

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL KAYNAKLARDAN VE ATIK MALZEMELERDEN STRONSYUM
FERRİT MIKNATIS ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mahmut Sami ÜNAL**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi Ve Teknolojileri Mühendisliği

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL KAYNAKLARDAN VE ATIK MALZEMELERDEN STRONSİYUM
FERRİT MİKNATIS ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mahmut Sami ÜNAL
(506091229)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN (İTÜ)
Eş Danışman : Yrd. Doç. Dr. C. Fahir ARISOY (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. M. Ercan AÇMA (İTÜ)
Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)
Doç. Dr. M. Nezihi SARIDEDE (YTÜ)

HAZİRAN 2011

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasını yöneten danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Mustafa Kelami ŞEŞEN ve Sayın Yard. Doç. Dr. Cevat Fahir ARISOY'a verdikleri tavsiyeler, yaptıkları olumlu eleştiriler, gösterdikleri sabır ve her türlü maddi manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmamda teknik destek sağlayarak deneylerin tamamlanmasında büyük katkısı olan, bilgi ve tecrübeleri doğrultusunda tavsiyelerini esirgemeyen AKSA Magnet ailesine teşekkür ederim.

Büyük gayret, sabır ve çalışma gerektiren bu dönem içerisinde, çalışmalarımda gösterdiği destek ve daha da önemlisi gösterdiği dostluğundan dolayı, dönem arkadaşım Ersel AYDIN'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sağladıkları maddi ve manevi desteklerinden dolayı sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2011

Mahmut Sami ÜNAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. MANYETİZMA	3
2.1 Manyetik Domenler ve Domen Duvarları.....	9
2.2 Histerisiz Çevrimi	10
2.3 Malzemelerin Manyetik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	13
2.3.1 Diamanyetizma	14
2.3.2 Paramanyetizma	14
2.3.3 Ferromanyetizma	15
2.3.4 Antiferromanyetizma	15
2.3.5 Ferrimanyetizma	15
3. MANYETİK MALZEMELER.....	17
3.1 Yumuşak Manyetik Malzemeler	18
3.2 Sert Manyetik Malzemeler	20
4. STRONSIYUM HEKZAFERRİT	25
4.1 Özellikleri.....	25
4.2 Üretim Yöntemleri	28
4.3 Üretimde Kullanılan Hammaddeler	34
4.3.1 Stronsiyum karbonat (SrCO_3)	34
4.3.1.1 İndirgeme yöntemi	35
4.3.1.2 Soda yöntemi (Doğrudan çevirim yöntemi).....	37
4.3.2 Tufal	41
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47
5.1 Kullanılan Malzemeler	47
5.2 Kullanılan Cihazlar	50
5.3 Deneylerin Yapılışı	52
5.3.1 Stronsiyum Karbonat Üretimi.....	52
5.3.2 Stronsiyum Hekzaferrit Üretimi.....	53
6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER.....	57
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
EKLER.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

CGS	: Centimete Gram Second
EAF	: Elektrik Ark Fırını
SI	: Syst�me international d'unit�s
MMPA	: Magnetic Materials Producer Assoiation
MFM	: Magnetic Force Microscope
YMK	: Yüzey Merkez Kübik
HMK	: Hacim Merkez Kübik
YIG	: İtiryum-Demir Garnet
XRD	: X-Ray Diffraction

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Manyetizmada kullanılan tanımların SI ve CGS sisteminde birimleri ..	6
Çizelge 3.1 : Kalıcı mıknatısların manyetik özellikleri	21
Çizelge 4.1 : Sert Ferrit mıknatısların manyetik özelliklerine bakımında MMPA 0100-00 standardına göre sınıflandırılması	26
Çizelge 4.2 : Sert ferrit mıknatısların fiziksel özellikleri.	26
Çizelge 4.3 : Sinterlenmiş ve bağlanmış Stronsiyum ferrit mıknatısların özellikleri.	27
Çizelge 5.1 : Sölestin cevherinin analizi.....	48
Çizelge 5.2 : Tufalin kimyasal analizi	49
Çizelge 5.3 : Tufal ve üretilen SrCO_3 'ın elek analizi	54
Çizelge 5.4 : Numunelerin içerik, kalsinasyon ve sinterleme sürelerine göre kodlanması (SrCO_3^* : Konsantre SrCO_3).....	55
Çizelge 6.1 : Numunelerin manyetik özellikleri ve yoğunlukları.....	58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Atomik manyetik momentin oluşumunda elektronların orbital ve spin hareketleri [4].	3
Şekil 2.2 : Nikel'in sıcaklık-manyetizasyon eğrisi [2].	7
Şekil 2.3 : Tek kristal (a) demir ve (b) kobalt'ın farklı kristalografik yönlerdeki manyetizasyonu [9].	8
Şekil 2.4 : (a) Domenler ve domen duvarı (b) Domen duvarları [3].	9
Şekil 2.5 : Histerisis çevriminin elde edilişi [5].	10
Şekil 2.6 : Ferromanyetik malzemelerin histerisis döngüsü [2].	12
Şekil 2.7 : Paramanyet, diamanyet ve ferromanyetler için manyetik alınganlığı ($\chi=M/H$) gösteren manyetizasyon-manyetik alan grafiği [4].	13
Şekil 2.8 : Ferromanyetik malzemede spinlerin yönelimi [7].	15
Şekil 2.9 : Antiferromanyetik malzemede spinlerin yönelimi [7].	15
Şekil 2.10 : Ferrimanyetik malzemede spinlerin yönelimi [7].	16
Şekil 3.1 : Sert ve yumuşak manyetik malzemelerin histerisis eğrileri [12].	17
Şekil 3.2 : İtiryum-demir garnet polarize ışık geçişi domen paterni [11].	19
Şekil 3.3 : Manyetik olarak sert mıknatısların maksimum normal enerji üretimi ve koersivite sistemi [13].	21
Şekil 3.4 : Kalıcı mıknatısların mikroyapı görüntüleri (a) sinterlenmiş, izotropik, (b) sinterlenmiş, anizotropik, (c) bağlanmış, izotropik, (d) bağlanmış, anizotropik [2].	22
Şekil 3.5 : Kalıcı mıknatısların dünya pazarındaki payları. (S: sinterlenmiş, B: Bağlanmış) [2].	23
Şekil 4.1 : M-tipi hekzagonal ferrit kristal yapısı ve demir ile onu çevreleyen yapılara ait 5 konum [14].	27
Şekil 4.2 : Sıcaklığın karbonatların ayrışma basıncına etkisi [18].	28
Şekil 4.3 : Geleneksel seramik üretim yöntemiyle Stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretim akım şeması.	30
Şekil 4.4 : Sol-gel yöntemi üretim şeması [22]	31
Şekil 4.5 : SrO-Fe ₂ O ₃ faz diyagramı [25]	32
Şekil 4.6 : İndirgeme yöntemi ile SrCO ₃ üretimi [35].	35
Şekil 4.7 : SrSO ₄ 'ın argon atmosferi altında dekompozisyonu [36]	37
Şekil 4.8 : Sölestinin atmosfere kapalı koşulda 25 °C'de sulu çözeltilerde çözünürlüğü [37].	38
Şekil 4.9 : SrSO ₄ ve SrCO ₃ çözünürlüklerinin 298 K'de Na ₂ CO ₃ ve pH cinsinden ifadesi [35].	39
Şekil 4.10 : Soda yöntemi ile SrCO ₃ üretimi [35]	40
Şekil 4.11 : Çelik yüzeyindeki tufal tabakası [44].	42
Şekil 4.12 : Sıcaklık ve sürenin tufalleşmeye etkisi [44].	42
Şekil 4.13 : Sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO, Fe ₃ O ₄ ve Fe ₂ O ₃ değişimi [44].	43
Şekil 4.14 : Fe- Fe ₂ O ₃ sisteminde ΔG° ve sıcaklığın fonksiyonu olarak fazların denge durumları [47].	45

Şekil 5.1 : Stronsiyum karbonat XRD diyagramı.....	48
Şekil 5.2 : Tufalin XRD Rietvelt analizi diyagramı.....	49
Şekil 5.3 : Üç boyutlu karıştırıcı	50
Şekil 5.4 : K. H. Huppert Co. marka fırın.....	51
Şekil 5.5 : Apex marka hidrolik pres	51
Şekil 5.6 : Soda yöntemiyle Stronsiyum karbonat üretimi çalışması akış şeması	53
Şekil 5.7 : Stronsiyum ferrit miknatısın deneysel üretim akış şeması	54
Şekil A.1 : 1.1 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı.....	68
Şekil A.1 : 2.1 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı.....	68
Şekil A.1 : 2.2 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı.....	69
Şekil A.1 : 2.3 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı.....	69
Şekil A.1 : 3.1 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı.....	70
Şekil A.1 : 3.2 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı.....	70
Şekil A.1 : 3.3 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı.....	71
Şekil A.1 : 5.1 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı.....	71
Şekil B.1 : 2.1 kodlu numunenin histerisiz eğrisi	72
Şekil B.1 : 2.2 kodlu numunenin histerisiz eğrisi.....	72
Şekil B.1 : 2.3 kodlu numunenin histerisiz eğrisi.....	73
Şekil B.1 : 3.1 kodlu numunenin histerisiz eğrisi.....	73
Şekil B.1 : 3.2 kodlu numunenin histerisiz eğrisi.....	74
Şekil B.1 : 3.3 kodlu numunenin histerisiz eğrisi.....	74
Şekil B.1 : 4.1 kodlu numunenin histerisiz eğrisi.....	75
Şekil B.1 : 5.1 kodlu numunenin histerisiz eğrisi.....	75

SEMBOL LİSTESİ

B	: Manyetik Akı Yoğunluğu
B_{maks}	: Doyma Manyetikliği
B_r	: Kalıcı Manyetiklik
BH_{maks}	: Maksimum Normal Enerji
m	: Manyetik Moment
μ	: Manyetik Geçirgenlik
μ_B	: Bohr Manyetonu
M	: Manyetizasyon
M_s	: Doyum Manyetizasyonu
Pa	: Pascal
MGO	: Megaoersted
Oe	: Oersted
J	: Manyetik Polarizasyon
K_{sp}	: Çözünürlük çarpımı
T_c	: Curie Sıcaklığı
X_M	: Manyetik Alınganlık
H	: Manyetik Alan Şiddeti
H_c	: Koersif Kuvvet
Φ	: Manyetik Akı

DOĞAL KAYNAKLARDAN VE ATIK MALZEMELERDEN STRONSIYUM FERRİT MİKNATIS ÜRETİMİ

ÖZET

Yüksek manyetik özellik gösteren sert mıknatıslar, motorlar, jeneratörler, manyetik ayırıcılar, tutacaklar, elektron tüpleri, manyetik rezonans görüntüleme sistemleri gibi sağlıktan elektroniğe, otomotivden madencilığe kadar pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Kalıcı mıknatısların içinde kolay ve ucuz üretilibilmelerinden dolayı en yaygın kullanılanı ferrit mıknatıslardır. Dünyada kalıcı mıknatis üretiminin yarısından fazlasını ferrit mıknatıslar oluşturmaktadır.

Ticari olarak ferrit mıknatıslar (seramik mıknatıslar), genellikle demir oksit ve stronsiyum veya baryum karbonatın belirli oranlarda karıştırılıp yüksek sıcaklıkta kalsinasyonu sonucu oluşan ferrit tozlarının şekillendirilmesiyle üretilmektedirler.

Bu çalışmada stronsiyum hekzaferrit mıknatısların üretimi, doğal kaynaklar ve atık malzemeler kullanılarak geleneksel seramik üretim yöntemiyle yapılmıştır. Stronsiyum hekzaferrit mıknatis üretimi için gerekli olan stronsiyum karbonat, stronsiyumun doğada bulunan sülfatlı cevheri söleştinden atmosferik koşullar altında soda yöntemiyle üretilmiştir. Demir oksit kaynağı olarak da çelik fabrikalarında üretim esnasında oluşan ve atık malzeme sınıfında olan tufal kullanılmıştır.

Deney şartlarının belirlenmesine yönelik çalışmalarda, hammaddelerin karışım oranı ve reaksiyon süreleri parametre olarak belirlenmiştir. Çeşitli oranlarda hazırlanan karışımlar, farklı süreler için denenen kalsinasyon ve ferritleştirme işleminin ardından şekillendirilerek sinterlenmiş ve manyetize edilmişlerdir. Ayrıca satın alınan kimyasal saflıktaki stronsiyum karbonat ve hematit ile de deneyler yapılmış üretilen mıknatısların özellikleri karşılaştırılmıştır.

Malzemelerin kimyasal bileşimleri Atomik Absorbsiyum Spektrometresi ile, fazların yarı kantitatif analizi X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile yoğunlukların tespiti piknometre ve manyetik özelliklerin ölçümü ise permeagraf cihazı ile yapılmıştır.

Bu çalışmayla stronsiyum hekzaferrit mıknatısların üretimi doğal ve atık malzemeler kullanılarak yapılmış, atık malzemelerin değerlendirilmesi ve üretimin daha ekonomik hale getirilmesi hedeflenmiştir.

THE PRODUCTION OF STRONTIUM FERRITE MAGNETS FROM NATURAL RAW MATERIALS AND WASTE MATERIALS

SUMMARY

Permanent magnets show high magnetic properties which have wide application area such as motors, generators, electron tubes, magnetic resonance imaging systems so from health to electronics besides from automotive to mining industry. Because of easy production and cost, ferrites are the widest employed one among permanent magnets. More than half of the production of the world permanent magnets are occupied by ferrite magnets.

The permanent magnet ferrites (also called ceramics) are commercialy produced by shaping the ferrite powders which mixed of iron oxide with either barium or strontium carbonate and then calcination at higher temperatures.

In this thesis, the strontium hexaferrit magnets produced from natural raw materials and waste materials by conventional ceramic production route. The strontium carbonate which is used in strontium hexaferrit magnet production derived from the conversion of natural mineral of strontium, celestite, by soda technique under atmospheric conditions. Moreover, as iron ore source, iron scale were used which defined as waste materials where arising from steel production in iron and steel plants.

Mixing ratio of compositions and reaction times determined as parameters in experiment conditons. Moreover, experiments carried out with high purity strontium carbonate and hematite to comparison Compositions calcined with different times and gave a shape for sintering before magnetization.

The composition of materials measured by Atomic Absorbtion Spectrometry, phases' semi-quantitavie analysis characterized by XRD and densities measured by picnometer. Magnetic properties determination evaluated by permeagraph device.

In this thesis, the production of strontium ferrite magnets were tried with natural raw materials and waste materials. The aim is turn to account waste materials and make the process more cost efficient.

1.GİRİŞ

Manyetizmanın tarihi insanoğlunun bildiği ilk manyetik malzeme olan manyetit minerali (Fe_3O_4) ile başlar. İlk tarihi belirsizdir fakat demiri çekim gücü 2500 yıl önce biliniyordu. Mıknatıs (magnet) sözcüğünün kökeni yunanca olup eski dünyada en zengin manyetit minerali yataklarının bulunduğu şu an modern Türkiye'de bulunan antik Magnesia (Manisa) kentine dayanır ve ismini bu bölgeden almıştır. Bir parça demirin manyetite değmesiyle veya ovuşturulmasıyla kendiliğinden manyetik hale geldiği eski yunanlılar tarafından biliniyordu.

Daha sonraları bilinmeyen bir tarihte belirli bir biçimdeki manyetitin, suda yüzecek durumda desteklenmesiyle manyetitin yaklaşık olarak kuzeyi ve güneyi gösterecek şekilde döndüğü bulunmuştur. Böylece, manyetit kendi etrafında dönebilecek şekilde iğnelenerek ilk denizci pusulası doğmuştur.

Manyetizma üzerinde ilk bilimsel çalışma İngiliz bilim adamı William Gilbert (1540-1603) tarafından yapılmış ve 1600 yılında *On the Magnet* adlı kitabı yazmıştır. Mıknatıs taşı ve demir mıknatıslarla çalışarak dünyanın manyetik alanı hakkında anlaşılır bir tablo oluşturmuş, konunun üzerindeki bulutları dağıtarak birçok batıl inancın temizlenmesini sağlamıştır. Gilbert' den sonra bir buçuk asırdan fazla bir süre boyunca, mıknatısların pratik olarak üretim yöntemleri üzerinde birçok iyileştirmeler yapılsa da temel öneme sahip bir buluş yapılmamıştır. 18. yüzyılda kendi ağırlığını 28 katı demiri kaldırabilen, çok sayıda manyetize edilmiş çelik şeritlerin bir araya getirilerek yapılan çelik mıknatıslar üretilmiştir. 1820 yılında Hans Christian Oersted' in (1775-1851) elektrik akımının manyetik alan oluşturduğunu keşfetmesinden sonra 1825 yılında ilk elektromıknatısın üretimine kadar mıknatıs yapmak için demir veya çeliğin mıknatıs taşına sürülerek mıknatıslanmasından başka bir yöntem yoktu.

Mıknatıs taşı veya ondan üretilen mıknatıslardan çok daha kuvvetli ve kullanışlı elektromıknatısların bulunmasıyla manyetik malzemeler üzerindeki araştırmalar başlamıştır [1]. Geçtiğimiz yüzyılda özellikle Avrupada bilimin gelişmesiyle dünyada sanayileşme yayılmıştır. Kalıcı mıknatıslıkta yapılan buluşlarla manyetik

malzemelerin uygulama alanları genişlemiştir. Günümüzde kalıcı mıknatıslar kullanılarak her yıl küçüklü büyüklü milyarlarca motor üretilmektedir. Bugüne kadar, kalıcı mıknatısların mekanik özelliklerinin, üretim yöntemlerinin ve manyetik özelliklerinin geliştirilmesi için bir çok çalışma yapılmıştır.

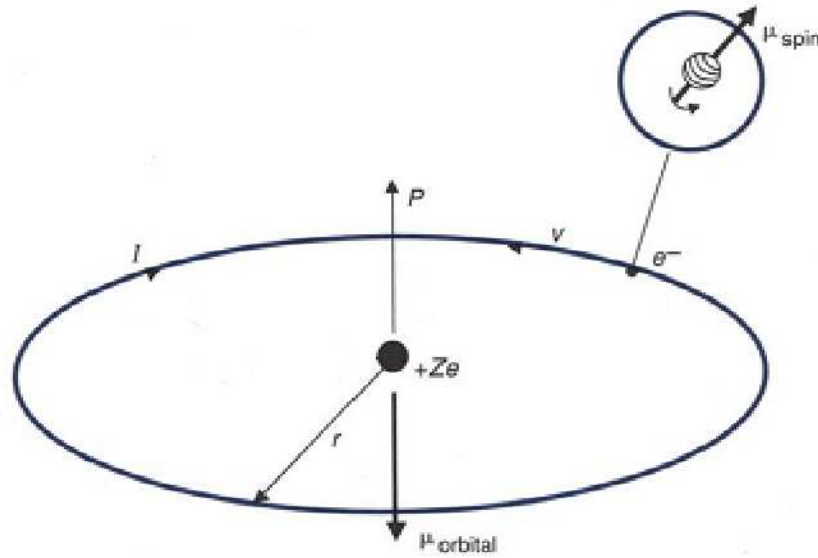
Dünyada üretilen kalıcı mıknatısların yarısından fazlasını ferrit mıknatıslar oluşturmaktadır. Kolay üretilibilmeleri, nispeten yüksek manyetik özellikleri ve ucuz olmalarından dolayı geniş uygulama alanı bulmaktadırlar.

Seramik mıknatıslar olarak da bilinen sert ferrit mıknatıslar demir oksit ve stronsiyum veya baryum karbonattan üretilmektedirler. Demir oksit kaynağı olarak hematit kullanılmaktadır[2].

Bu çalışmada stronsiyum karbonat kaynağı olarak Türkiye’de bolca bulunan sölestin cevheri ve demir oksit kaynağı olarak çelik üretim fabrikalarında üretim esnasında çıkan ve atık sınıfında bulunan tufal kullanılmıştır. Doğal kaynaklar ve atık malzemeler kullanılarak, stronsiyum hekzaferrit mıknatısların üretiminde hammadde ve enerji tasarrufu ile ekonomik fayda sağlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca atık malzemelerin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2.MANYETİZMA

Katı-hal manyetizmasında temel birim manyetik momenttir (m). Atomik düzeyde içsel manyetik momentin kaynağı elektronların kendi eksenlerindeki spin hareketleri ve daha sonra çekirdek etrafındaki orbital hareketleridir (Şekil 2.1). Çekirdek de kendi spin hareketine sahip olmasına rağmen oluşan manyetik moment elektronlarınkinden çok daha düşüktür ve genellikle göz ardı edilirler [2]. Çekirdeksel manyetik momentler elektronun manyetik momentlerinden yaklaşık olarak 10^3 kez daha küçüktürler [3]. Elektronların spin ve orbital momentleri quantum mekaniği ile açıklanır.



Şekil 2.1 : Atomik manyetik momentin oluşumunda elektronların orbital ve spin hareketleri [4].

Tek bir atomda toplam manyetik moment orbital ve spin hareketlerinden doğan manyetik momentlerin vektörel toplamalarına eşittir. Her bileşen birbirinden ayrı bütün elektronların her birinin sırayla vektörel toplama katkısıyla oluşur. Manyetik alan, elektrik yüklerinin hareketi sonucunda ortaya çıkan bir etkidir. Spin hareketlerinin katkısı atomun manyetik özelliğinde daha baskın bir rol almaktadır. Kuantum teorisi gösteriyor ki, bir elektronun spin hareketinin büyüklüğü Bohr manyetonuna, μ_B , eşittir. ($1 \mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$) Atomik manyetik moment elektronların açısal momentumu ile doğru orantılıdır [4,5].

Atomik düzeyde katılarda, sadece birkaç geçiş metal atomları veya iyonlarında manyetik moment ortaya çıkmaktadır [2]. Genelde tek sayıda elektronu bulunan atomların en azından bir tane çiftlenmemiş elektronu ve buna karşı gelen spin manyetik momenti vardır [3].

Atom numaraları 21 ila 28, 39 ila 45, 57 ila 78 arasında ve 89 ve büyük olan malzemelerde manyetik moment söz konusudur. En önemli aralık 21 ila 28 arasında olup bu aralıkta bulunan vanadyum, krom, manganez, demir, nikel, kobalt ve bunların alaşımlarında da net manyetik moment sıfırdan farklıdır [3].

Manyetizmayı incelerken manyetikliği dört sınıfa ayırmak faydalıdır:

1.Elektron içinde: Elektronlar kendi etraflarında döndükleri için (spin) gerek iç ve gerekse dış yörünge elektronları bir manyetik sahaya sahiptirler. Dönmenin (+) veya (-) oluşuna göre bu manyetik alan pozitif veya negatif olabilir.

2.Atom içinde: Genellikle atomların iç yörüngelerinde eşit sayıda (+) ve (-) dönmeli elektron mevcut olduğundan pratik olarak atomun içinden dışarıya tesir eden net bir manyetik alan yoktur. Bir kısım atomların valans elektronlarında bu şekilde eşit olarak dağılmıştır. Bununla beraber bazı geçiş elementlerinde dolmamış bir iç “d” kabuğu maksimum sayıda (-) dönmeli ve az sayıda (+) dönmeli elektron ihtiva ettiğinde daha kararlıdır. Bu gibi atomlar (demir, nikel, kobalt ve gadolinyum) bazı şartlar altında manyetiklik gösterirler.

3.Domen içinde: Ferromanyetik malzemelerde tek tek atomların manyetik özellikleri meydana getirmeleri mümkün değildir. Bir grup atom bir araya gelerek yaklaşık 25 mikron boyunda bir domen (bölge) teşkil ederler. Her domen esas itibari ile daimi bir magnettir.

4.Metal çubuk içinde: Bir demir çubuğun içinde domenler rastgele yönlenmişlerse, çubuk net bir manyetik özellik göstermez. Ancak dış bir manyetize edici alanın tesirinde domenler alana göre dizilirlerse çubuk manyetize olur. Alan kaldırıldığı zaman domenler ya yeni aldıkları yönleri muhafaza ederler (manyetik bakımdan sert malzemelerde) veya tekrar rastgele hale dönerler (manyetik bakımdan yumuşak malzemelerde) [6].

Manyetik alanda alınan belli bir yüzeyden geçen kuvvet çizgisi sayısı, manyetik akı olarak adlandırılır. Φ simgesi ile gösterilen manyetik akı, uluslararası birim sisteminde [Wb] simgesi ile gösterilen weber ile ölçülür.

Bir manyetik alan içinde birim yüzeyden geçen kuvvet çizgisi sayısı manyetik akı yoğunluğu ya da manyetik indüksiyon olarak adlandırılır. Manyetik akı yoğunluğu vektörü, her noktada kuvvet çizgilerinin teğetleri doğrultusundadır. B simgesi ile gösterilen manyetik akı yoğunluğu uluslararası birim sisteminde, $[\text{Wb/m}^2]$ simgesi ile gösterilen weber/m² ile ölçülür.

Elektrik akımı taşıyan bir iletkenin bulunduğu ortamda meydana gelen manyetik alan ile bu akım arasındaki fiziksel ilişki, manyetik alan şiddeti olarak adlandırılan H ile belirlenir. Uluslararası birim sisteminde, $[\text{A/m}]$ simgesi ile gösterilen amper/metre ile ölçülür. Bir sistemde i akımının varlığı, manyetik akı yoğunluğunun oluşmasına yol açan manyetik alan şiddetine neden olur. Her hangi bir noktadaki manyetik akı yoğunluğu, H manyetik alan şiddeti yanında ortama da bağlıdır. Ortam, manyetik geçirgenlik ya da permeabilite olarak adlandırılan fiziksel bir büyüklükle belirlenir.

Manyetik geçirgenlik (permeability), malzemenin akıyı iletme yeteneğidir. Belli bir akı yoğunluğundaki (endüksiyondaki) manyetik geçirgenliğin genliği, bu noktadaki kolay mıknatıslanmanın bir ölçütüdür. [5]

Manyetizasyon, malzemede birim hacimdeki manyetik dipol moment olarak bilinir ve birimi H , manyetik alan şiddeti ile aynıdır. A/m olarak gösterilen bu birim görece küçük boyuttadır, öyle ki, yeryüzünün manyetik alanı yaklaşık 50 A/m ' dir. Genellikle katları olan kA/m ve MA/m kullanılır. Fe, Co ve Ni gibi ferromanyetik elementlerin 296 K'deki kalıcı manyetizasyonları, M_s , sırasıyla 1720, 1370 ve 485 kA/m 'dir. Manyetitte (Fe_3O_4) bu değer 480 kA/m 'dir. Büyük bir elektromanyet 1000 kA/m (1 MA/m)'lik bir alan üretebilir [2].

Manyetizma konusunda iki farklı birim sistemi kullanılmaktadır. Bunlar SI (uluslararası sistem) ve cgs (elektromanyetik veya emu) sistemleridir. SI sistemi, fizik derslerinde öğretilen bütün dünyada bilimsel araştırmalarda kullanılan bir sistemdir. Her iki sistemde aynı fiziksel gerçeği tarif etselerde, gerçeği değişik bakış açılarıyla farklı yollardan gitmeye başlamışlardır.

SI sistemi, malzemenin içerisinde manyetik etkiyle oluşan elektrik akımlarının (eddy currents) olduğu gibi elektrik ve manyetik davranışların beraber düşünülmesi gerektiği durumlarda çok büyük avantajlıdır. Bu durumlarda cgs birim sistemi çok hantal kalmaktadır. Manyetizmada kullanılan tanımların bazılarının SI ve CGS sisteminde birimleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [1].

Çizelge 2.1 : Manyetizmada kullanılan tanımların SI ve CGS sisteminde birimleri [1].

Sembol	Tanım	SI	CGS
H	Manyetik alan şiddeti	A/m	Oe
B	Akı Yoğunluğu	Tesla	Gauss
M	Manyetizasyon	A/m	emu/cm ³
Φ	Akı	Webers	Maxwells

Manyetik alınganlık, bir malzemenin, uygulanan manyetik alana karşı gösterdiği duyarlılıktır. Manyetik alınganlık birim kütle veya mol başına tanımlanabilir. χ_M , molar alınganlığın büyüklüğü, malzemenin ferromanyetik, paramanyetik ya da diamanyetik olduğunu belirtir [7].

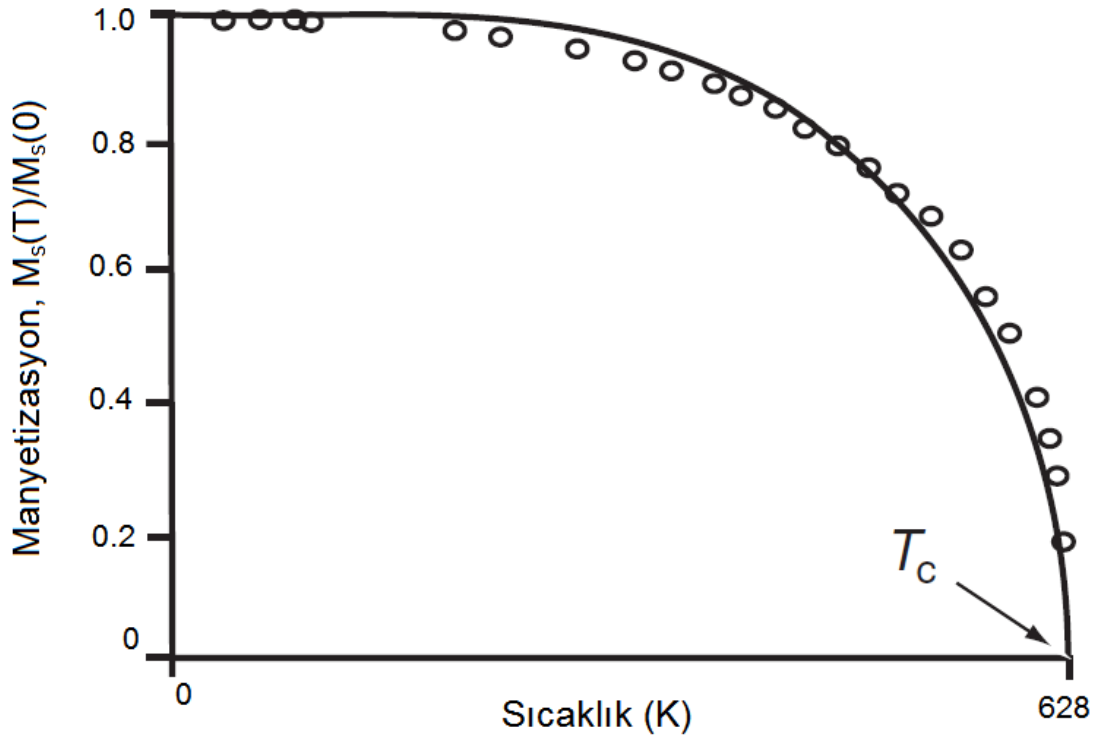
Bir ferromanyetik malzemenin manyetiklik derecesi değişirse boyutlarında buna tekabül eden bir değişme olur. Bu olaya magnetostriksiyon denir. Bunun aksi olarak, manyetik malzemenin boyutlarında bir dış tesirle değişiklik meydana gelirse manyetikliğin miktarı değişir [6].

