İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YERLİ HAMMADDELERLE STRONSİYUM HEKZAFERRİT ($SrO.6Fe_2O_3$) MIKNATIS ÜRETİMİNDE PARAMETRELERİN NİHAİ ÜRÜNE ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Reşat ARAS

Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

ARALIK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YERLİ HAMMADDELERLE STRONSİYUM HEKZAFERRİT ($SrO.6Fe_2O_3$) MIKNATIS ÜRETİMİNDE PARAMETRELERİN NİHAİ ÜRÜNE ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Reşat ARAS
(506091236)

Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN

ARALIK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091236 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Reşat ARAS**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Yerli hammaddelerle stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretiminde parametrelerin nihai ürüne etkileri"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önün önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Alper YEŞİLÇUBUK .....
Arçelik A.Ş.

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **04 Şubat 2014**

Sevgili babama,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimi yöneten, çalışmalarımda bana yol gösteren, hiçbir zaman ilgi ve alakasını esirgemeyen, çalışmalarımın tamamlanması için bana her anlamda yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Bilgi birikimini ve tecrübesini bana aktararak her zaman destek olan değerli Erdem ŞEŞEN' e teşekkürlerimi sunarım.
Bu yoğun çalışma döneminde her zaman destek olan sevgili arkadaşım Umut UNAN ve Burak YALÇIN'a teşekkürlerimi sunarım.
Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini her zaman veren sevgili arkadaşım Ersel AYDIN' a teşekkürlerimi sunarım.
Bütün bu süreçte verdiği desteğiyle her zaman yanımda olan çok sevgili Bengi AKSOY' a teşekkürlerimi sunarım.
Tez çalışmaları süresince daima yanımda olan arkadaşlarım ve dostlarıma şükranlarımı sunarım.
Ve tabii ki beni bugünlere getiren ve daima arkamda duran sevgili anneme, babama ve abime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Mart 2014 Reşat ARAS
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. MANYETİZMA İLE İLGİLİ GENEL KAVRAMLAR **1**
1.1 Giriş 1
1.2 Dünyada Mıknatıs Üretimi 2
1.2 Manyetik Kutuplar 3
1.3 Mıknatısların Kullanım Alanları 4
2. MANYETİZASYON **7**
2.1 Manyetiklik Türleri 7
2.2 Diyamanyetiklik 8
2.3 Paramanyetiklik 8
2.2 Ferromanyetiklik 8
2.3 Ferrimanyetiklik 9
2.2.Manyetik Domain ve Kristal Yönlenmeleri 9
2.3 İzotropik ve Anizotropik Yönlenmeler 12
2.4 Histerisiz Döngüler 12
3. MANYETİK MALZEMELER **17**
3.1 Yumuşak Mıknatıslar 18
3.2 Kübik Ferrit Yapılar 18
3.3 Sert Mıknatıslar 18
3.4 Hekzagonal Ferrit Yapılar 19
3.5 Stronsiyum Hekzaferrit Mıknatıslar 19
4. KULLANILAN HAMMADDELER **23**
4.1. Tufal 23
4.1.1. Tufal oluşumu ve yapısı 23
4.2. Stronsiyum Karbonat 28
5. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI **31**
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **35**
6.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler 37
6.1.1 Tufal 37
6.1.2 Stronsiyum karbonat 40
6.2 Deneyde Kullanılan Cihazlar 40
6.2.1 Fırın 41
6.2.2 Bilyalı değirmen 41
6.2.3 Atritör tipi öğütücü 41

6.2.4 Elek analiz cihazı 42
6.2.5 Manyetik ayırıcı 42
6.3 Deneylerin Yapılışı 43
6.3.1 Tufalin öğütülmesi çalışmaları 43
6.3.1 Tufal tozu üretimi 41
6.3.2 İki farklı tufal ile yapılan kalsinasyon çalışmalarının sonuçları 44
6.3.2.1 Tufal (1) ile yapılan kalsinasyon çalışmalarının sonuçları 45
6.3.2.2 Tufal (2) İle yapılan kalsinasyon çalışmalarının sonuçları 47
7. SONUÇLAR 49
8. KAYNAKLAR 51
ÖZGEÇMİŞ 53

KISALTMALAR

XRD **:** X-Ray diffraction (X- Işınları difraksiyonu)
EAF **:** Elektrik ark fırını
TEM **:** Transmission electron microscopy (Geçirimli elektron mikroskobu)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : En önemli elektronik seramikler. 17
Çizelge 4.1 : Çeliklerin karbon içeriklerine göre haddeleme sıcaklıkları. 26
Çizelge 5.1 : Yetersiz SrO karışımıyla hazırlanan harmanın kalsinasyon süresine bağlı olarak stronsiyum hekzaferritin ağırlıkça oranı. 32
Çizelge 5.2 : Mıknatıs yoğunluğunun ve mıknatıslık özelliklerinin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi. 32
Çizelge 6.1 : Düşük karbonlu alaşımsız çelik kütüğün genel kimyasal bileşimi..... 37
Çizelge 6.2 : Tufalin kaynağı düşük karbonlu alaşımsız çeliklerin bileşimindeki elementlerin alt ve üst değerleri. 37
Çizelge 6.3 : Çizelge 6.2'de filmaşin için verilen oranlardaki elementlerin oksitlenmiş hallerinin oranları. 38
Çizelge 6.4 : Çizelge 6.2'de inşaat çelikleri için verilen oranlardaki elementlerin ..... oksitlenmiş hallerinin oranları. 38
Çizelge 6.5 : Cevherden üretilen alaşımsız, düşük karbonlu çeliğin genel kimyasal bileşimi. 39
Çizelge 6.6 : Çizelge 6.5'de verilen oranlardaki elementlerin oksitlenmiş hallerinin oranları. 40
Çizelge 6.7 : Tufal (1)'in kimyasal bileşimi. 45
Çizelge 6.8 : Stronsiyum hekzaferrit toz üretimi için Tufal (1) kullanılarak yapılan işlemler. 45
Çizelge 6.9 : Tufal (2)'nin kimyasal analizi. 47
Çizelge 6.9 : Stronsiyum hekzaferrit toz üretimi için Tufal (2) bileşimi kullanılarak yapılan işlemler. 49

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Manyetik alan çizgileri. 3
Şekil 2.1 : Değişik türdeki cisimlerde manyetik akının manyetik alan şiddeti ile değişim. 7
Şekil 2.2 : Manyetik türleri: a) Diyamanyetik, b) Paramanyetik, c) Ferromanyetik, d) Ferrimanyetik. 8
Şekil 2.3 : Ferromanyetik bir atomun iç yapısı. 10
Şekil 2.4 : Manyetik domainler. 10
Şekil 2.5 : Rastgele yönlenmiş domainler. 11
Şekil 2.6 : Yönlendirilmiş domainler. 11
Şekil 2.7 : İzotropik ve anizotropik preslemelerin şematik gösterimi. 12
Şekil 2.8 : Tipik bir histerisiz eğrisi ve bu eğriden elde edilecek nicelikler. 13
Şekil 2.9 : Farklı iki materyal için histerisiz eğrileri. 14
Şekil 3.1 : Periyodik çizelge. 20
Şekil 4.1 : Çelik yüzeyinde oluşan tufal yapısının kesitinin görünümü. 24
Şekil 4.2 : Çelik yüzeyinde oluşan tufalin kalınlığının sıcaklık ve oksidasyon süresine bağlı olarak değişimi. 24
Şekil 4.3 : Çelik yüzeyindeki oksit tabakalarının kalınlığının farklı sürelerde sıcaklığa bağlı olarak değişimi: a)900s; b)1800s; c)3600s; d)7200s. 25
Şekil 4.4 : Fe-O-C ve Fe-O-H denge sistemi. 27
Şekil 4.5 : Oksit bileşenler için Ellingham Diyagramı. 28
Şekil 4.6 : Stronsiyum karbonat tozu. 29
Şekil 5.1 : Fe–O denge diyagramı. 33
Şekil 6.1 : Tez çalışma konularının şematik olarak gösterimi. 36
Şekil 6.2 : K. H. Huppert Co. marka fırın. 41
Şekil 6.3 : Bilyalı değirmen. 41
Şekil 6.4 : Atritör tipi öğütücü. 42
Şekil 6.5 : Elek analiz cihazı. 42
Şekil 6.6 : Manyetik ayrıştırıcı. 43
Şekil 6.7 : 1050 ºC sıcaklıkta 8 saat süreyle tutulmuş tufal ve herhangi bir ısıl işlem uygulanmamış tufalin öğütme sonrası tane boyutu dağılımı. 44
Şekil 6.8 : Tufal (1) ile SrO/Fe_2O_3 stokiyometrik oran 1/6 olan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz diyagramı. 46
Şekil 6.9 : Tufal (1) ile SrO/Fe_2O_3 stokiyometrik oran 1/5.5 olan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz diyagramı. 46
Şekil 6.10 : Tufal (2) karışımı kalsinasyon ürünlerinin XRD analiz diyagramları. . 48

