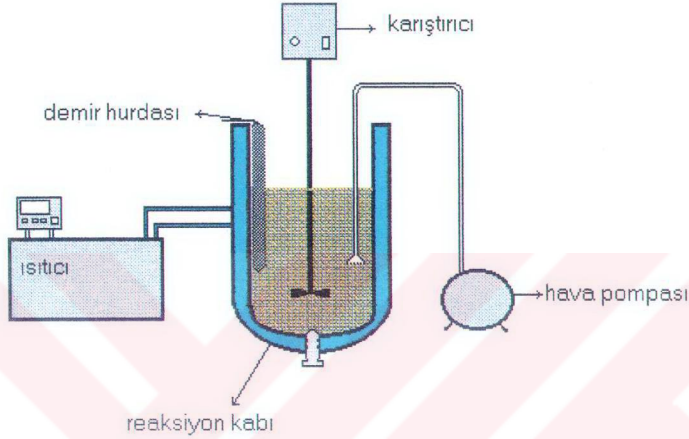
Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ün empürite analizi.

	ppm
Mn	3.7
Pb	0.56
Cu	0.36
Zn	0.53
Na	0.15
K	0.17
Ca	1.6
SiO_2	200

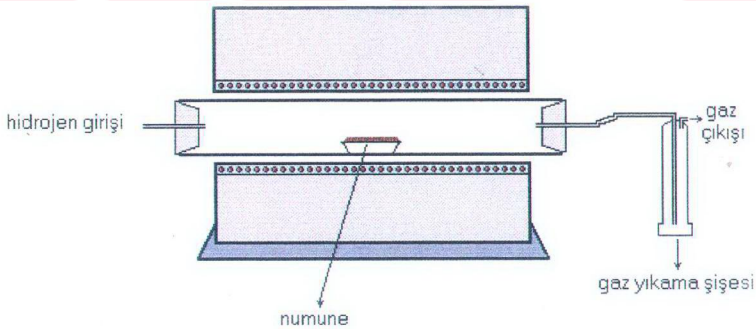
4.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler

Manyetik demir oksitlerin üretim parametrelerinin incelenmesine yönelik deneysel çalışmalar dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın götit çöktürme kademesinde VSL marka çift çidarlı bir litrelik reaksiyon kabı kullanılmıştır, deney sistemi Şekil 4.1'de verilmektedir. Götit tanelerinin dehidratasyonu için NUVE marka 250°C 'ye çıkabilen ve 10^{-2} - 10^{-3} mmHg basıncına kadar vakum uygulanabilen bir etüv

kullanılmıştır. Redüksiyon ve reoksidasyon işlemleri 1100°C'ye kadar çıkabilen HERAUS marka tüp fırınlarda gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin yapıldığı sistem Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Götite çöktürme deney seti



Şekil 4.2. Redüksiyon ve reoksidasyon deneylerinin yapıldığı sistem.

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen ara ve nihai ürünlere yönelik incelemelerde x-ışınları analizlerinde RIGAKU marka x-ışınları difraktometresi, yüzey alanı ölçümlerinde QUANTA CHROM BET ADSORBSİYON cihazı, ürünlerin fotograflanmasında ve difraksiyon paterni incelemelerinde JOEL (JEM-2000 EX) marka geçirimli elektron mikroskobu kullanılmıştır. Dehidratasyon sıcaklığının saptanmasında SHIMADZU marka TG cihazı kullanılmıştır. Bunların yanı sıra manyetik ölçümler Pakistan, Bulgaristan ve Türkiye’de çeşitli VSM tipi manyetik ölçerler ile gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal analizlerde; Fe^{++} , EDTA ile titrasyon yapılmıştır, Fe^{+++} ise; HNO_3 ile tüm demir Fe^{+++} ’e oksitlendikten sonra toplam demir analizi yapılmış bundan Fe^{++} çıkarılmak sureti ile bulunmuştur.

Deneylerde kullanılan diğer alet ve malzemeler standart cam eşyalar, pH metreler, kimyasal safiyette asit ve diğer kimyasallardır.

4.3. Deneylerin Yapılışı

4.3.1. Çekirdekleştirici Ürün Eldesine Yönelik Deneyler

Çekirdekleştirici ürün eldesine yönelik çalışmalarda CAMRAS Patentine [5] uygun olarak stokiometrik oranda $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve NaOH suda çözülendirilerek bir beherde üstten karıştırma yolu ile reaksiyona sokulmuştur. Ürün özelliklerinin belirlenmesi ve en uygun reaksiyon süresinin saptanması amacı ile 2,7,12,17 ve 22 saat süre ile reaksiyonlar yapılmıştır. Bu ürün üzerinde standart analizler yapılmıştır.

4.3.2. Götüt Çöktürme Deneyleri

Götüt çöktürme kademesinde, bir önceki safhada elde edilen çekirdekleştirici ürün Şekil 4.1’de gösterilen reaksiyon şişesinde hazırlanmış çözeltiye ilave edilerek deney yapılmıştır. Bu deneylerde, çözelti başlangıç demir konsantras-yonunun, üflenen hava miktarının ve hava kabarcığı çapının etkisi araştırılmıştır. Çözelti

konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde, 37.5g., 50g., 75g. ve 100g. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /l konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Hava miktarının belirlenmesine yönelik deneylerde 50, 150, 250 ve 450 l.s^{-1} konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Kabarcık çapının etkisinin belirlenmesi deneyleri ise standart 1,2 ve 3 numara firit çubuklar (firitlerin gözenek çapları Tablo 5.1' de verilmektedir.) kullanılarak yapılmıştır. Bu deneylerden çıkan ürünler standart olarak 390°C'de ¼ saat redüksiyona ve 225°C'de 2 saat reoksidasyona tabi tutulduktan sonra daha önce belirtilen analiz yöntemleri ile değerlendirilmiştir.

4.3.3. Dehidratasyon ve Redüksiyon Deneyleri

4.3.3.1. Dehidratasyon Deneyleri

Götit çöktürme kademesinden alınan ürünün dehidratasyon sıcaklığı ve süresinin belirlenmesine yönelik yapılan bu deneylerde TG cihazı ile dehidratasyon sıcaklığı saptanmıştır. Daha sonra bu sıcaklıkta dehidratasyon süresi optimize edilmiştir.

4.3.3.2. Redüksiyon Deneyleri

Proses gereği yapılan redüksiyon işleminin şartlarının belirlenmesi amacıyla süre ve sıcaklık incelemesine yönelik deneyler yapılmıştır. Reaksiyon süresinin belirlenmesi amacı ile yapılan çalışmalarda 5, 10, 15, ve 30 dakika süre ile deney yapılmıştır. Daha sonra optimum sürede 360°C, 370°C, 380°C ve 390°C'lerde sıcaklık belirleme deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerden çıkan ürünler standart olarak 225°C'de 2 saat süre ile reoksidasyon işlemine tabi tutulduktan sonra standart analiz yöntemleri ile değerlendirilmiştir.

4.3.4. Reoksidasyon Deneyleri

Bu işlem redüksiyon kademesinden elde edilen Fe_3O_4 'ten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ üretimine yöneliktir. Bu kademede reoksidasyon sıcaklığının belirlenmesi amacı ile 200, 220, 250, 270 ve 300°C sıcaklıklarında deney yapılmıştır. Buradan elde edilen optimum

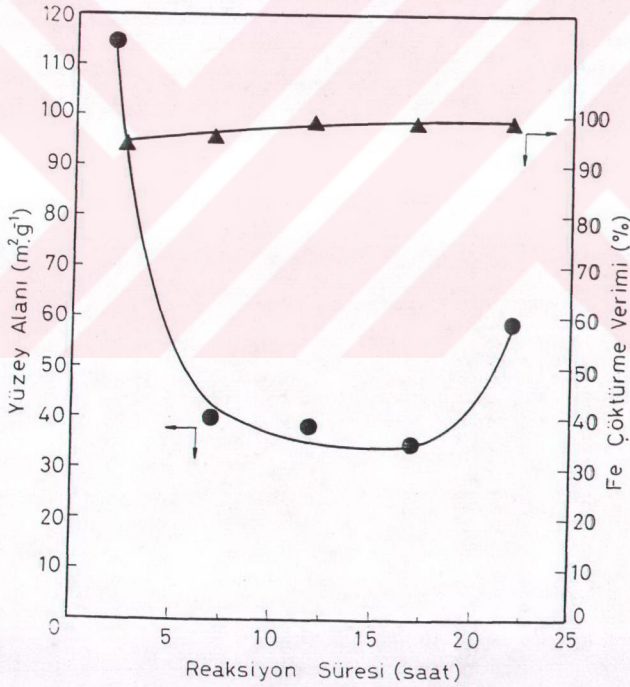
sıcaklıkta deney süresini belirlemek amacı ile 1, 2, 5, 7, 10 ve 15 saat sürelerle deney yapılmıştır. Elde edilen numuneler standart analiz yöntemleri ile değerlendirilmiştir.



BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARI

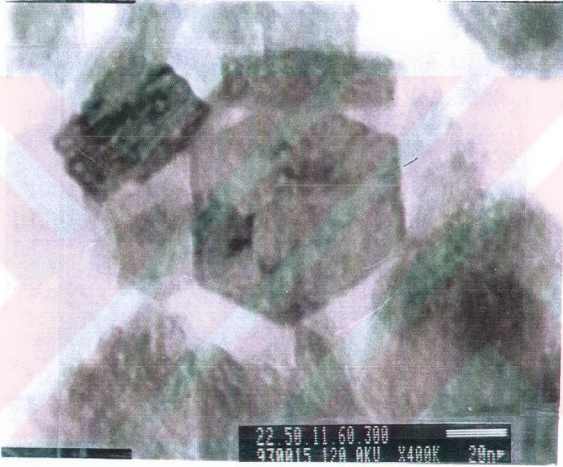
5.1. Çekirdekleştirici Deney Sonuçları

Bu deneylerde CAMRAS patentine [5] uygun olarak hazırlanan çekirdek üründe, reaksiyon süresinin ürün özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo A.1'de ve Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Çekirdekleştirici üretiminde, ürün yüzey alanının ve verimin zamanla değişimi. (25°C, 600dev.dak.⁻¹ karıştırma hızı)

Şekil 5.1. 'den de görüldüğü gibi, çekirdekleştirici olarak kullanılacak olan ara ürünün yüzey alanı reaksiyon süresinin 2 saatten 17 saate çıkarılması ile $115 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 'dan $35.14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 'a düşmüştür. Ancak reaksiyon süresinin 22 saate çıkarılması ile yüzey alanı $59.48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 'a yükselmiştir. Ayrıca demirin çökme verimi 2 saat ile 22 saat arası yapılan deneylerde büyük farklılık göstermemektedir. Şekil 5.2'de optimum şartlarda elde edilen ürünün TEM görüntüsü verilmektedir.



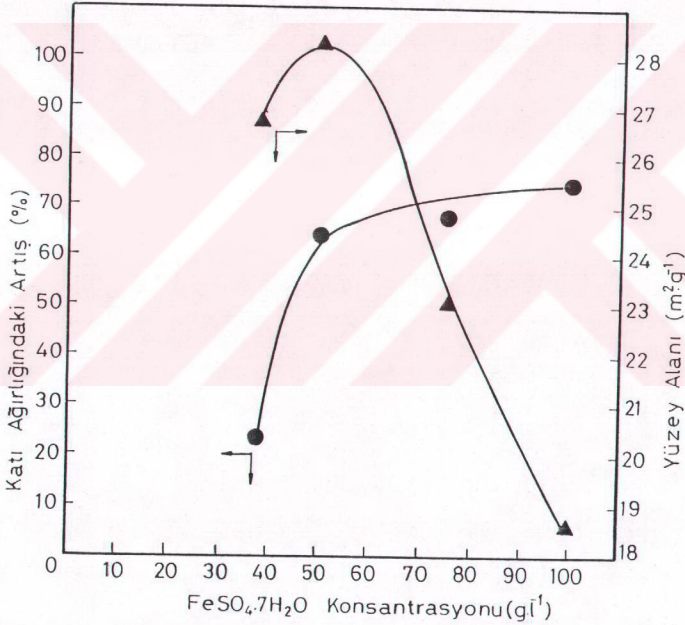
Şekil 5.1. Optimum şartlarda elde edilen ürünün TEM görüntüsü.
(25°C , 600 dev.dak^{-1} karıştırma hızı, 17 saat reaksiyon süresi)

5.2. Götüt Çöktürme Deneyleri Sonuçları

Asiküler yapıdaki götüt tanelerini elde etmek amacıyla yapılan bu seri deneylerde, kullanılan hava miktarının, çözelti başlangıç demir konsantrasyonunun ve hava kabarcık çapının etkisi araştırılmıştır.