Bir malzemenin manyetikleşme durumunu birçok faktör tayin eder. Bu faktörlerin en önemlilerinden biri sıcaklıktır. Sıcaklığın bütün ferromanyetik alaşımlar üzerine benzer tesirleri vardır. Manyetik momemtlerin dizilmesiyle oluşan manyetizasyon sıcaklığa bağlıdır ve Curie sıcaklığında, T_c , domenlerin ortadan kalkmasıyla hızlı bir şekilde sıfıra düşer. Manyetik dizilim, ısının artmasıyla meydana gelen termodinamik faz değişiminin atomik dipol momentlerin dizilimini bozmasıyla yok olur. T_c 'nin üzerinde $M_s(T)$ sıfır, T_c 'nin altında $M_s(T)$ tersinirdir. Bu davranış Şekil 2.2'de nikel için görülmektedir. Nikelin sıcaklığı arttıkça manyetikliği azalır ve nihayet Curie sıcaklığında kaybolur [2,6].

Ferromanyetik olan üç metalin Fe, Co ve Ni'in Curie sıcaklıkları sırasıyla 1044 K, 1388 K ve 628 K'dir. Curie sıcaklığı kobalttan yüksek olan bir malzeme henüz bilinmemektedir. Manyetitin Curie sıcaklığı 856 K'dir. [2]

Uygulama yerine tabi olmak üzere manyetik malzemelerin aşağıdaki özellikleri bizi alakadar eder.

1.Doyma Manyetikliği: B_{maks} , bu değer bir malzemede meydana getirilebilecek manyetikliğin üst sınırını tayin eder. B_{maks} 'ın yüksek olması arzu edilir.



Şekil 2.2 : Nikel'in sıcaklık-manyetizasyon eğrisi [2].

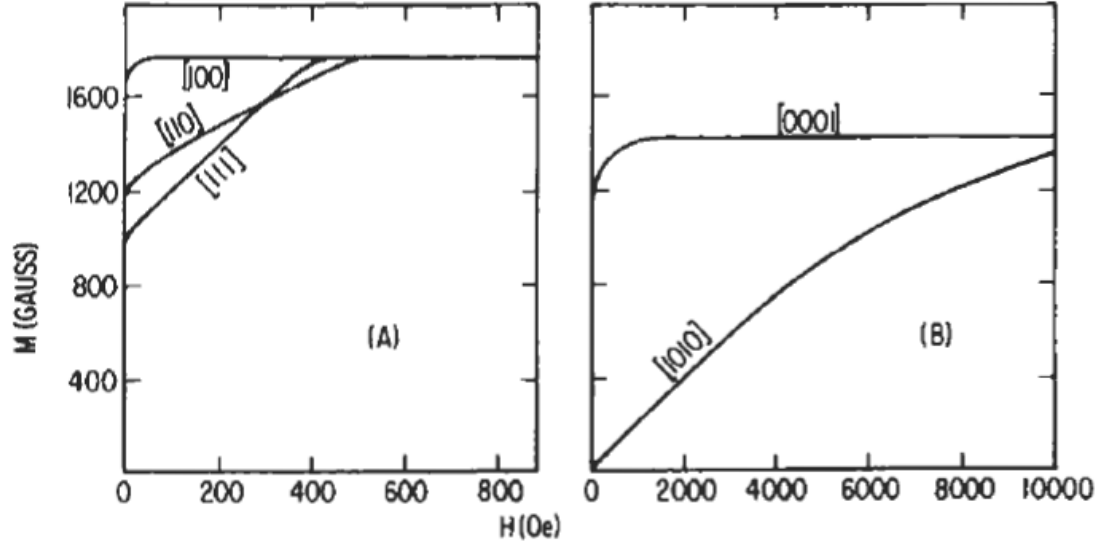
2.Geçirgenlik: μ , geçirgenlik $\mu=B/H$ olarak tarif edilir. μ' nün değeri ne kadar büyük ise belirli bir B manyetikliğini elde etmek için uygulanması gereken manyetize edici kuvvet o kadar küçük olabilir. Başlangıçtaki geçirgenliğin büyük olması manyetize edici kuvvetin küçük olduğu durumlarda bilhassa önem taşır.

3.Koersif Kuvvet: H_0 , Bu değer kalıcı manyetikliği (B_r) yok etmek için ters yönde uygulanması gereken manyetize edici kuvvetin büyüklüğünü gösterir. Manyetik bakımdan yumuşak malzemelerde koersif kuvvet küçük olmalıdır.

4.Toplam Çekirdek Kaybı: Bu değer belirli şartlara tekabül eden güç kaybı (alaşımın kilogram başına watt olarak) olup histerisiz kaybı ile girdap akımları kaybının toplamına eşittir [6].

Manyetizasyonun malzeme içerisinde tercihli kristollografik yönlerde gerçekleşmesine manyeto kristalin anizotropi denir. Manyeto kristalin anizotropi malzemeye özgü bir özellik olup, manyetikleştirme kolaylığı tek kristalde kristalin doğrultusu ile değişir. Şekil 2.3a' deki M-H eğrisi gösteriyor ki, tek bir demir kristalinin en kolay manyetikleştirme yönü $[100]$ ' dir. Geçirgenlikteki bu anizotropiden faydalanılarak "taneleri yönlendirilmiş" çeliklerde yüksek geçirgenlik değeri elde edilebilir. Diğer bir örnek olarak; Şekil 2.3b' de görülen Co'nun hekzagonal kristal yapısı $[0001]$ yönünde kolaylıkla mıknatıslanabilirken $\langle 1010 \rangle$

yön ailesinde ise mıknatıslanma oldukça güç olmaktadır. Kolay mıknatıslanma yönünde manyeto kristalin anizotropinin ölçüsü, doymuş bir tek kristalde tüm momentlerin 90° dönmesi için gereken alan olan anizotropi manyetik alanıdır. Bu yönler tercihli yönlerdir ve spin-yörünge çiftlerine bağlı olup daha düşük enerji seviyesinde bulunurlar [6,8].



Şekil 2.3 : Tek kristal (a) demir ve (b) kobalt'ın farklı kristalografik yönlerdeki manyetizasyonu [9].

Üretilen bir malzemenin temel özelliğini tanımlanmak için kullanılan “izotropik” ve “anizotropik” kavramları malzeme bilimi için çok önemlidir. Bir numunede bütün kristiyografik yönlerde malzemenin sahip olduğu fiziksel özellikler aynı ise “izotropik” diğer taraftan üretilen numuneler için farklı eksenlerde ölçülen fiziksel parametrelerinin değerlerinin farklı değerde olması ise “anizotropik” kavramları ile tanımlanmaktadır [3].

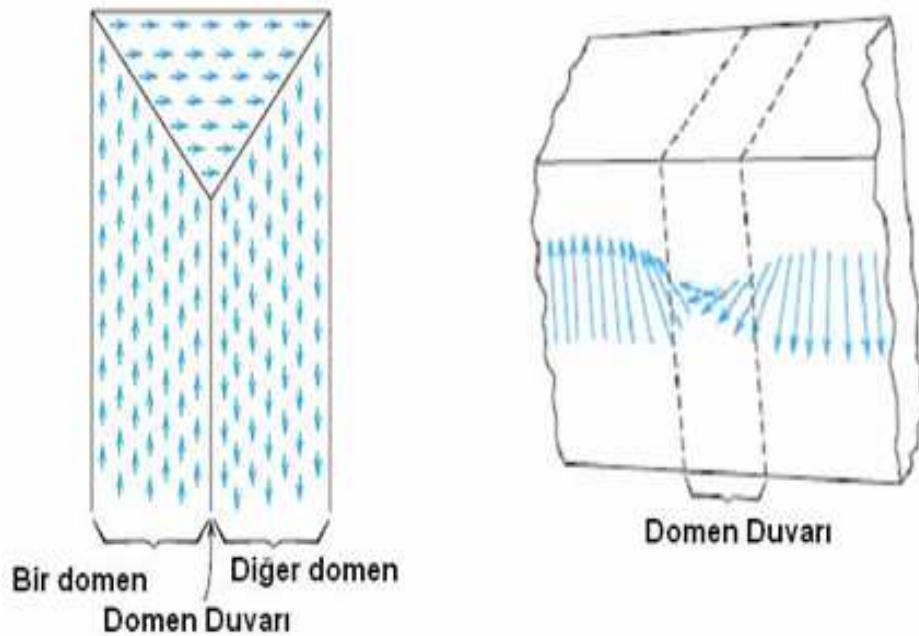
Ferromanyetik bir cisim, mesela çelik bir mil veya tornavida; her zaman aktif olarak manyetik değildir. Bir tornavida normal olarak küçük vidaları çekmez iken elektrik aletleri civarında kullanılır veya bir manyet ile aynı çekmecede muhafaza edilirse manyetik hale geldiği görülür. Yani manyetik malzemeler her zaman manyetize edilmiş olmayabilirler. Bütün ferromanyetik cisimler bir dış manyetik alan içine konulurlarsa (mesela, içinden elektrik akımı geçen bir bobin civarında) manyetize olurlar. Bununla birlikte birçok malzeme manyetize edici alan kaldırıldığı zaman manyetikliklerini kaybederler; bu gibi malzemelere manyetik bakımdan yumuşak denir. Dış alan kaldırıldığı zaman manyetikliklerini kuvvetle muhafaza eden cisimlere manyetik bakımdan sert denir; bunlar daimi mıknatısları teşkil ederler [6].

2.1 Manyetik Domenler ve Domen Duvarları

Ferromanyetik malzemeler manyetik özelliklerini sadece atomların taşıdığı manyetik momentten değil ayrıca manyetik bölgeler olarak bilinen malzemenin yaptığı küçük domenlerden kazanmaktadır. Her bir bölgede atomik dipollerin hepsi tercihli bir yönde birlikte eşleşmişlerdir. Bu dizilme malzemenin eriyik halden katı hale geçerken meydana gelen katılaşma sürecinde oluşmaktadır. Manyetik bölgeler manyetik kuvvet mikroskobu (MFM) kullanılarak tespit edilebilmektedir.

Ortalama bir domen içerisinde 10^{12} - 10^{18} atom momenti dizilmiştir. Her bir tek kristal sistemde ise yaklaşık 10^6 domen bulunmaktadır. Domenlerin hacimleri yaklaşık olarak 10^{-12} - 10^{-8} m³'tür. Malzemeye harici bir manyetik alan uygulanması durumunda, domenlerdeki manyetik momentler dizilmek üzere kademeli olarak dönmeye başlarlar ve aynı yönde bir mıknatıslanma verirler. Böylece domenlerin bir kısmı veya tamamı dizilmiş duruma gelmektedir. Dizili hale gelen manyetik bölge sayısı arttıkça malzeme içerisindeki manyetik alanda o kadar yüksek olmaktadır. Tüm domenler dizildiğinde malzeme manyetik açıdan doygunluğa ulaşmıştır denir. Malzeme manyetik açıdan doygunluğa ulaştıktan sonra dışarıdan uygulanan hiçbir ek manyetik kuvvet etki etmemektedir [8].

Farklı yönelimlere sahip olan domenlerin arasındaki sınırlara domen duvarları denir. Şekil 2.4' de domen duvarları görülmektedir



Şekil 2.4 : (a) Domenler ve domen duvarı (b) Domen duvarları [3].

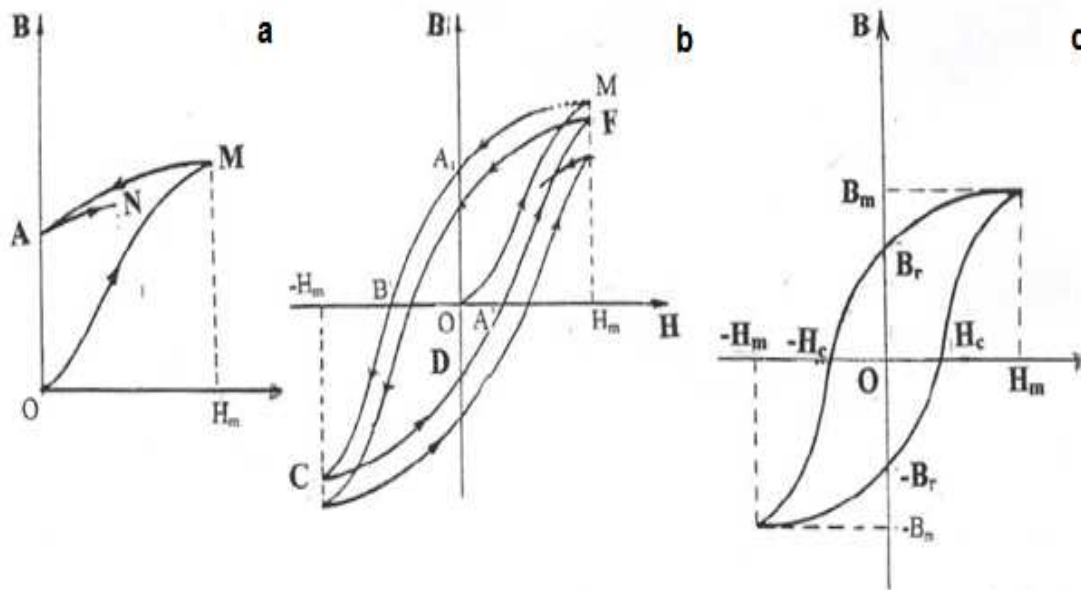
Komşu domenler ise birbirlerinden domen duvarları ile ayrılır. Domen duvarları enerjisi domenlerden daha yüksektir ve domen alanıyla doğru orantılıdır. Domen duvarı enerjisi malzemeye özgün bir özelliktir. Manyeto kristalin anizotropinin derecesine ve komşu atomlar arası değişim etkileşim kuvvetine bağlıdır. Duvar kalınlığı da bu parametrelerle ilişkili olarak değişir.

Mıknatıstaki kuvvetli bir anizotropi duvar kalınlığını daraltırken kuvvetli bir değişim etkileşimi ise daha geniş bir duvar kalınlığına sebep olacaktır [3,8]

2.2 Histerisiz Çevrimi

Ferromanyetik malzemeler, histerisiz çevrimi ile karakterize edilirler. Histerisiz çevrimi, tam bir mıknatıslanma periyodunda malzemenin manyetik alan şiddeti H ile manyetik akı yoğunluğu B arasındaki ilişkiyi gösterir [5].

Histerisiz döngüsü teknik olarak manyetizmanın temelidir. Fizikçiler açıklamaya çalışırlar, malzeme bilimciler ispatlamaya çalışırlar ve mühendisler kullanarak fayda sağlamaktadırlar. Histerisiz döngüsü ferromanyetik malzemelerin domenlerde oluşan kendiliğinden manyetizasyon, M_s , gibi içsel manyetik özellikleri ile malzemenin şekil, yüzey pürüzsüzlüğü, mikroskobik kusurlar ve ısı işlem geçmişi gibi faktörlerden etkilenen remanans, M_r ve koersivite, H_c gibi dışsal manyetik özellikleri birleştirmektedir [2].



Şekil 2.5 : Histerisiz çevriminin elde edilişi [5].

Başlangıçta mıknatıslanmamış ($B=0$) olan malzemenin ilk mıknatıslanma eğrisi Şekil 2.5.a'da -OM- ile gösterilmiştir. Uyarma akımı dolayısı ile H manyetik alan şiddeti arttırıldıkça B manyetik akı yoğunluğu da doyma noktasını gösteren -M- noktasına kadar artar. Bu noktadaki alan şiddeti H_m ile gösterilmiştir. Bu noktadan itibaren uyarma akımı dolayısı ile H alan şiddeti azaltılarak geri dönülecek olursa B 'nin daha önce H 'nin arttırılırken aldığı değerlerden daha büyük değerler alarak -MA- eğrisi boyunca azaldığı görülür. Uyarma akımı kesilerek $H = 0$ yapılırsa bile B , -OA- ile gösterilen bir değeri alır. H 'nin aynı değerleri için B 'nin farklı değerler alması olayına histerisiz adı verilir. Eğer H tekrar aynı yönde arttırılırsa B manyetik akı yoğunluğu bu kez -AN- eğrisi boyunca artar. Histerisizden dolayı B 'nin alacağı değer daha önce malzemenin geçirmiş olduğu manyetik hallere bağlı olmaktadır. Eğer -A- noktasına gelindikten sonra uyarma akımının yönü değiştirilerek manyetik alan şiddeti $-H_D$ değerine kadar arttırılırsa B manyetik akı yoğunluğu -ABC- eğrisi boyunca değişir (Şekil 2.5.b). Bu sırada manyetik akı yoğunluğu -OB- ile ölçülen H değeri için sıfır olarak -BC- eğrisi boyunca yön değiştirir. Eğer C noktasından geri dönülürse alan şiddeti tekrar H_D değerini alıncaya kadar manyetik akı yoğunluğu -CDEF- eğrisini takip eder. Bu işlem, birçok kez tekrarlanırsa aynı H_m değerleri için iç içe yerleşen histerisiz eğrileri elde edilir [5].

Aynı H_m değerleri için iç içe yerleşen histerisiz eğrileri tepelerini birleştirerek Şekil 2.5.c'de verilen histerisiz eğrisi denilen kapalı eğri elde edilir. Bu eğri başlangıç O noktasına göre simetriktir. Histerisiz bölgesinin ikinci bölgesindeki kısmına mıknatıslanmayı yok etme (demamagnetizasyon) eğrisi adı verilir. Histerisizden dolayı bir H değerine birden fazla B değeri ve bir B değerine birden fazla H değeri karşılık düşer. Bu nedenle belli bir manyetik akı yoğunluğu elde etmek için gerekli olan alan şiddetinin saptanmasında bir belirsizlik vardır. Bu belirsizlik ancak malzemenin daha önce geçirdiği manyetik haller belli olduğunda ortadan kalkar.

$H = 0$ değerine karşılık düşen $\pm B_r$ değerine artık mıknatıslanma ya da kalıcı mıknatısiyet ya da remanans manyetik akı yoğunluğu adı verilir. $B = 0$ değerine karşılık düşen $\pm H_c$ değerine zorlayıcı kuvvet ya da korsitif kuvvet adı verilir. Bu değerler özellikle daimi mıknatıslar için önemlidir. Farklı H_m maksimum değerleri için farklı H_c ve farklı B_r değerleri elde edilir. Çizelgelerde H_m 'nin doyma bölgesinde bulunması halinde elde edilen B_r ve H_c değerleri verilir. H_c korsitif kuvvetinin değerine göre manyetik malzemeler, yumuşak ve sert manyetik malzemeler olarak

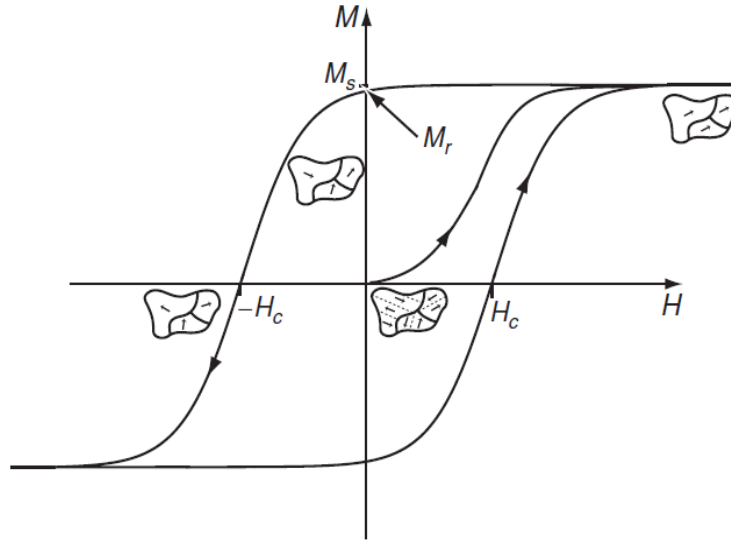
sınıflandırılırlar. Öyleki H_c 'ye göre,

$H_c < 10 \text{ A/cm}$: Yumuşak malzeme

$H_c > 10 \text{ A/cm}$: Sert malzeme şeklinde tanımlanır.

Elektromekanik enerji dönüşümü yapan sistemler ve transformatörlerde yumuşak malzemeler kullanılır. Buna karşın ölçü aletleri ve daimi mıknatıslı küçük elektrik motorlarında manyetik alanı büyütecek uyarma sargısının bulunmaması nedeniyle sert malzemeler kullanılır [5].

Sert manyetik malzemeler, geniş $M(H)$ döngüsüne sahiptirler. Doyum manyetizasyonuna ulaşacak kadar bir alan uygulanarak, $H > M_s$, bir kere manyetize edildiklerinde, manyetik alan kaldırıldıktan sonra bile manyetik durumlarını muhafaza ederler. Bu sebepten dolayı kalıcı mıknatıslık için uygundur. Yumuşak manyetik malzemeler dar bir döngüye sahiptirler ve manyetik alan kaldırıldığında sahip oldukları manyetizasyonu kaybetmeye hazırdır. Uygulanan manyetik alan mikroskopik boyutta olan domenlerde ferromanyetik bir yönlenmeye sebep olurlar. Domen yapıları Şekil 2.6'da histerisiz çevrimi üzerinde görülmektedir [2].



Şekil 2.6 : Ferromanyetik malzemelerin histerisiz döngüsü [2].

Geniş histerisize sahip malzemelerin özellikleri;

- Düşük geçirgenlik
- Yüksek koersivite
- Yüksek manyetik direnç

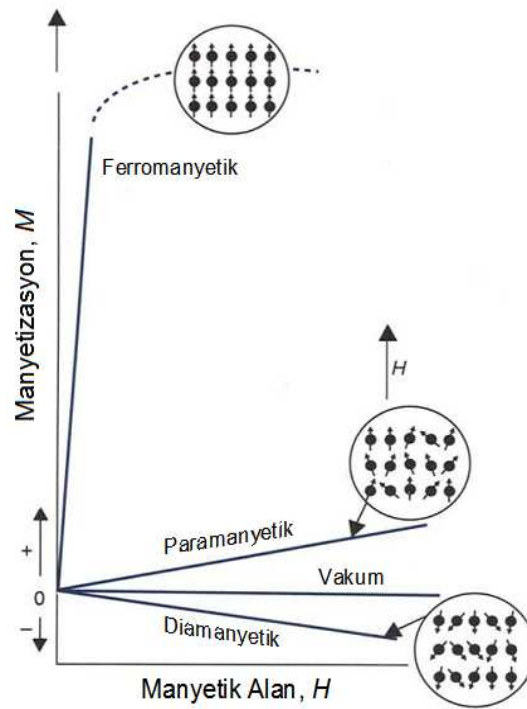
- Yüksek kalıntı mıknatıslanma B_r

Dar histerisize sahip malzemelerin özellikleri;

- Yüksek geçirgenlik
- Düşük koersivite
- Düşük manyetik direnç
- Düşük kalıntı mıknatıslanma'dır [8].

2.3 Malzemelerin Manyetik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Michael Faraday (1791-1867)' in yaptığı çalışmalar sonucunda tüm maddelerin, manyetik alana bir tepki gösterdiğini ve bu tepki neticesinde karşılıklı bir etkileşimin söz konusu olmasından dolayı maddelerin üç grupta toplanabileceğini göstermiştir. Bu maddeler diamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik maddelerdir. Manyetik alınganlığı (χ) eksi olan maddeler diamanyetik, artı olanlar ise paramanyetik ve ferromanyetik olarak sınıflandırılırlar (Şekil 2.7) [3]. Bunların dışında antiferromanyetik ve ferrimanyetik malzeme grupları da literatürde kullanılmaktadır.



Şekil 2.7 : Paramanyet, diamanyet ve ferromanyetler için manyetik alınganlığı ($\chi=M/H$) gösteren manyetizasyon-manyetik alan grafiği [4].

2.3.1 Diamanyetizma

Faraday yasasına göre herhangi bir maddeye manyetik alan uygulanması durumunda, madde içindeki elektronlar ivmelenirler ve bunun sonucunda bir elektromotor kuvveti oluşur. Lenz yasasına göre, ortaya çıkan elektrik akımı, uygulanan alanı azaltacak yönde olur. Böylece uygulanan alana zıt yönlü bir mıknatıslanma oluşur. Bu olaya diamanyetizma denir. Diamanyetik malzemeler mıknatıs tarafından itilirler ve manyetik alınganlıkları (χ) eksidir. Yani, diamanyetik malzemeler, mıknatısın uyguladığı alana zıt yönlü bir alana sahiptir.

Çiftlenmemiş elektronu bulunmayan tüm atom veya bileşiklerde diamanyetizma görülür. Soy gazlar, hidrojen, helyum gibi malzemeler diamanyetik malzemelerdir. Fakat her diamanyetik malzemede bu etkiyi oluşturan yalnızca dışarıdan uygulanan manyetik alan değildir. Buna en iyi örnek hidrojen atomu olarak verilebilir. Hidrojenin, bir tane çiftlenmemiş elektronundan dolayı sadece spin açısal momentumu vardır ve bununla bir diamanyetik alan oluşur. Dışarıdan hidrojene manyetik alan uygulandığında, hidrojen buna zıt yönlü bir alan oluşturur ve hafifçe itilir. Helyum atomunda da diamanyetizma görülür ancak hidrojenden farklı olarak helyum da bu diamanyetizmayı oluşturan yalnızca dış alandır. Yani hem küresel simetri vardır hem de spinleri çiftlenmiştir. Buna rağmen dışardan manyetik alan uygulandığında, hafifçe alan dışına itilir, yani diamanyetik özellik gösterir [7].

2.3.2 Paramanyetizma

Paramanyetizma, alınganlığa artı katkı veren metallerde görülür. Çiftlenmemiş elektrona sahip moleküller, iç tabakaları tam dolu olmayan serbest atom ve iyonlar sistemin toplam spininin sıfırdan farklı olmasına neden olurlar. Bunlara örnek olarak geçiş elementleri verilebilir.

Paramanyetik malzemelerde manyetik momentler rastgele sıralanmışlardır. Sisteme dışarıdan manyetik alan uygulandığında alan yönüne dönerler. Ancak uygulanan alan ne kadar şiddetli ve sıcaklık ne kadar düşük de olsa, tüm manyetik momentler alan doğrultusuna yönelmezler. Bu nedenle paramanyetik malzemenin net manyetik momentleri çok küçük olup, mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler. [7]. Paramanyetik durumda, dışarıdan bir manyetik alan uygulanmadıkça atomik momentlerin toplamı sıfır olmaktadır [2].

2.3.3 Ferromanyetizma

Curie sıcaklığının altında, dış manyetik alanın yokluğunda bile kalıcı manyetik momentlere sahip malzemelere ferromanyetik malzemeler denir. Elektron spinlerinin ve manyetik momentlerin bir düzene sahip olmaları sonucu kalıcı manyetik momentler meydana gelir (Şekil 2.8) [7].

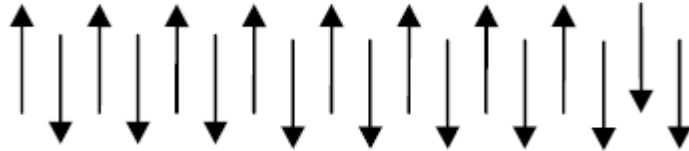


Şekil 2.8 : Ferromanyetik malzemedeki spinlerin yönelimi [7].

Bir ferromanyetik malzeme mıknatıslanmamış durumda iken domenler rastgele bir düzendedir ve net manyetik alan sıfırdır. Mıknatıslayıcı bir kuvvet uygulandığında bölgeler düzene girerler ve kuvvetli bir manyetik alan üretirler [8].

2.3.4 Antiferromanyetizma

Manyetik moment büyüklükleri birbirine eşit ve zıt yönlü iki alt örgüden oluşan düzenlenime antiferromanyetik düzenlenim denir. Antiferromanyetizmada manyetik momentler eşit ve zıt şekilde yönlendirilerek birbirlerini yok ederler (Şekil 2.9). Manyetik alan yokluğunda net mıknatıslanma sıfırdır. Néel, 1932 yılında, Weiss'in moleküler alan teorisinden yararlanarak antiferromanyetizmayı oldukça geliştirmiştir. Antiferromanyetik yapıda spinler, Néel sıcaklığı denilen geçiş sıcaklığının altında antiparalel şekilde dizilirler, üstünde paramanyetik davranış gösterir. Bazen, yeterli büyüklükte manyetik alan uygulanırsa, antiferromanyetiklikten ferromanyetikliğe geçiş mümkündür. Manyetik dizilimin bu süreksiz değişimi metamanyetik değişim olarak bilinir [2,7].

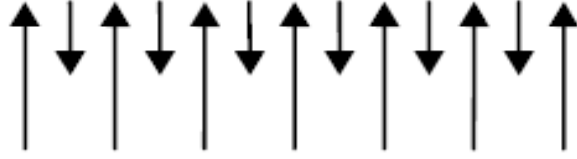


Şekil 2.9 : Antiferromanyetik malzemedeki spinlerin yönelimi [7].

2.3.5 Ferrimanyetizma

Ferrimagnetler, ferromagnetlerdeki gibi kendiliğinden mıknatıslanma gösteren malzemelerdir. Ancak doğal mıknatıslanmaları, ferromagnetlere göre daha küçüktür.