YERLİ HAMMADDELERLE STRONSİYUM HEKZAFERRİT ($SrO.6Fe_2O_3$) MIKNATIS ÜRETİMİNDE PARAMETRELERİN NİHAİ ÜRÜNE ETKİLERİ

ÖZET

Son yıllarda stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar üzerinde yapılan çalışmalar, manyetik özelliklere etki eden parametreler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu parametreler; Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, tane boyutu, sinterleme sıcaklığı ve süresi, SrO/Fe_2O_3 mol oranı ile katkı elementleri şeklindedir.

Bu çalışmanın amacı, yerli hammadde olan çelikhane tufali ve sölestin cevherinden elde edilen stronsiyum karbonat kullanarak stronsiyum ferrit mıknatıs üretmek, sentezleme işlemlerinin nihai ürününü etkileyen parametrelerini (kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, empürite bileşimleri vs) incelemek ve böylece mıknatıs üretiminde yurt dışı bağımlılığını azaltmaktır.

Bu çalışma ile stronsiyum hekzaferrit üretimi için tufalin, demir oksit kaynağı olarak kullanılabileceği görülmüştür. Alaşımsız düşük karbonlu çelik üretiminde oluşan tufalde bulunan %98.7 – 99.4 aralığındaki Fe_2O_3, stronsiyum hekzaferrit sentezi için ihtiyaç duyulan demir oksit (hematit) miktarını karşılamaktadır.

Tufalin atmosferik koşulda yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemle sağlanan manyeyit–hematit dönüşümü öğütmede ince boyuta ulaşmayı kolaylaştırmaktadır. Manyeyit–hematit dönüşümü ile tufalin sertlik değerinin düşmesi tufalin öğütülme performansını arttırmaktadır.

Empürite içeriği fazla olan tufal ile üretilen kalsinasyon ürünlerinin XRD analizlerinde fazların büyük oranı $SrO.6Fe_2O_3$ ‘dır.

Empürite içeriği düşük olan tufal ile iki farklı süre ve sıcaklıkta üretilen kalsinasyon ürünlerinde fazların tamamı $SrO.6Fe_2O_3$ ‘dır.

Tufalde bulunan empüriteler, kalsinasyon ürünlerindeki $SrO.6Fe_2O_3$ fazının oranını düşürmektedir.

THE EFFECT OF PARAMETERS TO FINAL PRODUCT IN THE PRODUCTION OF STRONTIUM HEXAFERRITE (SrO.6Fe2O3) MAGNET WITH DOMESTIC RAW MATERIAL

SUMMARY

Exposed to the magnetic field and magnetic material that is gained the magnetization define as magnetic material.

Magnetic products have 8 billion dollars worth market share. Generally it is used for electric motors, motor parts and various computer applications. Having the biggest market share NdFeB magnets showed %40 percent increase from 2007 to date. Especially for the last 7 years their demand grew exponentially in relation to the growing electronic market.500.000 Tons of magnet is produced annually. Biggest producers are Chine, India, Japan, Brazil, European Countries and U.S.A.

Especially due to their electrical properties, electronic ceramic materials forms %90 of the ceramic material production. Grain size, the amount of vacancy and composition are an important part of the crystal structure of magnetic materials that have such this electrical properties.

Studies that made here in are regarding strontium hexaferrite. Hardness magnetic materials have the followings ;

- Lower permeability
- Higher remanence
- Higher coercive (coercivity) has area.

Hard ferrite ceramic magnets that can be used in;

- Generators
- Relays and motors
- Speaker and the phone ringing
- Toys and has a lot more use in the field.

In recent years, studies on strontium hexaferrite magnets are especially focused on parameters that affect the magnetic properties. These parameters are the calcination temperature and duration, grain size, sintering temperature and duration, SrO/Fe_2O_3, mole fraction, empurities.

The aim of this study is to produce strontium ferrite magnet by using strontium carbonate that can be obtained from oxide scale and celestine which are national raw material and to investigate the parameters (calcination temperature, and duration, empurities etc.) that affect final material of synthesis process also to decrease dependence on overseas regarding production of magnets.

It was seen that oxide scale can be used as source of iron oxide to produce strontium hexaferrite. Fe_2O_3 in the rage of %98.7–99.4 comprising in production of unalloyed low carbon steel meet the necessary amount of iron oxide.

In this study basically strontium carbonate and scaling were used.

The scale that defined as oxide layer formed on the surface of slab have not been taken notice and only used as solid waste in Turkey.

There are only several applications in integrated facilities regarding scale in addition to projects not carried out. Usage of this material as secondary would be derived profit.

In this study basically strontium carbonate and scaling were used.

The scale that defined as oxide layer formed on the surface of slab have not been taken notice and only used as solid waste in Turkey.

There are only several applications in integrated facilities regarding scale in addition to projects not carried out. Usage of this material as secondary would be derived profit.

Oxide covers basically are form as three different phases on steel. These phases are hematite, magnetite and wustite.

- The phases available on scale,
- Hematite (Fe_2O_3) layer are generally available exterior. This phase also have rich oxygen content.
- Magnetite (Fe_3O_4) have lower oxygen content than hematite's.
- Wustite (FeO) have lowest oxygen content in the deepest layer.

Strontium carbonate's color is white. Generally strontium carbonate that known as celestine are derived from reaction with ammonium or sodium sulfate.

Stoichiometric ratios of the strontium ferrite magnet, are obtained from strontium oxide that determined according to the hematite phase used in source of iron. Stoichiometric ratio to be obtained in general should be determined by the formula $MO.6Fe_2O_3$.

In scope of this study, followings are the process that made respectively,

- Scale has become a powder by milling.
- For ease grinding descaling preferably, by heat treatment at high temperature, depending on the phase shift processing step may be used.
- Descaling milled powder, strontium carbonate stoichiometrically kept at high temperature in order to form together hematite strontium hexaferrite hematite oxide layer is provided to the phase transformation.
- Stoichiometric ratio of strontium hexaferrite and close ratios of strontium carbonates are mixed.
- At the selected temperature and duration of calcination are made. Calcination of the powder at high temperatures as a result of the build up can be seen in the sintering effect. Therefore, fine-grained powders can be obtained by short-term milling in the next experiments.
- Transformation of strontium hexaferrite are ensured.
- Transformation of strontium hexaferrite was observed according to the chosen parameters by XRD analyses.

Magnetite-hematite transformation that obtained from heat treating made in atmospherical conditions with high temperature facilitate the reaching fine grain scale on grinding The decrease of the hardness of scales with magnetite-hematite transformation increase the performance of milling.

In XRD analyses of calcination products that obtained from scale which consist of impurity a lot, the largest percentage of phases are $SrO.6Fe_2O_3$.

The all phases of the scale which consist of low impurity and calcination products that produced at two different temperature and durations are $SrO.6Fe_2O_3$.

Impurities in scale decrease the ratio of $SrO.6Fe_2O_3$ phase in calcination products.