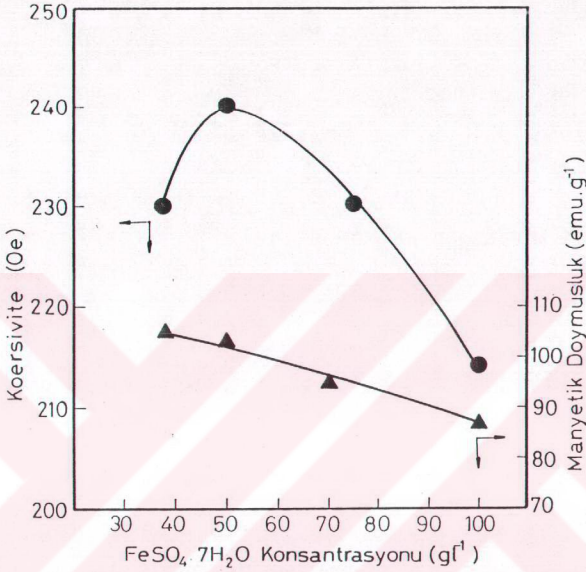
5.2.1. Götüt Çöktürme Deneylerinde Başlangıç Demir Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç demir konsantrasyonunun, götüt çöktürme reaksiyonu ve nihai ürün özelliklerine etkisinin araştırılması amacıyla yapılan deneylerin sonuçları Tablo B.1'de verilmiştir. Bu tablodaki nihai ürün özelliklerine ait sonuçlar Şekil 5.3 ve Şekil 5.4' de verilmektedir. Şekil 5.3 'de verilen katı miktarındaki artış çekirdekleştirici olarak ilave edilen katı miktarı üzerine çöktürülen götütün % artışını vermektedir.



Şekil 5.2.3. Çözeltili başlangıç konsantrasyonunun ürün miktarı ve yüzey alanına etkisi. (60°C, 4 saat, 300 dev.dak.⁻¹, 450 l.s⁻¹ hava debisi)

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4 nihai ürün özellikleri dikkate alınarak incelendiğinde optimum başlangıç konsantrasyonunun 50 g l^{-1} $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olduğu sonucuna varılmıştır.

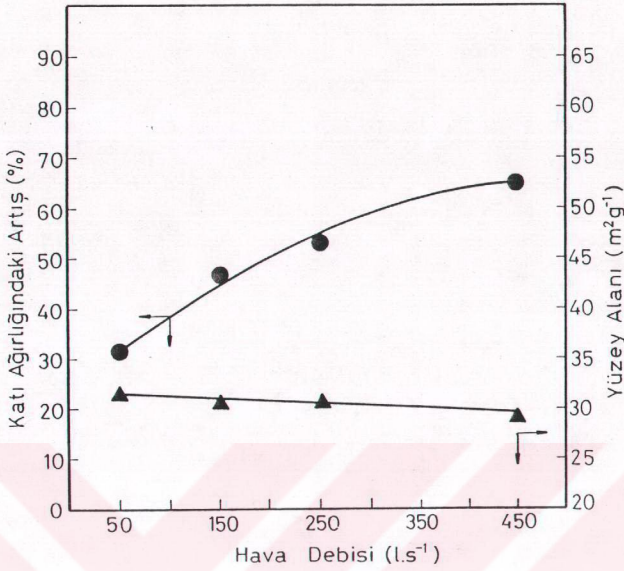


Şekil 5.4. Çözelti başlangıç konsantrasyonunun ürün manyetik özelliklerine etkisi. (60°C , 4 saat, 300 dev.dak^{-1} , 450 l.s^{-1} hava debisi)

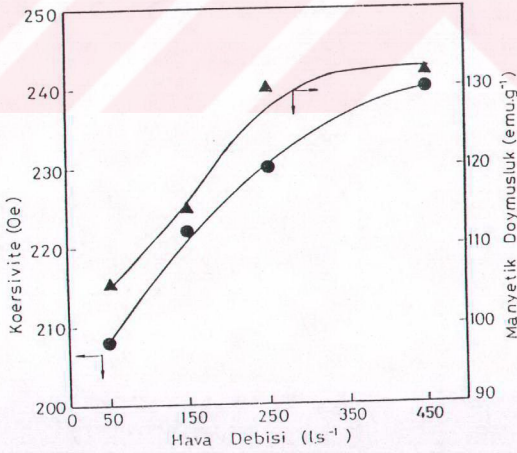
5.2.2. Götüt Çöktürmede Hava Debisinin Etkisi

Hava debisinin, götüt çöktürme reaksiyonu ve nihai ürün özelliklerine etkisinin araştırılması amacıyla yapılan deney sonuçları Tablo C.1'de verilmiştir. Bu tabloda verilen nihai ürün özelliklerine ait sonuçlar Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'de verilmiştir.

Bu iki şekilden de görüleceği gibi 450 l.s^{-1} 'lik hava debisi nihai ürün özellikleri açısından en uygun hava miktarı olarak saptanmıştır.



Şekil 5.5. Götüt çöktürmede hava debisinin, ürün miktarı ve yüzey alanına etkisi. (60°C, 50g.l⁻¹ FeSO₄.7H₂O, 4 saat, 300 dev.dak.⁻¹)

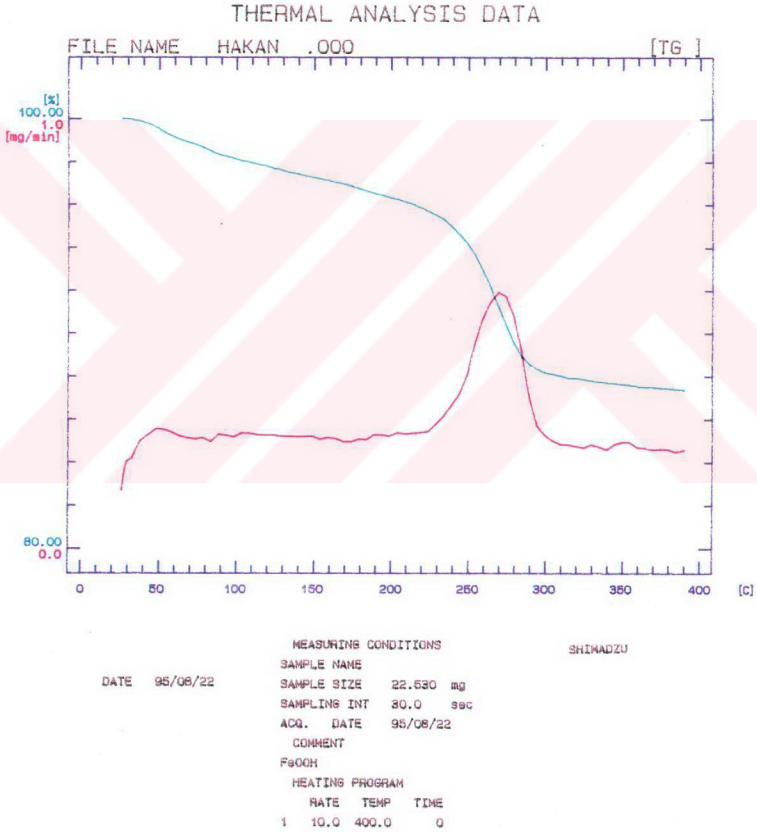


Şekil 5.6. Götüt çöktürmede hava debisinin, ürün manyetik özelliklerine etkisi. (60°C, 50g.l⁻¹ FeSO₄.7H₂O, 4 saat, 300 dev.dak.⁻¹)

5.3. Redüksiyon Deneyleri Sonuçları

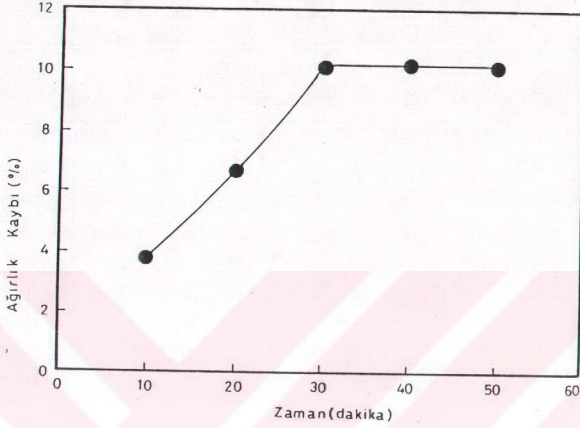
5.3.1. Dehidratasyon Deneyleri Sonuçları

Götit çöktürme deneylerinden, optimum şartlarda elde edilen α -FeOOH redüksiyon işlemine tabi tutulmadan önce dehidrate edilmiştir. Dehidratasyon sıcaklığı termogravimetrik yolla saptanmıştır. Bu deneyin sonuçları Şekil 5.8 'de verilmiştir.

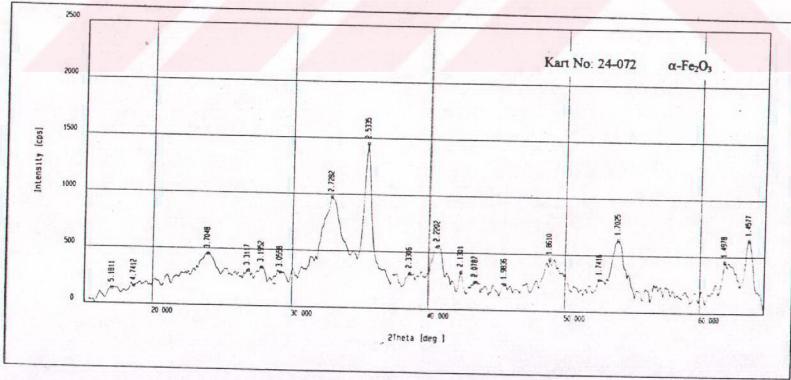


Şekil 5.8. Götit Numunesinin TG incelemesi.

Bu diagramdan 250°C en uygun sıcaklık olarak saptanmış ve deney süresinin belirlenmesine yönelik çalışmalar bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo D.1'de ve Şekil 5.3.1.2'de verilmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi 250°C'de yapılan dahidratasyon işlemi 30 dakikada tamamlanmıştır.



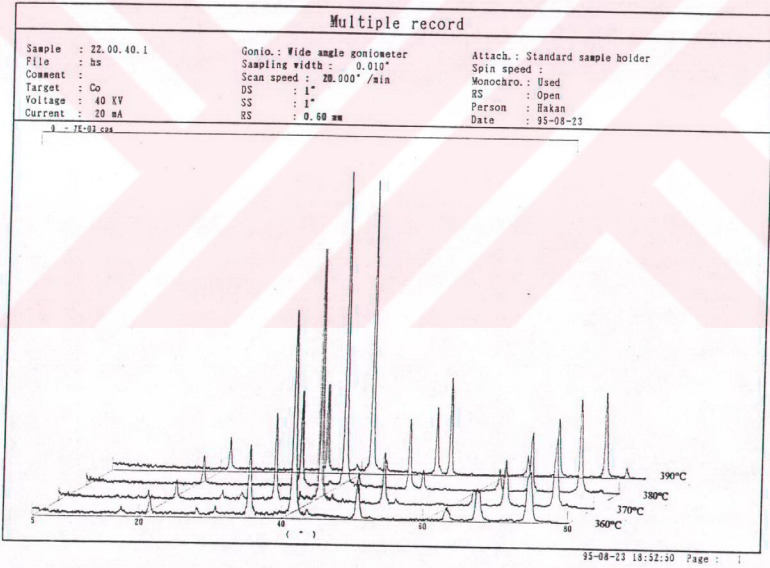
Şekil 5.9. Dehidratasyonda zamana bağlı ağırlık değişimi.