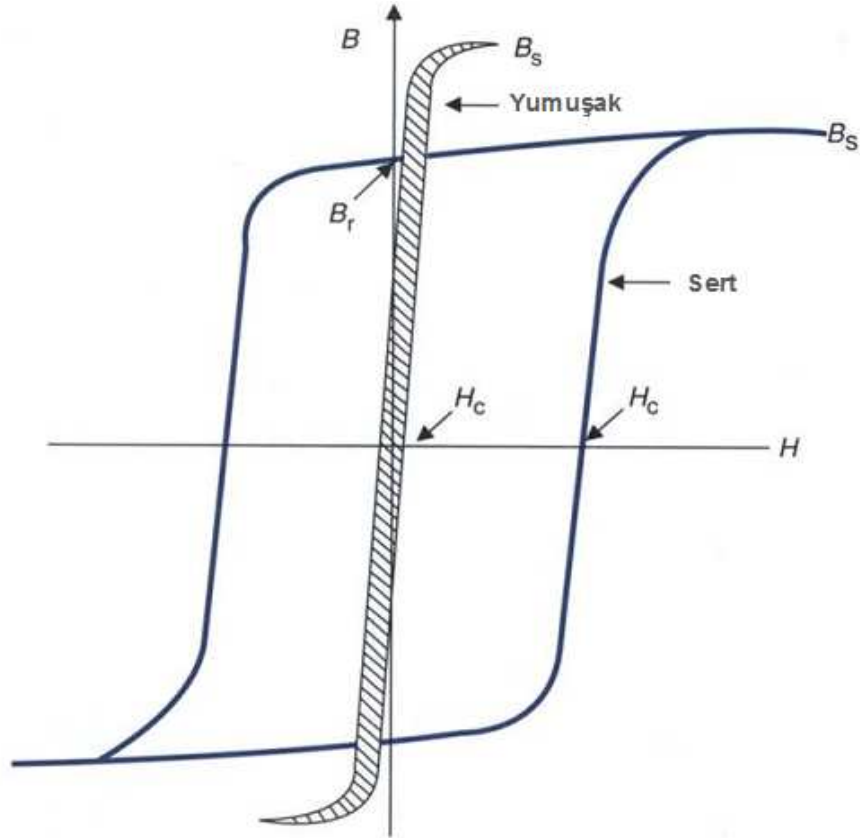
Ferrimanyetik özellik gösteren bir malzemede manyetik momentler Şekil 2.10'da gösterildiği gibi, zıt yönde paralel olarak dizilmişlerdir. Farklı yönlerdeki momentlerin zıt yönlerdeki dizilişlerinden eğer eşit değiller ise ($M_A \neq M_B$) bu momentlerin farklarından dolayı kalıcı manyetizasyon meydana gelir. Bileşke manyetik moment, zıt yöndeki manyetik momentlerin farkına eşittir. Manyetik alan karşısında ferromagnetlere benzer davranış gösterirler. Manyetit gibi manyetik oksitlerin birçoğu ferrimanyetiktir [2,7].



Şekil 2.10 : Ferrimanyetik malzemede spinlerin yönelimi [7].

3.MANYETİK MALZEMELER

Manyetik malzemeler genel olarak yumuşak ve sert manyetik malzemeler olarak ikiye ayrılır. Bu ayrım H değerine ve Şekil 3.1’ de görülen histerisiz eğrilerinin farklarına dayanmaktadır. Sert manyetik malzemeler zor manyetize olur ve manyetiklikleri zor giderilir. Bu malzemelerin yüksek B ve H değerlerinden dolayı kalıcı mıknatıs olarak kullanılırlar. Diğer taraftan yumuşak manyetik malzemeler kolay manyetize olup aynı şekilde kolayca demanyetize olurlar. Yumuşak manyetik malzemelerin bu özellikleri elektrik akımının değişmesiyle transformatörlerde ve indüktanslarda manyetik akının kontrolüne imkan sağlamaktadır. Düşük koersiviteden dolayı oluşan yüksek geçirgenlik değeri yumuşak manyetik malzemelerde düşük enerji kaybını sağlamaktadır. Dar histerisiz çevriminin yanında yüksek B değeri yumuşak manyetik malzemelerin boyutunun küçülmesinde istenen bir özelliktir [4,11].



Şekil 3.1 : Sert ve yumuşak manyetik malzemelerin histerisiz eğrileri [12].

3.1 Yumuşak Manyetik Malzemeler

Yumuşak manyetik malzemelerin en önemli özelliği yüksek geçirgenlik ve düşük koersivitedir. Bundan dolayı, manyetizasyon eksenine uygulanan manyetik alan yönüne kolayca yönlenebilir. Dolayısıyla, dağınık yapıdaki domenlerin yönlendirilmesi için gerekli olan zamanı ortadan kaldırır. Düşük koersivite, domen duvarlarının hareketini engelleyen empuritelere, inklüzyonların ve tane sınırlarının ortadan kaldırılmasıyla olur.

Demir-Silikon: 1900 yılında demire ağırlıkça %3 silisyum katılarak demirin geçirgenliğinin ve elektrik direncinin arttığı ve koersivitesinin düştüğü bulunmuştur. Elektrik direncinin artmasıyla burgaçlı akım kaybı düşmektedir. Diğer yandan silikon doyum manyetizasyonunu düşürmekte ve kırılabilirliği artırmaktadır. Yüksek silikon içeren alaşımlarda kırılabilirliğin artmasıyla ince levha üretimi zorlaşmaktadır. Silikon demirin içinde % 15'e kadar çözünmektedir. Silikon oranı % 0'dan 15'e kadar arttıkça Curie noktası 770 C'den 550 C'ye kadar düşer [4].

Demir- Nikel: Bu alaşım sistemi % 5-30 arası Nikel içeren dönüşümlü (reversible) ve % 30-100 arası nikel içeren dönüşümsüz (irreversible) olmak üzere iki bölgeden oluşur. Dönüşümsüz alaşımlarda yüksek sıcaklıktan soğuma sırasında yüzey merkezli kübik (YMK) yapıdan hacim merkezli kübik (HMY)'ya geçiş görülür. Bu olaydan dolayı çeşitli manyetik özellikler termal histerisiz gösterirler ve bu sebepten dolayı dönüşümsüz alaşımlar olarak adlandırılırlar. Dönüşümsüz alaşımlarda tek faz YMK yapı görülür. %21.5 demir içeren Fe-Ni alaşımına permalloy denir. Bu yapıda 600 °C'den hızla soğutulularak yönlendirme bastırılmış olur ve en yüksek geçirgenliğe ulaşılır. Az miktarda Mo, Cr veya Cu eklenmesiyle yönlendirme önüne geçilebilir. % 5 Mo, %79 Ni-Fe alaşımına supermalloy denir.

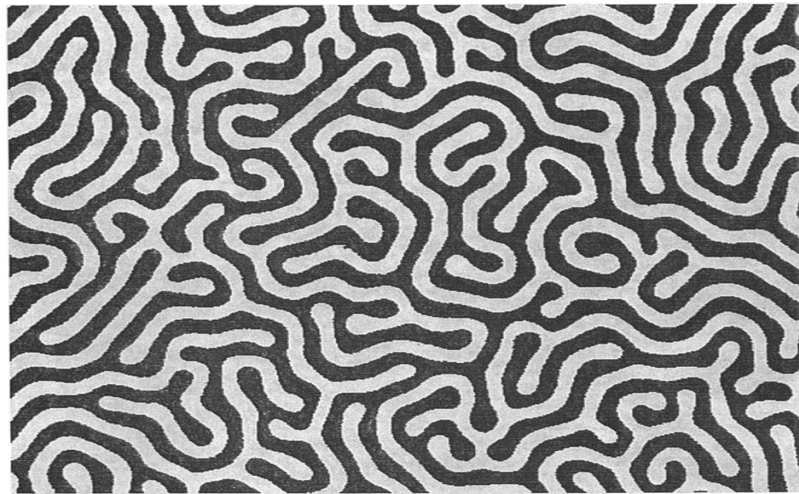
Demir-Kobalt: Kobalt demirin içerisinde %75'e kadar çözünebilir. Hacim merkezli kübik yapıdadır. %50 Co-Fe alaşımı ticari olarak Permendur ismiyle bilinmektedir. %2 V eklenerek yönlendirme reaksiyonu yavaşlatılır ve işlenebilirlik geliştirilebilir. Yüksek akı yoğunluğundan dolayı çok güçlü elektromıknatıslarda kutup parçası olarak ve hafif olması gereken uçak ekipmanlarında kullanılırlar [4].

Ferrit: Yumuşak ferritler 1930 ların ortalarında bulunmuşlardır. Zamanla $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{MnCu})\text{Fe}_2\text{O}_4$, ve $(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ gibi önemli bileşimler geliştirilmiştir.

Ferritler, ferrit tozlarının sıkıştırılıp sinterlenmesiyle üretilirler ve en çok kullanılan halka şeklinde olanıdır. Kablolara geçirilerek etkili bir transformatör çekirdeği oluştururlar. Yalıtkan olduklarından dolayı, mikrodalga frekanslarda çalışırken bile çok düşük burgaçlı akım kaybına sahiptirler. Bu özellikleri yüksek doyum manyetizasyonlarıyla birleşerek radyo ve televizyonların dönüştürücü, saptırma bobini, kanal tarayıcı ve çubuk antenleri gibi parçalarında ve küçük büyük çeşitli güç kaynaklarında önemli kullanım alanı bulmaktadırlar [11].

Garnet: İtiryum-demir garnet (YIG) ve türevleri (örneğin; gadolinyum-galyum garnet) manyetik özellikleri bakımından oldukça ilgi çekicidirler. Garnetler manyeto-optik ve manyeto-akustik özellik gösterirler. Garnetler ferritlerden daha düşük M değerlerine sahip olduklarından dolayı geleneksel yumuşak mıknatis uygulamalarında ferritlerle boy ölçüşemezler. Bunun yerine manyetik kabarcık bellek ve çeşitli mikrodalga cihazlarında kullanılırlar.

Bütün manyetik malzemeler ışığı geçirmezler. Yığın halde YIG siyah renkte iken, birkaç mikrometre kalınlığında ince film şeklinde iken görünür ışığı geçirmektedir. Bir çok manyetik ince filmde manyetizma, M , vektörü film düzlemine paralel iken, garnet filmlerde M , yukarı veya aşağı doğru film düzlemine diktir. Polarize ışık yukarı yönlü manyetizasyona paralel şekilde içinden geçerse, polarizasyon düzlemi saat yönünde birkaç derece sapar. Aşağı yönlü manyetizasyondan geçtiği takdirde ters yönde bir kayma meydana gelir. Bu olay manyeto-optik Faraday etkisi olarak bilinir. Çözümleyici plaka kullanılarak manyetize olmuş domenler Şekil 3.2' de görüldüğü gibi açık ve koyu renkte ortaya çıkmaktadırlar. [11].



Şekil 3.2 : İtiryum-demir garnet polarize ışık geçişi domen paterni [11].

Metalik camlar: Son zamanlarda çok kullanılan bu alaşımlar bir veya daha çok geçiş metali (Fe, Ni, Co gibi) ve bir veya birden çok metaloidden (B, Si, C vb.) oluşmaktadır. Eriyik çok hızlı bir şekilde soğutulularak, ince şerit şeklinde ($\sim 50 \mu\text{m}$) sürekli dökümle üretilirler. Kalınlıkları kâğıttan daha incedir. Bileşim, yapı ve üretim yöntemlerine göre bir çok metalik cam manyetik malzeme olarak kullanılamasa da bazı alaşımlar (ör; %79 Fe-%13 B-%8 Si) yüksek doyum akımı, düşük koersivite, yüksek geçirgenlik ve düşük çekirdek kaybı gibi yumuşak malzemelerin gerektirdiği bütün özelliklere sahiptirler. Düşük anizotropi ve tane sınırlarının eksikliğinden dolayı domenlerin çekirdekleşmeden kolayca dağılmalarına imkan sağlamaktadır. Bunun yanında, düşük süneklikleri, yüksek maliyetleri ve yaşlandırmadaki kararsızlıkları göz önünde bulundurulmalıdır [11].

3.2 Sert Manyetik Malzemeler

Endüstriyel ölçüde sert mıknatıs üretmek için gerekli malzeme sistemi sayısı sınırlıdır. Bunlar bulunuş tarihleri itibarıyla kronolojik olarak, AlNiCo (1930' ların sonu), sert ferritler (1950), SmCo_5 (1960' ların sonu) ve $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7-8}$ (1970' lerin sonu) olarak iki gruptan oluşan Sm-Co mıknatıs ailesi ve NdFeB (1980' lerin ortası) mıknatıs ailesidir.

İlk iki ailede manyetizmanın kaynağı 3-d elementleri olarak gözükmektedir (AlNiCo için Fe ve Co, sert ferritler için Fe^{+3}), nadir toprak elementleri olan Sm ve Nd yeni mıknatıs ailelerinde 4-f manyetizması görülmektedir [10].

Manyetik sert malzemeler olarak da bilinen kalıcı mıknatısların koersif kuvveti genellikle 120 Oe'den büyüktür. Kalıcı mıknatıs malzemelerin tanımlanmaları için kullanılan başlıca manyetik özellikler:

Maksimum enerji değeri, $(BH)_{\text{max}}$, MGO

Artık indüksiyon, B_r , Gauss

Koersif kuvvet, H_c , Oersted'dir [12].

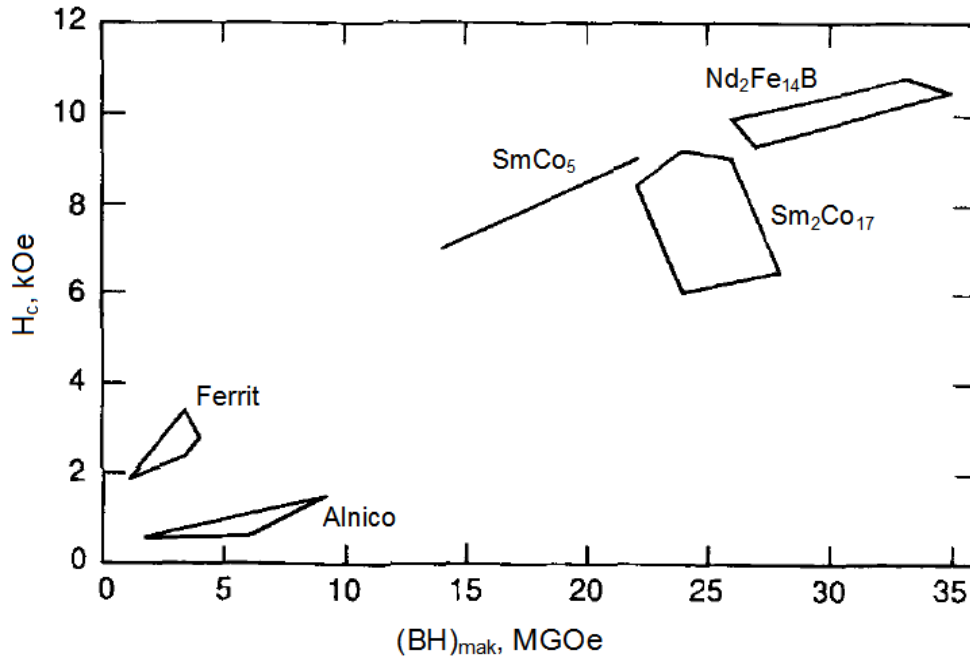
Kalıcı mıknatısların başlıca manyetik özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Şekil 3.3'de Alnico, ferrit, SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ manyetik olarak sert mıknatıslarının maksimum normal enerji üretimi ve koersivite sisteminde karşılaştırılmaları gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 : Kalıcı mıknatısların manyetik özellikleri [2].

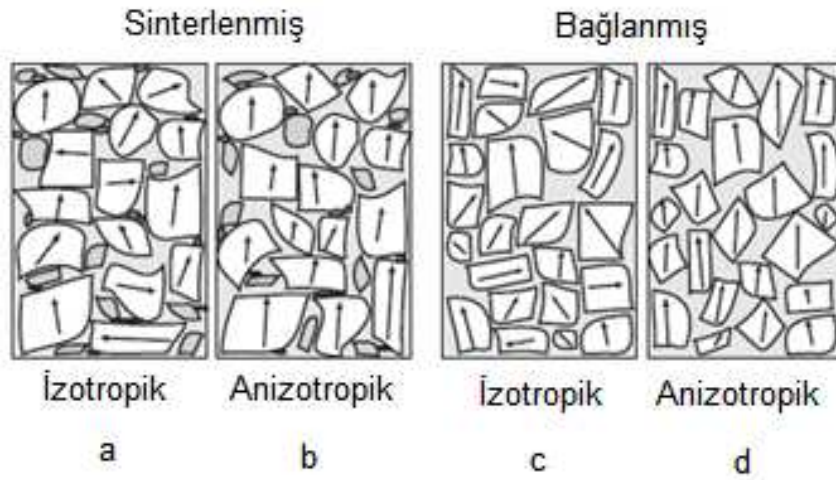
	B_r (T)	H_{cB} (kA/m)	$(BH)_{maks}$ (kJ/m ³)
AlNiCo	1.4	100	43
SrFe₁₂O₁₉	0.47	230	34
SmCo₅	0.95	700	150
Sm₂Co₁₇	1.15	750	220
NdFeB	1.54	860	350

Manyetik olarak sert mıknatıslar motorlar, jeneratörler, manyetik ayırıcılar, tutacaklar, elektron tüpleri, manyetik rezonans görüntüleme sistemleri gibi sağlıktan elektroniğe, otomotivden madencilığe kadar pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Kalıcı mıknatısların en önemli uygulama alanları elektrik motorları ve jeneratörlerdir. Güçleri kol saati motorlarında kullanılanlar için mikrowatt seviyesinden endüstriyel uygulamalarda kullanılanlar için yüzlerce kilowatta kadar çıkabilmektedir [2].



Şekil 3.3 : Manyetik olarak sert mıknatısların maksimum normal enerji üretimi ve koersivite sistemi [13].

Bu malzemelerden sinterlenmiş (yoğun ve oryante olmuş) veya bağlanmış (manyetik tozlar polimer gibi manyetik olmayan bir matriks içine enjekte edilerek) şekilde iki farklı mıknatıs türü de üretilebilir. Sinterlenmiş mıknatıslarda yüksek performans görülürken, bağlanmış mıknatıslarda daha zayıf bir performans görülmesine rağmen üretimleri daha kolay ve ucuzdur [10]. Şekil 3.4’de kalıcı mıknatısların üretim şekillerine göre mikroyapıları görülmektedir. Anizotropik mıknatıs üretmek için ekstra uygulamalar gerekmektedir. Manyetik özelliklerin daha zayıf olduğu izotropik mıknatıslar daha ucuzdurlar.



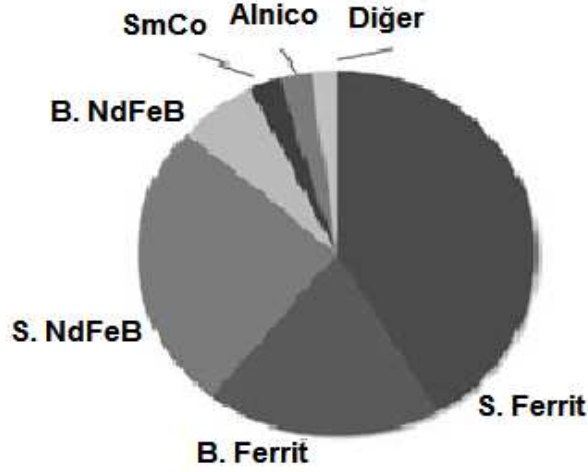
Şekil 3.4 : Kalıcı mıknatısların mikroyapı görüntüleri (a) sinterlenmiş, izotropik, (b) sinterlenmiş, anizotropik, (c) bağlanmış, izotropik, (d) bağlanmış, anizotropik [2].

Şekil 3.5’de sinterlenmiş ve bağlanmış kalıcı mıknatısların dünya pazarındaki payları görülmektedir. Ferrit mıknatıslar dünya üretiminde en fazla paya sahiptirler. Ferrit mıknatısların ise kendi içinde en çok sinterlenmiş olanları tercih edilmektedir.

Alnico: İlk bulunan kalıcı mıknatıslardan biridir. Adını, demir metale eklenti olarak kullanılan Alüminyum, kobalt ve Nikel’den almaktadır. 1930 larda popüler olmasıyla, bu alaşım giderek geliştirilmiş ve çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Alnico mıknatıslar kırılğandır. Döküm veya toz metalurjisi yöntemiyle üretilmektedirler.

Nadir Toprak Mıknatısları: En önemli nadir toprak mıknatısı $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ’dir. Tek fazlı yapıda, bu alaşımın maksimum normal enerjisi Alnico’dan altı kat, koersivitesi ise beş kat fazladır. Bu özelliği onu tıbbi nakil pompa ve vanalarında ve elektronik kol saati hareketleri için kullanılan minyatür motorlarda uygulama alanı bulmasına sebep olmaktadır. Bu alaşımlarda manyetizmanın mikroskobik düzeyde sebebi

Samaryumun eşleşmemiş 4f elektronlarıdır. Makroskobik düzeyde ise tane sınırları ve yüzeyindeki domenlerden dolayı oluşan koersivitedir. Sm-Co alaşımları toz metalurjisi ile üretilirler. İlginç bir şekilde, manyetik alan altında sıkıştırma yaparken tozlar yönelirler. Tane büyümesini önlemek amacıyla sinterleme işlemi düşük sıcaklıklarda yapılır [2].



Şekil 3.5 : Kalıcı mıknatısların dünya pazarındaki payları.(S: sinterlenmiş, B: Bağlanmış) [2].

Kalıcı manyetik malzemelerde görülen en önemli gelişmelerden birisi 1984 yılında Neodyum-Demir-Bor (NdFeB) mıknatıslarının geliştirilmesiyle olmuştur. Bu mıknatısların maksimum normal enerjisi, $(BH)_{maks}$, 300 kJ/m^3 'den fazladır. Üretimleri hızlı katılaştırma veya toz metalurjisi ile yapılmaktadır. Bu mıknatıslar düşük hacim ve ağırlık gerektiren yerlerde tercih edilmektedirler. Nadir toprak mıknatıslarının en büyük dezavantajı yüksek maliyetli olmalarıdır.

Ferritler: Ferritler dünyada en çok kullanılan kalıcı mıknatıslardır. Bu mıknatıslar Baryum ve Stronsiyum ferritlerden oluşmaktadırlar. Yapıları $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ve $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ şeklindedir. Bu mıknatıslar ferrit tozlarının şekillendirilip sıkıştırıldıktan sonra sinterlenmesiyle üretilmektedirler. Tane boyutları domen boyutuna göre daha büyüktür. Bu sebepten dolayı manyetizasyon tek domen rotasyonu yerine domen çekirdeklenmesi ve hareketiyle olur. Sert ferritler diğer kalıcı mıknatıslara göre düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler. Fakat, düşük maliyet, kısmen yüksek koersivite ve düşük yoğunluklarından dolayı motorlar, jeneratörler, hoparlör ve oyuncaklar gibi yerlerde çok geniş kullanım alanına sahiptirler. Dünyadaki kalıcı mıknatıs üretimin yarısından fazlası ferritlerdir [4,11]. 2008 yılında bir milyon ton civarında ferrit üretilmiştir [2].

4. STRONSIYUM HEKZAFERRİT

4.1 Özellikleri

Ferrit (seramik) kalıcı mıknatısların genel formülü $MO.6Fe_2O_3$ 'dür. Burada M, baryum, stronsiyum veya her ikisinin birleşimi olabilir [12].

M tipi stronsiyum hekzaferritler 1950'li yıllarda Philips laboratuvarlarında bulunuştur. Ferroxdure ticari ismi altında sunulmuştur. Hemen ardından bileşim geliştirilip, baryumun yerine stronsiyum kullanılarak kalıcı mıknatıs uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Uygun manyetik özellikleri, kimyasal kararlılığı ve düşük maliyeti ile nadir toprak bileşiklerine göre oldukça fazla ilgi çekmektedir [14].

Stronsiyum ferritler , hammaddelerinin bol olmasının yanı sıra üretim maliyetlerinin düşük olması nedeniyle kalıcı mıknatıs olarak geniş kullanım alanı bulmaktadırlar [15].

Manyetik Malzeme Üreticileri Birliğinin yayınladığı MMPA 0100-00 Standardına göre sert ferrit veya seramik mıknatısların manyetik özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Ancak bu mıknatısların manyetik karakteristikleri üretici bazında da bu standarttan farklılıklar gösterebilmektedir. Genellikle manyetik malzemelerin üreticilere göre manyetik özellikleri için toleransları; artık akı yoğunluğu, B_r için $\pm\%$ 5, koersif kuvvet, H_c için $\pm\%$ 8, enerji üretimi, $(BH)_{maks}$ $\pm\%$ 10' dur.

MMPA standartlarında malzemelerin maksimum normal enerji üretimi ve içsel koersif kuvvetlerine göre MMPA kısa gösterimi vardır. Bu sistemde, maksimum normal enerji üretimi 5.0 megagauss-oersted (MGO) ve intrinsic koersif kuvveti 2000 Oersted (2 kOe) olan bir malzemenin kısa gösterimi 5.01/2.0'dir [12].

Kalıcı mıknatısların birçoğu süneklikten yoksundurlar ve yapıları itibariyle kırılgandırlar. Bu sebepten dolayı sertlik ve kopma dayanımı gibi özelliklerin ölçümü uygulanabilir değildir. Sert ferrit mıknatısların fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir [12].

Çizelge 4.1 : Sert Ferrit mıknatısların manyetik özelliklerine bakımında MMPA 0100-00 standardına göre sınıflandırılması [12].

MMPA Kısa Gösterimi	Kimyasal Kompozisyon (M= Ba, Sr veya BaSr)	Manyetik Özellikler							
		Maks. Enerji Üretimi (BH _{maks})		Artık Mıknatıslanma (B _r)		Koersif Kuvvet (H _{cb})		İçsel Koersif Kuvvet (H _{cJ})	
		MGOe	Kj/m ³	Gauss	mT	Oe	kA/m	Oe	kA/m
1.0/3.3	MO.6Fe ₂ O ₃	1.05	8.35	2300	230	1860	150	3250	260
3.4/2.5	MO.6Fe ₂ O ₃	3.40	27.1	3800	380	2409	190	2500	200
2.7/4.0	MO.6Fe ₂ O ₃	2.75	21.9	3400	340	3250	260	4000	320
3.5/3.1	MO.6Fe ₂ O ₃	3.50	27.8	3850	385	2950	235	3050	245
3.4/3.9	MO.6Fe ₂ O ₃	3.40	27.1	3800	380	3400	270	3900	310
4.0/2.0	MO.6Fe ₂ O ₃	4.00	31.8	4100	410	2800	225	2900	230
3.2/4.8	MO.6Fe ₂ O ₃	3.20	25.5	3700	370	3500	280	4800	380
3.8/4.0	MO.6Fe ₂ O ₃	3.80	30.2	4000	400	3050	290	4000	320

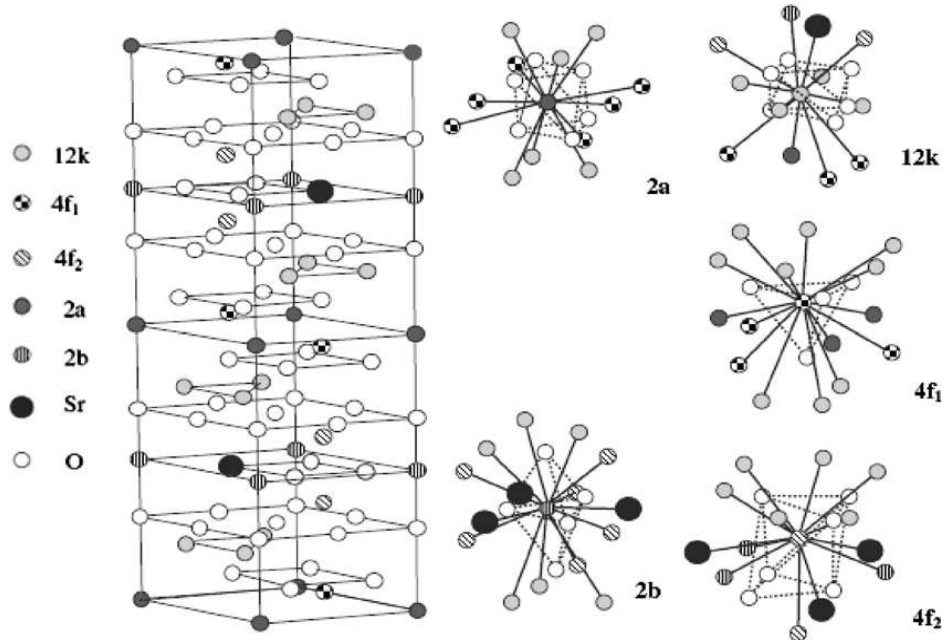
Çizelge 4.2 : Sert ferrit mıknatısların fiziksel özellikleri [12].

Özellik	Değer
Yoğunluk	4.9 gr/cm ³
Termal genleşme katsayısı (250°C-450°C)	
Yönlenmeye dik	10x10 ⁻⁶ cm/cm.°C
Yönlenmeye paralel	14x10 ⁻⁶ cm/cm.°C
Termal iletkenlik	0.029 Wb/cm.°C
Elektrik direnci	10 ⁶ ohm.cm
Porozite	%5
Elsatik modul	1.8x10 ¹¹ Pa
Poisson oranı	0.28
Basma direnci	895x10 ⁶ Pa
Kopma direnci	34 x10 ⁶ Pa
Bükülme direnci	62 x10 ⁶ Pa
Sertlik (Mohs)	7

Çizelge 4.3 : Sinterlenmiş ve bağlanmış Stronsiyum ferrit mıknatısların özellikleri [2].