1. MANYETİZMA İLE İLGİLİ GENEL KAVRAMLAR

1.1 Giriş

Manyetizmanın başlangıcı manyetit Fe_3O_4 isimli mineralin, manyetik özelliklerinin keşfedilmesi ile başladı. Kesin olmamakla beraber demir metalinin 2500 yıllık bir tarihi olduğu varsayılmaktadır. Manyetit de bununla birlikte geniş bir alana yayılmıştır. İsmen ilk olarak Magnesia bölgesindeki bugünkü adıyla Manisa'dan geldiği düşünülmektedir zira Türkiye ve Yunanistan'da da bu kökende kullanılmaktadır.

Mıknatıs kullanarak ilk kez pusula yapan millet kimilerine göre Araplar olmasına rağmen, çoğu tarihçi Çinliler üzerinde durmaktadır. Mıknatıs taşının tahta üzerine yerleştirilip su dolu bir kaba bırakıldığında kuzey – güney doğrultusunu işaret ettiğini nasıl buldukları bugün dahi tam olarak bilinmemektedir. Bildiğimiz, onları Yunanlıların takip ettiğidir. Ünlü filozof ve bilim adamı Tales, manyetizma konusunda o zamana kadarki en ciddi araştırmaları yapmış ve bulduklarını aktarmıştır.

İngiliz bilim adamı William Gilbert de "De Magnete" isimli kitabında dünyanın küresel bir mıknatıs olduğunu açıklamıştır. Buna göre, elimizdeki pusula doğal olarak yerkürenin manyetik kutbunu işaret etmektedir. Elektrik ile manyetizma arasındaki ilişki tabii ki bundan çok uzun zaman sonra ortaya çıkarılabilinmiştir. 1819'da, Danimarkalı Profesör Hans Christian Oersted, bir derste uyguladığı deneyde, elektrik devresinin açılma ve kapanması ile yakında bulunan pusulanın iğnesinin saptığını görmüştür ve araştırmasını bu yönde geliştirdiğinde, bir mıknatısın yanındaki telin içinden akım geçirildiğinde mıknatısın teli hareket ettirdiğini gözlemiştir. Böylece elektrik ile manyetizma arasındaki ilişki kanıtlanmıştır. Andre Marie Ampere, Dominique François Arago, Georg Simon Ohm, Michael Faraday gibi ünlü bilimciler, bu konudaki bulguları gitgide daha da geliştirmişlerdir. Elektrik ve manyetizma arasındaki çalışmaları o zaman için en üst düzeye çıkaran bilim adamı ise James Clerk Maxwell olmuştur.

1920’lere kadar yararlanılan mıknatıs malzemelerinin en üstünü karbon çelikleri olmuştur. Koersivite ve kalıcı indüklenmesi sadece bir kaç yüz oersted mertebelerinde kalan bu malzemelerin bugünün standartları ile yetersiz olduğu söylenebilir. Bu çelikler Co, W, Mo katkılarıyla geliştirilmekle beraber enerji kapasiteleri 1930’lara kadar 1 MGOE seviyelerinde kalmıştır. Bu dönemde Japonya'da Al-Ni-Fe, Hollanda'da Al-Ni-Co-Cu-Fe alaşımlarının üstün manyetik özelliklere sahip olduğu fark edilmiş, 1960’lara uzanan 30 yıllık bir araştırma süresince bu bileşim aralığında döküm ve toz metalürjisi yöntemleriyle üretilen çok sayıda alaşım geliştirilmiştir. Ancak 1950’lerde Alnico alaşımlarına güçlü bir rakip çıkmıştır. Bu tarihlerden itibaren en önemli avantajı maliyet düşüklüğü olan ferritler birçok uygulamada Alnico’ların yerini almaya başlamıştır. Sonraki yıllarda teknolojik gelişmeler daha güçlü, yüksek sıcaklıklardaki performansı daha üstün, buna karşılık özellikle havacılık ve savunma sanayisindeki uygulamalarda hacim ve ağırlıkça daha küçük mıknatıslara büyük bir talep yaratmıştır. 1960’ların sonlarına doğru nadir element ihtiva eden Co ve Fe esaslı bazı alaşımların bu şartları sağlayacağının anlaşılmasıyla ilgi bu yeni tip malzemeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Magnetokristalin anizotropileri ile ön plana çıkan SMCO mıknatısları SM Co_5 ve SM_2 Co_{17} bileşimlerinde üretilmiş ve yüksek enerji değerleriyle "Nadir element mıknatısları" dönemini başlatmıştır. SM-Co Alaşımları ile başlayan bu gelişmeler 1983’te geliştirilen Fe-B mıknatısları ile devam etmiştir [1].

1.2 Dünyada Mıknatıs Üretimi

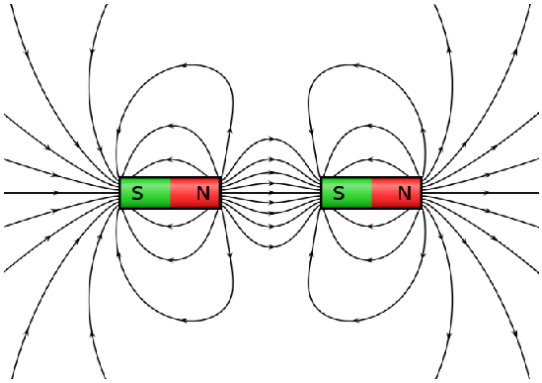
Mıknatıs ürünleri senelik olarak yaklaşık sekiz milyar dolarlık bir pazar payına sahiptir. Genel olarak hareketli motor aksamları için, bilgisayar uygulamaları vs için kullanılır. NdFeB mıknatısları bu pazarda en büyük paya sahip olmasıyla beraber bu pazar payı 2007 yılından beri yaklaşık olarak %40’lık artış göstermiştir. Özellikle son 7 yıldır, mıknatıs üretimi elektronik akşamların çeşitliliği ve değişiminden dolayı çok daha büyük miktarda ihtiyaca sebep olmuştur. Yıllık 500 000 tonluk mıknatıs üretimi yapılmaktadır. Üretimin en çok yapıldığı ülkelerse sırasıyla; Çin, Hindistan, Japonya, Brezilya, Avrupa ülkeleri ve ABD şeklindedir [2].

1.3 Manyetik Kutuplar

Tüm mıknatıslarda ortak görünen özellik olan birbirini itme ve çekme olayları herkesin mutlaka denediği ve gözlemlediği bir durumdur. Bu durumu sağlayan kavram ise mıknatısların bitiş kısımlarına yakın bölgelerde kendini gösterir ve bunlara " manyetik kutuplar " denir. Kutuplardan her biri, bir diğerinin zıttı şeklinde görev yapar ve bu uçlara mıknatısın " kuzey kutbu " ve " güney kutbu " denir. Manyetik özelliği malzemeye verende bu karşıt kutupların birbirini çekmesi ve aynı kutupların birbirini itmesi üzerinde şekillenmiştir.

Manyetik kutuplar mıknatısta daima çift kutuplu olarak yer alır ve birbirlerinden ayrılmaları mümkün değildir. Eğer bir mıknatıs parçası ayrılmaya çalışılırsa yeni oluşacak parçacıklar yine aynı şekilde kutuplaşacaktır.

Manyetik alan çizgilerini Şekil 1.1'de gözlemlemek mümkündür. Alan çizgilerinin yoğunlaştığı bölgelerde iki tane kutup vardır. Bir mıknatısın kutupları, kendisinden daha güçlü bir mıknatıs tarafından modifiye edilebilir. Kırılan bir mıknatıs ise, hala mıknatıs niteliğini koruma özelliğine sahiptir. Coğrafi kuzey kutbunun manyetik olarak bir güney kutbu olduğu ve aynı şekilde coğrafi güney kutbunun ise manyetik olarak bir kuzey kutbu olduğu unutulmamalıdır [1].



Şekil 1.1 : Manyetik alan çizgileri [3].

1.4 Mıknatısların Kullanım Alanları

Mıknatıslar endüstriyel olarak özellikle aşağıda verilen listedeki uygulamalarda kullanılırlar. Bu kadar geniş uygulama alanının olması ve üretiminin yerli kaynaklardan yapılacak olması da bu çalışmayı önemli kılmaktadır.