Şekil 5.10. Dehidratasyondan çıkan ürünün x-ışınları difraktogramı.

5.3.2. Redüksiyon Deneyleri Sonuçları

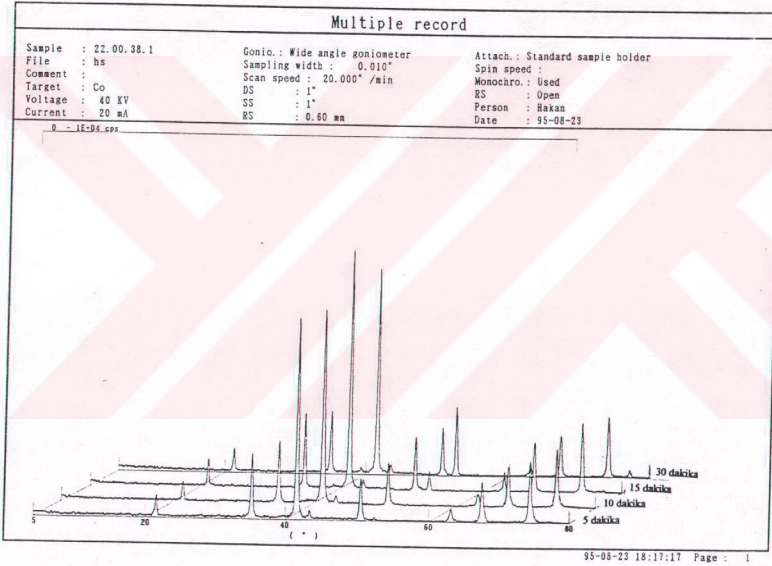
Dehidratasyondan çıkan Fe_2O_3 'ün, en uygun özellikteki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e dönüşümünü sağlayacak redüksiyon sıcaklığının tespiti amacıyla 360-390°C sıcaklıkları arasında farklı sürelerde redüksiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.11.'de 360, 370, 380 ve 390°C'lerde yapılan deneylerde elde edilen numunelerin x-ışınları incelemeleri verilmektedir. Şekil 5.12'de ise 5, 10, 15 ve 30 dakika sürelerde 390°C'de yapılan deneylerin x-ışınları incelemeleri verilmektedir. Ayrıca x-ışınlarının değerlendirmeleri Şekil A1, A2, A3, A4, A5, A6 ve A7 olarak verilmiştir.



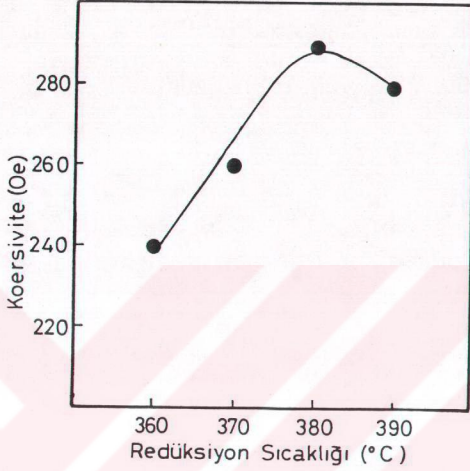
Şekil 5.11. Farklı sıcaklıklardaki redüksiyon deneyleri x-ışınları incelemeleri (1/4 saat).

Ayrıca 360, 370, 380 ve 390°C deney sıcaklıklarında 15 dakika süre ile yapılan redüksiyon deneylerinden alınan numunelerin aynı şartlarda reoksidasyonu sonrası yapılan koersivite ölçümleri sonuçları Tablo D.2'de ve Şekil 5.13.'de verilmektedir.

X-ışınları difraksiyon taramaları ve Şekil 5.13. ten görülebileceği gibi α -Fe₂O₃'ün H₂ ortamında 380°C sıcaklıkta 15 dakika süreyle redüklenmesi ile yapıda Fe₂O₃ kalmamakta ve Fe₃O₄ fazı elde edilmektedir.



Şekil 5.12. Farklı sürelerde yapılan redüksiyon deneylerinin x-ışınları incelemeleri. (380°C'de redüklenmiştir.)

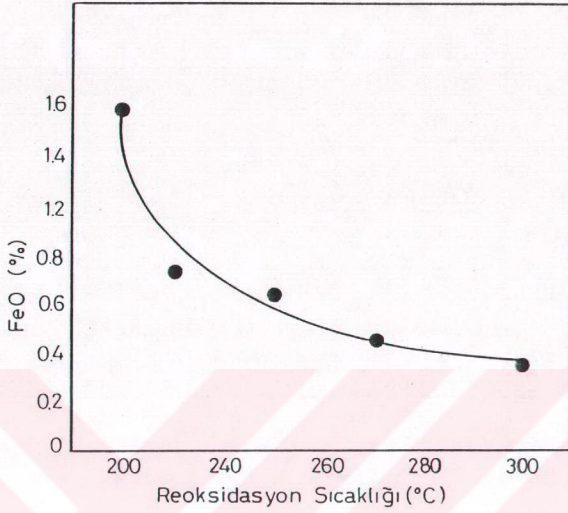


Şekil 5.13. Redüksiyon sıcaklığının koersivite üzerine etkisi. (1/4 saat)

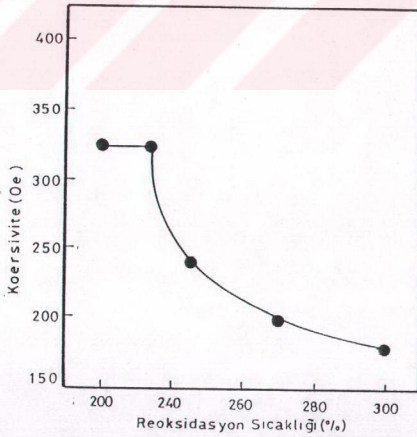
5.4. Reoksidasyon Deneyleri

Manyetik bant teknolojisinde kullanılan manyetik demir oksitlerin üretiminde son kademe olan reoksidasyonda, reaksiyon süresi ve sıcaklığının ürün özelliklerine etkisinin araştırılmasına yönelik deneylerin sonuçları Tablo E.1 ve E.2’de verilmiştir. Ayrıca Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’de reoksidasyon sıcaklığının etkisi, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’te de sürenin etkisi grafikler yardımı ile verilmiştir.

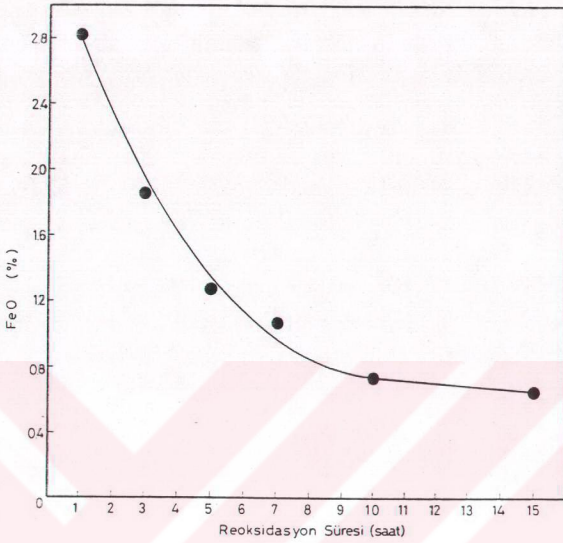
Şekillerden de görülebileceği gibi optimum reoksidasyon sıcaklığı 220-230°C arasındır. Bu sıcaklıkta yapılan deneylerde ise reoksidasyon süresinin artmasının nihai ürünün koersivitesini arttırdığı gözlenmiştir. Nihai üründe kalan Fe^{++} açısından incelendiğinde, Fe^{++} miktarının zamanla azaldığı bulunmuştur.



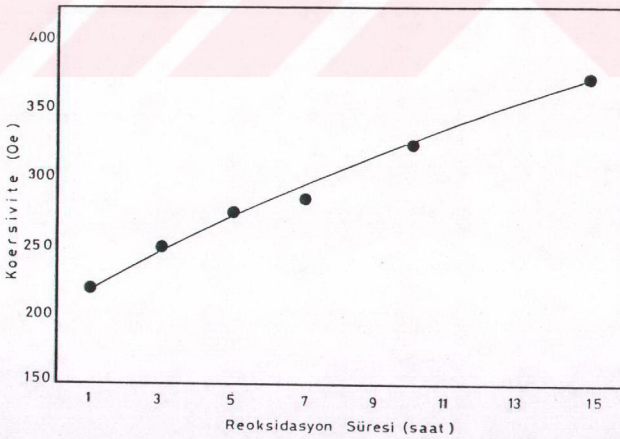
Şekil 5.14. Nihai ürünlerdeki Fe^{++} miktarının reoksidasyon sıcaklığı ile değişimi. (10 saat)



Şekil 5.15. Reoksidasyon sıcaklığının nihai ürün manyetik özelliklerine etkisi. (10 saat)



Şekil 5.16. Reoksidasyon süresinin nihai ürünlerdeki Fe^{++} miktarına etkisi. (220°C)



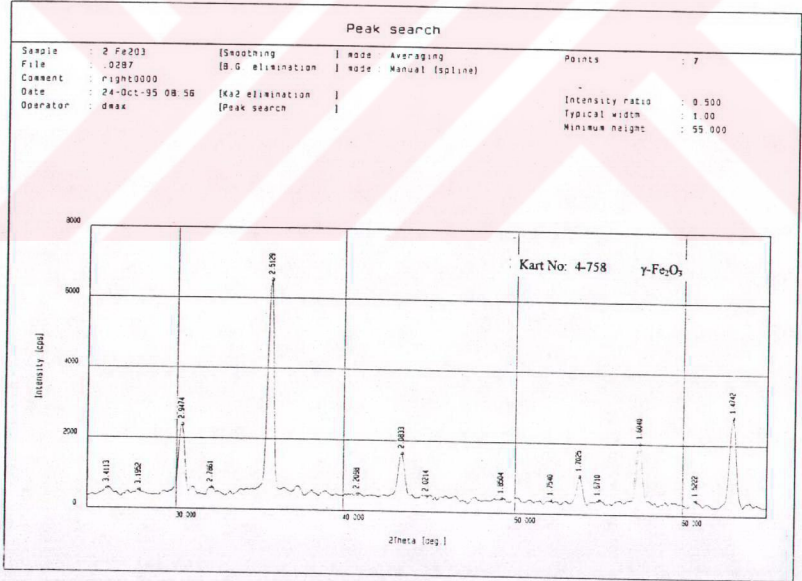
Şekil 5.17. Reoksidasyon süresinin ürünün manyetik özelliklerine etkisi. (220°C)

5.5. Optimum Şartlarda Üretilen Manyetik Oksidin Karakterizasyonu

Bölüm 4.3'te de anlatıldığı gibi çalışmanın her safhasında kimyasal analiz yan sıra ürünün karakterizasyonuna yönelik çalışmalar yapılmıştır. Benzer bir çalışma da optimum şartlarda üretilen manyetik oksit malzemede yapılmıştır.