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	B_r (T)	H_{CB} (kA/m)	$(BH)_{maks}$ (kJ/m ³)
Anizotropik, sinterlenmiş	330	270	34
İzotropik, sinterlenmiş	180	310	9
Anizotropik, bağlanmış	240	245	16
İzotropik, bağlanmış	100	180	5

M tipi hekzagonal $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) kristali 11 farklı simetri alanda birim hücre başına 64 iyondan oluşur Bu beş bölge ferromanyetik süper-değişim etkileşimi yoluyla O^{2-} iyonlarıyla eşleşirler. M tipi hekzagonal yapı spinel ($\text{S}=\text{Fe}_6\text{O}_8^{2+}$) ve hekzagonal ($\text{R}=\text{MFe}_6\text{O}_{11}^{2-}$) katmanlarının c eksenini boyunca istiflenmesinden meydana gelmektedir. O^{2-} iyonları sıkı paket katmanlarında bulunurken, M^{2+} , hekzagonal katmanda O^{2-} iyonunun yerini almaktadır. Fe^{3+} iyonları kristalografik yapıda, üç octahedral (2a, 12k and 4f₂), bir tetrahedral (4f₁), ve bir trigonal bipiramid (2b) şeklinde ara yer olarak beş farklı bölgeye dağılmışlardır. M tipi yapının şematik gösterimi Şekil 4.1’ de görülmektedir. Hekzaferitlerin doyma manyetizasyonu, koersivite gibi manyetik özelliklerinin kristalit boyutuna ve şekline bağlı olduğu literatürde çok iyi bilinen bir gerçektir [14,16].



Şekil 4.1 : M-tipi hekzagonal ferrit kristal yapısı ve demir ile onu çevreleyen yapılara ait 5 konum [14].

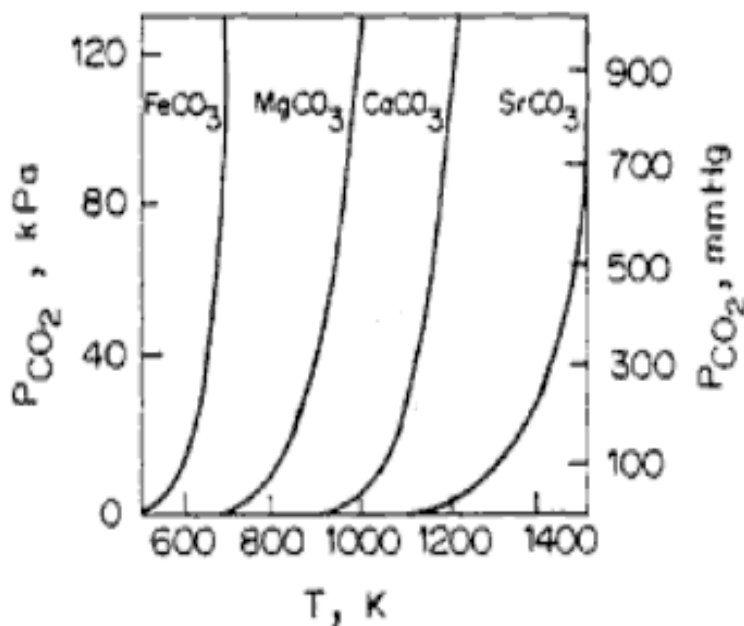
4.2 Üretim Yöntemleri

Sr-Ferrit mıknatıslar, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ tozlarının sentezlenip sıkıştırılarak veya ekstrüzyon ile kalıplandıktan sonra yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesiyle üretilir.

Genellikle seramik mıknatıs yapımında hammadde olarak demiroksit ve Ba, Sr gibi karbonatlar kullanılır. Ferritlerin manyetik özellikleri çoğunlukla sentezlenen tozların üretim yöntemlerine bağlıdır. İlgili konularda pek çok çalışma mevcuttur. Stronsiyum hekzaferrit tozları geleneksel olarak, SrCO_3 ve Fe_2O_3 'ün yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında ($\sim 1200^\circ\text{C}$) katı-hal reaksiyonu (4.1) sonucu elde edilirler.



Yüksek sıcaklıklarda SrCO_3 'ün kalsinasyonu sonucu oluşan SrO , Fe_2O_3 ile reaksiyona girerek $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ yapısını oluşturur. Reaksiyonlar 4.2 ve 4.3'de görülmektedir. Şekil 4.2'de sıcaklığın fonksiyonu olarak karbondioksit denge basıncının bazı karbonatlar için değişimi verilmektedir. Grafikte görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça karbondioksit denge basıncı hızla artmaktadır. FeCO_3 MgCO_3 'ün ayrışma sıcaklıkları sırası ile 200 ve 400°C iken SrCO_3 için ayrışma sıcaklığı 900°C üzerine çıkmaktadır. Karbonatların ayrılmaya başlama sıcaklığı, karbonatın ayrışma basıncının havadaki karbondioksitin kısmi basıncının üzerine çıkmasıyla alakalıdır [17].



Şekil 4.2 : Sıcaklığın karbonatların ayrışma basıncına etkisi [18].



Reaksiyon 4.3'e göre $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 'in 984-1151 K sıcaklık aralığı için oksit bileşenleri olan $\text{SrO}_{(k)}$ ve $\text{Fe}_2\text{O}_{3(k)}$ 'den standart molar Gibbs oluşum enerjisi;

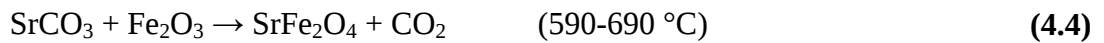
$$\Delta_{\text{ox}}G^{\circ}_{\text{m}}, kJ \text{ mol}^{-1} (\pm 0.7) = -11.6 - 0.0573 \times (T/K), \quad (984 \leq T/K \leq 1151)$$

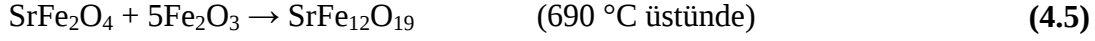
Bu değerler doğrultusunda 1151 K sıcaklıkta $\Delta_{\text{ox}}G^{\circ}_{\text{m}}$, -77.55 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç reaksiyonun 1151 K'de gerçekleşebileceğini göstermektedir [18].

Geleneksel ticari üretim yöntemi dışında ultra-ince $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ tozu hazırlamak için kendiliğinden gelişen yüksek sıcaklık sentezi, tuz-ergitme (salt-melt), birlikte-çöktürme, sol-jel ve sonokimyasal gibi düşük sıcaklık kimyasal yöntemleri de kullanılmaktadır. Seramik stronsiyum ferrit mıknatıslar geleneksel seramik üretim yöntemiyle genel olarak SrCO_3 'ün Fe_2O_3 ile karıştırılması ve bu tozların 1000-1200 °C arasında kalsinasyon işlemi yapıldıktan sonra şekillendirilip 1200-1300 °C'de sinterlenmesiyle üretilirler.

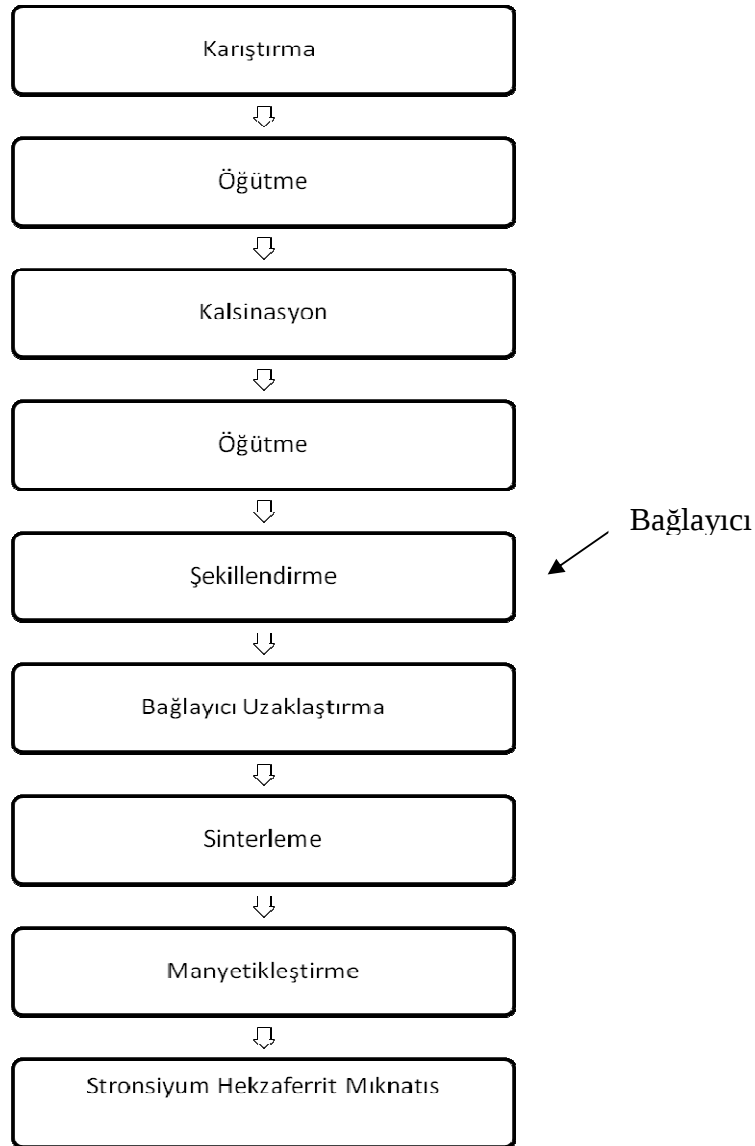
Şekil 4.3'de geleneksel seramik üretim yöntemiyle stronsiyum hekzaferrit mıknatısların üretiminin akış şeması verilmiştir. Genelde kalsinasyon sıcaklığı 1100-1200 °C arasında iken daha iyi manyetik özellikler elde edilmektedir. Yapılan bir çalışma sonucunda 1200-1250 °C'de sinterlenen mıknatıslarda tane büyümesinin düşük ve tane yapısının çok düzgün olduğu belirlenmiştir. En yüksek yoğunluğa ise 1250 °C'de sinterlenmiş numunelerde ulaşılmıştır [20]. Stronsiyum hekzaferrit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ oranının manyetik özelliklere etkisinin incelendiği bir başka çalışmayla en iyi manyetik özelliklerin (kontrollü SiO_2 ve CaO ilaveleri ile) optimum oranın 5,75-5,85 olması sonucu ortaya çıktığı belirlenmiştir [14,19,20].

Seramik yöntemiyle stronsiyum ferrit mıknatıs üretim prosesinde, düşük sıcaklıklarda SrFe_2O_4 ve $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ara fazları oluşmaktadır ve bu iki ferrit fazla Fe_2O_3 ile reaksiyona girerek yüksek sıcaklıklarda $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ yapısını oluşturmaktadır [21].





Birlikte çöktürme yöntemi, kompleks oksit tozlarının, tuzlarla üretimidir. Birlikte çöktürme işlemi genellikle nitratlar gibi suda çözünebilen tuzların çözeltilerinden yapılmaktadır. Gerekliyse sülfatlar, asetatlar, kloridler ve benzerleri de kullanılabilir. Çöktürme ajanları olarak da okzalik asit, alkali metal hidroksitler, amonyak çözeltisi veya amonyum okzalat ve karbonatları kullanılmaktadır. Amonyum içeren çöktürme ajanları, düşük ısıl kararlılıklarından dolayı kolayca yıkanıp temizlenebilmeleri sayesinde kompleks oksitlerde hiçbir zaman ağır bir kirlilik yapmamaktadırlar. Bu durum amonyum içeren çöktürme ajanlarının kullanılmasını avantajlı kılmaktadır.



Şekil 4.3 : Geleneksel seramik üretim yöntemiyle Stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretim akım şeması [20].

Sol-gel yöntemi yüksek saflıkta tozların üretimini mümkün kılmaktadır. Ayrıca düzgün dağılmış çok fazlı kompozit yapılar partikül boyutu dağılımı kontrol edilerek üretilmektedir [22].

Genel olarak üretim şeması Şekil 4.3’de verilmiştir.

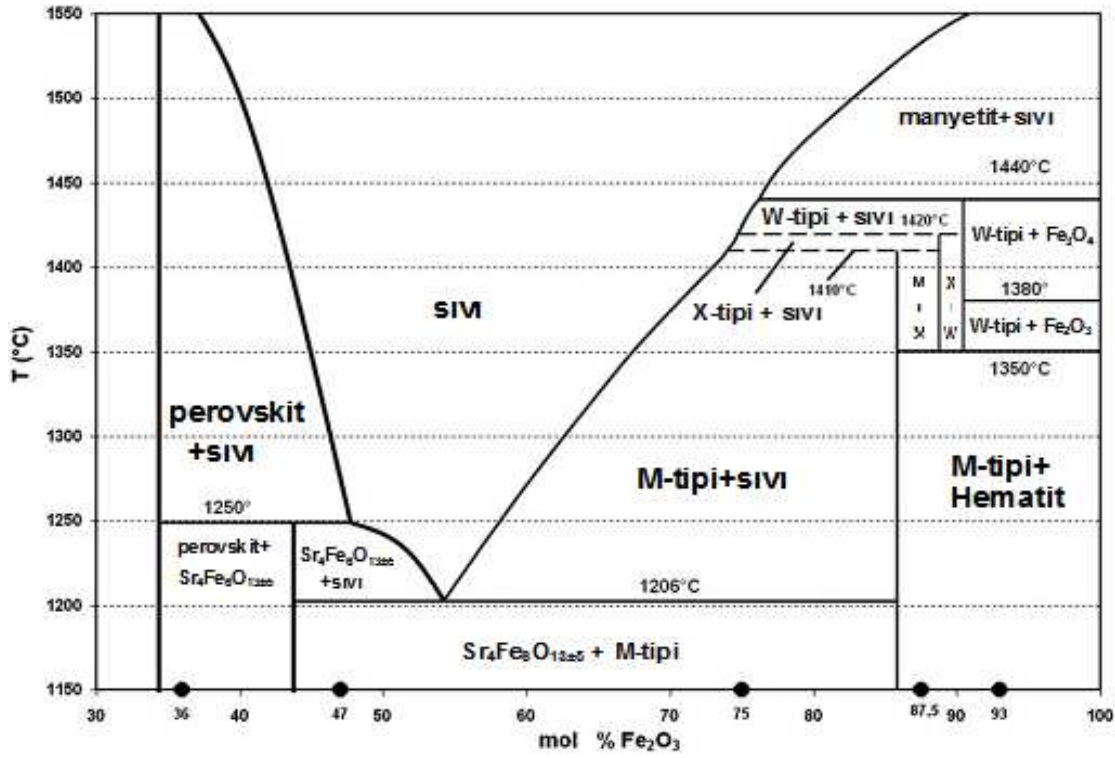


Şekil 4.4 : Sol-gel yöntemi üretim şeması [22].

Son yıllarda nanopartiküllerin üretiminde ultrasonik radyasyon (20 kHz–10MHz) kullanılmaktadır. Ultrasonun kimyasal etkisi akustik kavitasyonun oluşumu, gelişimi ve suyun içindeki baloncukların patlaması ile meydana gelmektedir. Sonokimyasal reaktivitede, çöken baloncukların iç bölgesi ve baloncuk-sıvı ara yüzeyi olmak üzere iki bölge vardır. Kavitasyondan dolayı 20 MPa’ dan fazla basınç oluşabilir ve sıcaklık 5000 K üzerine çıkabilir. Bu durum bir çok kimyasal reaksiyonun oluşmasına imkan sağlamaktadır. Kısaca, proses sırasında, baloncukların patlamasıyla, baloncuklardaki gaz fazının içerisinde adiyabatik sıkıştırma veya şok dalgalarının oluşmasıyla kısmi sıcak bölgeler meydana gelmektedir. Baloncukların oluşmasıyla meydana gelen bu ilginç koşullar, çeşitli malzemelerin farklı morfolojilerde hazırlanmasına imkan sağlamaktadır [23].

Son 20 yıldan beri farklı metalik veya metalik olmayan malzemelerin mekanokimyasal sentezi büyük ilgi görmekte ve hızla gelişmektedir. Mekanokimya, malzemeye uygulanan mekanik enerjiden dolayı oluşan fiziksel ve/veya kimyasal değişimlerle alakalıdır. Yüksek-enerji öğütme sonucu malzemeler tane boyutundaki azalma, yeni kafes hatalarının oluşması ve yüzey alanındaki büyümeden dolayı aktif hale gelirler ve bu da reaktiviteyi artırır [24].

Şekil 4.4’de $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ faz diyagramı görülmektedir. M-tipi hekzagonal ferrit $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (85.71 mol % Fe_2O_3) 1410 °C’ ye kadar kararlıdır. Bunun dışında % Fe_2O_3 ’ce fakir bölgede 800-1250 C arasında kararlı olan $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$ fazı görülmektedir. Diğer iki hekzagonal ferrit yapı sadece yüksek sıcaklıklarda görülmektedir. W-tipi $\text{SrFe}_2^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27}$ 1350-1440 °C sıcaklıklar arasında, X-tipi ferrit $\text{Sr}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_{28}^{3+}\text{O}_{46}$ 1350-1420 °C’ler arasında kararlıdır ve her ikisinde uyumsuz (incongruent) erime davranışı gösterirler [25].



Şekil 4.5 : SrO-Fe₂O₃ faz diyagramı [25].

Stronsiyum ferrit üretiminde üretim yöntemi dışında en önemli etmenler, maliyet ve hammadde kullanılabilirliğidir. Stronsiyum ferrite üretiminde ticari olarak kullanılan hammaddeler genellikle demir oksit ve stronsiyum karbonattır. Demir oksit genellikle çelik fabrikalarında Ruthner prosesi ile üretilmektedir. Stronsiyum karbonat ise doğal cevheri olan sölestin mineralinden üretilmektedir [26].

Malzemelerin manyetik özellikleri mikroyapı, morfoloji, kimyasal yapı ve tane boyutu kontrolü ile geliştirilebilir [16]. Örneğin; Remenans, manyetik malzemelerin harici bir özelliği olup, mıknatıs yoğunluğuna ve tane dizilim oranına bağlıdır.[27] Koersivite, iğne şeklindeki. SrFe₁₂O₁₉ ler de en yüksek seviyededir.koersivite çubuk yapıda daha düşük, küresel yapıda ise diğerlerine göre en düşük seviyededir. Morfoloji anizotropisi arttıkça koersivite artmaktadır. [15]

SrFe₁₂O₁₉ yapısındaki Fe iyonlarının nadir toprak iyonlarıyla çeşitli oranlarda yer değiştirmesiyle tane büyümesi sınırlanır ve ferritleşme reaksiyonu hızlandırılır. Ayrıca lantanidler malzemenin sertliğini artırır.

Bugüne kadar Co-Ti, Co-Sn, Zn-Ti, La-Zn gibi bir çok katyon denenmiştir. Malzemenin doyum manyetizasyonu ve manyetik anizotropisi gibi içsel manyetik özellikleri, yer değiştiren iyonların hekzagonal yapıdaki beş alandaki dağılımına bağlıdır [28].

Tek domen yapılarda, manyetizasyon, manyetizasyon rotasyonundan dolayı oluşur ve bu da büyük koersif alana sebep olur. Çoklu domen yapılarda manyetizasyon, domen duvarının yer değiştirmesiyle olur ve küçük koersif alan meydana getirir [16]. Hekzaferritlerde tek domen kristalitlerin boyutları D_{cp} , 0,5mm'den düşük olması beklenmektedir [29].

Çoklu domen oluşumu ve domen duvarlarının kolay hareketi koersivitede düşüğe neden olmaktadır [14] .

Ferrit mıknatısların üretiminde, ferrit tozlarının sentezlenmesi, öğütülmesi, kurutulması, şekillendirilmesi ve 1380 °C sıcaklığa kadar sinterlemesinde çok yoğun enerji harcanmaktadır. Bu yüzden ferrit mıknatıs üretiminde enerji tüketimi azaltılmalıdır.

Ferrit tozları ve ara ürünlerin özellikleri enerji tüketiminde büyük ölçüde etkilemektedir. Partiküller arası ve kalıp duvarlarında oluşan sürtünmeler azaltılarak, sıkıştırmak ve kalıptan çıkarmak için uygulanan basınç düşürülebilmektedir.

Ferrit üretimindeki enerji tüketimi optimum düzeyde bağlayıcı ve yüzey aktif madde oranı sağlanarak düşürülebilir [30].

Seramik mıknatıslar sıkıştırılarak veya ekstrüzyon ile kalıplandıktan sonra sinterlenerek üretilir. Gerekli olduğu takdirde daha iyi yüzey özellikleri kazanabilmek için zımparalama yapılabilir. Genellikle bu zımparalama işlemi elmas zımparalar ile yapılmaktadır. Kalıplama işlemi kuru toz ile veya yaş çamur ile yapılabilir.

Kalıplama sırasında belirli bir yönde manyetik alan uygulanarak Daha iyi manyetik özellikler kazanılabilmektedir.

Seramik mıknatısların mekanik özellikleri çok iyi olmadığından dolayı yapısal amaçlı kullanılmamaları tavsiye edilmektedir.

Sinterlenmiş seramik mıknatısların hemen hemen her türünde, çatlaklar, boşluklar, yüzeysel pürüzsüzlükler gibi birçok kusurlar görülmektedir. Bu kusurlar mıknatıs eğer şu koşulları sağlıyorsa göz ardı edilebilmektedir;

1.Mıknatıs minimum manyetik performans kriterine uygun olmalı

2.Bu kusurlar mıknatısın kullanıldığı son aygıtta montaj veya mekanik fonksiyonlara zarar vermemesi gerekmektedir [12].

4.3 Üretimde Kullanılan Hammaddeler

4.3.1 Stronsiyum karbonat (SrCO₃)

Doğada bulunan stronsiyum bileşiklerinden sadece stronsiyonit (SrCO₃) ve sölestin (SrSO₄) mineralleri ekonomik olarak öneme sahiptirler. Stronsiyonitinde doğada çokça görülmesine rağmen, sölestin, stronsiyum türevlerinin üretiminden ticari olarak en önemli yeri almakta ve işlenmektedir. Bu mineral büyük oranda stronsiyum sülfattan oluşmaktadır, ortorombik yapıdadır ve yoğunluğu 3.95-3.97 g/cm³ arasındadır [31,32].

Stronsiyum bileşiklerinin üretiminde temel kaynak sölestin cevheridir. Dünya üretiminin % 95'den fazlası kimya endüstrisinde çeşitli stronsiyum bileşiklerine çevirmede kullanılmaktadır. Bazı stronsiyum kimyasalları; strontium karbonat SrCO₃, strontium nitrat Sr(NO₃)₂, strontium klorid SrCl₂, strontium hidroksit Sr(OH)₂ and strontium oksit SrO'dir [33].

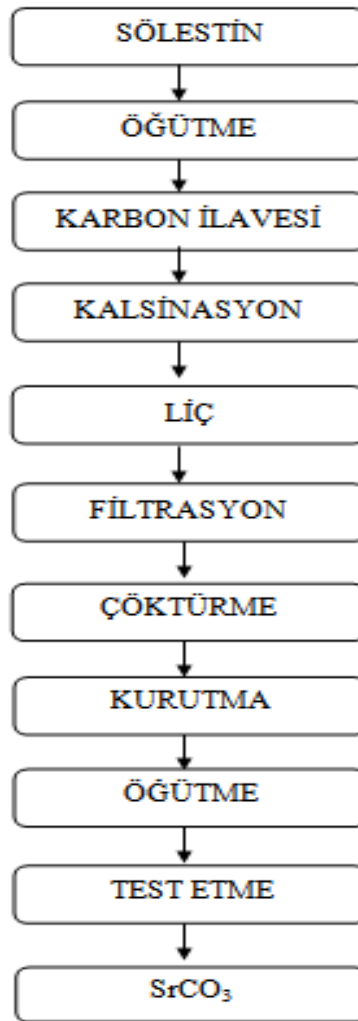
Stronsiyum karbonat, televizyon ve bilgisayar ekranlarında katod-ışın tüplerinin camlarının üretiminde katkı maddesi olarak (>%65 toplam üretimin), manyetik ferritlerin bileşeni olarak (>%20 toplam üretimin) kullanılırlar. Diğer endüstriyel kullanım alanları; özel camların üretiminde, piroteknik, boyalar, ilaç, elektrolitik çinko rafinasyonunda, metalik stronsiyum ve diğer bazı stronsiyum bileşiklerinin üretimidir [23,24].

Sölestininden SrCO₃ üretimi için genellikle kullanılan ticari öneme sahip iki yöntem vardır. Bunlar indirgeme yöntemi ve soda yöntemleridir (doğrudan çevirme). İndirgeme yönteminde, SrSO₄ 1000 °C üzerinde kömürle (kok) redüklenerek suda çözünebilen SrS'de dönüştürülür. Sülfid sıcak suda liç edilerek soda külü, amonyum bikarbonat veya CO₂ ile stronsiyum karbonat olarak çöktürülür. İkinci üretim yönteminde ise ince toz halindeki sölestin sıcak sodyum karbonat çözeltisinde reaksiyona sokularak yer değiştirme reaksiyonuyla SrCO₃ üretilir ve yan ürün olarak sodyum sülfat oluşur. İndirgeme yöntemiyle daha saf SrCO₃ üretilebilmesine rağmen daha çok enerji harcanmaktadır.

Bu iki ticari yöntemden başka sölestinin SrCO₃'a dönüştürmek için sodyum veya potasyum karbonatla yüksek sıcaklık ve yüksek basınç reaksiyonları, sölestinin Na₂S ile doğrudan liçi mekanokimyasal ve yüksek saflıkta ince toz üretmek için sonokimyasal yöntemler gibi farklı üretim yöntemleride uygulanmaktadır [32].

4.3.1.1 İndirgeme yöntemi

İndirgeme yönteminde amaç sölestini (SrSO_4), H_2 , CO veya karbon gibi redükleyicilerin yardımı ile suda çözünebilen SrS 'e indirmektedir. Şekil 4.5'de indirgeme yöntemi ile SrCO_3 üretim akış şeması görülmektedir. Öğütülmüş sölestin cevheri kömür tozlarıyla karıştırılarak 1000-1200 °C sıcaklıklarda kavurma işlemi yapılır. Bu işlem sırasında ilk görülen kimyasal reaksiyon (4.4) düşük sıcaklıklarda ($>400^\circ\text{C}$) görülen katı hal reaksiyonudur [34].



Şekil 4.6 : İndirgeme yöntemi ile SrCO_3 üretimi [35].

Sölestin minerali ve kok katıları arasında temas zayıf olduğundan dolayı reaksiyon yavaştır. Mineral yüzeyinde SrS tabakasının oluşmasıyla katı- katı reaksiyonu engellenir. Karbonla temas edemeyen sölestin, CO'nun oluşup diffüze olmasıyla reaksiyona girer.



Oluşan CO_2 diffüze olarak tekrar karbonla reaksiyona girerek Boudouard reaksiyonuna göre CO oluşturur.



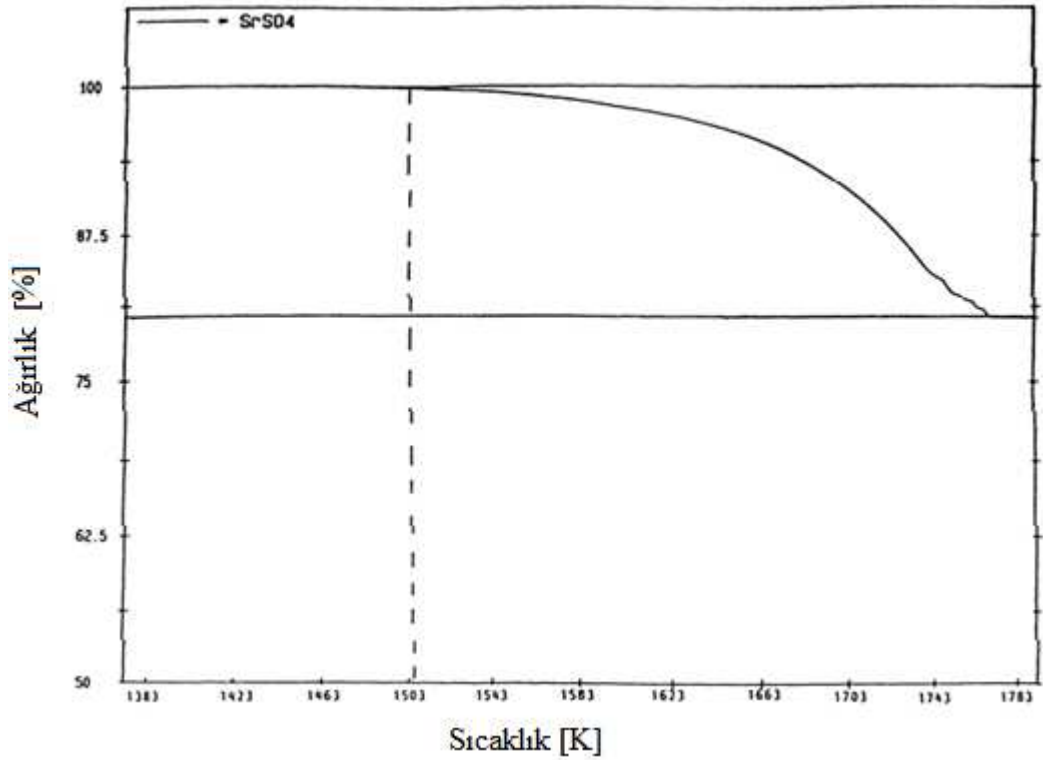
Sölestinin katı hal reaksiyonunda gaz halindeki CO'nin katı SrSO_4 ile reaksiyona girmesinden dolayı CO temel redükleyici ajandır. SrSO_4 ve C arasındaki katı hal reaksiyonu daha düşük öneme sahiptir. SrSO_4 'ın SrS 'ye dönüşmesi 777°C 'nin üzerinde CO'nin etkisiyle olur ve redüksiyon CO_2 -CO gaz fazlarının konsatrasyon oranlarına bağlıdır [34].

Sölestinin pirometalurjik yöntemle dönüştürülmesi, sıcaklık ve atmosfer koşullarından büyük oranda etkilenmektedir. CO- CO_2 atmosferinde 1050 K üstü sıcaklıklarda Sölestin SrS veya SrCO_3 yada her ikisine birden dönüşmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşacak ürün CO- CO_2 gazlarının konsatrasyonlarına ve O_2 basıncına bağlıdır. 1120 ± 1180 K sıcaklıklarında 10 % CO $\pm$ 90% CO_2 gaz karışımı kullanıldığında sonuç olarak SrS oluşur. Aynı gaz oranıyla 1280 ± 1400 K sıcaklıklarında SrCO_3 ve SrS karışımı meydana gelir. 1240 ± 1420 K sıcaklık aralığında 5 % CO $\pm$ 95% CO_2 gaz karışımı altında SrCO_3 oluşur [36].