- Pusula, VHS videolar, kasetlerin yapımında,

- Bilgisayarlardaki floppy diskler ve hard disklerde,
- Kredi ve ATM kartlarında,
- Televizyon ve bilgisayar monitörlerinde,
- Hoparlör ve mikrofonlarda,
- Elektrikli motor, jeneratörler ve transformatörlerde,
- Elektrikli aletlerin yapılmasında,
- Feldspat temizlemede (Mika ve oksitli mineral ayrımı),
- Kil temizlemede (Demirli minerallerin ayrımı.),
- Cam kumu temizlemede (Demir minerallerinin ayrımı.),
- Yüksek kaliteli kuvars temizlemede,
- Manyezit zenginleştirmede (Serpatin ve demirli bileşiklerin ayrımı),
- Artıklardan metal kazanımında,
- Sahil ve mineral kumlarının değerlendirilmesinde (İlmenit ve manyetik mineral ayrımı),
- Kireç taşı ve dolamit temizlemede,
- Döküm kumlarının temizlenmesinde,
- Refrakter hammaddelerin işlenmesinde,
- Refrakter kalsine malzemelerinin temizlenmesinde (Tenör yükseltme),
- Bor zenginleştirmede ,
- Kromit zenginleştirmede,
- Boksit (Tenör yükseltme),
- Manyetik zenginleştirmede,
- Ahşap, plastik, gıda v.b. sektörlerde istenmeyen metallerin ayrılmasında,
- Sıvılar içindeki demir bileşiklerinin ayrılmasında,
- Ağır ortamlarda oluşturulan ağır ortamın geri kazanılmasında,
- Dökümden gelen metalin ayrımında,
- Seramik ve cam sektöründe hammadde ve ara ürünlerde demir ve bileşiklerinin ayrılmasında,
- Öğütülmüş endüstriyel hammaddelerin ve gıda ürünlerinin proses sırasında demir kirliliklerinin ayrımında,

- Yüksek alan şiddetli manyetik çubuklar, seramik, cam, gıda, plastik, madeni yağ, boyalar, kuru ve sıvı ortamlarda demir ve diğer manyetik metallerin tutulması

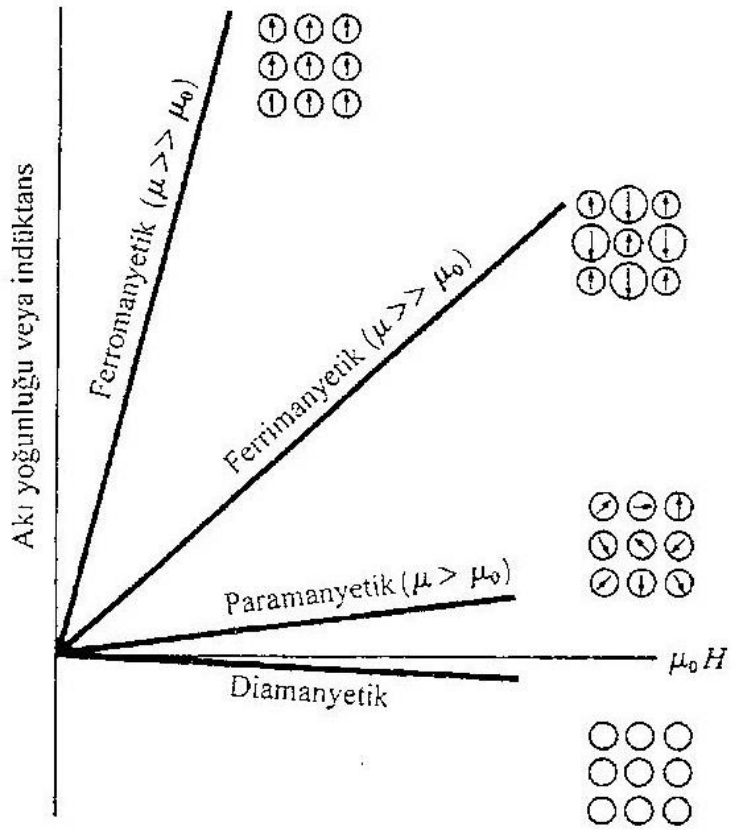
gibi farklı alanlarda kullanılırlar [1].

2. MANYETİZASYON

Mıknatıs olmayan bir malzemenin, manyetik alan içerisinde mıknatıslanmasına manyetizasyon denir. Manyetizasyonu daha iyi anlayabilmek için manyetizasyon eğrileri şekillendirilmiş ve eğrinin her bölgesinde farklı özellikler ifade edilmiştir. Çalışma kapsamında işlenen mıknatıslarda konu içerisinde bu eğrilerden yararlanılarak açıklanmıştır.

2.1 Manyetiklik Türleri

Manyetiklik türleri; ferromanyetik, diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik ve ferrimanyetik şeklindedir. Şekil 2.1'de değişik tür cisimlerde manyetik akının manyetik alan şiddeti ile değişimi verilmektedir.



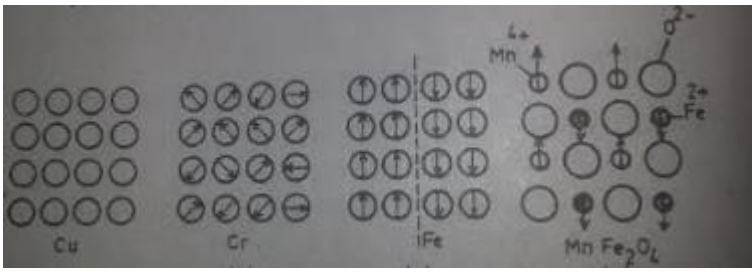
Şekil 2.1 : Değişik türdeki cisimlerde manyetik akının manyetik alan şiddeti ile değişimi [4].

2.1.1 Diyamanyetiklik

Bazı elemanlarda valans altı enerji düzeyleri tam doludur, elektron çiftleri birbirlerinin manyetik alanın yok ettiğinden atom bireyleri net manyetikliğe sahip değildirler. Uygulanan manyetik alan yalnız elektron bireyleri ile zıt yönde etkileşir. Bu etkileşme sonucu, manyetik akı boşluğa göre 10^{-5} kat kadar azalan yönde değişir. Bu özelliğe sahip Cu, Ag, Sn ve Zn gibi diyamanyetik malzemeler manyetiklik yönünden önemsiz sayılırlar. Diğer taraftan süper iletkenler de diyamanyetikdir ve manyetik geçirgenlikleri sıfırdır. Manyetik kuvvet çizgileri süper iletkenlerin içinden geçemez, dolayısıyla manyetik alan tarafından itilirler. Bu özellikten yararlanılarak gelecekte manyetik yastıklı, sürtünmesiz ve sessiz hareket edebilecek taşıtların geliştirilmesi düşünülmektedir [4].

2.1.2 Paramanyetiklik

Bazı elemanlarda atom bireylerinde dolmamış valans altı enerji düzeyleri vardır, dolayısıyla manyetik kuvvet çiftine sahiptirler. Ancak Şekil 2.1' de görüldüğü gibi, bunların yönü rasgele dağınıktır, dolayısıyla net bir manyetikliği yoktur. Manyetik geçirgenlikleri çok düşük olup boşluktakinin 10^{-4} katı kadardır [4].



Şekil 2.2 : Manyetiklik türleri: a) Diyamanyetik, b) Paramanyetik, c) Ferromanyetik, d) Ferrimanyetik [4].

Bu özelliklere sahip Al, Pt, Ti ve Cr birer paramanyetik malzeme sayılır.