Yapılan yüzey alanı ölçümlerinde bu çalışma çerçevesinde üretilen manyetik oksitin yüzey alanı değeri $28.3\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

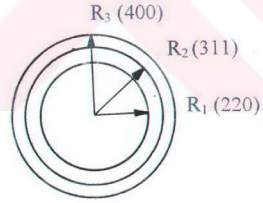
Üretilen manyetik demir oksitin x-ışınları diagramı Şekil 5.18.'de, TEM incelemesi Şekil 5.19.'de, difraksiyon paterni ve ilk üç halkasının şematik görüntüsü Şekil 5.20.'te, Şekil 5.21'deki TEM fotoğrafından bulunan boy/çap oranları Tablo 5.2'de ve VSM ile çekilen B-H eğrisi ise Şekil 5.21.'te verilmektedir.



Şekil 5.18. Optimum koşullarda üretilen manyetik oksitin x-ışınları diagramı.



Şekil 5.19. Optimum koşullarda üretilen manyetik oksitin TEM incelemesi.



Şekil 5.20. Optimum koşullarda üretilen manyetik oksitten alınan difraksiyon paterni ve ilk üç halkasının şematik gösterilimi.

Şekil 5.20.'te görülen numune için yapılan hesaplamalar;

$$120\text{kV} \rightarrow 0.0338\text{Å}^\circ ; L=100\text{cm.}$$

$$dR = L \rightarrow d=L/R$$

$$R'_1=2.3 \text{ cm.} \quad R_1=1.15 \text{ cm.}$$

$$R'_2=2.65 \text{ cm.} \quad R_2=1.325 \text{ cm.}$$

$$R'_3=3.2 \text{ cm.} \quad R_3=1.6 \text{ cm.}$$

$$d_1 = (0.03348 \text{ Å}^\circ \times 100 \text{ cm.})/1.15 \text{ cm.} = 2.911 \text{ Å}^\circ \quad (220)$$

$$d_2 = (0.03348 \text{ Å}^\circ \times 100 \text{ cm.})/1.325 \text{ cm.} = 2.597 \text{ Å}^\circ \quad (311)$$

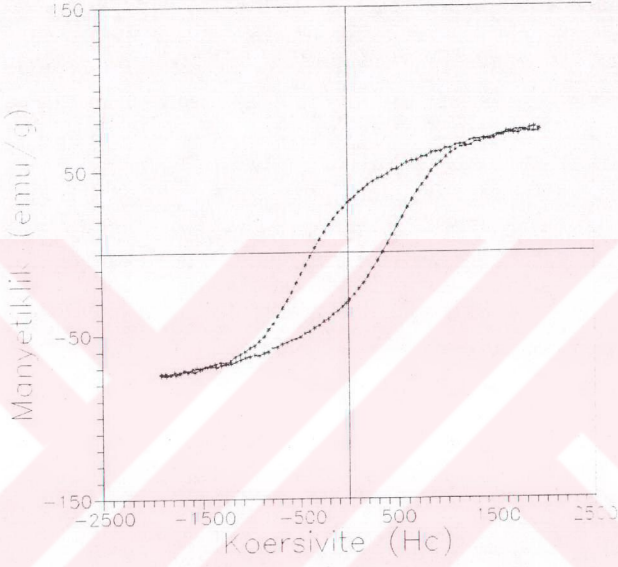
$$d_3 = (0.03348 \text{ Å}^\circ \times 100 \text{ cm.})/1.6 \text{ cm.} = 2.093 \text{ Å}^\circ \quad (400)$$

Şekil 5.18 ve Şekil 5.20'ten görülebileceği gibi optimal koşullarda elde edilen demir oksit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'tür. Bu demir oksitin TEM imajı morfolojik açıdan yapının asiküler olduğunu ve boy çap oranının 8-10 arasında olduğunu göstermektedir. X-ışınlar ve TEM imajı ile karakterize edilen oksitin histerisis eğrisi ise elde edilen malzemenin 380 Oe koersivite ve 75.5 emu.g^{-1} manyetik doymuşluk değerine sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2. Şekil 5.19.'deki fotoğraftan elde edilen boy/çap oranları.

Boy (mm)	Çap (mm)	Boy/Çap
24	3	8
22	4	5.5
21	3	7
25	3	8.3
24	4	6
19	2	9.5
20	2	10
19	2	9.5
21	3	7
16	3	5.3

Ortalama boy/çap oranı: 7.61



Şekil 5.21. Optimum şartlarda elde edilen manyetik demir oksitin B-H eğrisi.

BÖLÜM 6. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

6.1. Götüt Çekirdeklerinin Oluşturulması

Bütün kimyasal çöktürmelerde ve sıvı fazdan kristalleştirme işlemlerinde, kristalleşme, çekirdek oluşumu ve çekirdeğin büyümesi aşamalarından meydana gelmektedir. Bu genel tanım içerisinde asiküler yapıdaki manyetik demir oksitlerin üretiminde de çekirdekleştiricinin üretimi gerekmektedir.

CAMRAS Patentine[5] uygun olarak üretilecek manyetik demir oksitlerin başlangıç hammaddesi Bölüm 2’de de belirtildiği gibi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ’nun NaOH ile olan reaksiyonundan oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_2$ çekirdekleridir. Bu çekirdeklerin oluşturulmasında kimyasal terkipten çok mayalama süresinin etkisi büyüktür. Şekil 5.1. ve Tablo A.1’den görüldüğü gibi mayalama süresinin başlangıcından itibaren 2 saat sonra kimyasal reaksiyon % 95-100 mertebelerinde tamamlanmaktadır. Ancak çekirdek oluşumundan sonra yapılacak ve nihai amacı $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ olan işlemlerde belirli bir boy/çap oranında ürün elde etmek için oluşturulacak çekirdeklerin geometrik şekli ve tane boyutunun bir başka ifadesi olan spesifik yüzey alanı son derece önemlidir. Çekirdek oluşturma deneyleri öncesi ve sonrasında edinilen tecrübelerle göre üretilen çekirdeklerden istenilen boy/çap oranındaki bir $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eldesi için çekirdekleştiricinin spesifik yüzey alanının $35\text{-}40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ mertebesinde olması gerekmektedir. Şekil 5.1.’den görüldüğü gibi mayalama işlemi sonrasında meydana gelen götüt çekirdeklerinin spesifik yüzey alanı ancak 7 saatlik işlem süresinden sonra $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ’a ulaşmakta ve 7-17 saat arasında spesifik yüzey alanı $35\text{-}40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ arasında sabit kalmaktadır. 17 saatlik işlem süresinden sonra spesifik yüzey alanının $35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ’dan $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ’a çıkması mekanik karıştırma etkisi ile tanelerin deformasyonundan kaynaklanmaktadır.

Bu yorumlara göre çekirdekleştirme işlemi sırasında optimal işlem süresi 7 saat olarak görülmesine rağmen, bundan sonraki deney aşamalarında kaynaklarla uyum içerisinde çalışılması amacıyla optimal süre olarak 17 saat seçilmiştir. Şekil 5.2.’de

görülen ve 17 saatte elde edilen çekirdeklerin TEM imajı bu götit embriyonlarının literatüre [15] uygun olarak, asiküler yapıdaki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'in üretimi için uygun morfolojide olduğunu göstermektedir.

6.2. Götit Çöktürme Deneyleri

CAMRAS Patentine [5] ve yapılan deneysel ölçümlerdeki sonuçlara uygun olarak 17 saatlik işlem süresinde üretilen çekirdeklerden başlayarak manyetik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ üretiminin ikinci aşaması üretilen çekirdeklerin üzerine asiküler yapıda tane verecek şekilde $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 'ın çöktürülmesidir. Bu amaçla 60°C sıcaklık ve 4 saat sürede yapılan çekirdekleştirici ilaveli götit çöktürme deneylerinde öncelikle başlangıç demir konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Şekil 5.3' den görüleceği gibi 300 dev.dak⁻¹ karıştırma hızında ve 450 l.s⁻¹ hava üfleme hızında yapılan götit çöktürme deneylerinde 37.5 g.l⁻¹ $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonundan başlayarak 50 g.l⁻¹ konsantrasyonuna kadar çekirdeklerde götit çöktürmeden meydana gelen ağırlık artışı %65' e kadar artarken spesifik yüzey alanında 26.7 m².g⁻¹ dan 28.3 m².g⁻¹ a yükselmektedir. Bu ani yükselişten sonra başlangıç $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunun 50 g.l⁻¹ ten 100 g.l⁻¹ e kadar yükseltilmesi çekirdek üzerindeki ağırlık artışını %65' ten %75' e getirirken spesifik yüzey alanı ise 28.3 m².g⁻¹ ten 18.6 g.l⁻¹ a kadar düşmektedir. Dolayısı ile istenilen vasıflarda bir manyetik oksit üretimi için verilen deneysel şartlarda 50 g.l⁻¹ $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ başlangıç konsantrasyonu yeterli olmaktadır. Bu konsantrasyondan büyük değerlerde ise götit taneleri büyümekte ve dolayısı ile spesifik yüzey alanı küçülmektedir.

Farklı başlangıç $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonlarında 60°C reaksiyon sıcaklığı, 300 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 4 saat reaksiyon süresi ve 450 l.s⁻¹ hava üfleme hızında elde edilen götit numunelerinin daha sonraki bölümlerde belirtilen şartlarda, manyetik oksite dönüştürülebilmesi ile elde edilen koersivite ve manyetik doymuşluk değerleri Şekil 5.4' dedir. Şekilden de görülebileceği gibi 50 g.l⁻¹ $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonundan çöktürülen götitten elde edilen manyetik ürün en yüksek (240 Oe) koersivite değeri ve 103.7 emu.g⁻¹ 'lık manyetik doymuşluk değerini vermektedir. Yüksek başlangıç konsantrasyonunda spesifik yüzey alanının küçülmesi ile birlikte koersivite ve manyetik doymuşluk değerlerinde düşüş kaydedilmektedir. Dolayısı ile

çöktürülen götütte en uygun spesifik yüzey alanı ve manyetik değerleri veren başlangıç konsantrasyonu $50 \text{ g.l}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ değerindedir.

Demir sülfat içeren sistemlerden demirin götit halinde çöktürülmesinde çözeltideki Fe^{++} ionlarının $\text{pH}=2-3$ mertebesinde Fe^{+++} e yükseltgenmeleri şarttır. Çözeltideki Fe^{+++} nin, oksijen ile +3 değerliliğe yükseltgenmesi Hybie Teorisine göre çözeltideki çözünmüş oksijenden çok hava kabarcığının Fe^{++} ionu ile temas yüzeyinde meydana gelmektedir. Dolayısı ile de bu tip yükseltgenme işlemlerinde hava kabarcık sayısı ve şeklinin önemi büyüktür. Hava üflenerek gerçekleştirilen oksidasyonun etkin olabilmesi için sıvı-gaz temas yüzeyinin büyütülmesi ve kabarcık çapının azaltılması gerekmektedir. Şekil 5.5' de 60°C 'de $50 \text{ kg.m}^{-3} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ başlangıç konsantrasyonunda, 300 dev.dak^{-1} ve 4 saat süre ile yapılan götit çöktürme deneylerinde hava debisinin 50 l.s^{-1} 'den başlayarak 450 l.s^{-1} 'e kadar yükseltilmesi ile götit üzerindeki katı ağırlığındaki artış %30'lardan %65 seviyesine çıkmakta, çöken ürünün yüzey alanı ise $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ mertebelerinde sabit kalmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi 400 l.s^{-1} 'ten sonra hava debisinin katı ağırlığındaki artış miktarına etkisi yoktur. Tablo 5.1'de, 450 l.s^{-1} hava debisinde yapılan çalışmalarda, çeşitli hava üfleme fritleri ile yapılan deneylerde fritteki por çapının azalması ile götitin daha verimli çöktüğü kanıtlanmaktadır.