Sölestin ve CO- CO_2 arasında oluşan reaksiyon sırasında görülen fazlar SrS , SrO , SrCO_3 ve SrSO_4 'dır. Oluşması muhtemel diğer bir ürün SrSO_3 'dır fakat bu bir geçiş bileşiğidir ve literatürde yer almamaktadır. Bu bileşikler termodinamik özelliklerine göre kararlı ve ya kararsız durumdadırlar.

SrS ve SrO 1773 K'e kadar yapısal bir değişikliğe uğramazlar. SrCO_3 ve SrSO_4 ' sıcaklığın artmasıyla yapısal değişiklikler ve bozulma görülür. SrCO_3 , 1204 K'de yapısal bir değişiklik gösterir ve CO_2 atmosferinde 1553 K' de dekompozisyon meydana gelir.

Yüksek sıcaklıklarda SrSO_4 yapısal değişikliğe uğrar. Dönüşüm sıcaklığından (1413 K) daha yüksek sıcaklıklarda erime meydana gelmeden önce ayrışma olmaktadır. Şekil 4.7'da görüldüğü gibi argon atmosferinde 1500 K civarında dekompozisyon başlamaktadır [36].



Şekil 4.7 : SrSO₄'ın argon atmosferi altında dekompozisyonu [36].

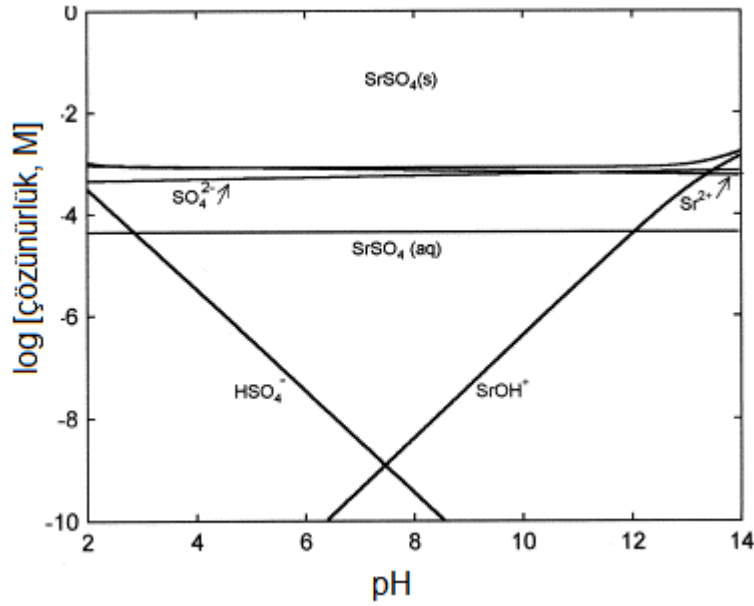
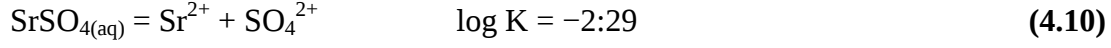
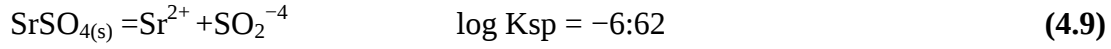
4.3.1.2.Soda yöntemi (Doğrudan çevirim yöntemi)

İndirgeme yöntemi enerjinin yoğun kullanıldığı bir sistem olması ve sölestin cevheri içerisindeki demir ve silisyumun bileşikerinin kavurma işlemi sırasında suda çözünmeyen ferrit ve silikatların meydana gelmesinden dolayı alternatif bir yöntem olarak direkt çevrim metodu kullanılabilir. Direkt çevrim metodunda ince öğütülmüş sölestin cevheri 95 °C civarında sodyum karbonat amonyum karbonat veya amonyum bikarbonattan oluşan karbonat çözeltisine sokularak SrCO₃ üretimi yapılır. Hammadde olarak kullanılan sölestin cevherinin saflığına bağlı olarak üretilen karbonat ayrıca asitle yıkama veya yeniden çöktürme gibi saflaştırma işlemlerine tabi tutulabilir. [37]

Direkt çevirme yöntemi, indirgeme yöntemine göre daha kolaydır ve daha az yatırım masrafı vardır. Ayrıca üretim esnasında ticari olarak kullanılan yan ürünler üretilmektedir. [38]

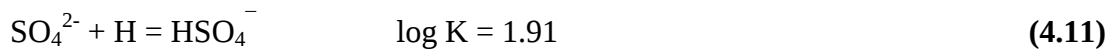
Sölestin sulu çözeltiye konulduğunda çözeltinin pH'ına bağlı olarak Sr²⁺, SrOH⁺, SrSO_{4(aq)}, HSO₄⁻ ve SO₄²⁻ oluşumuyla çözünme görülür. Stronsiyum sülfatın çözünürlüğü ve ürünlerin ulaşılabilir termodinamik oluşum sabitleri kullanılarak kimyasalların çözeltideki konsantrasyonları pH-log çözünürlük grafiğinde

görülmektedir (Şekil 4.8). Bu grafikten denge reaksiyonlarını 2-14 gibi geniş bir pH aralığında ürünlerin çözünürlüğü (log Ksp) ile birlikte görmek mümkündür [39].



Şekil 4.8 : Sölestinin atmosfere kapalı koşulda 25 °C’de sulu çözeltilerde çözünürlüğü [37].

Bunun yanında pH’ın 7 ‘nin altında olduğu durumda sülfat iyonları bir elektron kazanır ve bisülfat iyonları oluşur.

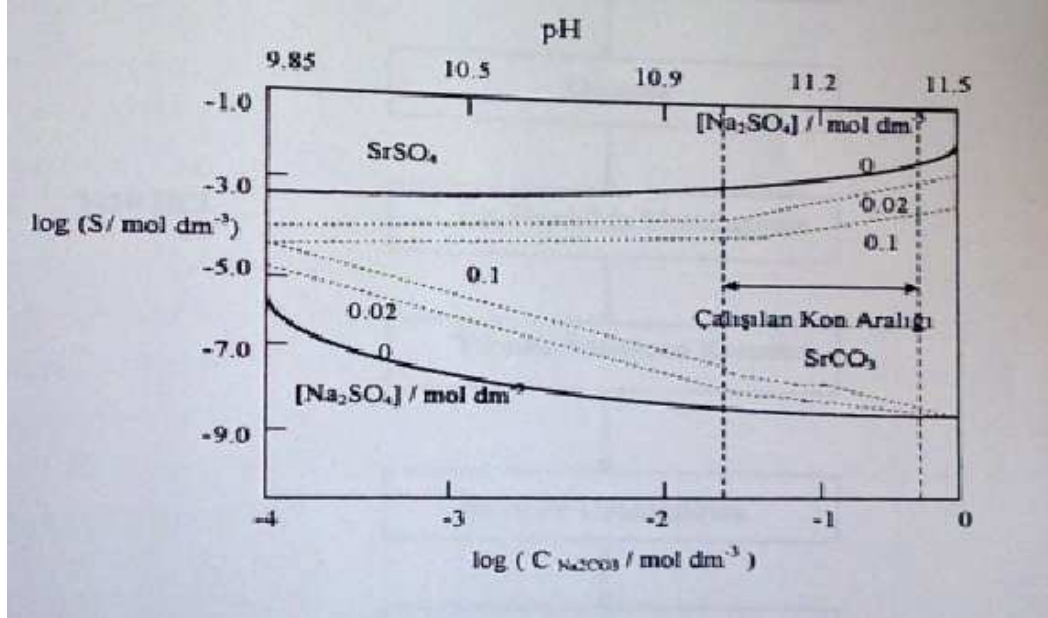


Şekilde görüldüğü üzere SO_4^{2-} ve HSO_4^- konsantrasyonları pH 2’de neredeyse aynıdır.

Sölestinin saf su içerisinde sıcaklık arttıkça çözünürlüğünün baryum sülfatta olduğu gibi düştüğü bilinmektedir. Sölestinin saf suda çözünürlüğü 6.6×10^{-4} M’den biraz düşüktür. Çözeltinin iyonik kuvveti arttıkça ya da çözeltide tuz konsantrasyonu arttıkça sölestin çözünürlüğü artmasına rağmen bu artış konsantrasyonla sınırlıdır. [39].

Termodinamik değerlendirmelerin sonucu stronsiyum sülfatın sodyum karbonat çözeltisi kullanarak stronsiyum karbonata direk hidrometalurjik çevrimi mümkündür. Bu çevrim 8-15.9 pH aralığında olmalıdır. Sodyum karbonatın pH’ı 11-12

arasındadır. Şekil 4.9'da SrSO_4 ve SrCO_3 çözünürlüklerinin 298 K'de Na_2CO_3 ve pH cinsinden ifadesi gösterilmektedir. Reaksiyon (4.10)'da belirtilen şekilde, katı-sıvı reaksiyon sisteminde gerçekleşmektedir [36].

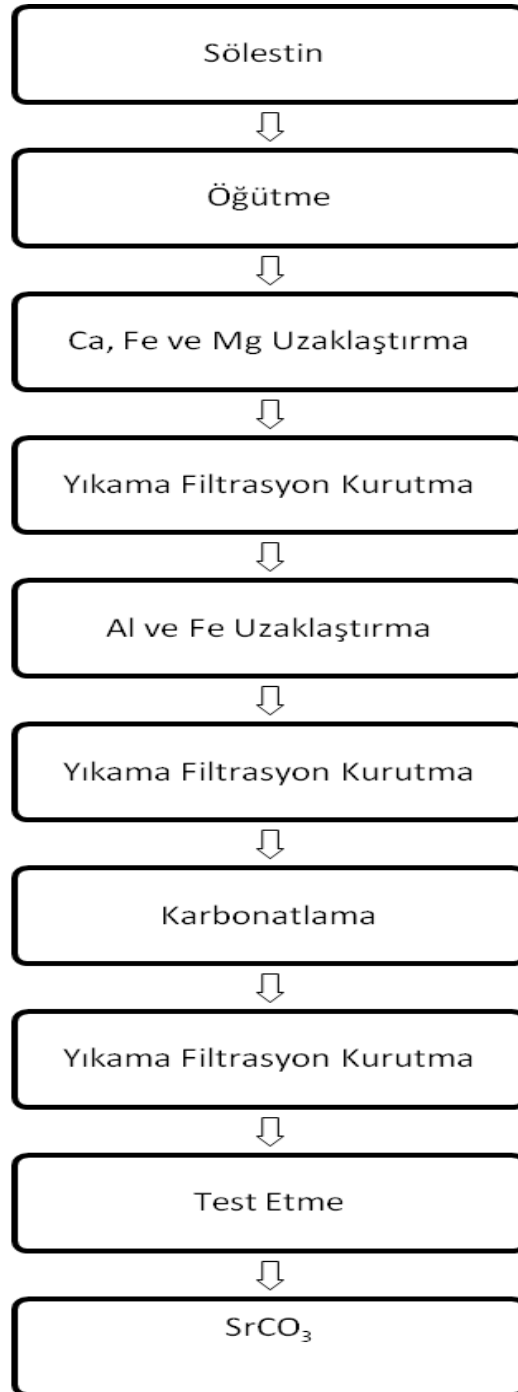


Şekil 4.9 : SrSO_4 ve SrCO_3 çözünürlüklerinin 298 K'de Na_2CO_3 ve pH cinsinden ifadesi [35].

Katı-sıvı heterojen reaksiyon sistemleri, kimyasal ve hidrometalurjik proseslerde kullanılmaktadır. Katı-sıvı sistemlerde reaksiyon genellikle sıvı film tabakadan difüzyon, yüzeyden difüzyon veya malzemenin çekirdeğindeki reaksiyona girmemiş yüzeyde oluşan kimyasal reaksiyon ile kontrol edilir. Bu adımlardan en yavaş olanı reaksiyon hızını belirler [40].

Sulu ortamda sölestin ve stronsiyum karbonat arasındaki reaksiyon difüzyon kontrollü bir reaksiyondur çünkü oluşan katı stronsiyum karbonat tabakaları sölestin tanelerinin etrafını sarmaktadır [24]. Reaksiyona göre sülfat iyonlarının difüzyonu, sölestin yüzeyinde oluşan stronsiyum karbonat tarafından kontrol edilmektedir [41].

Soda yöntemiyle stronsiyum karbonat üretim akış şeması Şekil 4.10'da görülmektedir. Cevherin ön hazırlık aşamasında Ca, Mg, Al ve Fe bileşiklerinin ortamdan tamamen uzaklaştırılmasını sağlamak için HCl ve H_2SO_4 kullanılmaktadır [35]. Sölestin cevherinde bulunan kalsiyum sülfatı çıkarmanın en iyi yolu asitle yıkama yöntemidir. Kalsiyum sülfatın asitte çözünürlüğünün sölestininden çok daha fazla olmasından dolayı bu yöntem yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [38].



Şekil 4.10 : Soda yöntemi ile SrCO₃ üretimi [35].

Asit kullanımını azaltmak için asitle yıkamadan evvel manyetik ayırım yapılabilir. Sölestin cevheri içerisindeki demir bileşiklerinin bir çoğu manyetik yapıdadır. Literatürde, manyetik ayırım ile cevherdeki demir oranı 4.3 g/L' den 1.0'a indirildiği görülmüştür [38]

Suda meydana gelen reaksiyonun ilerlemesinin sebebi SrSO₄ ($K_{sp} = 2.8 \times 10^{-7}$) ve SrCO₃ ($K_{sp} = 9.4 \times 10^{-10}$) arasındaki çözülebilirlik farkıdır. Bu da 298 K'de -22.3 kJ/mol net serbest enerji değişimine eşittir [32] .

Karbonatlama işlemi sonucu oluşan stronsiyum karbonatla birlikte bulunan bir miktar sodyum karbonat, sıcak su ile yıkanarak uzaklaştırılır.

Sölestinin sodyum karbonat ile sulu ortamda tepkimeye girerek stronsiyum karbonata dönüşmesi, cevherin tane iriliğine, karıştırma hızına, sodyum karbonat miktarına ve tepkime sıcaklığına bağlıdır [35].

Na_2CO_3 miktarı arttıkça dönüşüm oranının arttığı görülmüştür CO_3^{2-} 'ın yüksek konsantrasyonundan dolayı iyon değişimi artmaktadır. Bununla beraber sölestinin SrCO_3 'a dönüşümü reaksiyon ara yüzeyinde $\text{CO}_3^{2-}:\text{SO}_4^{2-}$ oranı arttıkça artmaktadır. Dönüşüm mutlaka stokiyometrik orandan fazla miktar kullanılarak yapılmalıdır. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SrSO}_4$ mol oranı reaksiyonun ilerlemesinde belirleyici bir faktördür.

Sölestinin SrCO_3 'a dönüşümü başlangıçta hızlıdır. Tane boyutu azaldıkça dönüşüm hızı artmaktadır. Bunula beraber liç süresinin artmasıyla tane boyutu etkisi azalmaktadır. Karıştırma hızı ve sıcaklık da belirli bir seviyeye kadar reaksiyon hızına olumlu etki yapmaktadır [41].

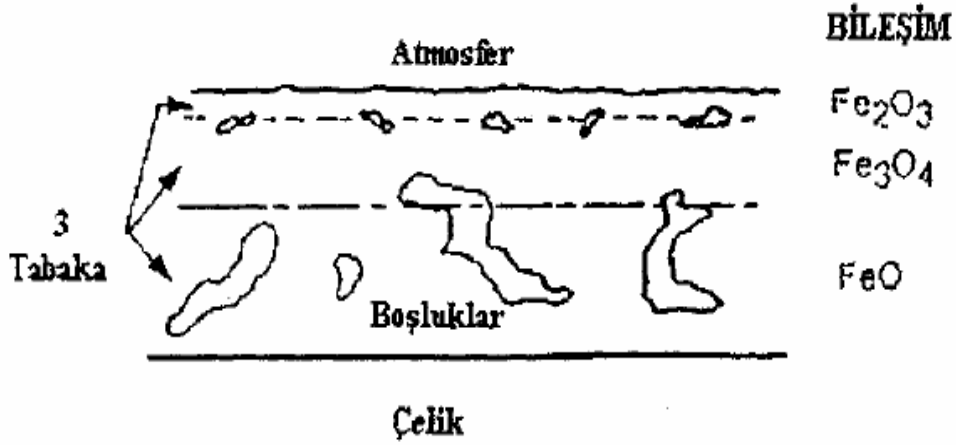
4.3.2.Tufal

Haddehanelerde, sürekli döküm tesislerinde, tav fırınlarından çıkan çelik slab ve kütük yüzeylerinde tavlama esnasında gerçekleşen oksitlenme sonucu oluşan demiroksit tabakasına tufal denmektedir.

Çelik üretiminde sıcak haddeleme sırasında yüzeyde oluşan oksit tabakası genellikle demir oksit, metalik demir, ve çeşitli yağlardan meydana gelir [42]. Tufal % 69-73,5 oranında oksit yapısında demir içerir ve sülfür, fosfor ve alkaliler bakımında çok temizdir. Çelik bileşimine göre Cr, Ni, Mn , V gibi alaşım elementleri içerebilir [43]. Fiziksel özellikleri +3,15 mm %35-40, -0,15 mm % 9-12 arasındadır [44].

Karbon çeliklerinde yüksek sıcaklıklarda hematit manyetit ve vüstit fazlarında sırasıyla 1:4:95 oranlarında oksit tabakası oluşur. bu tabakaların kalınlığı oksidasyon koşullarına, çelik bileşimine ve yüzey özelliklerine göre değişiklik gösterir. Şekil 4.11' de çelik yüzeyindeki tufal tabakası görülmektedir [45].

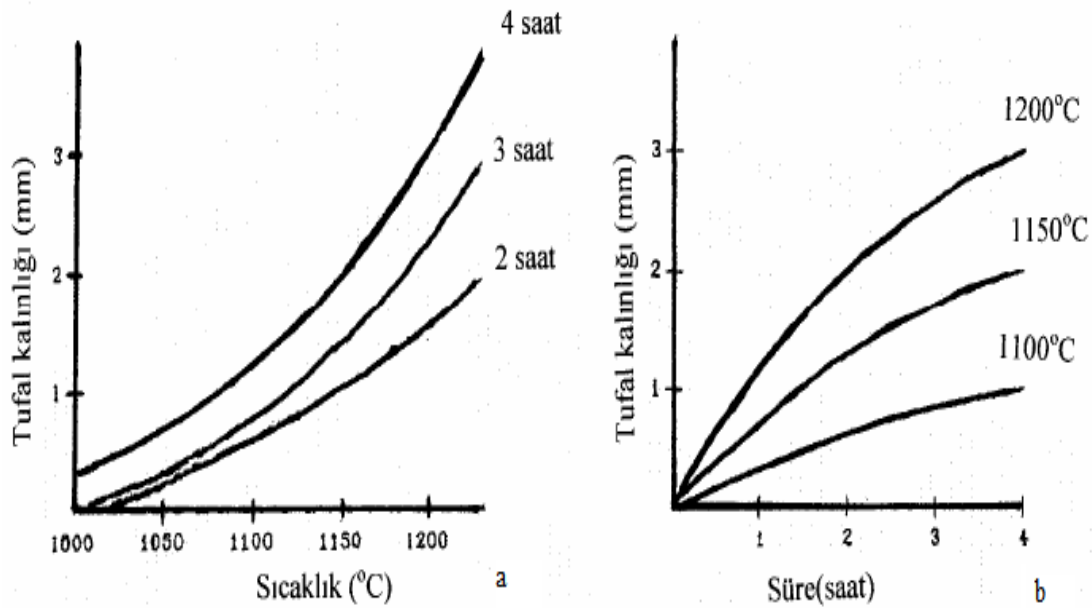
Haddelenmiş üründe tufal oluşumuyla meydana gelen malzeme kaybı yaklaşık ağırlıkça % 5 'dir. Bu da, büyük çelik fabrikalarında yılda on bin kilogramlık bir seviyededir.



Şekil 4.11 : Çelik yüzeyindeki tufal tabakası [44].

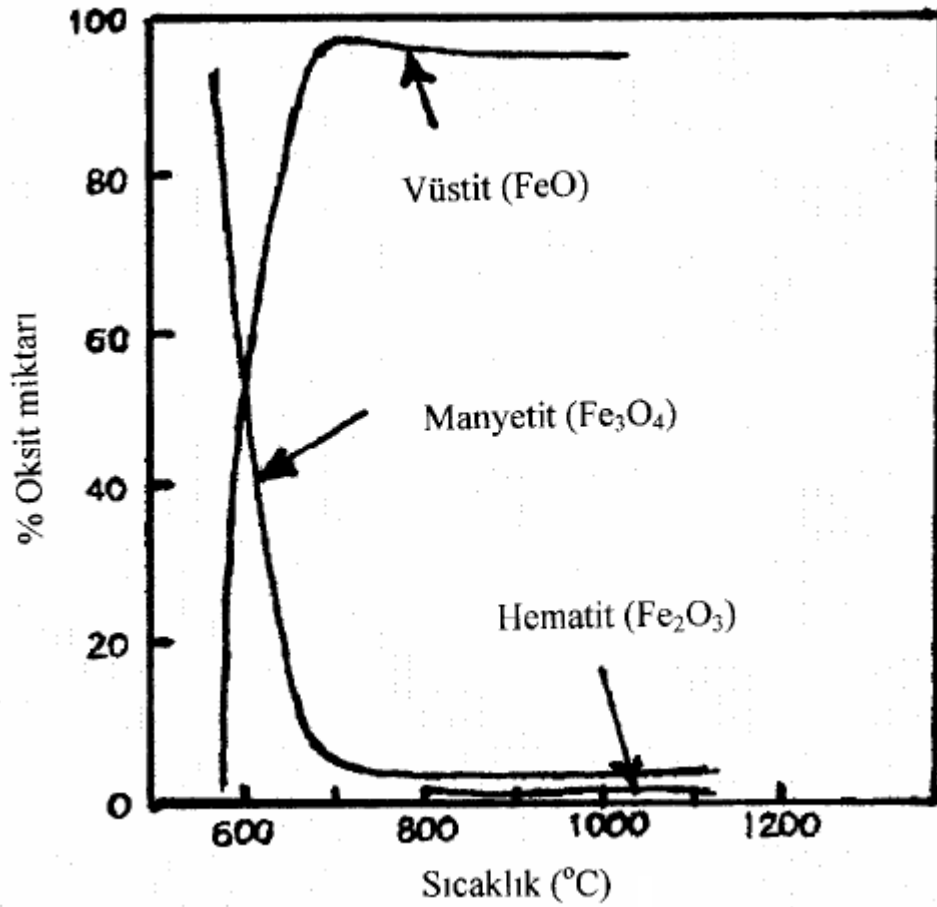
Tufal, yüksek demir, düşük empürite içermesi ve kararlı kimyasal yapısından dolayı ikincil hammadde olarak değeri vardır. Bu malzeme çelik üretim tesislerinde tavlama ve haddelme sırasında çok büyük miktarda üretilmektedir. Sıcak haddelenmiş ürün için yaklaşık olarak 35-40 kg/ton miktarında üretilmektedir. Bir milyon ton/yıl üretim kapasiteli bir çelik fabrikasında 35000-40000 ton tufal üretilmektedir. Bu miktar ise yaklaşık 25000-30000 ton demir demektir.

Çelik yüzeyinde tufal oluşum hızını etkileyen 3 temel faktör bulunmaktadır. Bunlar sıcaklık, süre ve fırın atmosferidir. Ayrıca çeliğin fiziksel yapısı ve bileşimi tufalleşme miktarını etkilemektedir. Tufalleşmeye etki eden bu faktörler aşağıda özetlenmiştir [44]. Karbon çeliklerinde sıcaklık ve sürenin tufalleşmeye etkisi Şekil 4.12(a,b)' de verilmiştir.



Şekil 4.12 : (a) Sıcaklık ve (b) sürenin tufalleşmeye etkisi [44].

Vüstit (FeO) diğer demir oksitlere göre en düşük oksijen miktarına sahiptir ve metale yakın içteki tabakayı oluşturmaktadır. Vüstit artan sıcaklıkla beraber tufaldeki miktarı artmaktadır ve çelik sıcaklığı 700°C altına düştüğünde vüstit tufal tabakasının % 95'ni oluşturmaktadır (Şekil 4.13). Vüstit diğer demir oksitlere göre $1370\text{-}1425^\circ\text{C}$ arasındaki düşük sıcaklıklarda ergimektedir ve vüstit tabakasının ergimesiyle tufalleşme hızı artmaktadır. Sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO , Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 miktarları ve değişimleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir [44].



Şekil 4.13 : Sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO , Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 değişimi [44].

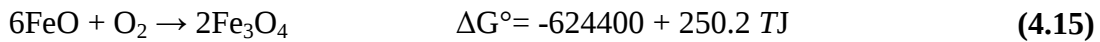
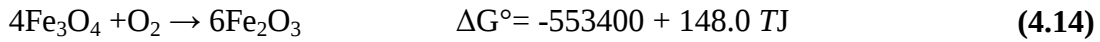
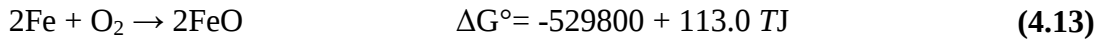
Manyetit (Fe_3O_4) tufalin orta tabakasını oluşturmaktadır. Çelik sıcaklığının 500°C altında olduğu ortamda tufal sadece manyetitten oluşmaktadır. Sıcaklığın 700°C 'ye yükselmesiyle manyetitin yerini vüstit almaya başlamaktadır ve daha yüksek sıcaklıklarda manyetit tufal tabakasının ancak % 4'ünü oluşturmaktadır. Hematit (Fe_2O_3), tufalin en dıştaki atmosfere açık tabakasını oluşturmaktadır. Çelik sıcaklığının 800°C altında olduğu ortamda oluşmaktadır. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda tufal tabakasının ancak % 1'ini oluşturmaktadır. Manyetite benzer olarak hematit de sert ve aşındırıcı özelliğindedir.

Sürekli dökümde sıcak slab ve kütük yüzeyinin soğutulması sırasında ve sıcak haddehanede slab, ingot kütüğün yüksek sıcaklık (1100-1300° C) ve oksitleyici ortam nedeniyle yüzeyinde oluşan hadde tufali yüzeyden yüksek basınçlı su ile temizlenmektedir [44].

Sürekli döküm ve sıcak haddelemeden sonra malzemelerin yüzeyinden temizlenen tufal hadde yağı ve temizleme suyu ile tufal çukurlarına ardından hadde yağının tufalden temizlenmesi amacıyla yıkama havuzlarına gönderilmektedir. 1. Yıkama havuzunda kaba tufal hadde yağından ayrılarak sinter tesisine gönderilir. 2. Yıkama havuzunda yağ-su süspansiyonu ile taşınan ince tufaller ters yıkama havuzuna verilmekte ve burada yağlı ince tufal dibe çökmektedir [44].

Saf manyetit 815 °C'nin üzerinde kavrulmasıyla hızlıca oksitlenme meydana gelerek hematite dönüşür ve çok büyük bir enerji meydana çıkar. Oksidasyon reaksiyonu reaksiyon 4.13' de görülmektedir. Bu reaksiyonun yüksek derecede ekzotermik olmasından dolayı büyük miktarda enerji açığa çıkar ve bu enerji ekstra bir ısı kaynağı olarak reaksiyonun ilerlemesini sağlar [46].

Çeşitli demir oksitlerin standart oluşum Gibbs serbest enerjileri;

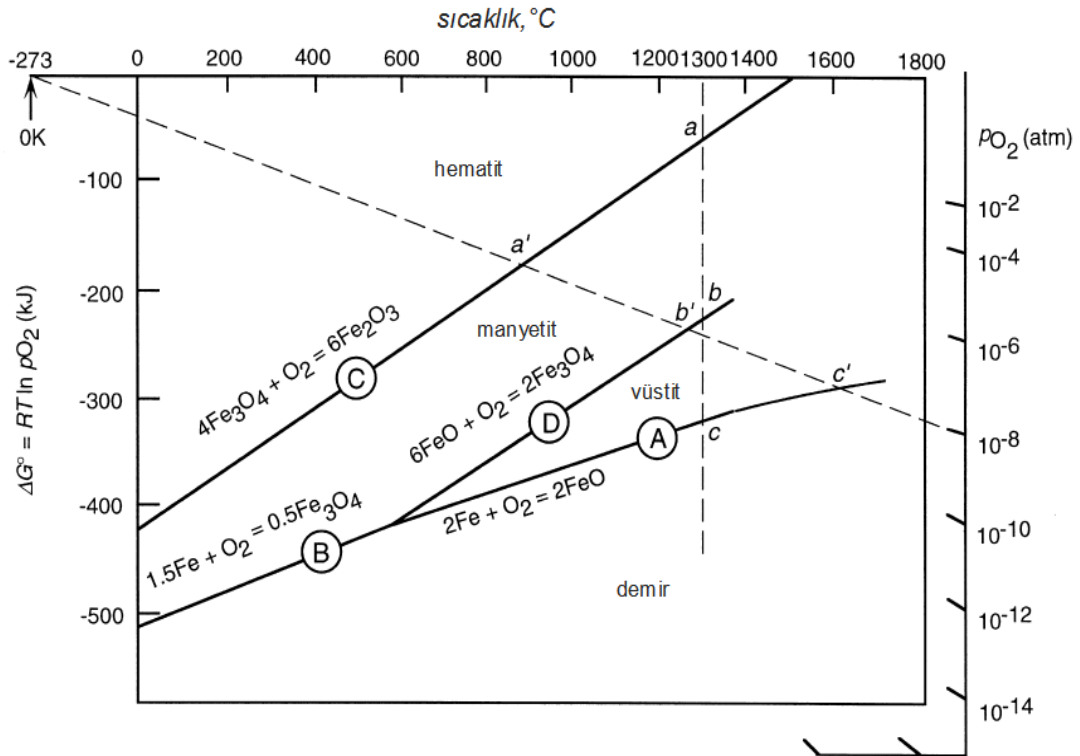


Yukarıda verilen reaksiyonlar bir mol oksijen gazının tüketimi için yazılmış olup, T'ye bağlı $\Delta G^\circ = RT \ln P(\text{O}_2)$ değerlerinin her reaksiyon için Ellingham diagramında çizilmesini sağlar. Reaksiyonlar için Ellingham diyagramı Şekil 4.14'de verilmiştir. Şekilde ΔG° ve sıcaklığın fonksiyonu olarak Fe- Fe₂O₃ sistemindeki fazların denge durumları verilmiştir. Verilen bir reaksiyona ait ΔG° -T grafiği ile orjinden çıkan ($\Delta G^\circ = 0$, T = 0K) O₂ grid doğrusunun kesiştiği nokta reaksiyonun dengede olduğu sıcaklığı verir. Örneğin Şekil 4.14'te c' olarak gösterilen noktada denge durumu T=1635 °C ve P(O₂) = 10⁻⁸ atm'dir. Verilen bir oksijen basıncında bu denge sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta oksitlenme reaksiyonu mümkün değildir [47].