2.1.3 Ferromanyetiklik

Ferromanyetik malzemelerin manyetik geçirgenlikleri çok büyüktür. Manyetik akı manyetik alan etkisinde Şekil 2.1'de görüldüğü gibi hızla artar. Bu özelliğe sahip malzemelerde, paramanyetiklerde olduğu gibi, dolmamış enerji düzeyleri nedeni ile atom bireyleri kutup çiftine sahip olmakla beraber, kutup çiftleri ayrıca gruplar halinde yönlenerek mikro düzeyde ortak yerel manyetik bölge oluşturur. Genelde bu yerel manyetik bölgelerin kutup yönleri rastgeledir, dolayısıyla net bir manyetiklik

yoktur. Manyetik alan etkisinde yerel kutuplar dönerek paralel hale yükselir, bu durumda net manyetiklik oluşur. Oluşan net manyetiklik ile birlikte manyetik akı çok yükselir. Alan etkisi kalkınca yerel alanlar tekrar dağınık hale gelir ve net manyetiklik kaybolur. Bu davranışa sahip malzemelere yumuşak manyetik malzemeler denir. Bazı malzemelerde ise yönlenmiş kutupların bir kısmı durumlarını korur, dolayısıyla alan kalktıktan sonra malzeme net bir manyetik kutba sahip olur ve manyetiklik kalıcıdır. Bu tür davranışa sahip malzemelere ser manyetik malzemeler denir.

Ferromanyetik malzemelerin özelliği elektron yapılarından kaynaklanır. Bu durumu açıklamak için çalışmamız kapsamında yer alan ferromanyetikliğe sahip demir atomunu ele alalım.

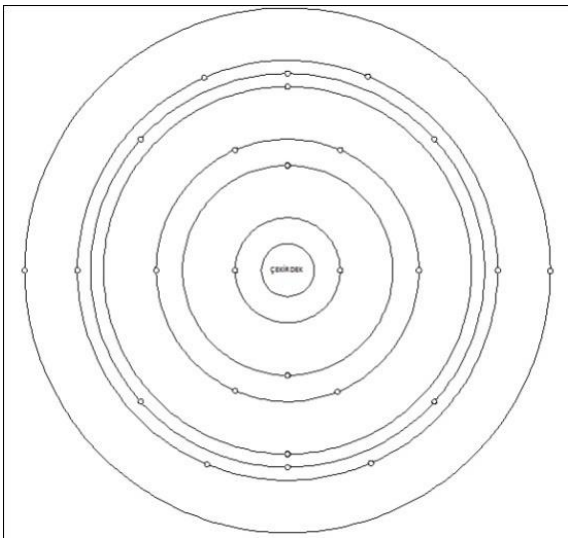
Demir atomunun 3d kabuğunda 5 enerji düzeyi vardır, bunların biri dolu olup 2 elektron, diğerleri dolmamış olup birer elektron içerirler ve 4s düzeyinde de 2 elektron bulunur. Fe^{+2} iyonunda 4 dolmamış düzey, Fe^{+3} iyonunda ise 5 dolmamış düzey vardır. Özellikle Fe^{+3} iyonunun çok kuvvetli bir manyetik momente sahip olması doğaldır. Manyetit bileşiği FeO ile Fe_2O_3 ün karışımından oluşur. FeO da Fe^{+2} ve O^{-2}, Fe_2O_3' te ve Fe^{+3} ve O^{-2} iyonları vardır. Bu özel elektron yapısı nedeni ile manyetit minerali en güçlü doğal manyetik malzemelerdir. Ayrıca Ni ve Co da birer ferromanyetik elemanlardır [4].

2.1.4 Ferrimanyetiklik

Bazı kompleks iyonsal bileşik olan seramik malzemelerde değişik tür iyonlar farklı manyetik momentlere sahiptir ve bu manyetik momentler ters yönde paralel dizilmiştir. Bileşke manyetik moment zıt yöndeki manyetik momentlerin farkına eşittir. Manyetik alan etkisinde ferromanyetiklere benzer davranışlar gösterirler. Manyetik geçirgenlikleri düşüktür. Çoğunlukla manyetit ile Mn, Zn ve Ni karışımından oluşurlar [4].

2.2 Manyetik Domain ve Kristal Yönlenmeleri

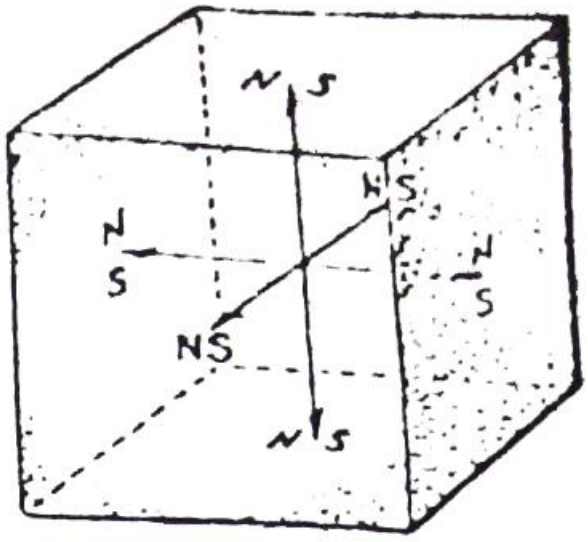
Dengede olmayan atomların özel boyutsal karakterleri ile üçüncü seviyedeki kuantum kabuğundaki spinleri manyetik moment veya kuvvet oluşturur. Şekil 2.3, ferromanyetik bir atomun içyapısının fiziksel konseptini göstermektedir.



Şekil 2.3 : Ferromanyetik bir atomun iç yapısı [1].

Yönlendirilmiş manyetik malzemelerin üretimi sırasında küpün kenarları mıknatıslanma yönü olacak şekilde yönlendirilir. Bu kristallerin her biri aynı yönde yönelmiş momentler topluluğu içermektedir ve bunlara " domain " adı verilir.

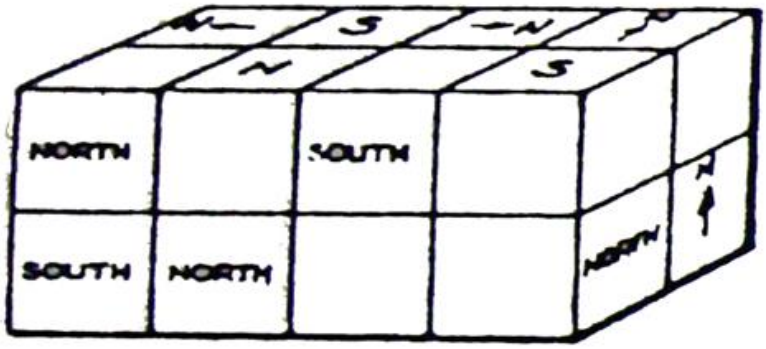
Her domain manyetik olarak doymuş olup komşu domainlerdeki manyetik momentlere zıt olarak yönlenir (dışarıdan herhangi bir manyetik alan etkisi bulunmadığı sürece bu yönlenmeler sabit olmak şartıyla) ve bu sebeple tüm maddenin net mıknatıslanma vektörü sıfır olur.



Şekil 2.4 : Manyetik domainler [1].

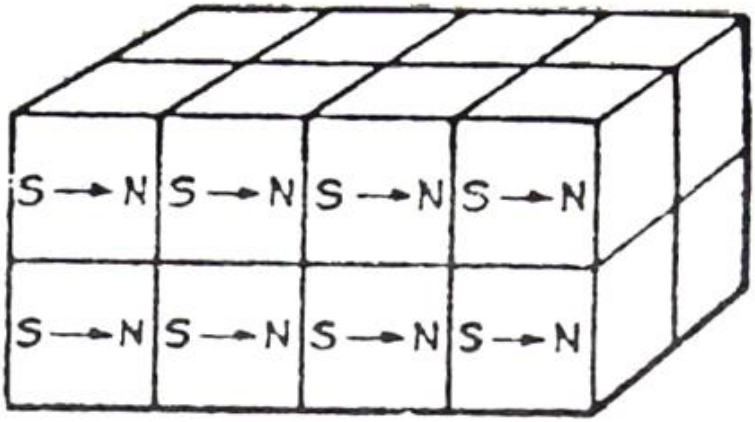
Manyetik karakteristiklere sahip olan atomların oluşturduğu domain bölgeleri Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Domain, bilinen en küçük kalıcı manyetik partiküldür.