Bu iki deneysel tespit demir sülfatlı çözeltilerden götit çöktürmede Fe^{++} ionunun gaz kabarcığı yüzeyinde oksitlendiğini, debinin artırılması ve kabarcık çapının küçültülmesi ile sıvı-gaz teması arttığından bu oksidasyon reaksiyonunun hızlandığını kanıtlamaktadır.

Hava debisinin çöken götitin karakteri üzerindeki diğer bir etkiside bundan elde edilecek nihai manyetik ürünün özelliklerini belirlemesidir. Bölüm 6.1' de de belirtildiği gibi 240 Oe 'lik koersiviteye ve 130 emu.g^{-1} lık manyetik doymuşluktaki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eldesi için götit çekirdekleri üzerinde %65'lik bir ağırlık artışı sağlamak gerekmektedir. Bu artışın $400\text{-}450 \text{ l.s}^{-1}$ lik hava debilerinden elde edildiği Şekil 5.6' dan da görülmektedir.

6.3. Dehidratasyon Deneyleri

Manyetik γ -Fe₂O₃ üretiminin ilk aşaması olan çekirdekletirici ilavesi ile üretilen α -FeOOH'in nihai ürün haline getirilmesindeki ikinci aşama dehidratasyon yolu ile α -FeOOH'ten α -Fe₂O₃'ün üretimidir.

Fe₂O₃'ün en stabil polimorfu olan α yapısı 1 atm. O₂ basıncında 1483°C, havada ise (Oksijen kısmi basıncı = 0.21 atm.) 1200°C'ye kadar stabildir [13,14]. Fe₂O₃'ün diğer modifikasyonu olan γ yapısı ise ancak α -FeOOH'in 500°C'nin altında sıkı paket hegzagonal yapıdaki α -Fe₂O₃ halinde parçalanması ve redüksiyonu ile üretilen Fe₃O₄'ün ısı işlemi ile elde edilebilmektedir. α -FeOOH'in 500°C'nin üzerinde edilerek elde edilen α -Fe₂O₃ yapısı ise korund tipi rombohedral kristalin yapıya sahiptir. Bu son yapı doğada bulunan α -Fe₂O₃ yapısıdır. Rombohedral α -Fe₂O₃'ün redüksiyonu ile elde edilecek Fe₃O₄ fazı stabildir ve geri oksidasyonu zordur. Oksidasyonu başarlısa bile sonuç ürün gene rombohedral α -Fe₂O₃'tür [15].

Yukarıdaki açıklamalar ışığında önceki deneysel çalışmalarda optimal şartlarda elde edilmiş α -FeOOH'in dehidratasyon deneylerinde çalışma sıcaklığı 500°C'nin altında tutulmuştur. Üretilen α -FeOOH'in x-ışınları difraktogramı Şekil 5.7' de dir. Bu yapının havada 10°C.dak.⁻¹ ısıtma hızı ile çekilen TG eğrisinden (Şekil 5.8) görülebileceği gibi optimal şartlarda çöktürülen götit numunesi literatüre uygun olarak 230-300°C arasında dehidrate olmaktadır. TG eğrisinden görüldüğü gibi pik sıcaklığı 250-260°C arasındadır. Dolayısı ile dehidratasyon sıcaklığının 250°C'de seçilmesi optimal bir değerdir.

Deneylerde elde edilen α -FeOOH'in 250°C' de parçalanma kinetiği ise Şekil 5.3.1.2' de verilmiştir. Bu sıcaklıkta yapılacak olan 1/2 saatlik bir dehidratasyon işlemi ile üründe oluşan ağırlık kaybı % 10.63' e ulaşmakta ve sürenin uzatılması ile ağırlık kaybı değişmemektedir. 250°C ve 1/2 saatlik işlemlerde elde edilen α -Fe₂O₃'ün x-ışınları diyagramı (Şekil 5.10) bu yapının sıkı paket hegzagonal α -Fe₂O₃ olduğunu kanıtlamaktadır.

6.4. Redüksiyon Deneyleri

Önceki bölümlerde belirtildiği gibi mayalama ile üretilen α -FeOOH'ın uygun sıcaklıkta dehidratasyonu ile elde edilen α -Fe₂O₃'ten manyetik γ -Fe₂O₃'ün üretiminde üçüncü aşama α -Fe₂O₃'ün H₂ ile redüklenerek metastabil Fe₃O₄ yapısının eldesidir. Fe₃O₄ spinel yapıdaki kübik kristalin yapıya sahip bir bileşiktir. Ancak 400°C' nin altında H₂ ile yapılacak redüksiyonlarla elde edilen Fe₃O₄ yapısı yine aynı yapıya sahip olmasına rağmen metastabildir ve bu yapının yine aynı sıcaklıklardaki geri oksidasyonu ile spinel ve kübik yapıdaki γ -Fe₂O₃'ün üretimi mümkündür. Bu nedenle önceki deneylerde üretilen sıkı paket hegzagonal yapıdaki α -Fe₂O₃'ün redüksiyon deneylerinde çalışma sıcaklığı 400°C' nin altında tutulmuştur [15].

Deneylerde üretilen α -Fe₂O₃'ün 1 atm. H₂ basıncı altında hangi sıcaklık ve sürede tam olarak metastabil Fe₃O₄ yapısına dönüştüğü Şekil 5.11 ve 5.12' deki x-ışınları difraktometre taramaları ile tespit edilmiştir. Şekillerden de görüleceği gibi 15 dakika süre ile yapılan redüksiyon işlemlerinde, 360-370°C sıcaklığında hala yapıda Fe₃O₄ ile birlikte Fe₂O₃ piklerine rastlanmaktadır. 380°C sıcaklığında ise yapı Fe₃O₄ ve çok az miktarda elementel demirden oluşmaktadır. Redüksiyon sıcaklığının 390°C'ye yükseltilmesi durumunda yapıdaki elementel demir miktarı artmaktadır. Dolayısı ile optimal redüksiyon sıcaklığı 380°C dir.

Tespit edilen optimal redüksiyon sıcaklığında redüksiyon süresinin etkisi ise Şekil 5.12' de verilen x-ışınları difraksiyon taramalarında belirlenmiştir. 5 ve 10 dakikalık redüksiyon sürelerinde yapı halen Fe₃O₄ + Fe₂O₃ iken 15. dakikada yapıdaki Fe₂O₃ pikleri kaybolmakta, yine Fe₃O₄ ve çok az miktarda elementel demir piki görülmektedir. Redüksiyonun 1/2 saate uzatılması elde edilen ürünlerdeki elementel demir miktarını arttırmakta ve ürün sinterlenmeye başlamaktadır.

Optimal olarak bulunan sıcaklık ve sürenin yeterli olduğu, değişik redüksiyon sıcaklıklarında 15 dakika redüksiyondan sonra elde edilen yapının manyetikleştirilmesi ve koersivite değerlerinin ölçülmesi ile tespit edilmiştir. Şekil 5.13' ten görüleceği gibi 380°C , 15 dakika redüksiyonla elde edilen manyetik ürün 290 Oe' lik en yüksek koersivite değerine sahiptir. 360°C' de yapılan redüksiyonda koersivite değeri 240 Oe,

370°C' de 260 Oe dir. Redüksiyon sıcaklığı artışı ile koersivite değerinin artması yapıda kalan α -Fe₂O₃ miktarının azalması ile ilgilidir. Redüksiyon sıcaklığının 390°C' ye çıkarılması ile koersivitenin 290 Oe den 280 Oe değerine düşmesi ise elde edilen üründe metalik demir miktarının fazla olması ve yapının sinterlenmesinden kaynaklanmaktadır.

Yukarıdaki deneysel incelemeler α -Fe₂O₃' ten γ -Fe₂O₃ üretimi için yapılacak redüksiyon işleminde 380°C ve 15 dakika sürenin yeterli olduğunu göstermektedir.

6.5. Reoksidasyon Deneyleri

Camras Patentine[5] göre üretilen götit çekirdeklerinin üzerine çöktürülen α -FeOOH' in belirlenen optimal şartlarda α -Fe₂O₃' e ve H₂ redüksiyonu ile manyetit fazına dönüştürülmesinden sonra γ -Fe₂O₃ elde etmek için son aşama manyetit fazının reoksidasyonudur. Reoksidasyon işleminde manyetit yapısının uygun sıcaklık ve sürede oksitlenerek nihai γ -Fe₂O₃' te maksimum FeO miktarının % 1' e kadar düşürülmesi gereklidir. Ancak bu şart sağlandığı takdirde gerekli manyetik özelliklere sahip ürün elde edilebilmektedir.

Hidrojen gazı ile 380°C ve 15 dakika redüksiyon süresinde elde edilen Fe₃O₄ fazının havadaki reoksidasyonunda 15 saatlik oksidasyon süreleri için γ -Fe₂O₃' te kalan % FeO miktarının değişimi Şekil 5.4.1' de yine aynı ölçümlerde reoksidasyon sıcaklığına bağlı olarak ürünün manyetik özelliklerinin değişimi Şekil 5.15' de verilmektedir. Şekillerden görülebileceği gibi 220°C reoksidasyon sıcaklığında üründe kalan FeO miktarı % 0.72 değerine inmekte 300°C' de ise bu değer % 0.36 mertebesine ulaşmaktadır.

Koersivite değerinin reoksidasyon sıcaklığına bağlı olarak değişiminde ise (Şekil 5.15) 220°C' de 326 Oe olan koersivite değeri bu sıcaklıktan sonra azalmakta ve 300°C' de 178 Oe' e kadar düşmektedir. Bu iki deneysel datanın irdelenmesi reoksidasyon için en uygun sıcaklığın 220°C olduğunu bunun üzerindeki sıcaklıklarda yapıdaki kalıntı FeO miktarının kabuledilebilir sınırlara ulaşmasına rağmen artan sıcaklıkla yapının γ ' dan α ' ya dönüşmeye başlaması ile birlikte koersivite değerinde

düşüş olmaktadır, dolayısı ile reoksidasyon için optimal sıcaklığın 220°C olduğu sonucuna varılmaktadır.

Hidrojen redüksiyonu ile üretilen metastabil manyetit redüksiyonla $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' e dönüştürülmesinde optimal sıcaklık kadar bu sıcaklıkta yapılan işlem süresinin de etkisi çok büyüktür. Nitekim 220°C' de reoksidasyon süresine bağlı olarak yapılan ölçümlerde ancak 10 saatlik tavlama süresinden sonra kalıntı FeO miktarı %1' in altına düşmektedir (Şekil 5.16' te %0.76). 15 saatteki nihai FeO miktarı %0.64' tür. 220°C' de yapılacak reoksidasyon işleminin 10 saatten sonra tamamlandığı Şekil 5.17' de gösterilen koersivite-reoksidasyon zamanı değişiminden de anlaşılabilmektedir. Ancak 10 saatlik reoksidasyondan sonra koersivite değeri 320 Oe' e, 15. saatte ise 360 Oe' e ulaşmaktadır.

6.6. Optimal Şartlarda Üretilen Manyetik Oksitin Özellikleri

Pickling banyosu artıklarından elde edilen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzundan başlayarak CAMRAS Patentine[5] uygun kimyasal terkipte ve 17 saatlik çekirdekleştirme süresinde $35\text{-}40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ spesifik yüzey alanında çekirdek üretimi, bu çekirdeklerin $50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltide pH=2-3 aralığında 60°C sıcaklıkta $450 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ hava üflenerek $300 \text{ dev} \cdot \text{dak}^{-1}$ karıştırma hızında 4 saatlik işlemle yüzey alanı $28\text{-}30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ $\alpha\text{-FeOOH}$ haline dönüştürülmesi, üretilen $\alpha\text{-FeOOH}$ 'in 250°C sıcaklıkta 1/2 saat süre ile dehidrate edilerek $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' ün eldesi, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' ün 380°C sıcaklıkta 15 dakika hidrojen ile redüksiyonu ile Fe_3O_4 ' dönüştürülmesi ve bu Fe_3O_4 ' in 220°C' de 15 saat süre ile reoksidasyonuyla üretilen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, optimal şartlarda üretilen bir manyetik oksittir.