Şekil 4.14'te verilen C çizgisi manyetit ve hematit fazlarının değişen oksijen kısmi basınç ve sıcaklıklarda denge durumunu göstermektedir. C çizgisi üzerinde her hangi

bir termodinamik durumdan sabit sıcaklıkta daha negatif serbest enerji seviyelerinde oksijenin kısmi basıncının verilen sıcaklıktaki denge basıncından daha düşük duruma gelmesiyle hematit fazı kaybolur [47].

Verilen herhangi bir sıcaklıkta dikey olarak çizilen doğrunun söz konusu ΔG° -T grafiğini kestiği nokta 0K noktası ile birleştirilirse, buradan verilen bir T sıcaklığında reaksiyonun dengede olduğu $P(O_2)$ basıncı kolayca bulunabilir. Bu noktanın üstünde $P(O_2) > P(O_2)_{\text{denge}}$ olduğundan dolayı oksitlenme reaksiyonu mümkündür [48].



Şekil 4.14 : Fe- Fe₂O₃ sisteminde ΔG° ve sıcaklığın fonksiyonu olarak fazların denge durumları [47].

5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada stronsiyum hekzaferrit mıknatısların üretimi, doğal kaynaklar ve atık malzemeler kullanılarak geleneksel seramik üretim yöntemiyle yapılmıştır. Stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretimi için gerekli olan stronsiyum karbonat, stronsiyumun doğada bulunan sülfatlı cevheri sölestininden atmosferik koşullar altında soda yöntemiyle üretilmiştir. Demir oksit kaynağı olarak da çelik fabrikalarında üretim esnasında oluşan ve atık malzeme sınıfında olan tufal kullanılmıştır. Ayrıca satın alınan kimyasal saflıktaki stronsiyum karbonat ve hematit ile de deneyler yapılmış üretilen mıknatısların özellikleri karşılaştırılmıştır.

Deney şartlarının belirlenmesine yönelik çalışmalarda, hammaddelerin karışım oranı ve reaksiyon süreleri parametre olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada amaç, doğal kaynaklar ve atık malzemeler kullanılarak stronsiyum hekzaferrit mıknatısların üretimini daha ekonomik hale getirmek ve atık malzemelerin değerlendirilmesinde bir yol bulmaktır.

5.1 Kullanılan Malzemeler

Stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretimi için gerekli olan stronsiyum karbonat, Barit Maden Türk A. Ş.'den temin edilen Sivas-Akkaya yöresine ait sölestin cevherinden, atmosferik koşullar altında soda yöntemiyle üretilmiştir. Sölestin cevherinin kimyasal analizi Çizelge 5.1'de verilmiştir..

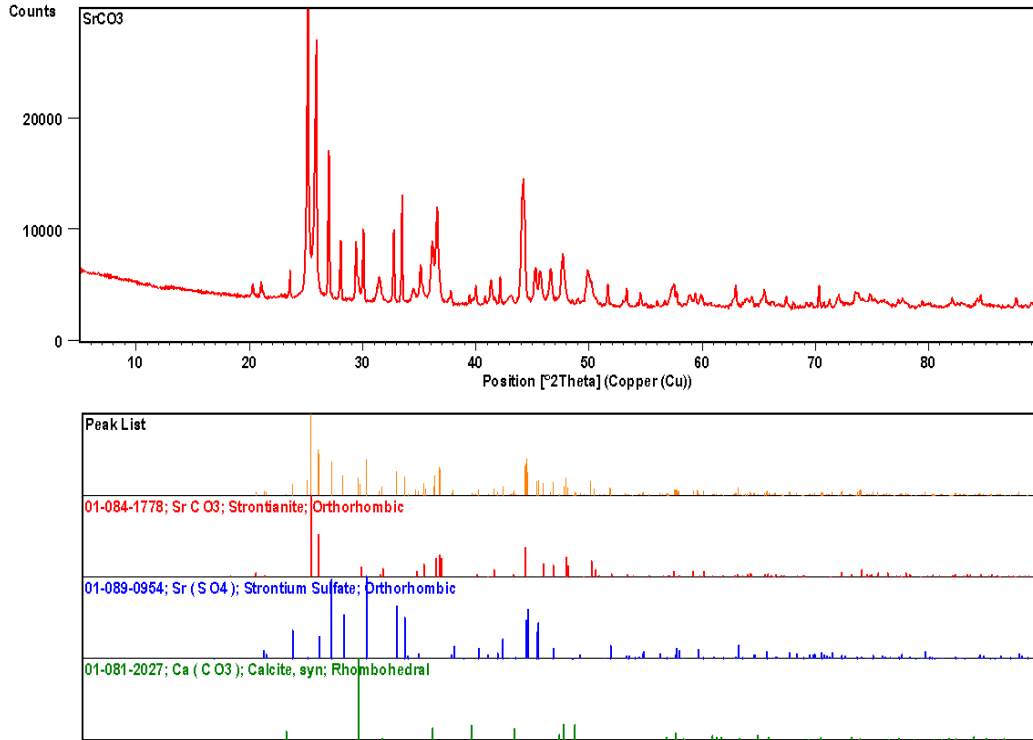
Sölestin cevherinden stronsiyum karbonat elde etmek için yapılan karbonatlama işleminde teknik safiyette Na_2CO_3 kullanılmıştır. Deneylerin tüm aşamalarında destile su kullanılmıştır. Üretilen Stronsiyum karbonatın XRD diagramı Şekil 5.1'de verilmiştir.

Ferrit mıknatıs üretimi için yapılan deneylerde demir oksit kaynağı olarak tufal kullanılmıştır. Kullanılan tufal EAF ile çelik üretimi yapan tesislerin sürekli döküm sonrası kütüklerde oluşan, alaşım elementi içermeyen düşük karbonlu çeliklerin tufalidir. Bu tufali seçmemizin nedeni ihtiyacımız olan demirin kullandığımız

hammadde içerisinde yüksek oranda bulunmasıdır. Beton çeliği ve profillerin üretildiği çelik fabrikalarında üretilen çeliklerde metalik olarak demirin yanında yaklaşık % 1.5 oranında demirin dışındaki metal ve empüriteler olabilir. Bu çelikler yaklaşık % 0.2 karbon (tufalde yanar, daha az), % 0.7 manganez, % 0.2 silisyum ve % 0.5 kadar bakır ve krom gibi diğer maddeler içermektedir. Üretilen alaşımsız yapı çeliğinin bileşiminden dolayı çelik üretiminde oluşan tufalin içerisindeki demirli madde oranı % 98.5 civarındadır.

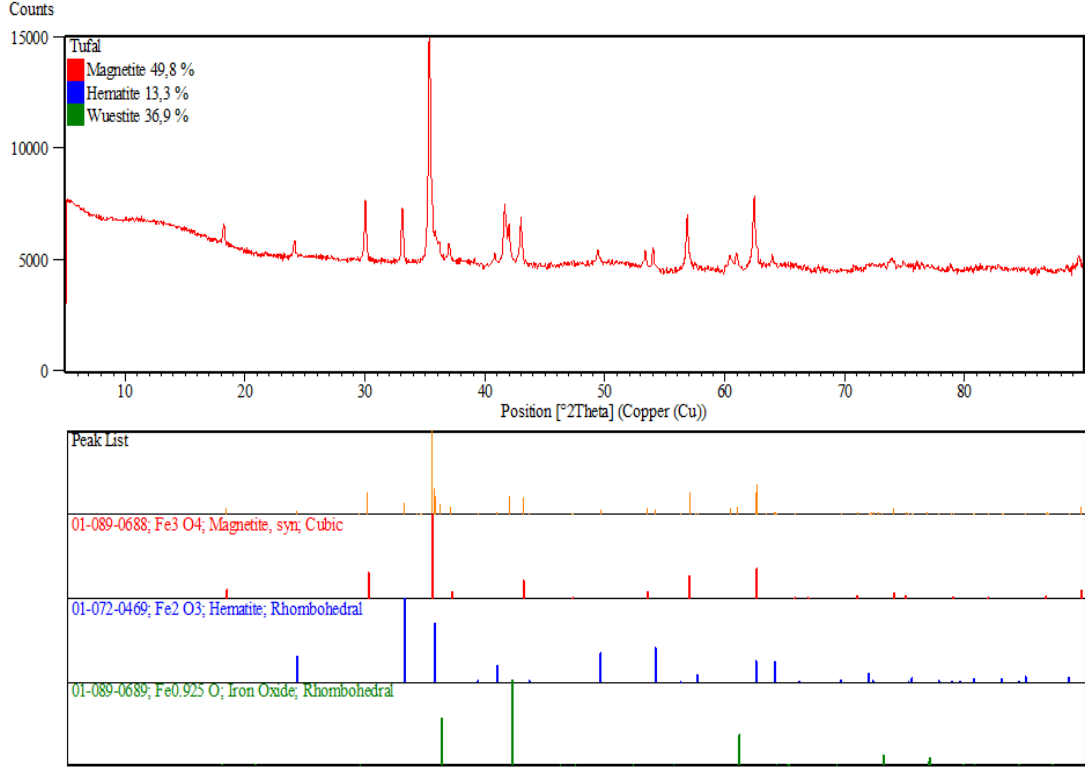
Çizelge 5.1 : Sölestin cevherinin analizi

Madde	% Ağırlık
SrSO_4	95
BaSO_4	0.5
CaSO_4	3.0
CaCO_3	0.3
MgO	0.04
Fe_2O_3	0.3
Al_2O_3	0.03
SiO_2	0.5



Şekil 5.1 : Stronsiyum karbonat XRD diyagramı

Tufalin XRD Rietvelt analizi diyagramı Şekil 5.2’de verilmiştir. XRD Rietvelt yarı kantitatif analiz sonucuna göre tufalde % 49.8 manyetit, % 13.3 hematit ve % 36.9 vüstit bulunmaktadır.



Şekil 5.2 : Tufalin XRD Rietvelt analizi diyagramı

Kimyasal analiz sonucuna göre ise tufal % 40.39 Fe^{2+} , % 32.11 Fe^{3+} ve % 1.22 metalik demir içermektedir. Bu oranlara göre tufalin içerdiği hematit, vüstit ve metalik demir oranları Çizelge 5.2’ de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Tufalin kimyasal analizi

	% Ağırlık
Fe_2O_3	45.90
FeO	51.94
Fe	1.22

Deneylerin diğer aşamalarında, atık ve doğal malzemelerle karşılaştırma amacı ile % 99 saflıkta hematit (Sigma-Aldrich) ve % 99.9 safiyette stronsiyum karbonat (Aldrich) kullanılmıştır. Üretilen Stronsiyum ferrit tozlarının sinterleme öncesi şekillendirilmesinde tozlar arasındaki sürtünmeyi azaltıp sıkıştırmayı arttırmak amacıyla bağlayıcı olarak PEG (polietil glikol) 4000 kullanılmıştır.

5.2 Kullanılan Cihazlar

Deneylerde kullanılan tozların öğütme işlemleri tungsten halkalı değirmende yapılmıştır. Toz hazırlama işlemleri için ± 0.01 gr hassasiyete sahip dijital terazi kullanılmıştır. Kurutma işlemleri Devotrans (DVT-ET-03) marka etüvde 110 °C’de 24 saat süre ile yapılmıştır. Tane boyutu analizi ve eleme işlemleri Octogon 2000 marka eleme cihazında standart elekler kullanılarak yapılmıştır. Sölestinin sodyum karbonat çözeltisinde liç işlemi Ikamag marka ısıtmalı manyetik karıştırıcıda yapılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda katı-sıvı ayrımı yapmak amacıyla süzme işlemi yapılmıştır. Süzme işlemleri Nuçe ve Nuçe Erlenin de gerçekleştirilmiş, filtre kağıdı olarak beyaz band kağıt kullanılmıştır. Tozların karıştırma işlemleri Şekil 5.3’de görülen Turbula marka üç boyutlu karıştırıcı ile yapılmıştır.



Şekil 5.3 : Üç boyutlu karıştırıcı

Sinterleme, kalsinasyon ve ferritleşme işlemleri 1250 °C’de K. H. Huppert Co. marka fırında yapılmıştır (Şekil 5.4). Sinterlenecek olan stronsiyum ferrit tozlarının şekillendirme işlemleri 10 ton presleme kapasitene sahip Apex marka hidrolik preste yapılmıştır (Şekil 5.5).



Şekil 5.4 : K. H. Huppert Co. marka fırın



Şekil 5.5 : Apex marka hidrolik pres

Malzemelerin karakterizasyonları PHILIPS PANalytical PW 3060/40 marka X-Işınları Difraktometresi ile yapılmıştır. Manyetizasyon işlemleri NIM B-H Tracer DGN-1 marka permeagrafla, 1.5 Tesla manyetik alanda yapılmıştır.

5.3 Deneylerin Yapılışı

Bu çalışmada yapılan deneyler iki grupta toplanabilir. Birinci grupta sölestin cevherinden atmosferik koşullar altında doğrudan çevrim yöntemi ile stronsiyum ferrit mıknatısların üretiminde kullanılan stronsiyum karbonat üretimidir.

İkinci grupta ise üretilen stronsiyum karbonat ve tufal kullanılarak, stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar geleneksel seramik üretim yöntemiyle üretilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla satın alınan kimyasal saflıkta stronsiyum karbonat ve hematit ile de deneyler yapılmıştır.

5.3.1 Stronsiyum Karbonat Üretimi

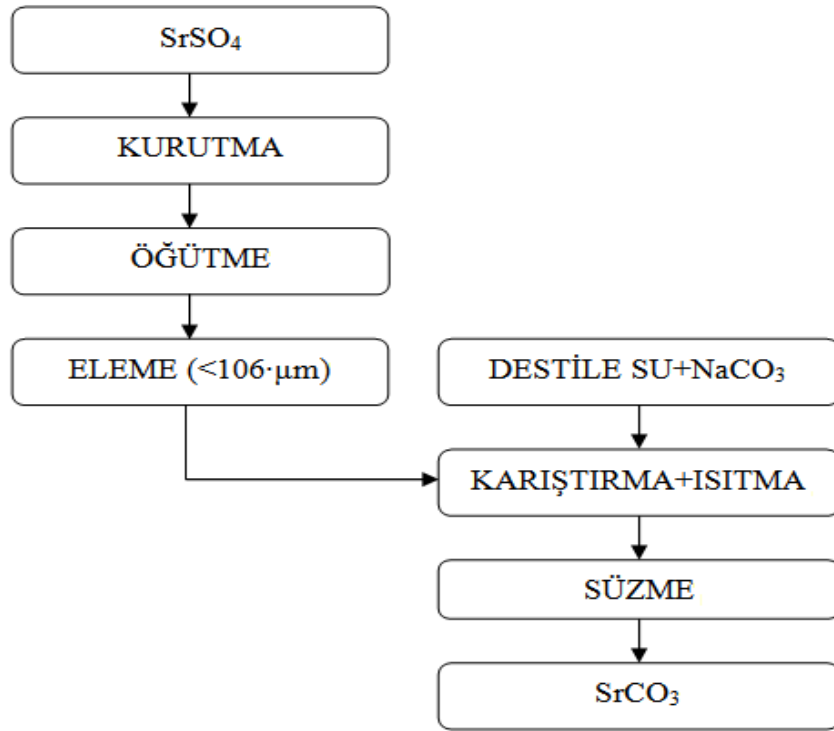
Sölestin cevheri 24 saat süreyle 110 °C’de etüvde kurutulmuştur. Halkalı değirmende öğütme yapıp 106 µm’lik eleklerle eleme yapılarak deneylerde elek altında kalan tozlar kullanılmıştır. Katı sıvı oranı 1/10 olarak belirlenmiştir. Stokiyometrik oranın (577.3 gr Na₂CO₃/kg Sölestin) 7 katı sodyum karbonat kullanılmıştır.

Belirlenen konsantrasyonda Na₂CO₃ çözeltisi hazırlanmış ve 80 °C olarak belirlenen çalışma sıcaklığında sölestin konsantresi çözeltiye eklenerek 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırma yapılmıştır. Karıştırma boyunca yoğun buharlaşma olduğundan dolayı belirli aralıklarla çözeltiye saf su eklenmiştir.

Karıştırma işlemi sonunda katı-sıvı ayrımı yapmak amacıyla süzme işlemi yapılmıştır. Üretilen stronsiyum karbonattan sodyumu uzaklaştırmak için süzme işlemi sıcak su ile 2 defa yapılmış ardından kurutma işlemine geçilmiştir.

Üretilen SrCO₃ konsantresi, yapıdaki stronsiyum karbonat miktarını bulmak amacıyla belirli miktar tartılıp HCl çözeltisiyle tepkimeye sokularak stronsiyumun çözeltiye geçmesi sağlanmış ve Atomik Absorbsiyon Spektrometrisinde çözeltide stronsiyum oranına bakılmıştır. Ayrıca dönüştürme sonrası ağırlıkları tartılıp ağırlık kayıpları kontrol edilmiştir. Dönüşüm sonrası konsantre % 94 SrCO₃ içermektedir. Deneylerimizde bu oran kullanılmıştır. Ancak karbonata dönüştürme işlemlerinden sonraki bazı analizlerde farklı sonuçlarda elde edilmiştir. Stronsiyum karbonat oranı daha düşük (% 72) analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Sölestin cevherinin atmosferik koşullar altında soda yöntemiyle stronsiyum karbonat çevrim çalışmasının akış şeması Şekil 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.6 : Soda yöntemiyle Stronsiyum karbonat üretimi çalışması akış şeması

5.3.2 Stronsiyum Hekzaferrit Üretimi

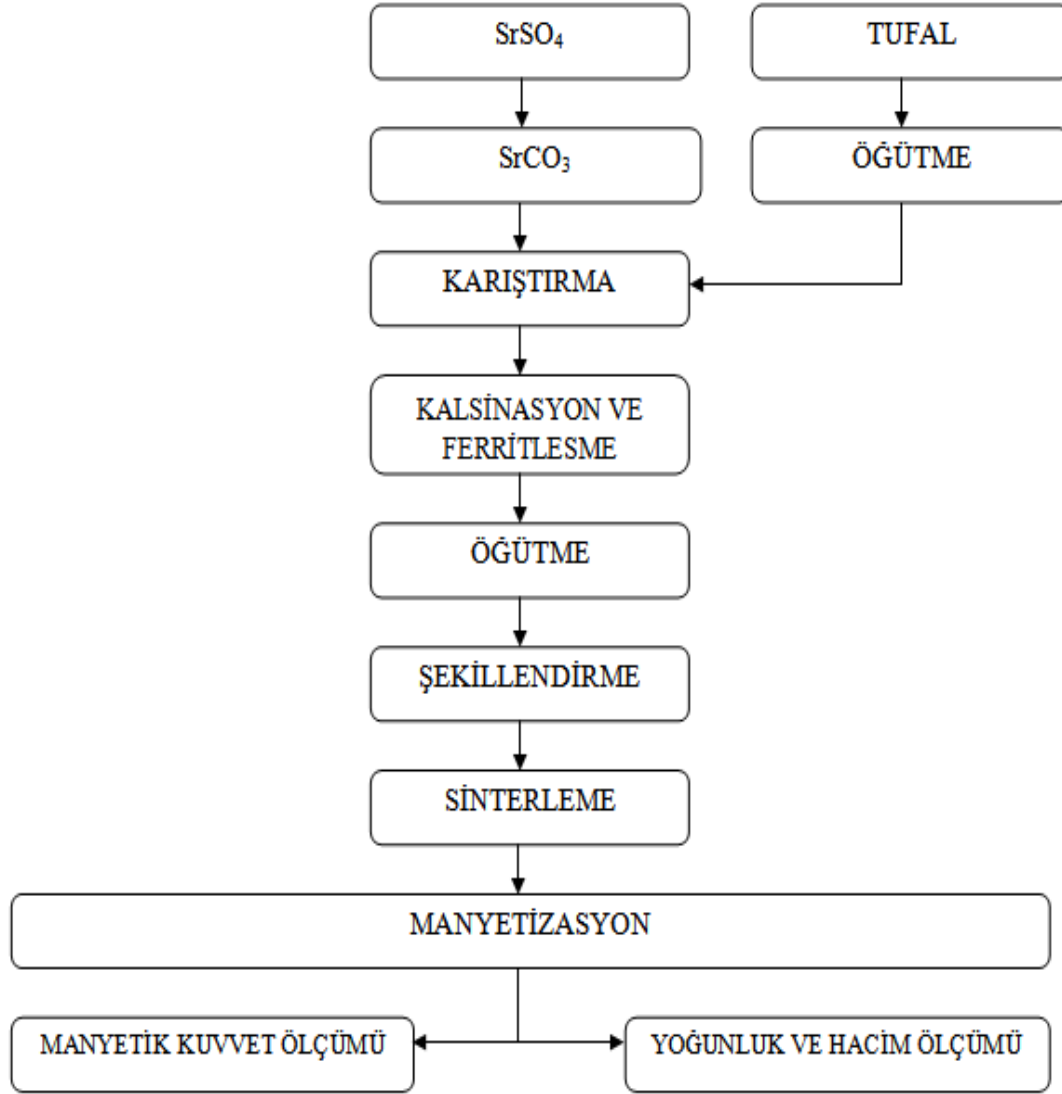
Stronsiyum hekzaferrit tozları geleneksel yöntemle stronsiyum karbonatın ve demir oksitin yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında katı-hal reaksiyonu ile üretilmiştir. Stronsiyum ferrit kalıcı seramik mıknatısların üretimi için demir oksit kaynağı olarak çelik fabrikalarında üretim sırasında oluşan ve atık sınıfında olan alaşımsız çelikhane tufali, stronsiyum oksit kaynağı olarak da stronsiyumun sülfatlı cevheri olan sölestinden soda yöntemiyle doğrudan üretilen stronsiyum karbonat kullanılmıştır. Doğal kaynaklar ve atık malzemeler kullanılarak yapılan Stronsiyum ferrit mıknatıslar, satın alınan yüksek saflıktaki stronsiyum karbonat ve hematit ile üretilenlerle karşılaştırılmışlardır.

Stronsiyum hekzaferrit mıknatısları doğal ve atık malzemeler kullanılarak deneysel üretim akım şeması Şekil 5.2’de görülmektedir.

Tufal halkalı değirmende öğütülüp ince toz haline getirilerek SrCO_3 konsantresi ile belirlenen oranlarda karıştırılarak numuneler hazırlanmıştır. Tufal ve SrCO_3 ’ın elek analizi sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Tufalin yapısındaki vüstit, manyetit ve metalik demirin fırın içerisinde oksitlenerek hematite dönüşeceği göz önüne alınarak stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretimi için

gerekli olan demir oksit oranı hesaplanmıştır. Tufal analizlerindeki belirsizlikten dolayı % 98.5 demirli hammadde içeren yapının hepsi manyetit kabul edilip $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ formülüne göre stronsiyum ferrit üretimi için stokiyometrik oranın % 14.18 SrCO_3 ve % 85.82 Tufal karışımı olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 5.7 : Stronsiyum ferrit mıknaısının deneysel üretim akış şeması

Çizelge 5.3 : Tufal ve üretilen SrCO_3 'ın elek analizi

	<i>Tane Boyutu (μm)</i>			
	+212	-212+106	-106+75	-75
% SrCO_3	1.8	31.4	18.0	48.8
% Tufal	4.5	35.6	10.6	49.3

Kompozisyonların hazırlanmasında SrO/ Fe₂O₃ oranı 1/6, 1/5.4 ve 1/6.6 olarak ayarlanmıştır. Bu oranlar kullanılarak 4 saat ve 6 saat kalsinasyon ve ferritleşme reaksiyonu için ikişer harman hazırlanmıştır. Ayrıca stokiometrik oran olan 1/6 oranında bir harman daha hazırlayıp 2 saatlik kalsinasyon ve ferritleştirme işlemi yapılmıştır. Satın alınan saf malzemeler ve tufal kullanılarak stokiometrik oranda, satın alınan stronsiyum karbonat- tufal ve satın alınan stronsiyum karbonat-hematit olarak iki farklı karışım hazırlayıp 6 saat kalsinasyon ve ferritleştirme işlemi yapılmıştır. Numunelerin ağırlıkça yüzde içerikleri, kalsinasyon ve sinterleme sürelerine göre kodlanması Çizelge 5.4’de verilmiştir. Çizelgede sölestin cevherinden üretilmiş SrCO₃ konsantresi yıldızlı olarak gösterilmiştir. Hazırlanan numuneler üç boyutlu karıştırıcıda 20’şer dakika karıştırıldıktan sonra 2, 4 ve 6 saatlik sürelerle 1250 °C’de kalsinasyon ve ferritleşme işlemine tabi tutulmuşlardır.

Çizelge 5.4 : Numunelerin içerik, kalsinasyon ve sinterleme sürelerine göre kodlanması (**SrCO₃*** : Konsantre SrCO₃).

	1.1	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	4.1	5.1
% SrCO₃*	14.18	14.18	13.05	15.50	14.18	13.05	15.50	-	-
% Tufal	85.82	85.82	86.95	84.50	85.82	86.95	84.50	85.15	-
% SrCO₃	-	-	-	-	-	-	-	14.85	13.43
% Hematit	-	-	-	-	-	-	-	-	86.57
SrO/Fe₂O₃	1/6.0	1/6.0	1/6.6	1/5.4	1/6.0	1/6.6	1/5.4	1/6.0	1/6.0
Kalsinasyon Süresi	2 saat	4 saat	4 saat	4 saat	6 saat	6 saat	6 saat	6 saat	6 saat
Sinterleme Süresi	-	4 saat	4 saat	4 saat	4 saat	4 saat	4 saat	4 saat	4 saat

1.1, 1.2 ve 3.1 kodlu numuneler stokiometrik oran olan ağırlıkça % 14.18 SrCO₃* ve % 85.82 Tufal karışımını içermektedirler. Kalsinasyon süreleri sırasıyla 2, 4 ve 6 saattir. 2.2 ve 3.2 kodlu numunelerde stokiometrik orandan fazla tufal kullanılarak hazırlanan ağırlıkça % 13.05 SrCO₃* ve % 86.95 tufal içeren karışımlar

kullanılmıştır. 2.3 ve 3.3 kodlu numunelerde stokiyometrik orandan az tufal kullanılarak hazırlanan ağırlıkça % 15.5 SrCO_3^* ve % 84.5 tufal karışımları kullanılmıştır. Kalsinasyon süreleri sırasıyla 4 ve 6 saattir. 4.1 kodlu numune stokiyometrik oranda ağırlıkça % 14.85 satın alınan stronsiyum karbonat ve % 85.15 tufal içermektedir. Satın alınan yüksek saflıktaki malzemelerden hazırlanan 5.1 kodlu numunede stokiyometrik oranda ağırlıkça % 13.43 SrCO_3 ve % 86.57 hematit kullanılmıştır.

Kalsinasyon ve ferritleşme reaksiyonları sonucu numuneler halkalı değirmende öğütölüp oluşan fazların tayini için X-ışınları analizine verilmiştir.

Üretilen Stronsiyum Ferrit tozlarından 1.1 kodlu numune hariç diğeri numunelere, bağlayıcı olarak % 1.5 oranında % 30'luk PEG (poli etil glikol) çözeltisi karıştırılıp Apex marka hidrolik preste 625 MPa basınç uygulanarak 11 mm çapında silindirik olarak şekillendirilmiştir.

Üretilen silindirik tabletler elektrik direnç fırınına yerleştirilmiştir. Bağlayıcı uzaklaştırmak amacıyla fırın kademeli olarak ısıtılmıştır. 450 °C' de 1 saat bağlayıcı uzaklaştırma işleminin ardından 1250 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası tabletlerin yoğunlukları piknometre ile ölçölüp manyetizasyon işlemine geçilmiştir.

Manyetizasyon işlemleri Akxa Magnet firmasında permeagraf ile 1.5 Tesla manyetik alanda gerçekleştirilmiştir. Aynı cihaz yardımıyla, üretilen mıknatısların manyetik özellikleri ölçölüp histerisiz eğrileri çıkartılmıştır.

6.DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER

Üretilen Stronsiyum Ferrit tozlarının XRD Rietvelt analizi diyagramları Ekler bölümünün Ek A.1 kısmında verilmiştir. X-ışınları analizleri sonucu oluşan piklerin şiddet ve yüksekliklerine göre Rietvelt yöntemiyle numunelerin göreceli olarak miktarsal oranları bulunmuştur. X-ışınları yarı kantitatif analiz sonuçlarına göre bütün numunelerde $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ fazı yüksek oranda görülmüştür. Kullandığımız her durumda stronsiyum ferrit fazının dışında yapıda demir oksit bileşeni Fe_2O_3 olarak mevcuttur.

En fazla Sr-Ferrit fazına (% 87.9) ile 1/6 ($\text{SrO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) orandan daha az tufal kullanılan (% 15.50 konsantre SrCO_3 ve % 84.50 Tufal) harmanın 6 saat kalsinasyon ve ferritleşme reaksiyonu sonucu oluşan 3.3 kodlu numunede ulaşılmıştır.