Ferromanyetik malzemeler kimi zaman net bir manyetik momente sahip değildirler ve bu nedenle manyetize olmuş malzemeler gibi davranmayabilirler. Oda sıcaklığında bulunan bir demir, bu duruma örnektir. Ferromanyetik malzemelerin her zaman net bir manyetizasyona sahip olmamalarının sebebi, her birinin net manyetizasyonu farklı yönlere bakan domain adı verilen düzenli bölgelerden oluşuyor olmasıdır. Bireysel manyetizasyonları farklı yönlere bakan domainlerden oluşan malzemedeki net manyetizasyon sıfır olurken, domainler içindeki manyetizasyon doyum değerindedir. Domainlerin oluşmasının sebebi varlıklarının manyetostatik enerjide düşüşe sebep olmasıdır.



Şekil 2.5 : Rastgele yönlenmiş domainler [1].

Manyetize edilmemiş ferromanyetik malzemelerde Şekil 2.5'de görüldüğü gibi domainler rastgele yönlenmiştir ve birbirleri ile nötr haldedirler, fakat manyetik kuvvetler hala bulunmaktadır.

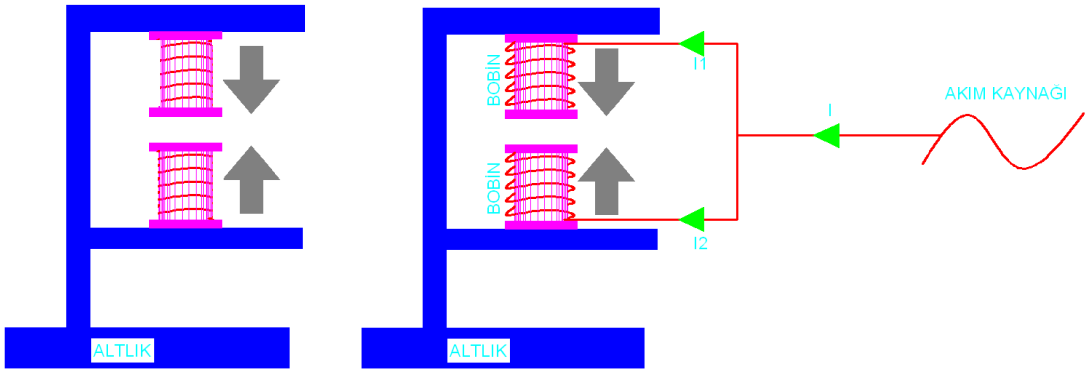


Şekil 2.6 : Yönlendirilmiş domainler [1].

Dış manyetik alan uygulaması, domainlerle manyetizmaya neden olur. Şekil 2.6 'de görüldüğü gibi domainler etkileşime geçerler ve manyetik momentleri birbirlerine eklenir.

2.3 İzotropik ve Anizotropik Yönlenmeler

Presleme sırasında izotropik ve anizotropik şeklinde iki farklı yöntem kullanılarak manyetik özellikler üzerinde gelişme ve değişmeler sağlanabilir. Malzemelerin fiziksel özellikleri kristal doğrultusuna ve düzlemlerine bağlı olarak değişebilir. Kristal doğrultu üzerindeki atomik ya da iyonik mesafe farklılığından kaynaklanmaktadır. Bir malzemenin özellikleri yöne bağlı olarak değişiyorsa, " anizotropik ", yöne bağlı olmaksızın tüm doğrultularda aynı ise " izotropik " malzeme olarak anılır. Uygulanan pres ve pres sırasında manyetik alan oluşup oluşmaması da aynı şekilde ferrit mıknatısları izotropik ve anizotropik olarak ayrıma sürükler.



Şekil 2.7 : İzotropik ve anizotropik preslemelerin şematik gösterimi.

Mıknatıslandırılacak bir malzeme izotropik bir sistemde sadece preslemeye tabi tutularak, sinterlemeden sonra manyetik özellikleri kazandırılır. İzotropik preslemede ise Şekil 2.7'de de görüleceği üzere presleme esnasında bobinlere akım verilerek manyetik alan oluşturulur ve domainlerin hizalanması sağlanır. Bu durumda sinterleme sırasında 450 ºC' den sonra Curie sıcaklığı geçilerek manyetik domainler bozulsa dahi, en son yapılacak olan manyetikleştirme işlemiyle birlikte tekrar en uygun yönlenmeler oluşacaktır ve manyetik özellikler izotropik preslemeye oranla daha fazla gelişecektir.

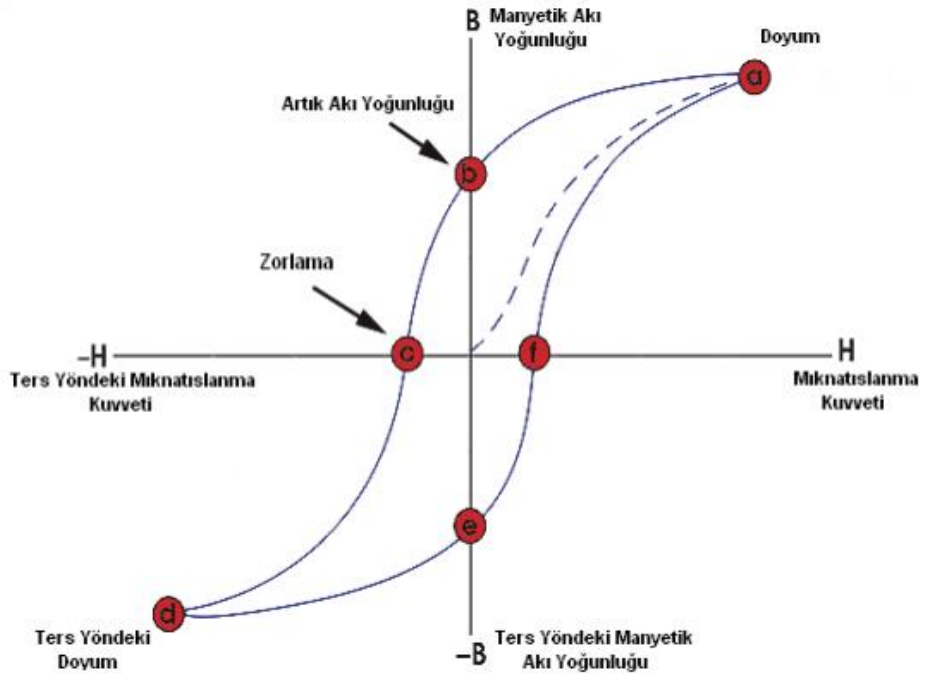
2.4 Histerisis Döngüler

Histerisiz eğrileri manyetik özellikler üzerine oldukça geniş bilgi sağlayabilen grafiksel gösterimlerdir. Bütün ferro ve ferromanyetik malzemeler birbirlerinden oldukça farklı manyetik özellikler sergilerler. Eğer malzemeye yeterli fakat küçük bir

manyetik alan uygulanırsa ve manyetik doyumluluk sağlanırsa bu tip mıknatıslara yumuşak mıknatıslar denir. Manyetik malzemeler için manyetik doyumluluk Ms şeklinde simgeleştirilir.

Manyetik malzemelerde manyetik doyumluluk değişkenlik gösterir. Özellikle sert mıknatıslar daha büyük manyetik alan kuvvetine ihtiyaç duyarlar. Bazı manyetik malzemeler ise aynı doygunluk sınırında olmasına rağmen farklı eğrileri takip ederler; bu durum ise malzemenin sıcak ya da soğuk ortamda çalışılmış olmasına bağlı olarak değişkenlik gösterir.

Histerisis döngüleri ise manyetizasyon eğrilerinin daha kapsamlı eğrileridir. Bu döngüleri manyetik akı yoğunluğu (B) ile mıknatıslanma kuvveti (H) arasındaki ilişkiye bağlı olarak şekillenirler. Tipik bir histerisiz eğrisi Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



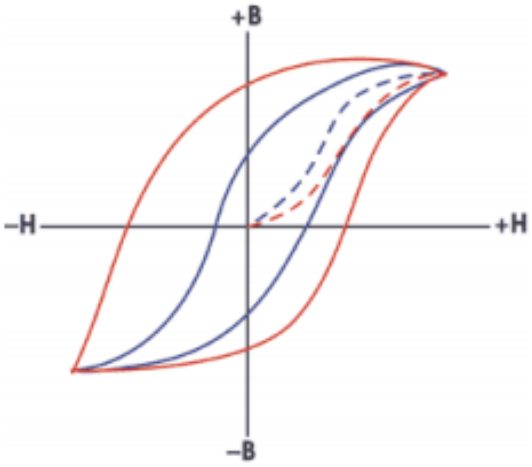
Şekil 2.8 : Tipik histerisiz eğrisi ve bu eğriden elde edilecek nicelikler [5].