Yukarıda açıklandığı gibi deneysel ölçümlerle tespit edilen optimal şartlarda üretilen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' in, Amerika' dan temin edilen ticari bir oksitle karşılaştırılması Tablo 6.1' de verilmiştir. Görüleceği gibi bu tez çalışması çerçevesinde üretilen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ses ve görüntü kaydında kullanılmak üzere üretilmiş bir ticari oksitten istenen şartlara uygundur.

Tablo 6.1 : Deneysel çalışmalarda üretilen bir $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile ticari $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'in karşılaştırılması.

	Ticari Oksit	Deneyslerde Üretilen Oksit
Redüksiyon Şartları	-	380°C - 15 dakika
Reoksidasyon Şartları	-	220°C - 15 saat
Boy/Çap Oranı	1/8	1/7.6
Spesifik Yüzey Alanı $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	22.6	28.3
Hc (Oe)	350	380
Kimyasal Analiz (%)	0.014 Zn, 0.01 Cu 0.03 Ni, 0.053 Mn 0.153 S, 0.16 SiO ₂ 0.49 FeO	0.02 Zn, 0.02 Cu 0.02 Ni, 0.02 Mn, 0.2 S, 0.18 SiO ₂ 0.65 FeO

Optimum şartlarda üretilen manyetik oksitin ticari alanda kullanılabilmesi için kimyasal bileşim olarak $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ olduğu da Şekil 5.18' de verilen x-ışınları difraktogramından anlaşılmaktadır. Bu difraksiyon paterni de yurt dışından getirilen ticari ürünün x-ışınları paterni ile uyushmaktadır (Şekil 6.1). Bu çalışmada üretilen Manyetik oksitin asiküler yapıda olduğu ise Şekil 5.19' deki TEM imajından görölmektedir. Bu imajda, asiküler manyetik oksitteki boy/çap oranının 1/8 civarında olduğu tespit edilmiştir.

BÖLÜM 7 : SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Pickling banyosu olarak adlandırılan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, manyetik bant teknolojisinde kullanılan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' in üretimine elverişli, yüksek safiyette bir hammaddedir.

2. Camras patentine uygun olarak, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ üretiminde ilk adım olan çekirdek ürün eldesi, prosesteki önemli adımlardan biri olup doğrudan reaksiyon zamanına bağlı bir işlem kademesidir. Bu kademedede, nihai üründe arzulan boy/çap oranını ve spesifik yüzey alanını verecek tane boyutuna 7 saatlik bir işlem sonucunda erişilmiş ancak bundan sonraki deney aşamalarında kaynaklarla uyum içerisinde çalışılması amacı ile optimal çekirdekleştirici üretim süresi 17 saat olarak seçilmiştir.

3. Götite çöktürme deneylerinde 60°C reaksiyon sıcaklığı, 4 saat reaksiyon süresi ve $300 \text{ dev.dak.}^{-1}$ karıştırma hızında, optimum çözelti başlangıç konsantrasyonu 50 g.l^{-1} $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olarak bulunmuştur. Bu şartlarda yapılan deneylerde en uygun hava üfleme hızı 450 l.s^{-1} ve optimum hava kabarcık boyutu 3 numara firitten (por açıklığı $16\text{-}40\mu\text{m}$) sağlanan kabarcık çapı olarak saptanmıştır.

4. Götite çöktürme kademesinden elde edilen $\alpha\text{-FeOOH}$ ' in dehidratasyonu için yapılan TG çalışmasında optimum sıcaklık 250°C olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıkta 30 dakikalık işlem süresinin dehidratasyonun tamamlanabilmesi için yeterli olduğu saptanmıştır.

5. Dehidratasyon sonucu elde edilen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' ten manyetik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' in üretiminde bundan sonraki aşama $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' in H_2 ile redüksiyonudur. Bu işlem kademesinde en uygun nihai ürün özelliklerini veren sıcaklık 380°C ve süre 15 dakika olarak saptanmıştır.

6. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ üretiminde en son kademe olan reoksidasyon kademesinde optimum reoksidasyon sıcaklığı 220°C ve süre 10-15 saat olarak saptanmıştır.

7. Yukarıda özetlenen şartlarda üretilen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ spesifik yüzey alanında, asiküler (ortalama boy/çap= 7.61) yapıda bir oksittir. Bu oksit 380 Oe' lik bir koersiviteye sahiptir.

8. Bu çalışma ile, yukarıda belirlenen özellikteki bir manyetik oksit tamamen yerli hammaddelerden yararlanılarak üretilmiştir. Bu teknolojinin ülkemizde kurulması ile yılda yaklaşık 25.000.000 \$' lik bir dövizinin yurt dışına çıkışı engellenmiş olacaktır.

9. Bu çalışmada elde edilen nihai ürünün manyetik özellikleri, üzerine Co kaplanmak sureti ile, daha da iyileştirilebilmektedir. Bu yönde çalışmaların yapılması gerek farklı manyetik tozların üretimi ve incelenmesi ve gerekse de ekonomik katkısı yönünden faydalı olacaktır.

10. Bu çalışma, endüstriyel bir atık olan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ' ün değerlendirilmesine de yönelik olduğundan, oluşması muhtemel çevre kirlilikleri engellenmiş olacaktır. Çalışma bu yönü ile de artı bir kazanç sağlayacaktır.

KAYNAKLAR :

- [1] CRAIK D.J. Magnetic Oxides, Part 2, John Wiley & Son Publishing Co, pp.689-719, 1975 Great Britain.
- [2] SATIO S., Fine Ceramics, Elsevier N.Y., pp.318-385, 1988
- [3] ULLMANS, vol.18, pp.600-645, 1979
- [4] KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed., vol.14, pp.732-753, 1970
- [5] CAMRAS M., US Patent, 2,694,656 Nov. 16, 1954
- [6] TEKİN A., Malzemelerin Elektronik Özellikleri, İTÜ Kimya-Metalurji Fak. Ofset Atölyesi, 1986
- [7] LOWMAN E.C., Magnetic Recording, McGRAW HILL Book Co. pp.45-62, USA, 1972
- [8] POURBAIX M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press pp.307-321, London 1966
- [9] LATTIMER M.W., The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution, pp.221-228, 1953
- [10] Mc ANDREW R.T., WANG S.S., BROWN W.R., Precipitation of Iron Compounds from Sulphuric Acid Leach Solution, CIM Bulletin, pp.101-110, January 1975
- [11] BURKIN A.R., The Chemistry of Hydrometallurgical Process, E&F Spon Ltd., pp.87-89, 1960
- [12] ERSTROM J.O., The Mechanizm of Reduction of Iron Oxides, Journal of the Iron and Steel Institute, pp.289-304, 1953
- [13] BOR F.Y., Ekstraktif Metalurji Prensipleri II, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu 1989
- [14] FILIPOV S., The Theory of Metallurgical Process, Mir Published Moskow, pp.158-163, 1975
- [15] BRINKER J., CHERER G., Sol-Gel Science, Academic Press Inc., pp.23-43, 1990



EKLER

Tablo A1. Çekirdekleştirici ara ürün eldesi deney sonuçları.

Deney Süresi (saat)	Ürün Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Çöktürme Verimi (%)
2	115	94.3
7	40.1	95.2
12	39.83	98.7
17	35.14	98.6
22	59.48	98.8

Tablo B1. Çözelti başlangıç demir konsantrasyonunun nihai ürün özelliklerine etkisi.

Çözelti Konsantrasyonu ($\text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O/l}$)	Nihai Katı Ağırlığı (% Artış)	Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Koersivite (Oerstet)	σ_s emu. g^{-1}
37.5	23	26.70	230	105.41
50	64	28.30	240	103.70
75	68	23.00	230	95.60
100	75	18.60	218	87.30

Tablo C1. Hava debisinin nihai ürün özelliklerine etkisi.

Hava Debisi (l/saat)	Nihai Katı Ağırlığı (% Artış)	Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Koersivite (Oerstet)	σ_s emu. g^{-1}
50	30.9	33.0	208	105.3
150	46.7	31.6	222	109.7
250	52.7	31.2	230	130.0
450	64.8	28.3	240	95.6

Tablo D1. Dehidratasyonda zamana bağlı ağırlık değişimi.

Zaman (dakika)	Ağırlık Kaybı (%)
10	3.6
20	6.5
30	10.1
40	10.1
50	10.1

Tablo D2. Redüksiyon sıcaklığının nihai ürünün manyetik özelliklerine etkisi.

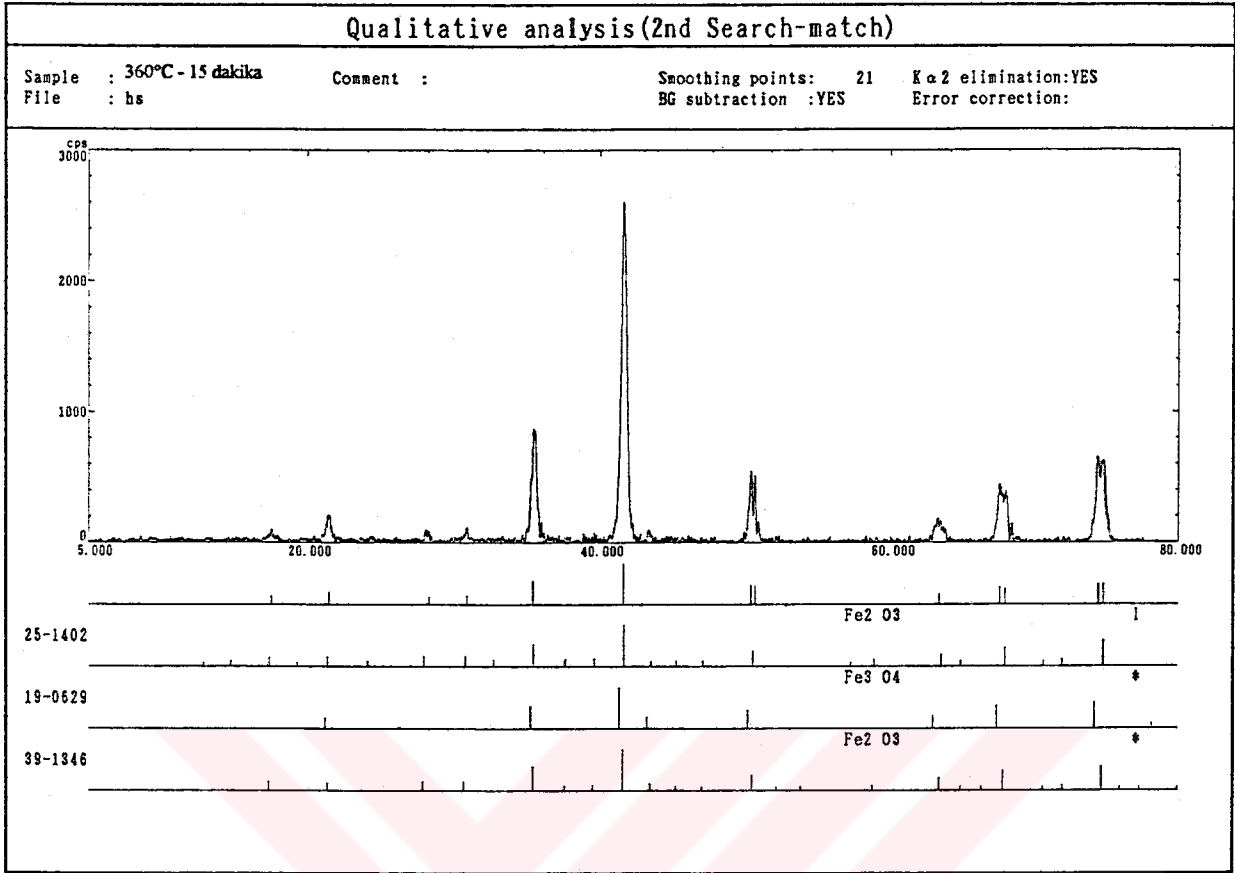
Sıcaklık (°C)	Koersivite (Oerstet)
360	240
370	260
380	390
390	280

Tablo E1. Reoksidasyon sıcaklığının nihai ürün özelliklerine etkisi.