Satın alınan saf malzemelerle 1/6 oranla hazırlanan 5.1 kodlu numunede % 82.6 oranında stronsiyum ferrit % 17.4 oranında hematit görülmektedir. Literatürde tek faz Stronsiyum ferrit oluşturmak için $\text{SrO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ oranlarının 1/5, 1/5.5 ve 1/6 oranları denenmiş ve bu oranlarla başarılı olduğu bilgisi vardır [27, 46, 47]. Bu, karışım hazırlanırken stronsiyum bileşeninin demir bileşenine göre fazla olmasının tek faz stronsiyum ferrit oluşturmada pozitif yönde etki ettiğini açıklar.

En az stronsiyum ferrit, 1/6 oranlar kullanılarak hazırlanan karışımın 2 saat kalsinasyon ve ferritleşme işlemi sonucu 1.1 kodlu numunede % 81.3 olarak görülmektedir.

Hazırlanan karışımlardaki tufal oranı arttıkça yapıda görülen ferritleşme reaksiyonuna girmemiş hematit fazının arttığı görülmektedir. 1/6 oranın altında tufal kullanılan numunelerde stronsiyum ferrit fazının, 1/6 oranda ve 1/6 orandan fazla oranda tufal kullanılarak hazırlanan numunelerden daha fazla olduğu görülmektedir. Kalsinasyon ve ferritleşme reaksiyonunun süresi arttıkça Sr-Ferrit oranının arttığı görülmektedir.

Manyetizasyon sonucu mıknatıslık özelliği kazanan numunelerin yoğunlukları ve manyetik özelliklerini gösteren maksimum enerji üretimi ($\text{BH}_{\text{maks.}}$), koersivite (H_c) ve

manyetik akı yoğunluğu (B_r) değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Mıknatısların histerisiz eğrileri Ekler bölümünde Ek B.1 kısmında verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Numunelerin manyetik özellikleri ve yoğunlukları.

	B_r (kGs)	H_c (kOe)	$BH_{maks.}$ 3 (kJ/m)	Yoğunluk 3 (g/cm)
SrT2	1.627	2.464	3.8	4.87
SrT3	1.540	2.482	3.5	4.84
SrT4	1.845	2.535	5.0	4.93
SrT5	1.775	2.156	4.2	4.76
SrT6	1.582	2.428	3.7	4.75
SrT7	1.862	2.347	4.8	4.81
ScT1	2.022	2.726	6.1	4.89
ScH1	1.946	4.214	6.5	4.84

Doğal kaynaklardan ve atık malzemelerden üretilen stronsiyum ferrit mıknatısların kalıcı manyetizasyonları, B_r , incelendiğinde sinterlenmiş izotropik stronsiyum ferrit mıknatıslar için literatürde belirtilen değerlere (1.8-2.3 kGs) 2.3 ve 3.3 kodlu (1/5.4 SrO/Fe₂O₃) numunelerde ulaşıldığı görülmektedir. Bu değerler sırasıyla 1.845 ve 1.862 kGs’dur. Reaksiyon süresi arttıkça yapıdaki Sr-ferrit fazının artmasıyla kalıcı mıknatıslık artmaktadır. En yüksek kalıcı manyetizasyon satın alınan kimyasal saflıktaki SrCO₃ ve Tufal karışımından oluşan 4.1 kodlu (1/6, SrO/Fe₂O₃) numunede görülmektedir. Bu sonuç gösteriyor ki; Stronsiyum karbonat konsantrasyonunun ve tufalin içerdiği safsızlıklar, stronsiyum karbonatın tufal ile reaksiyonu sonucu Sr-ferrit fazının oluşumunu ve malzemenin manyetik özelliklerini belirgin bir şekilde etkilemektedir.

En yüksek demanyetizasyon direncine sahip olan mıknatıs, satın alınan SrCO₃ ve Hematit kullanılarak üretilen 5.1 kodlu numunede ölçülmüştür. 5.1 kodlu numune için koersivite değeri 4.214 kOe’dir. Bu değer literatürde belirtilen değerlerin üstündedir (3.2-3.9 kOe). Yapıda bulunan hematit fazının koersivite artışında etkili olduğu literatürde belirtilmektedir [46]. Doğal kaynaklar ve atık malzemeler kullanılarak üretilen mıknatısların koersivite değerleri 2.0-2.5 kOe aralığında olup istenilen değerlerin altında kalmıştır. Yapıda bulunan safsızlıklar bu değerlerin elde edilmesinde etkili olmuştur.

Mıknatısların yoğunlukları 4.75- 4.93 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Standartlara göre stronsiyum ferrit mıknatıslar için yoğunluk değerleri 4.9-5.1 g/cm³'tür. Mıknatısların yoğunlukları manyetik özellikler üzerinde bilhassa maksimum enerji üretimi değerlerinde etkilidir.

Maksimum enerji üretim, BH_{maks.}, değerleri kimyasal saflıkta SrCO₃ kullanılan 5.1 ve 4.1 kodlu numunelerde en yüksek seviyededir. Bu mıknatıslar için ölçülen değerler sırasıyla 6.5 ve 6.1 kJ/m³'tür. Konsantre SrCO₃ kullanılan mıknatıslarda en yüksek değer 5.0 kJ/m³'tür. Konsantre SrCO₃ içerisindeki safsızlıkların maksimum enerji üretimi değerlerine olumsuz etki yaptığı görülmektedir. Hazırlanan karışımlarda tufal oranı arttıkça BH_{maks.} değerinin belirgin bir şekilde düştüğü görülmektedir.

7.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sölestin cevheri atmosferik koşullar altında saflaştırma işlemine tabi tutulmadan soda yöntemiyle doğrudan stronsiyum karbonata çevrilerek mıknatıs üretiminde kullanılmıştır.

Sölestin cevherini stronsiyum karbonata çevrim işleminin önce asitle muamele edilerek içerisindeki empüriteler giderilebilir. Bu saflaştırma işlemi yapıdaki SrCO_3 oranının artmasını ve mıknatısın manyetik özelliklerinin artmasını sağlar.

Sölestin stronsiyum karbonat üretiminde yapıda bulunan ve dönüşmemiş stronsiyum sülfatı ve atmosferik koşullar altında soda yöntemiyle dönüşümü gerçekleşmeyen baryum sülfatı uzaklaştırmak için katı ürün HCl ile işleme sokulur, çözeltideki SrCl_2 ikinci kez karbonatlanarak yüksek safiyette SrCO_3 elde edilebilir [36].

Türkiyede sölestin cevherleri doğrudan hammadde olarak yurtdışına satılmaktadır. Cevheri hammadde olarak satmak ülke ekonomisi için kazançlı bir yatırım değildir. Sölestin cevherinin SrCO_3 'ta dönüştürülerek ve SrCO_3 'ın stronsiyum ferrit mıknatıslarda kullanılarak uç ürün haline getirilip satılması çok daha yararlı ve kazançlı olacaktır. Bu sayede ülkemizin sahip olduğu zengin ve yüksek kalitedeki sölestin cevherlerinin katma değeri yüksek bir ürün haline getirilerek büyük kazanç sağlanabilir.

Doğal kaynaklar ve atık malzemeler kullanılarak geleneksel seramik üretim yöntemiyle stronsiyum ferrit mıknatıslar üretilmiştir. Bu sayede mıknatıs üretimi daha ekonomik hale getirilmiştir. Ayrıca, tufal kullanımıyla birlikte atık malzemelerin geri dönüşümü için bir yol bulunmuştur.

Demir çelik fabrikalarında atık olarak çıkan tufalin ferrit mıknatısların üretiminde hematitin yerine kullanılmasıyla hem tufal için yeni bir kullanım alanı açılabilir hem de mıknatıs üretimi çok daha ekonomik hale getirilebilir.

Doğal kaynaklar ve atık malzemeler kullanılarak yapılan deneylerde tufal oranı arttıkça stronsiyum ferrit oranı düşmekte ve manyetik özellikler zayıflamaktadır.

Kullandığımız her durumda yapıda stronsiyum ferritin dışında demir oksit bileşeni olarak Fe_2O_3 mevcuttur. Hematit miktarının belirtilen oranlarda fazla çıkmasının, kullandığımız demirli hammaddemizin ve özellikle de stronsiyum kaynağımızın homojen olmamasından ve çalışmalarımız sırasında yaptığımız bileşim analizlerinden yüksek başarı elde edememizden kaynaklandığı görüşündeyiz. Bu durumda başarılı bir analizle belirlenen kompozisyonlarla ve stronsiyum bileşeninin kullandığımız oranlardan daha fazla kullanılmasının doğru olacağı bilgisi bundan sonra yapılacak çalışmalarda değerlendirilmelidir.

Bileşeni belli uluslar arası ticarete yerini almış malzemelerle yapılan 1/6 oranlarında harmanlanmış çalışmalarda da, kalsinasyon ve ferritleşme aşamasından sonra serbest hematit fazı görülmüştür. Bu sonuç da, yukarıda açıklandığı gibi literatürde belirtilen tek faz stronsiyum ferrit elde edilmesinde stronsiyum kaynağının stokiyometrik oran olan 1/6 oranından daha fazla kullanılmasının doğru olacağını ifade etmektedir.

Kalsinasyon ve ferritleşme reaksiyon süresi arttıkça yapıda stronsiyum ferrit miktarı artmakta ve dolayısıyla manyetik özellikler de artmaktadır. 6 saat süreyle yapılan numunelerde daha iyi manyetik özellikler görülmektedir. Doğal kaynaklar ve atık malzemeler kullanılarak hazırlanan numunelerde en yüksek manyetik özellikleri 6 saat süreyle kalsinasyon ve ferritleşme işlemine tabi tutulan stokiyometrik orandan (1/6) daha az tufal kullanılarak hazırlanan 3.3 kodlu numune göstermektedir. Tufal ve üretilen SrCO_3 'daki safsızlıklara rağmen bu malzemelerle üretilen mıknatısların manyetik özellikleri literatürde belirtilen izotropik sinterlenmiş mıknatısları yakalamıştır. Bunun yanında üretilen mıknatısların manyetik özellikleri, ferrit tozlarının tane boyutu küçültülüp geliştirilebilir. Yaş presleme yapılarak ve sinterleme süresi artırılarak tabletlerin yoğunlukları arttırılabilir. Bu sayede daha yüksek manyetik özellikler elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Cullity, B. D., Graham, C. D.**, 2008, Introduction to Magnetic Materials - Definitions and Units. - 21.
- [2] **Coey J. M. D.**, 2010, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press. Sayfa 8,9,11,12,24
- [3] **Çöktüren E.**, 2008, Ferromanyetik filmlerde oluşan yüzey manyetik anizotropisinin nümerik çözümlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, T.Ü. Edirne,
- [4] **Ohring M.**, 1995, Magnetic properties of materials in Engineering Materials Science, San Diego: Academic Press, , pp. 711-746.
- [5] **Tacer E.**, 2004, Elektromekanik enerji dönüşümü ders notları, İstanbul Teknik Üniversitesi,,
- [6] **Albert G. G.**, 1972, Fiziksel metalurjinin esasları: malzeme bilgisi; çev. Doğan E. Güçer, İstanbul, İTÜ,
- [7] **Çakır Ö.**, 2006, HfFe₆Ge₆ tipi intermetalik bileşiklerin magnetik özelliklerinin incelenmesi, doktora tezi, A.Ü., Ankara
- [8] **Vural L.**, 2010, Sert ferrit ve NdFeB tipi mıknatısların karakterizasyonu ve tersinir olmayan kayıpların yapı üzerine etkisi, yüksek lisans tezi, İTÜ, İstanbul
- [9] **Luborsky F.E. et al**, 1996, Magnetic properties of metals and alloys, Elsevier Science,
- [10] **Damien G., Michel S.**, 2005, Magnetism Materials and Applications, pp:3-27
- [11] **Soshin C.**, 2009, Physics of Ferromagnetism, Oxford Science Publication, pp:28
- [12]. **MMPA Standard No: 0100-00**, 1964 Standart specifications for permanent magnet materials, Magnetic Materials Producers Association, Chicago
- [13] **Richman R., McNaughton W.**, 1997, Permanent-magnet materials: Research directions and opportunities, Journal of Electronic Materials, vol. 26, pp. 415-422,

- [14] **Zi Z. F., et al.**, 2008, "Structural and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. 2746-2751,
- [15] **Wang, Y. F. et al.**, 2009, "Preparation and magnetic properties of different morphology nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles prepared by sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 467, pp. 284-287.
- [16] **Kumar N., et al.**, 2010 "Impact of Particle Size on Room Temperature Ferrimagnetism of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 23, pp. 423-427,.
- [17] **Gupta C.K.**, 2003, *Chemical metallurgy: principles and practice*, Wiley-VCH, pp 346,347.
- [18] **Rakshit S. K., et al.**, 2007 "Thermodynamic studies on $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{s})$, $\text{SrFe}_2\text{O}_4(\text{s})$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(\text{s})$ and $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{s})$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, pp. 523-532.
- [19] **King, H. W., Payzant, E. A., Wallace, J. B., Smith, S. W. and Arnold, D. F.**, (1992) "Solid State Phenomena", Vol. 25 & 26 157-164.
- [20] **Ay N. ve Poyraz H.B.**, 2005, Stronsiyum hekzaferit seramik miknatis üretimi, *Seramik Türkiye Mart-Nisan*, sayfa 128
- [21] **Guo Z. B., et al.**, 1997, "Preparation and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles prepared by the salt-melt method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 175, pp. 333-336.
- [22] **Trubnikov, I. L.**, 2004, "Precursors for the Synthesis of Ceramic Oxide Materials," *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 45, pp. 3-9,
- [23] **Thongtem, T. et al.**, 2010, "Characterization of SrCO_3 and BaCO_3 nanoparticles synthesized by sonochemical method," *Materials Letters*, vol. 64, pp. 510-512,.
- [24] **Obut A., et al.**, 2006, "Direct mechanochemical conversion of celestite to SrCO_3 ," *Minerals Engineering*, vol. 19, pp. 1185-1190,
- [25] **Langhof N., et al.**, 2009, "Reinvestigation of the Fe-rich part of the pseudo-binary system $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, pp. 2409-2416,.
- [26] **Mozaffari M. and Amighian J.**, 2002, "Direct use of celestite to prepare presintered $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders," *Physica B-Condensed Matter*, vol. 321, pp. 45-47,

- [27] **Sharma P., et al.**, 2006, "Effect of processing parameters on the magnetic properties of strontium ferrite sintered magnets using Taguchi orthogonal array design," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 307, pp. 157-164,.
- [28] **Doroftei C., et al.**, 2006, "Heat-treatment influence on the microstructure and magnetic properties of rare-earth substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$," *Crystal Research and Technology*, vol. 41, pp. 1112-1119.
- [29] **Ketov S. V. et al.**, 2006, "Structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ alloy produced by high-energy ball milling and annealing," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 300, pp. e479-e481,
- [30] **Andreev V., et al.**, 2007, "Binders in the manufacture of magnetic ceramics (ferrites)," *Steel in Translation*, vol. 37, pp. 589-592.
- [31] **Zhang Q. W., F. Saito**, 1997, "Mechanochemical processing of celestine," *Chemical Engineering Journal*, vol. 66, pp. 79-82,.
- [32] **Setoudeh N., et al.**, 2010, "Dry mechanochemical conversion of SrSO_4 to SrCO_3 ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, pp. 389-391.
- [33] **Jean M., et al.**, 2010, "Synthesis and characterization of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder obtained by hydrothermal process," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 496, pp. 306-312,.
- [34] **Erdemoglu M.**, 2009, "Carbothermic reduction of mechanically activated celestite," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 92, pp. 144-152,.
- [35] **Demirkaya, İ.**, 1996, Yerli Sölestin ve Barit Konsantrelerinden SrCO_3 ve BaCO_3 Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, 1996, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,.
- [36] **Torres J., et al.**, 1999, "Transformation enthalpy of the alkali-earths sulfates (SrSO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 , BaSO_4)," *Thermochimica Acta*, vol. 334, pp. 57-66,.
- [37] **Erdemoglu M., et al.**, 2006, "Leaching of celestite with sodium sulfide," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 27, pp. 439-442,.
- [38] **Dogan H., et al.**, 2004, "Acid leaching of Turkish celestite concentrate," *Hydrometallurgy*, vol. 71, pp. 379-383.
- [39] **Aydogan S., et al.**, 2006, "Dissolution kinetics of celestite (SrSO_4) in HCl solution with BaCl_2 ," *Hydrometallurgy*, vol. 84, pp. 239-246,.
- [40] **Orduna R. S., et al.**, 2007, "Kinetic study of the conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 83, pp. 12-18,.

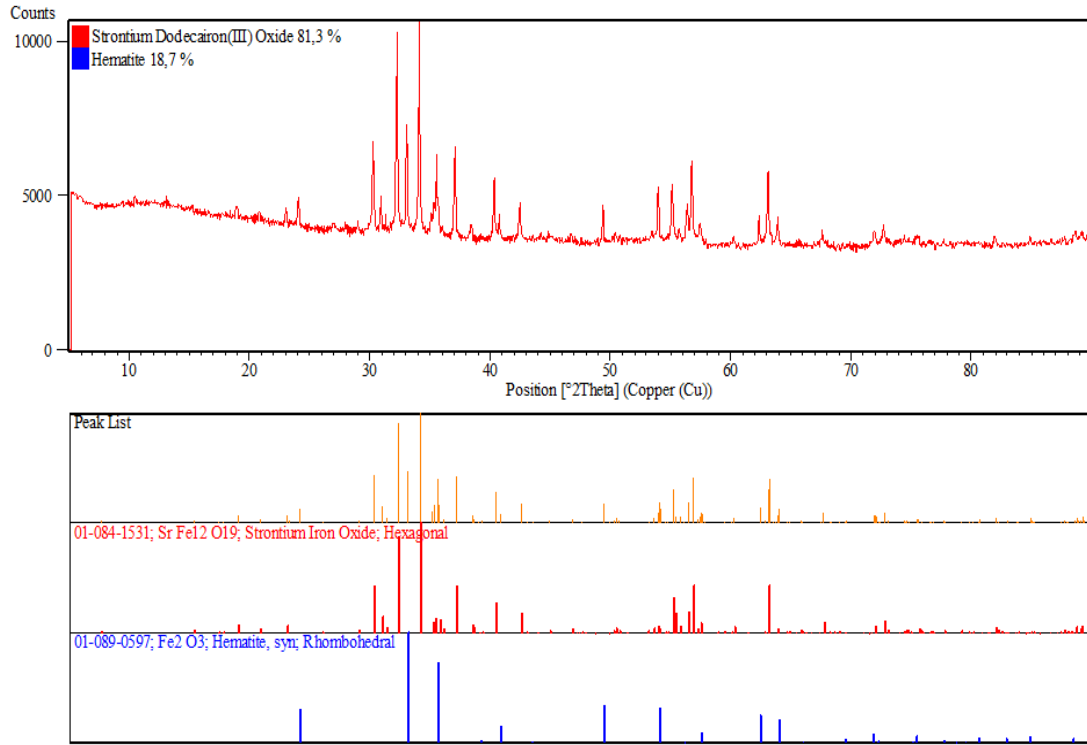
- [41] **Bingol D., et al., 2010**, "Neural model for the leaching of celestite in sodium carbonate solution," Chemical Engineering Journal, vol. 165, pp. 617-624,.
- [42] **Legodi M. A., D. de Waal**, 2007, "The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste," Dyes and Pigments, vol. 74, pp. 161-168,
- [43] **Shatokha V. I., et al., 2011**, "Utilising of the oiled rolling mills scale in iron ore sintering process," Resources, Conservation and Recycling, vol. 55, pp. 435-440,
- [44] **Önkibar G.**, 2006, Entegre demir-çelik tesisi tufalinden doğrudan redüklenme yöntemi ile hamdemir üretimi, , sakarya üniversitesi, yüksek lisans tezi
- [45] **Zhang M. and G. Shao**, 2007, "Characterization and properties of oxide scales on hot-rolled strips," Materials Science and Engineering: A, vol. 452-453, pp. 189-193,.
- [46] **Tiwary, R. K., S. P. Narayan, et al., 2008**. "Preparation of strontium hexaferrite magnets from celestite and blue dust by mechanochemical route." Journal of Mining and Metallurgy Section B-Metallurgy 44(1): 91-100.
- [47] **Gaskell, D. R., 2001**, Reducibility of oxides and sul@des inmetallurgical processes. J. Soc. Chem. Ind. 63, 125
- [48] **Buyuran M. S., 1998**, Termodinamik Cilt 1, İstanbul, s.81-84
- [49] **Fu Y. P., Lin C. H., 2004**, Fe/Sr ratio effect on magnetic properties of strontium ferrite powderssynthesized by microwave-induced combustion process, Journal of Alloys and Compounds 386 (2005) 222–227

EKLER

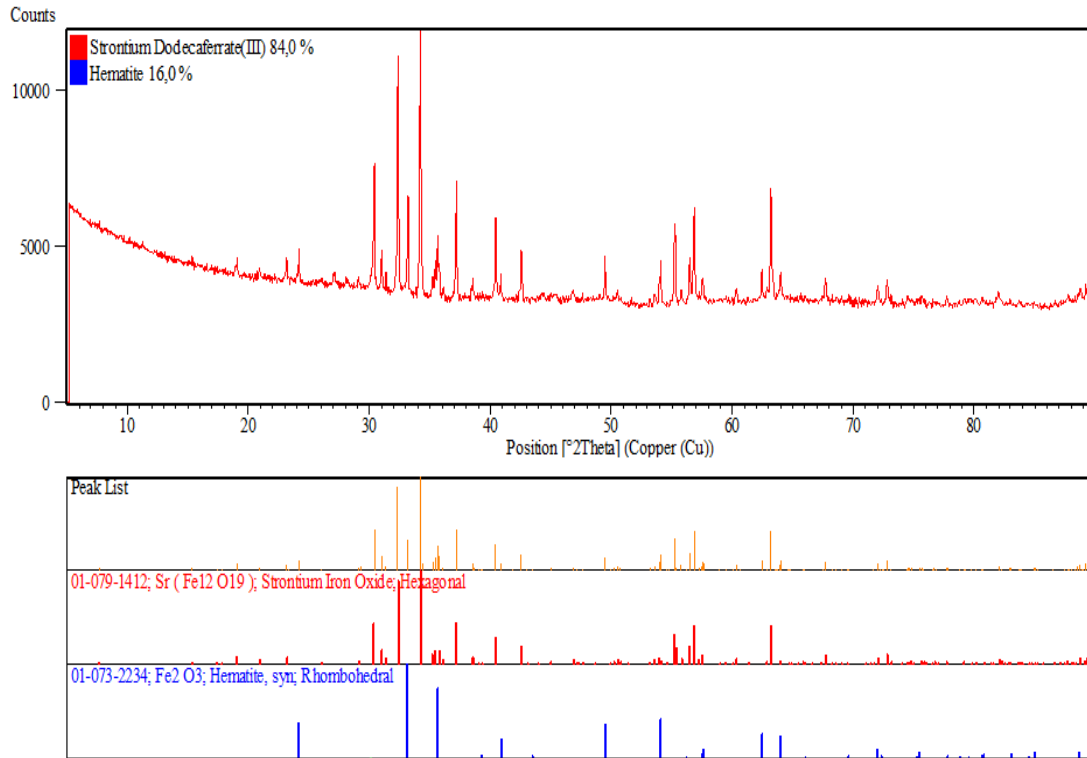
EK A.1 : XRD Reitvelt analizi diyagramları

EK B.1 : Histerisiz eğrileri

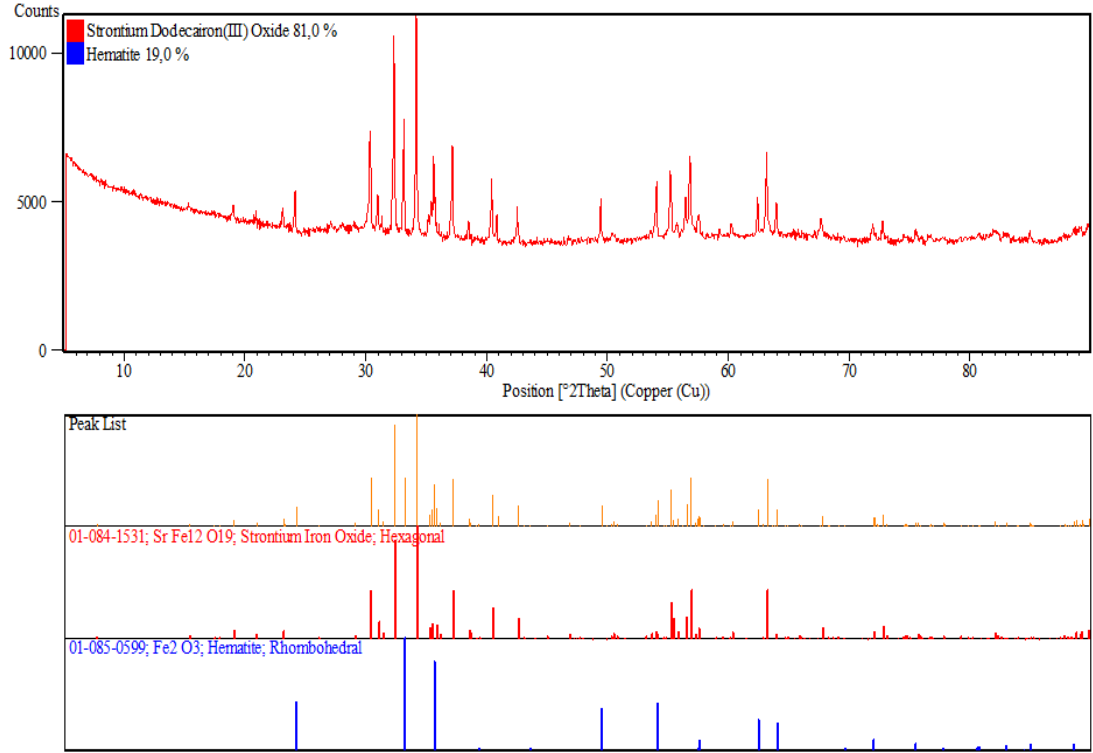
EK A.1 :



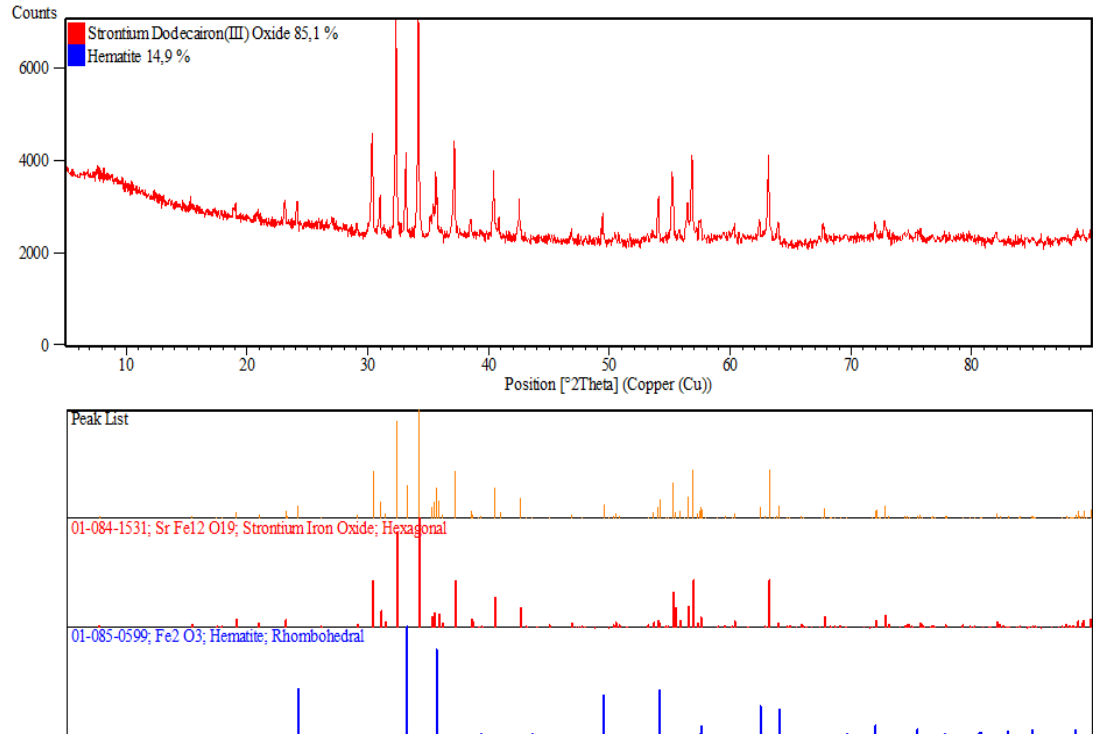
Şekil A.1 : 1.1 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı



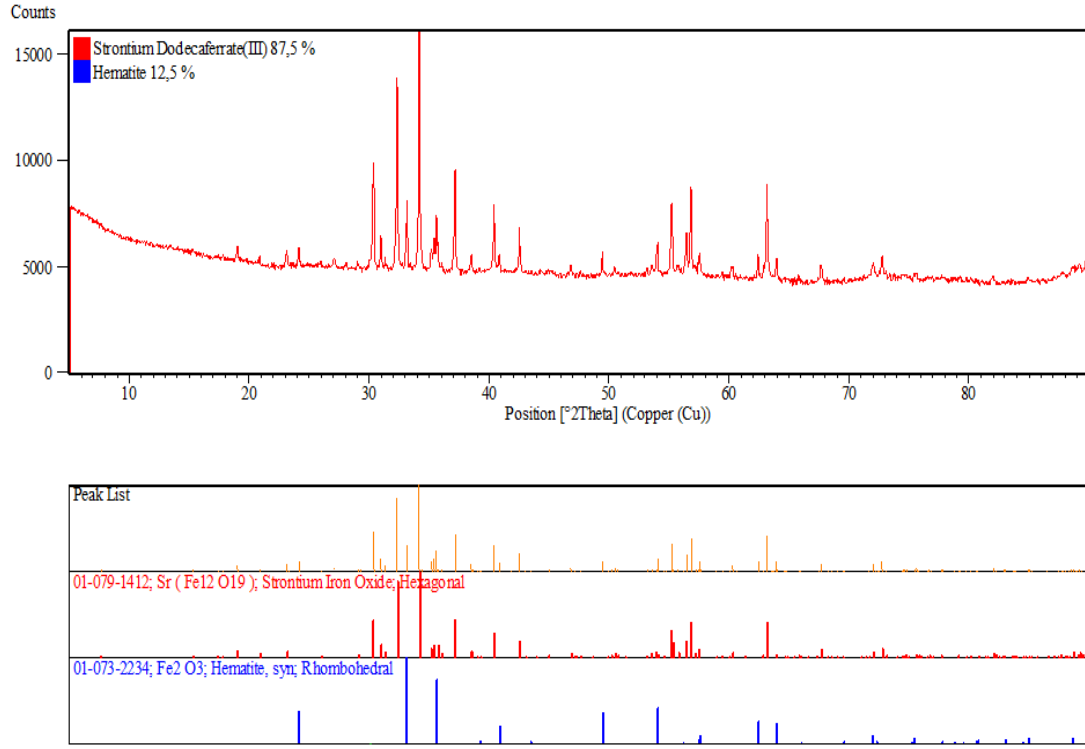
Şekil A.2 : 2.1 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı



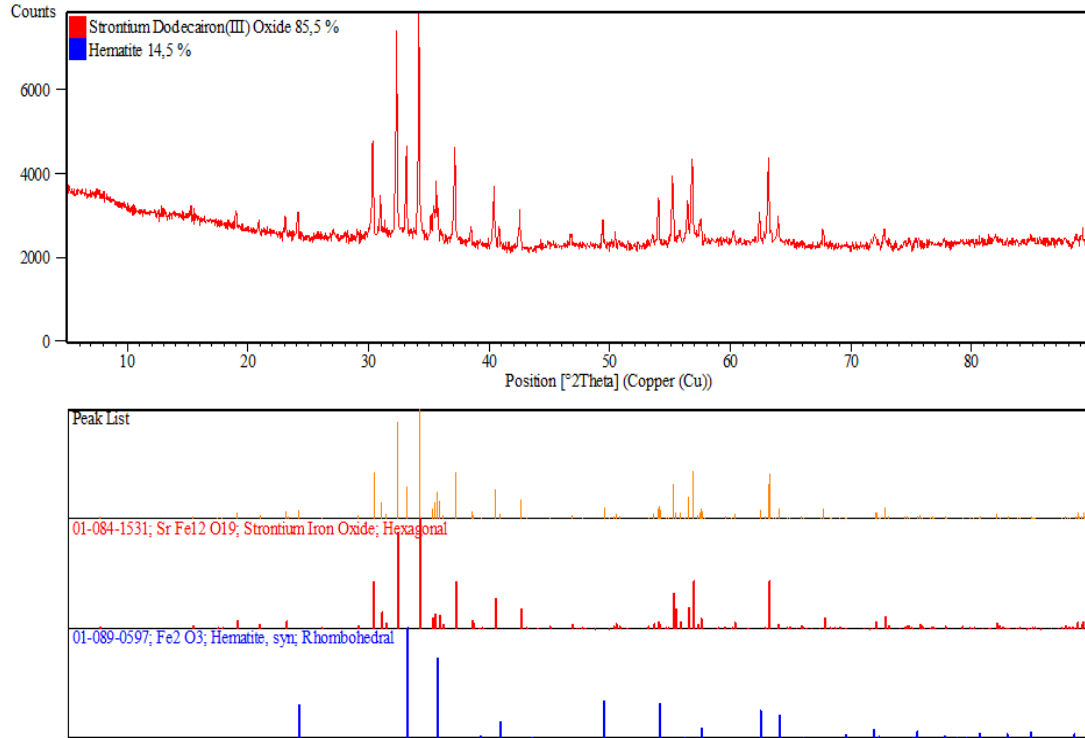
Şekil A.3 : 2.2 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı



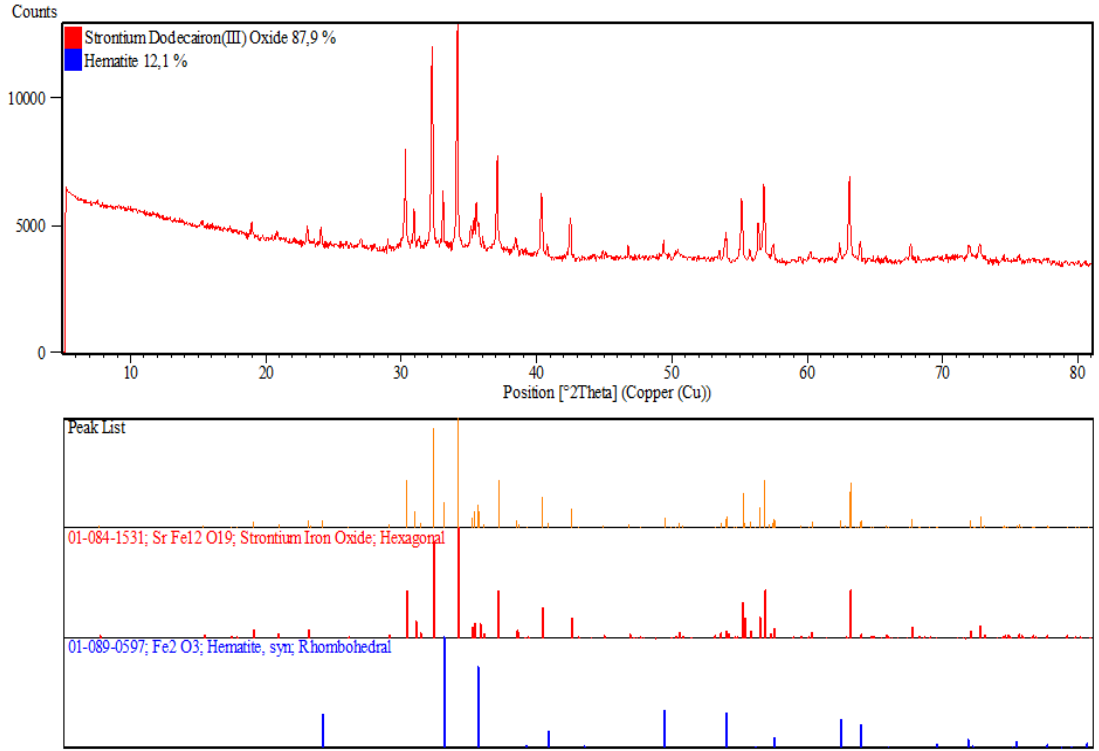
Şekil A.4 : 2.3 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı



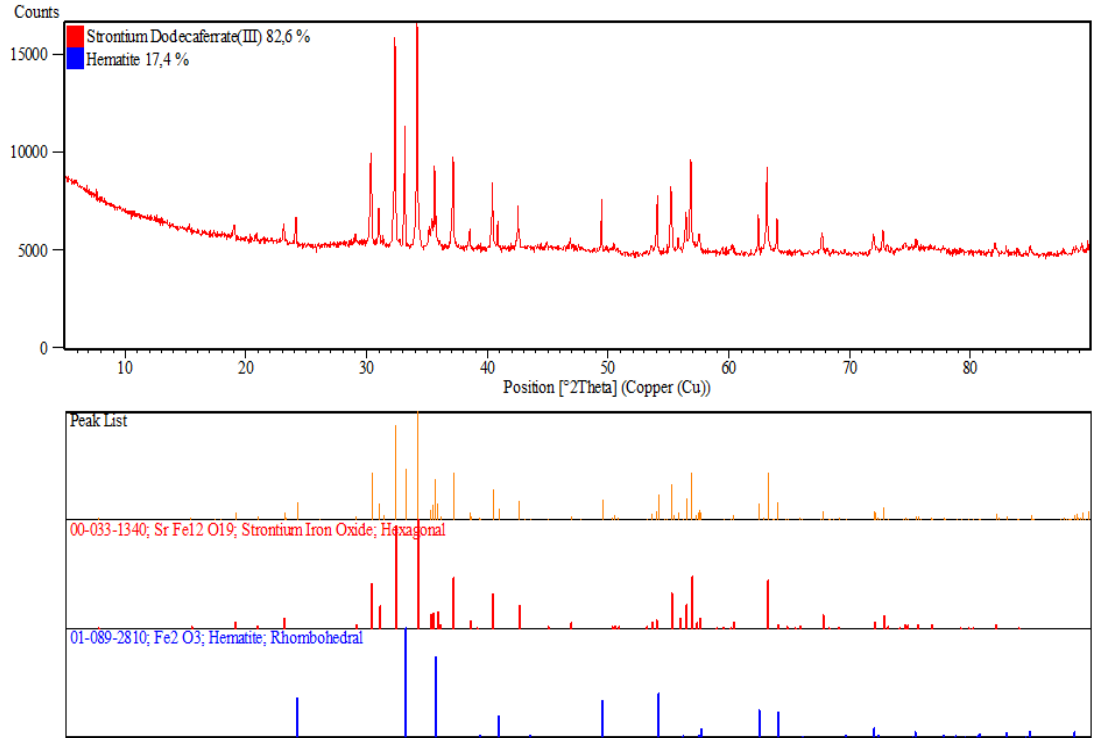
Şekil A.5 : 3.1 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı



Şekil A.6 : 3.2 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı

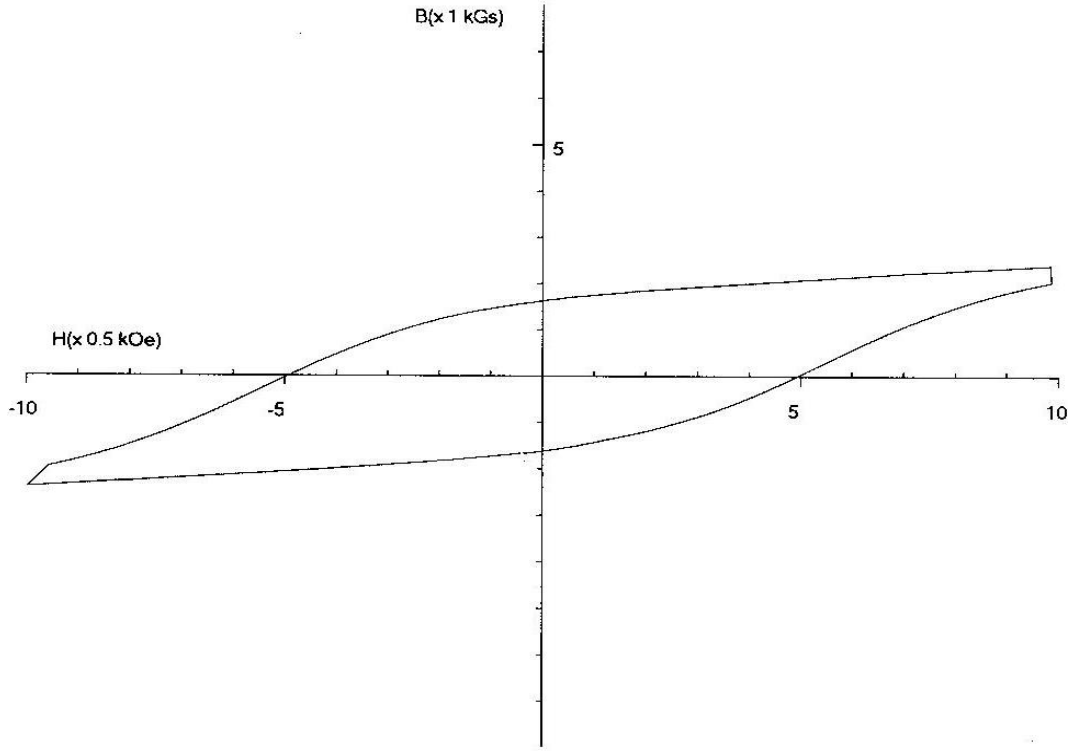


Şekil A.7 : 3.3 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı

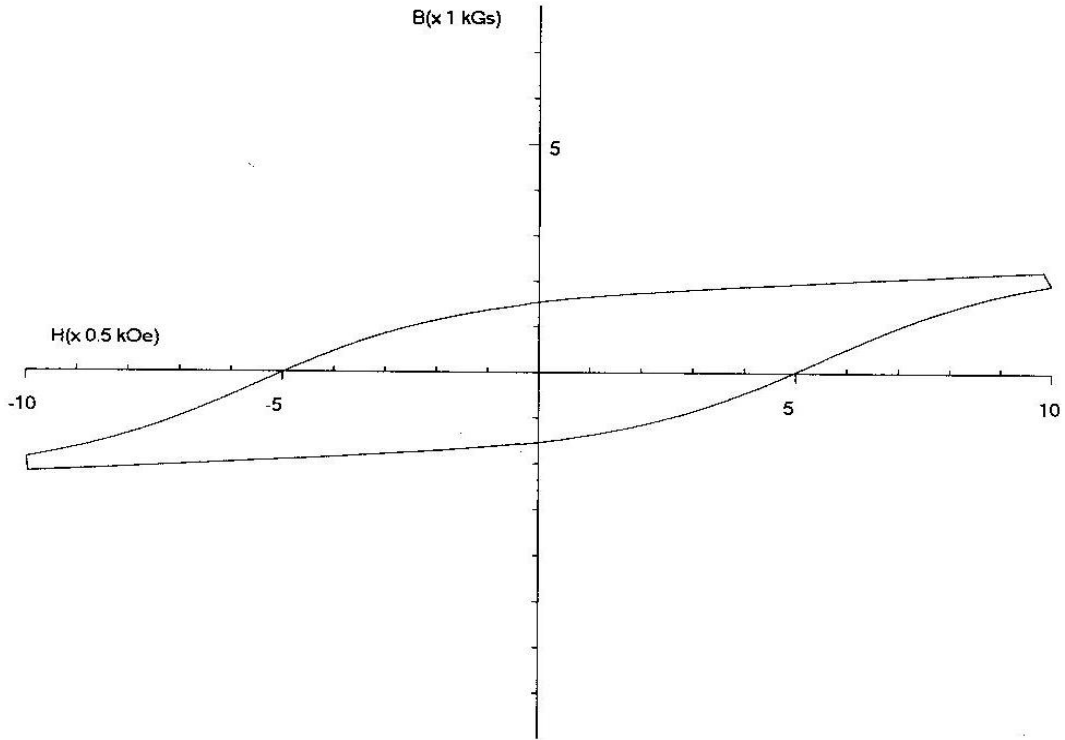


Şekil A.8 : 5.1 kodlu numunenin XRD Reitvelt analizi diyagramı

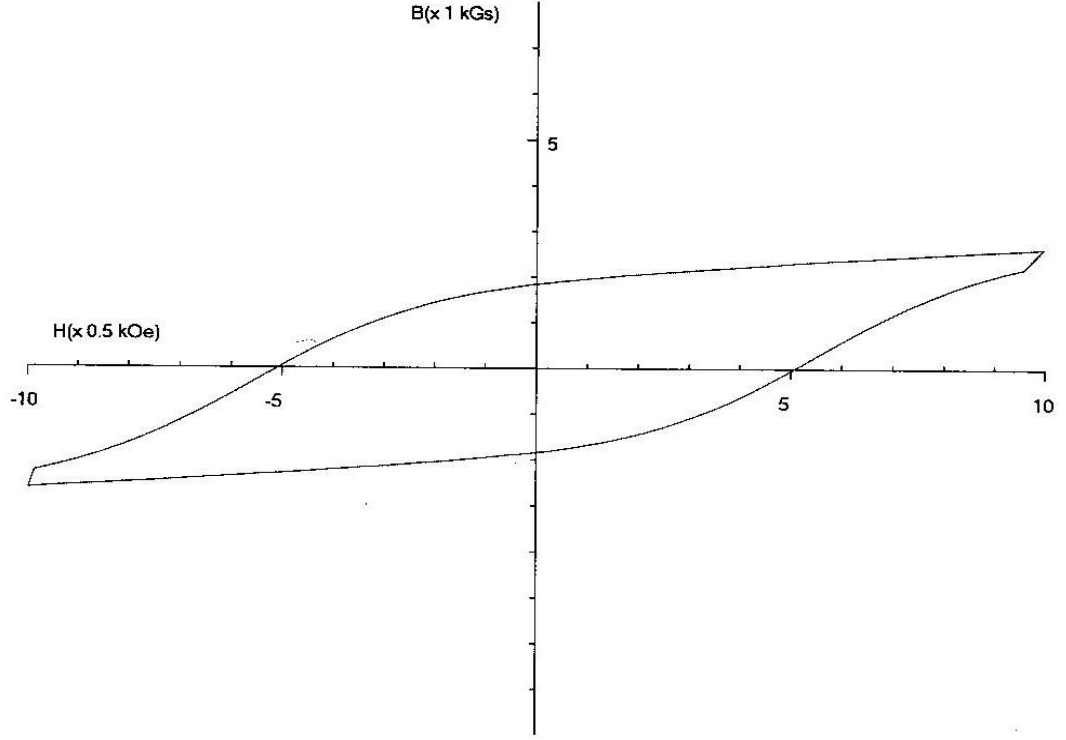
EK B.1 :



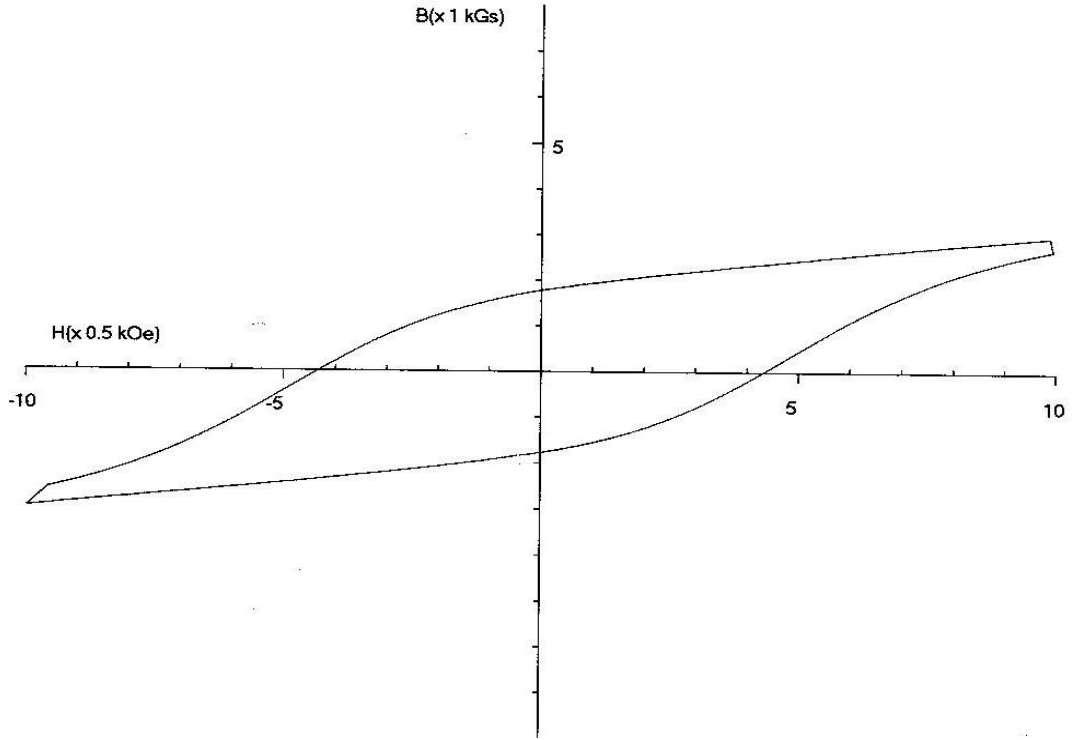
Şekil B.1 : 2.1 kodlu numunenin histerisiz eğrisi



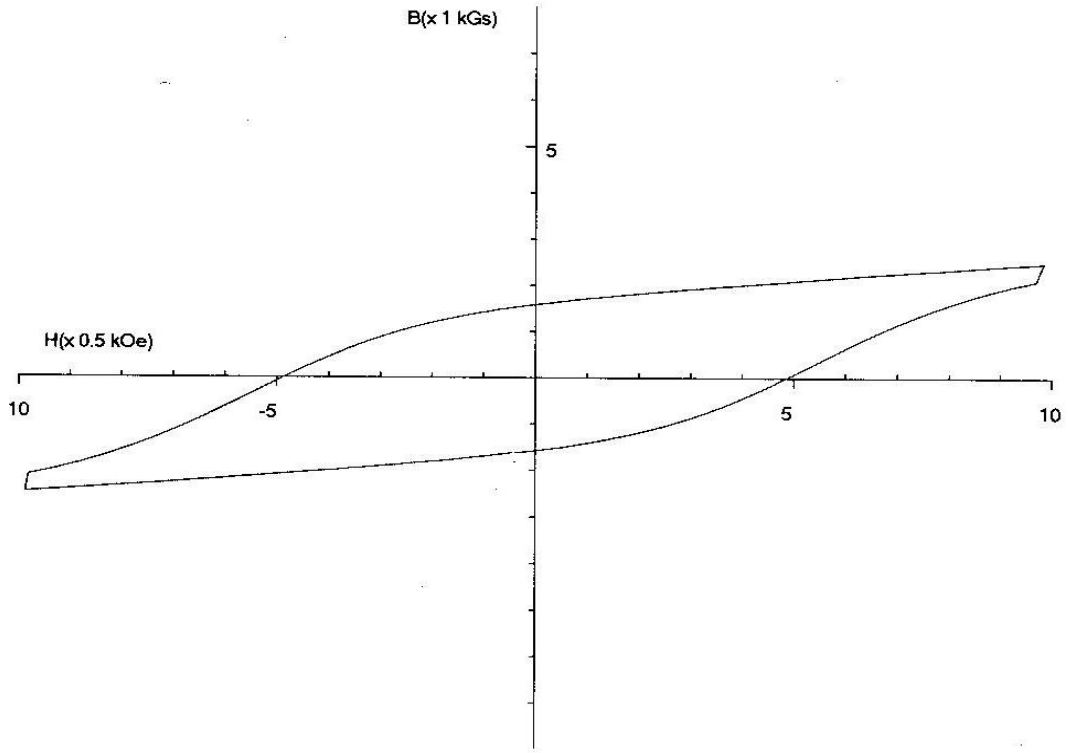
Şekil B.2 : 2.2 kodlu numunenin histerisiz eğrisi



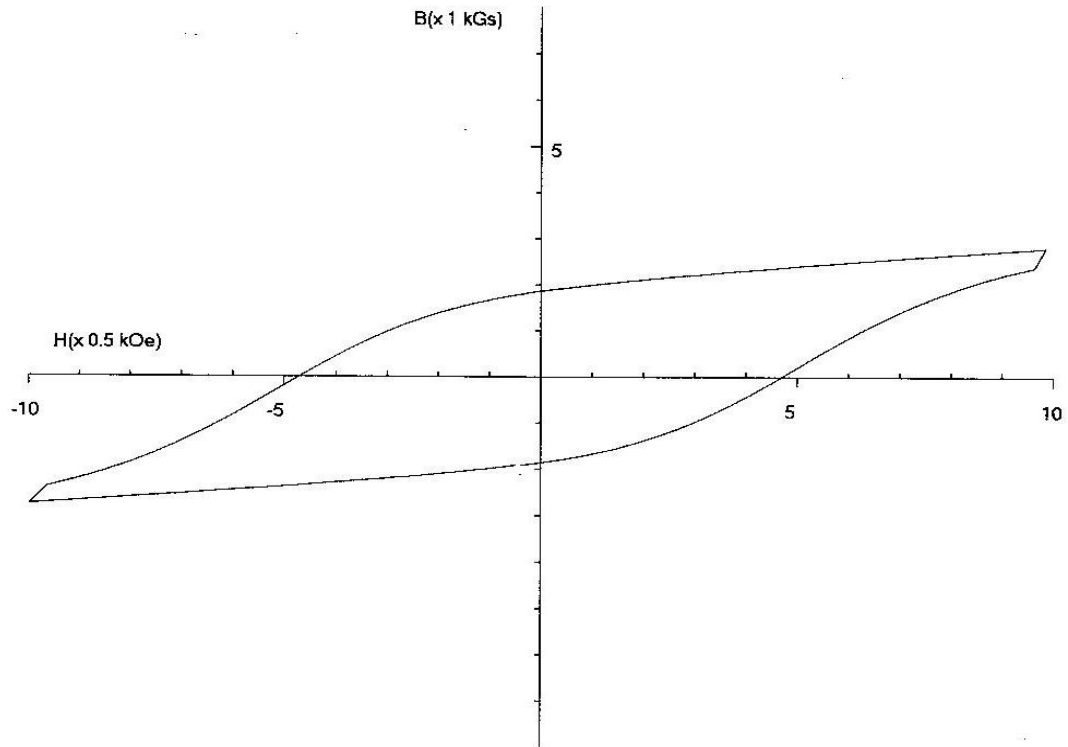
Şekil B.3 : 2.3 kodlu numunenin histerisiz eğrisi



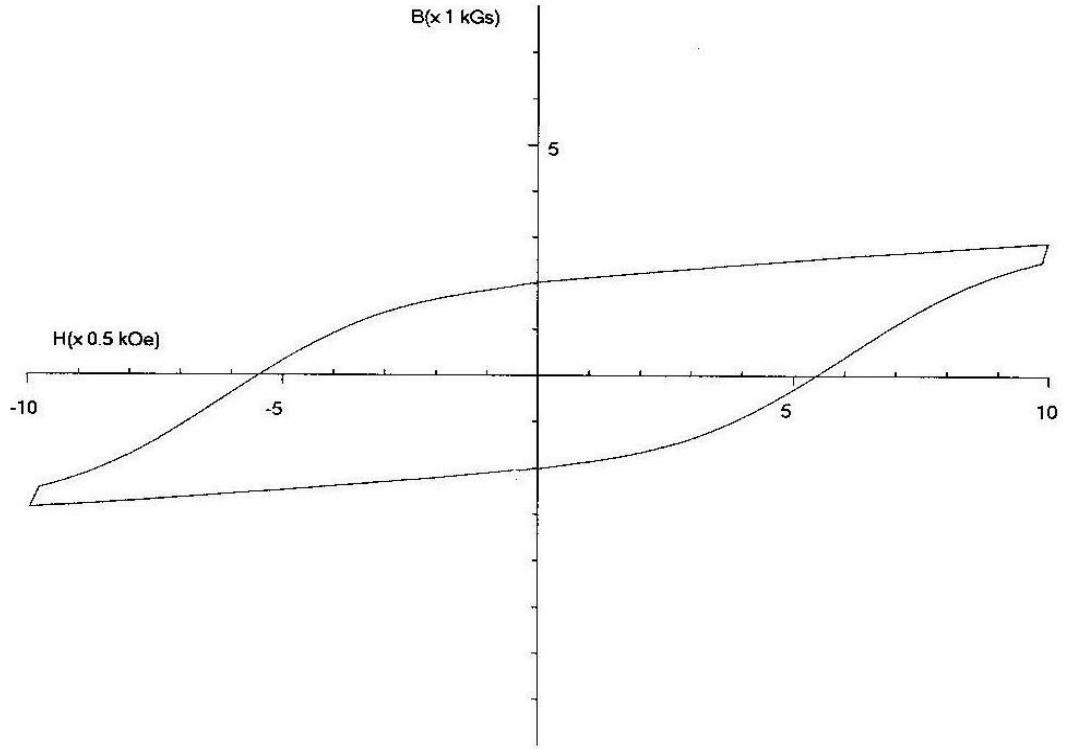
Şekil B.4 : 3.1 kodlu numunenin histerisiz eğrisi



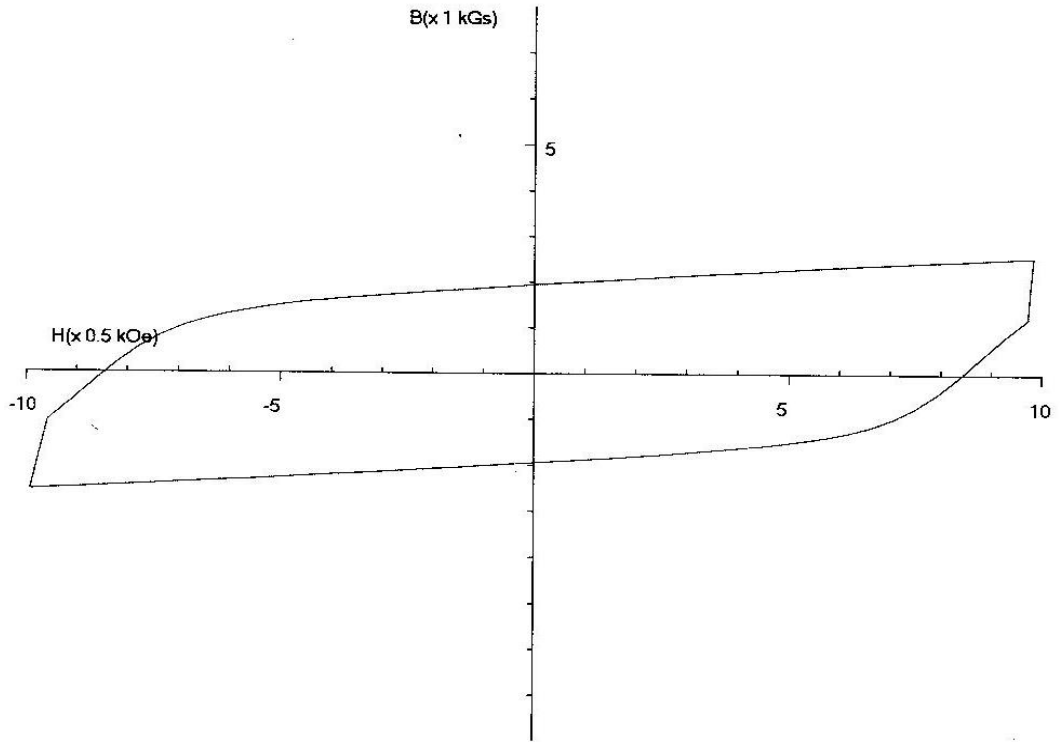
Şekil B.5 : 3.2 kodlu numunenin histerisiz eğrisi



Şekil B.6 : 3.3 kodlu numunenin histerisiz eğrisi



Şekil B.7 : 4.1 kodlu numunenin histerisiz eğrisi



Şekil B.8 : 5.1 kodlu numunenin histerisiz eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mahmut Sami ÜNAL

Doğum Yeri ve Tarihi: Kırşehir - 1985

Lisans Üniversite: Marmara Üniversitesi

İletişim: mahmutsamiunal@gmail.com