Histerisiz eğrileri ferromanyetik malzeme için manyetik alanın (mıknatıslanma alanı) değişimine bağlı olarak manyetik akının değişmesini kapsayacak şekilde oluşturulur. İlk başta hiç mıknatıslanmamış ya da baştan demanyetize edilmemiş malzeme kesikli çizgi yönünü takip ederek manyetik doyum değeri olan (a) noktasına ulaşır. Bu noktaya H_S değeri denir. Manyetik doyum noktasından sonra H değeri sıfıra doğru ilerlerken B değeri düşmeye başlar ve çizgi "*Artık Akı Yoğunluğu*" olarak gösterilen (b) noktası olan B_R gelir. Bu noktada manyetik alan sıfır olmasına rağmen manyetik

akının hala var olduğu görülmektedir. Bu nokta grafikte kalıcı mıknatıslık (remanence), Br, olarak bilinen kavramları ifade eder [5].

Manyetik alan kuvveti tersine uyguladığı zaman eğri, indüksiyon akısının (manyetik akım yoğunluğunun) sıfır olduğu c noktasına doğru hareket eder. Bu noktaya zorlayıcı alan değeri denir ve H_c ile gösterilir. Bu alan değeri madde içerisinde alan yönünde kalmış olan manyetik momentleri döndürerek manyetik indüksiyonu sıfır değerine getirir. Manyetik alan negatif yönde artarken, madde yeniden ters yönde doyum mıknatıslanma değerine yaklaşır (d noktası). Yeniden azalan H değeri eğriyi (e) noktasına getirir. Bu noktada kalıcı indüksiyon pozitif yöndeki değerine eşittir. Artan alanla beraber eğri önceki yolunu izlemeden tekrar (f) noktasından geçerek tekrar (a) noktasına ulaşır ve böylece döngüsünü tamamlamış olur [5].

Histerisiz eğrisi sadece iki farklı malzemenin sert ya da yumuşak mıknatıs olduğunu değil, mıknatıslık ya da manyetik özellikleri ile ilgili de birçok bilgi verir. Farklı iki malzemenin manyetizasyon eğrilerinin karşılaştırılması ile birçok sonuç elde edilebilir böylece.



Şekil 2.9 : Farklı iki materyal için histerisiz eğrileri [5].

Şekil 2.9'da görüldüğü üzere farklı malzemeler B ve H eğrileri üzerinde farklı noktalarda doyumluluk ve koersivite verir.

Daha geniş histerisiz eğrisine sahip olan madde,

- Daha düşük geçirgenliğe
- Daha yüksek kalıcı mıknatıslanmaya
- Daha yüksek zorlayıcı (koersivite) alana sahiptir.

Daha dar histerisiz eğrisine sahip olan madde,

- Daha yüksek geçirgenliğe
- Daha düşük kalıcı mıknatıslanmaya
- Daha düşük zorlayıcı (koersivite) alana sahiptir.

3. MANYETİK MALZEMELER

Manyetik alana maruz kalmış ve mıknatıslık kazanmış tüm malzemeler manyetik malzeme olarak tanımlanır.

Özellikle elektronik seramik malzemeler ki - bunlar seramiklerin %90'ını oluştururlar – elektriksel özellikleri bakımından önemli yer tutmaktadır. Bu tür elektriksel özellikle manyetik malzemelerde bileşim, tane boyutu, boşluk miktarları ve kristal yapı önemli bir yer tutmaktadır. Aşağıda Çizelge 3.1.'de en önemli elektronik seramiklerin listelenmiş şekli mevcuttur [6].

Çizelge 3.1 : En önemli elektronik seramikler [6].

İşlev	Malzeme ve durumu*	Ugulama
İzolasyon	Al_2O_3(st,sc) SiC(+BeO, st) C (elmas, sc, fl)	IC taban
Dielektrik	$BaTiO_3$ (st)	Kapasitör
Piezoelektrik	$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (st,pl) ZnO (fl,or) SiO_2 (sc) PZT (pd, PVDF içinde gömülmüş)	Piezoateşleyici, piezofiltre Yüzey dalga transducer Piezo-vibratör Esnek piezodedektör
Piroelektrik	PZT (sc,pl)	IR dedektör
Ferroelektrik	PLZT (sc,pl)	Optik kapak Optik bellek
Yarı-iletken	SiC (st), $LaCrO_3$ (st) SnO_2 (st,po) Geçiş metal oksitleri (st) ZnO (+Bi_2O_3, st) $BaTiO_3$ (+La_2O_3, st)	Isıtıcı, elektrot Gaz dedektör Termistör Varistör PTC-termistör
İyonik İletken	β-Al_2O_3 (st) ZrO_2 (+Y_2O_3, st)	Na-S pili O_2 sensörü
Elektron yayınımı	LaB_6 (sc)	Elektron ışını katodu
Lüminesans	Y_2O_2S : Eu (pd) ThO_2 : Nd (st) Al_2O_3 : Cr (sc)	Katod lüminesans IR lazer VL lazer
Translusans	Al_2O_3 (+MgO, st) SnO_2 (fl)	Sodyum lamba tüpü Translusent elektrot
Polarizasyon	PLZT (st, pl)	Optik kapak
Harmonik olmayan osilasyon	$Ba_2NaNb_5O_{15}$ (sc)	IR dedektör
Işık kılavuzu	SiO_2 (b) SiO_2-GeO_2 (fb)	Optik fiber
Yumuşak manyetizma	$Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ (st,sc) γ-Fe_2O_3 (pd)	Manyetik kafa Manyetik band
Sert manyetizma	$SrO.6Fe_2O_3$ (st) $SrO.6Fe_2O_3$ (pd, lastik içine gömülmüş)	Mıknatıs Mıknatıs seal
Yansıtma	SnO_2 (fl) TiO_2 (fl) Ferrit (fl)	Enerji tasarrufu sağlayan plaka cam

Bizim çalışmamızda kullanacağımız stronsiyum hekzaferritler bu çizelgede de belirtildiği üzere sert mıknatıs olarak bilinmektedir.

3.1 Yumuşak Mıknatıslar

Bu mıknatıs türleri bilindik mıknatıs özellikleri yanı sıra yalıtkanlık için de oldukça iyi işlev sağlar.

En önemli uygulama alanları;

- Ses ve görüntü cihazları
- Transformatörler
- Saptırma sargısı çekirdeği
- Televizyon alıcıları şeklindedir.

3.2 Kübik Ferrit Yapıları

Bu tür ferritler spinel yapıya sahip olup *ferrospineller* olarak adlandırılır. Bunun sebebi kristal yapılarındaki spinel yapıdan kaynaklanır.

Büyük oksijen atomları (0.13 nm) sıkı paket düzeninde yüzey merkezli bir yapı oluştururken küçük metal iyonları (0.08 nm) boyutlarıyla ara boşluklara yerleşirler. Bu oluşumlar iki farklı kristal kafes oluşturur. Şekil 3.1'de de görüldüğü üzere metal iyonlarının etrafları her durumda oksijenler tarafından köşelere oturmak kaydıyla örülüdür.

Kübik kristal kafese sahip olan $MO.Fe_2O_3$ manyetik yapılı malzemeler için metal olarak +2 iyon değerlikli (Fe, Mn, Ni, Zn gibi) metaller kimyasal yapıda bulunur.

3.3 Sert Mıknatıslar

Sert mıknatıslar aslında manyetikliği çok zor giderilen mıknatıslardır ve yüksek baskı kuvveti H_B, yüksek manyetik akı yoğunluğu B_K ve yüksek koersivite özelliklerine sahiptirler. Bu durumu Bölüm 2'de histerisiz eğrisi üzerinde de göstermiş ve geniş histerisiz alanlarına sahip olacaklarını söylemiştik, sert mıknatısların.