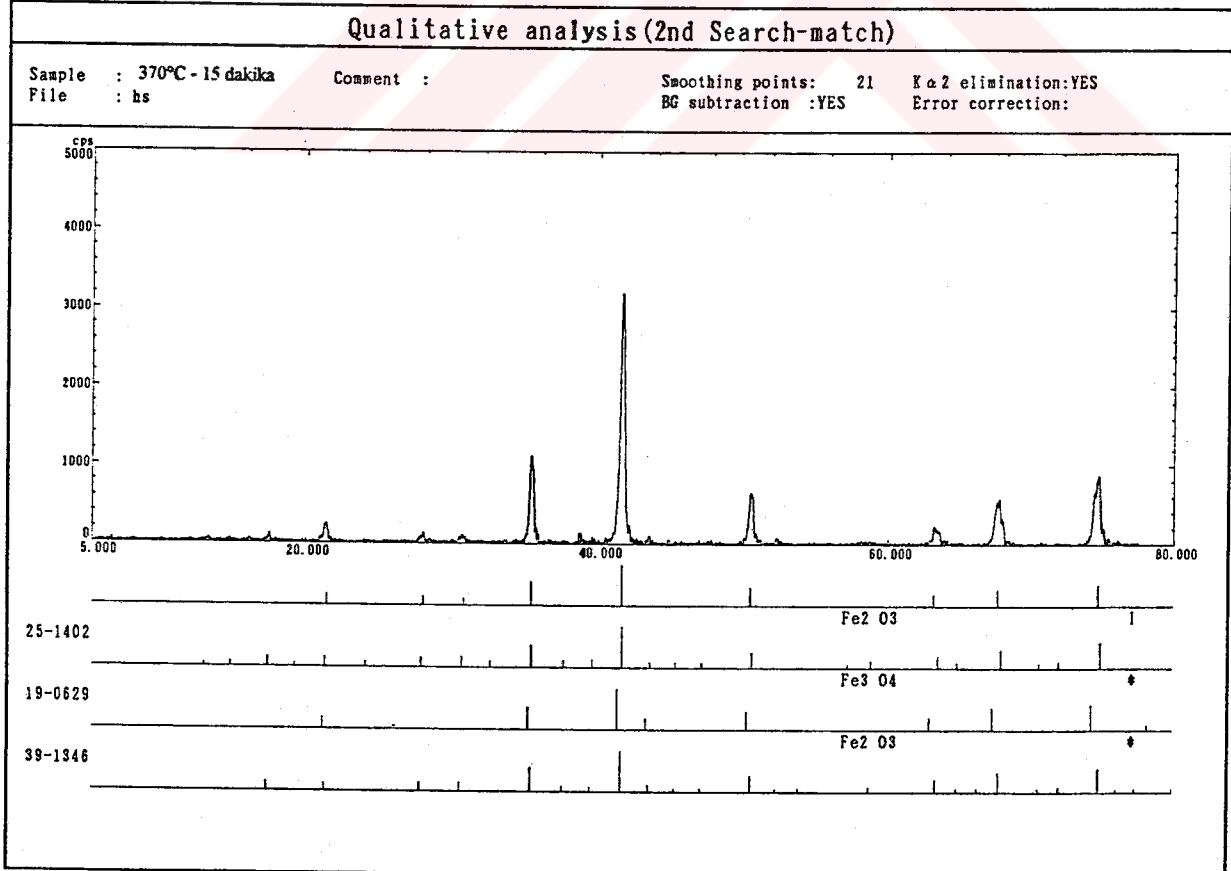
Sıcaklık (°C)	FeO(%)	Koersivite (Oerstet)
200	1.58	325
230	0.72	326
250	0.64	240
270	0.46	195
300	0.36	178

Tablo E2. Reoksidasyon süresinin nihai ürün özelliklerine etkisi.

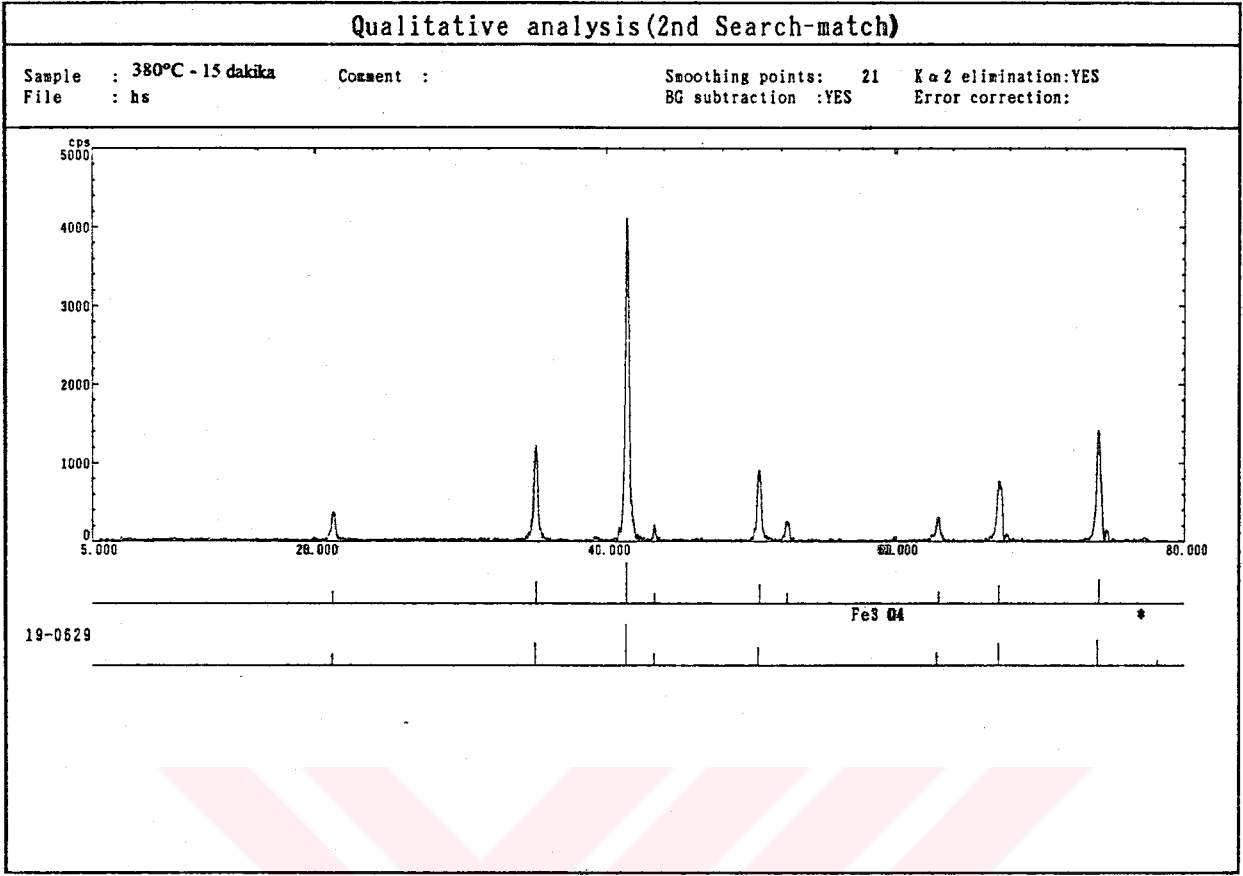
Süre (saat)	FeO (%)	Koersivite (Oerstet)
1	2.81	220
2	1.85	250
5	1.28	270
7	1.16	275
10	0.76	320
15	0.64	360



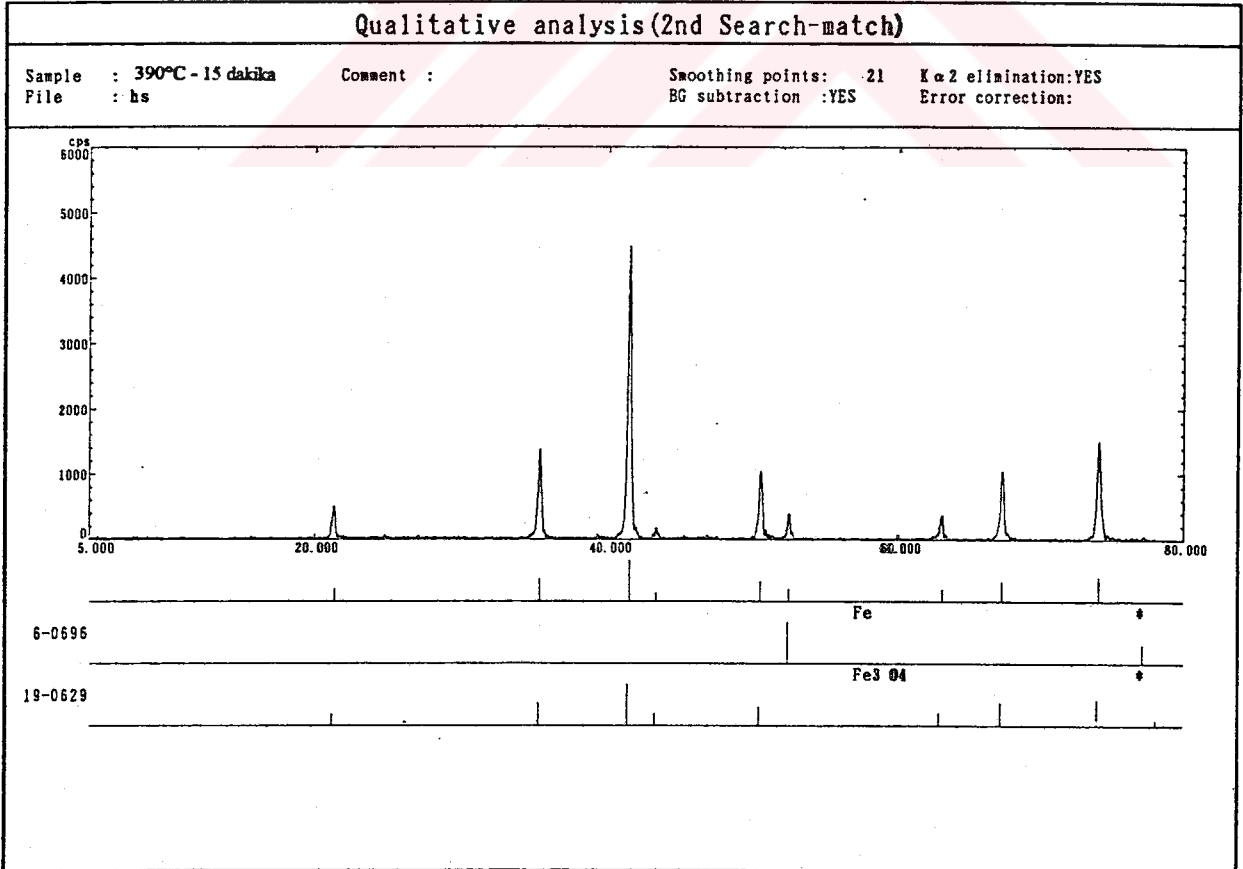
Şekil A 1: 360°C' de 15 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diyagramı.



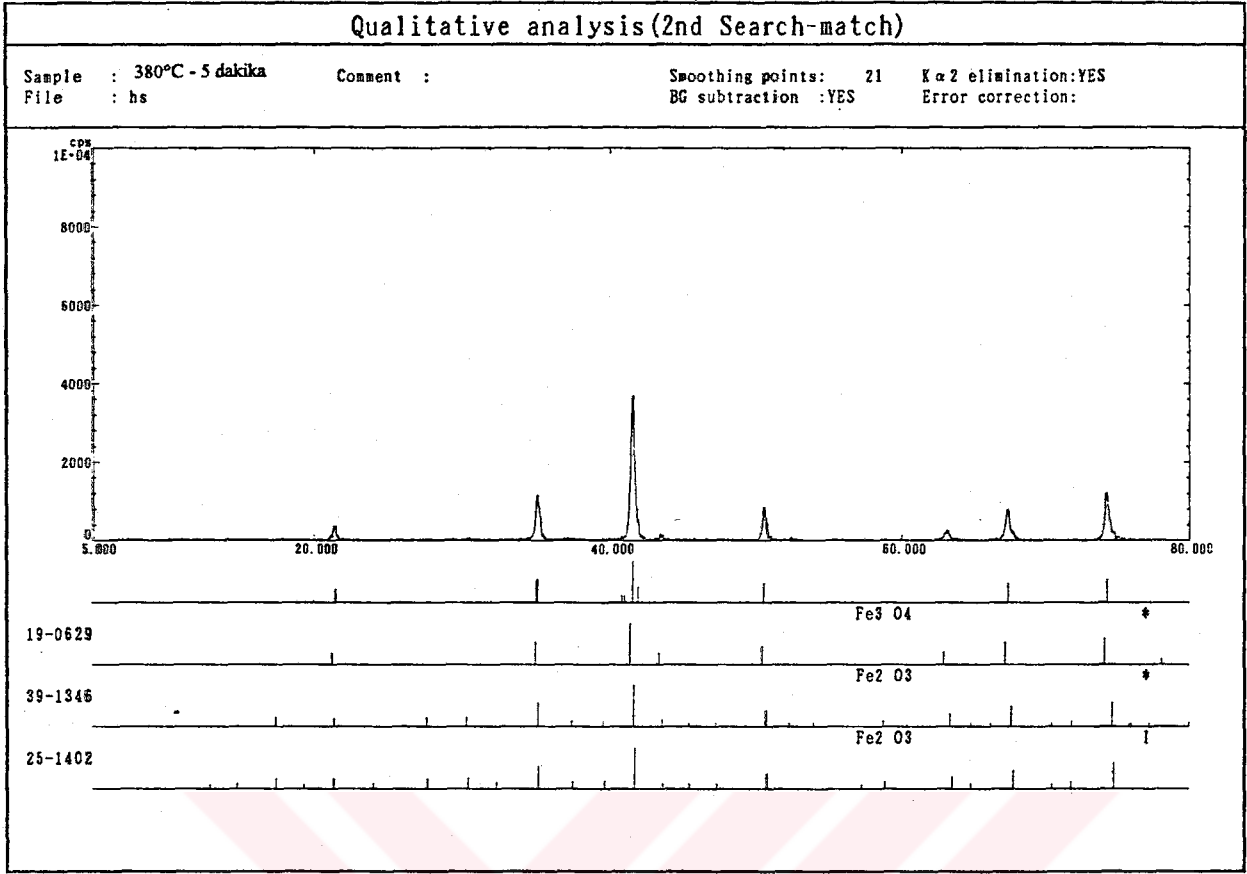
Şekil A 2: 370°C' de 15 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diyagramı.



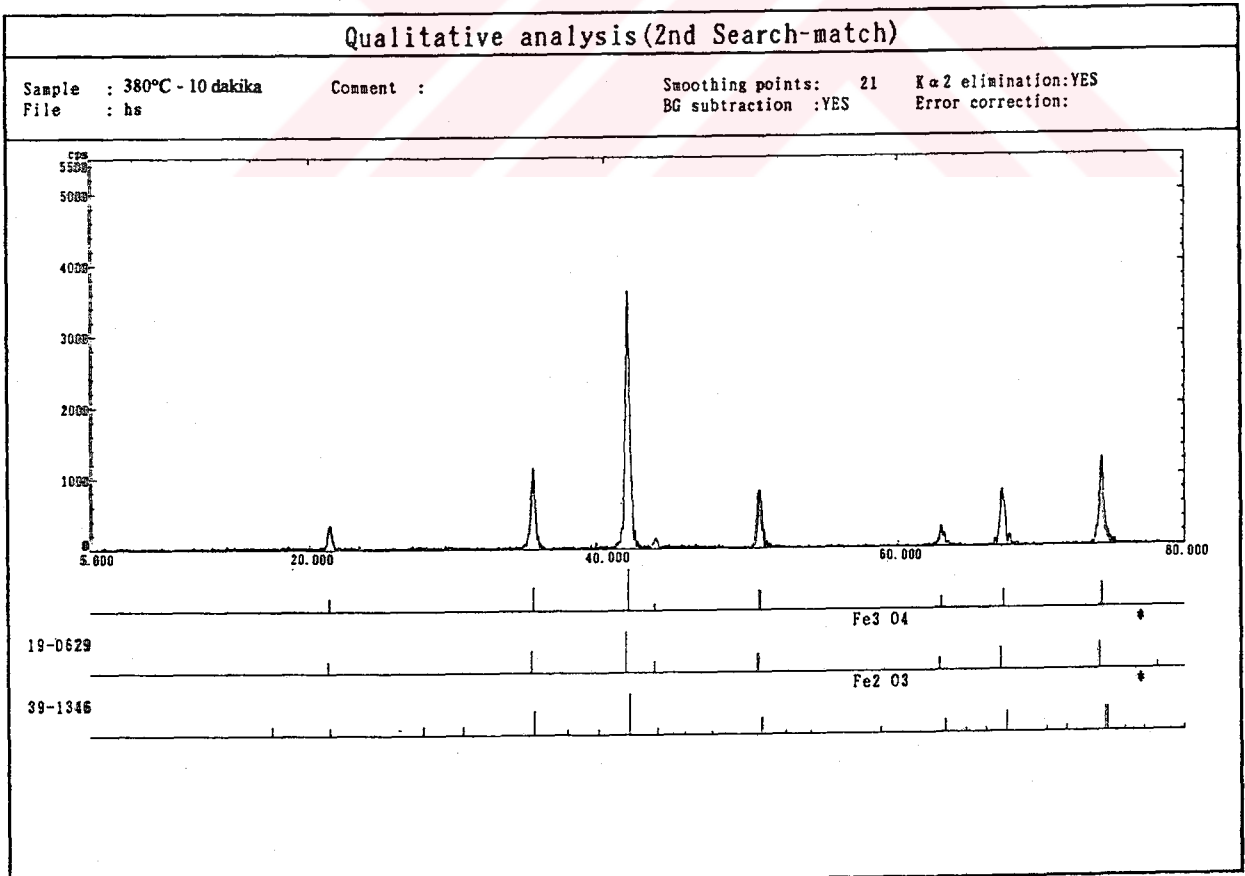
Şekil A 3: 380°C' de 15 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diyagramı.



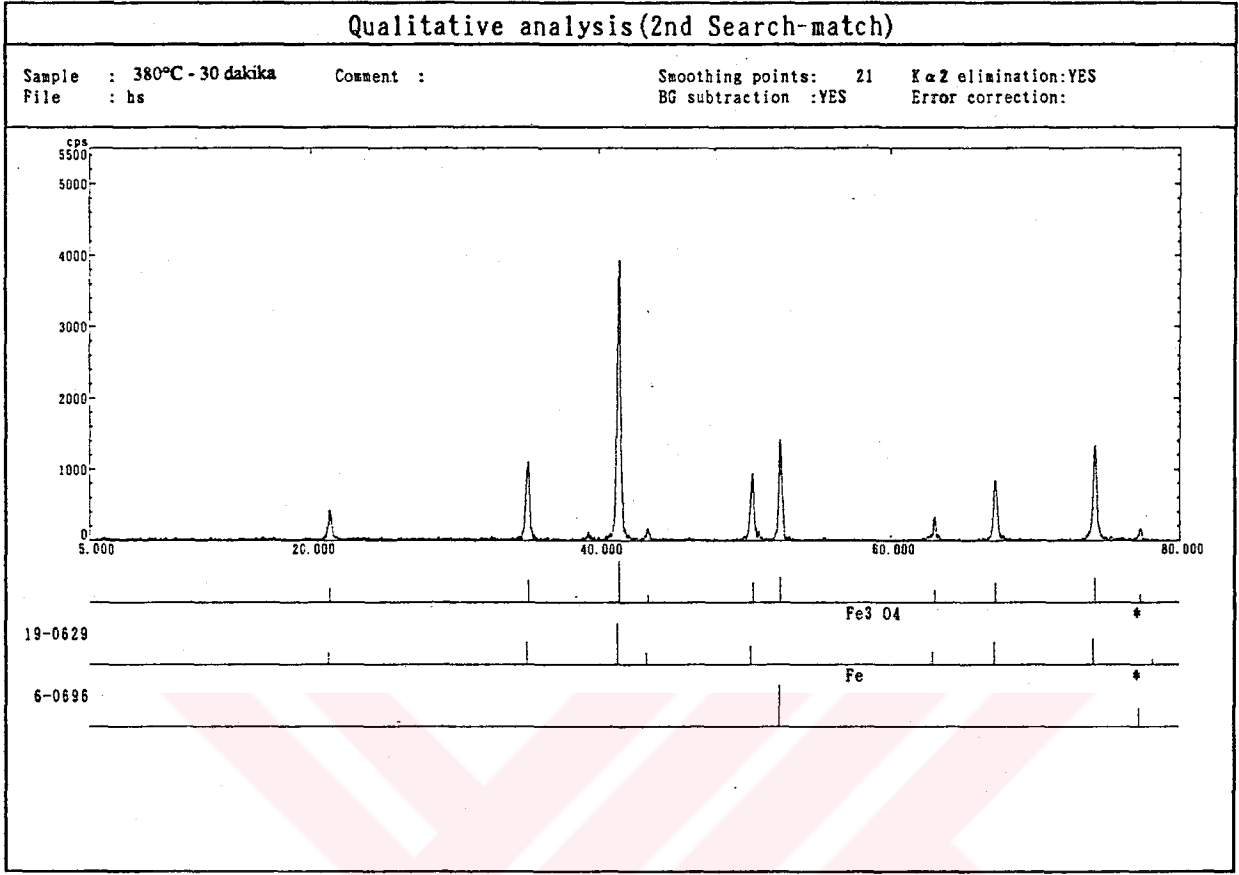
Şekil A 4: 390°C' de 15 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diyagramı.



Şekil A 5: 380°C' de 5 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diyagramı.



Şekil A 6: 380°C' de 10 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diyagramı.



Şekil A 7: 380°C' de 30 dakika süre ile redüklenmiş numunenin x-ışınları diyagramı.

ÖZGEÇMİŞ

15.9.1964' de İstanbul' da doğmuştur. Orta öğrenimini 1978 yılında Fenerbahçe Lisesinde, lise öğrenimini 1981 yılında Özel Marmara Lisesi' nde tamamlamıştır. Aynı yıl İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümünde öğrenim görme hakkını elde etmiştir. 1985 yılında bu bölümden Metalurji Mühendisi ünvanı alarak mezun olmuştur. Ağustos 1988-Eylül 1989 arasında Alman Teknik işbirliği çerçevesinde Berlin Teknik Üniversitesi' nde görevlendirilmiştir. 1991 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalı' nda Yüksek Lisans eğitimini tamamlamıştır. Aynı yıl, aynı enstitüde doktora programına katılmaya hak kazanmıştır. 1986' dan beri İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi' nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Halen 8' i yabancı dilde olmak üzere 13 adet yayını olup bunlardan iki tanesi TÜBİTAK Uluslararası Bilimsel Yayınları Teşvik Programı çerçevesine ödüllendirilmiştir.