Seramik bazlı mıknatıslar M-tipi ve W-tipi olarak iki ayrı sınıfa ayrılır. Eğer katkı maddeleri demir kafesi içerisine çözünür ve $SrO.Fe_{(2-x)}O_3$ şeklinde bir form alarak M- tipi mıknatıs oluşturur.

Özellikle 1952'den sonra baryum ve yeni gelişen çağda stronsiyum esaslı hekzagonal yapılır mıknatıslar, sert mıknatısların en önemli endüstriyel uygulamalarını oluşturur. Bu tür mıknatıslar yaş preslenerek, mıknatıslanma eksenlerini uygulanan alanla aynı hizaya getirilerek üretilirler.

Yüksek mıknatıs kuvvetleri, mıknatıslı kristallerin boyutsal büyüklüğü, tane büyüklüğü ve bu tanelerin sınırlarında oluşan çekirdeklenme sebebiyledir.

Sert ferrit seramik mıknatıslar;

- Jeneratörlerde

- Rölelerde ve motorlarda

- Hoparlör ve telefon zillerinde

- Oyuncaklarda ve daha bir çok yerde kullanım alanına sahiptir.

3.4 Hekzagonal Ferrit Yapısı

Bu yapıya sahip birçok ferromanyetik malzeme bulunmaktadır fakat endüstriyel bakımdan önemli olanlar baryum ve stronsiyum hekzaferritlerdir. Bunlar genel olarak $MO.6Fe_2O_3 (= MFe_{12}O_{19})$ kimyasal formülüyle gösterilir.

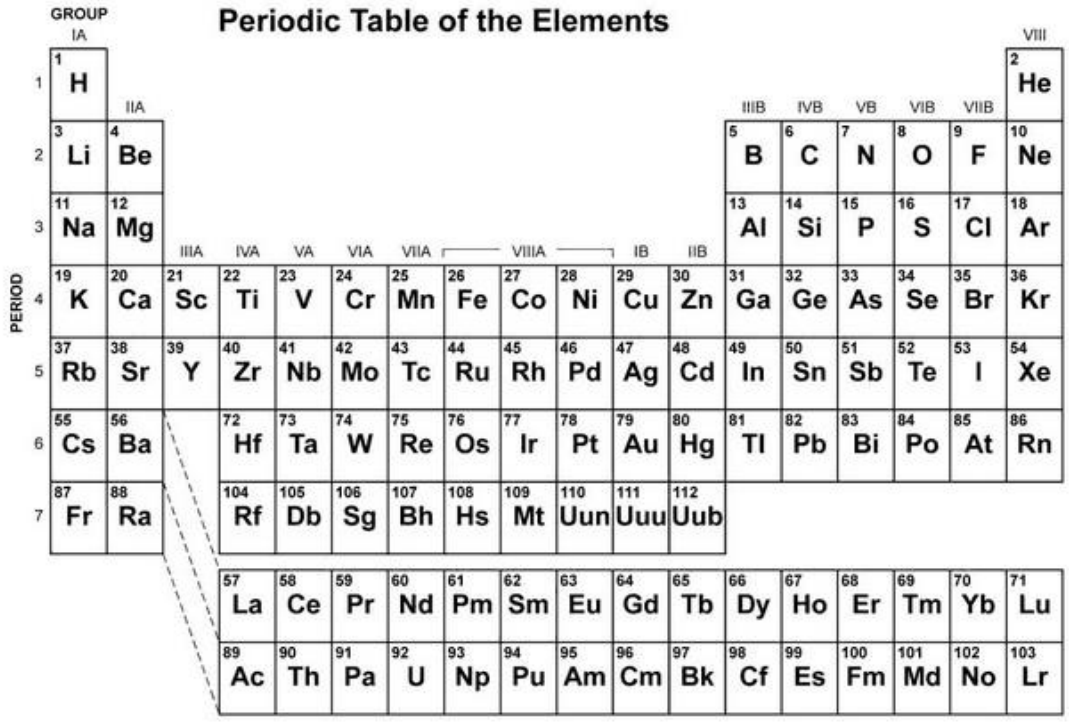
Kafes parametrelerine bakıldığında c doğrultusu 2.32 nm ve a doğrultusu 0.588 nm uzunluğunda olan Sr-Ba ferritlerde oksijenin de büyüklüğüyle beraber Fe^{+3} iyonlarına arayer imkânı sunar.

3.5 Stronsiyum Hekzaferrit Mıknatıslar

Manyetik olarak ferritler, demir oksit ve seramik içeriğine sahip yapılardır. Bu yapılar yüksek iletkenlik özelliklerinin yanı sıra yüksek sertlik ve kırılganlığa sahiptirler. Sert ferrit mıknatıslar demir oksit ve baryum karbonat ya da stronsiyum karbonatın reaksiyonlarıyla elde edilir. Bu sentez sonucunda bir çok ara fazla birlikte $BaFe_{12}O_{19}$ *ya da* $SrFe_{12}O_{19}$ hekzaferrit fazları da oluşur ve nihai istenen tozlar bu

yapıdadır. Bu yapılar aynı zamanda yüksek koersivite ve kalıntı manyetik alana sahiptir.

Burada mıknatısın yapı taşı olarak kullanılan Sr ve Ba elementleri Şekil 3.1'de verilen periyodik çizelgede Ca ve Mg ile aynı sütunda yer almaktadır. Bu da bu iki elementin katyon oluşturma eğiliminde olduğunu, aynı zamanda da oksitlerinin seramik davranış sergilediğini göstermektedir.



Şekil 3.1 : Periyodik çizelge [6].

Stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar özellikle son yıllarda yüksek koersivite ve optimum mıknatıs doygunluk gibi özellikleri sebebiyle oldukça büyük bir araştırma ve uygulama konusu olmuştur. Özellikle toz metalürjisi açısından, mikroelektromekaniğin gelişimi ile birlikte mikro ölçekli motor ve pompa gibi endüstriyel uygulamalarda önemli bir yer almıştır.

Manyetik özellikleri ile birlikte bizim çalışmamızda da kullanacağımız M-Tipi hekzaferritler hekzagonal yapıya sahiptir.

Manyetik özellikleri baryum esaslı ferritik mıknatıslara oranla daha yüksektir. Curie sıcaklığı ise 470 ^{o}C dolaylarındadır. Maksimum koersivite 6635 Oe' dir.

Kalıcı mıknatıs uygulamalarının fonksiyonlarından olan koersivite, yoğunluk, kimyasal özellikler ve manyetik yönlenme büyük ölçüde mikroyapıyla ilişkilidir. Esas hedef daima küçük tane boyutuna sahip toz parçacıkları ve yüksek manyetizasyondur. Bu nedenle boyutsal kontroller geliştirilerek iyileştirmeler yapılması mümkün olmaktadır.

Stronsiyum hekzaferrit üretiminde konvansiyonel yöntem oksit / karbonat katı faz reaksiyonlarıyla yüksek sıcaklıklarda (< 1200 ^{o}C) kalsinasyonu ihtiva eder. Bu üretim yönteminin de kendine ait dezavantajları vardır. Bunlar; öğütme sırasında karışıma giren empüriteler ve yüksek kalsinasyon sıcaklıkları sebebiyle meydana gelen tane kabalaşmasıdır fakat uygulama açısından kolaylık sağladığı ve fiyat bakımından da uygun olduğu için daha çok tercih edilmektedir.

Geleneksel ticari seramik stronsiyum ferrit üretim yöntemi dışında ultra–ince stronsiyum hekzaferrit tozu hazırlamak için; hidrotermal, tuz–ergitme, kimyasal birlikte çöktürme, sol–jel ve düşük sıcaklık kimyasal yöntemleri de kullanılmaktadır.

4. KULLANILAN HAMMADDELER

Stronsiyum bazlı ferrit mıknatıslarda genel olarak kullanılan hammaddeler demir oksit ve stronsiyum karbonattır.

4.1 Tufal

Çelik üretiminde sürekli döküm makinasında kalıp çıkışından başlayarak önce çelik kütüğün, blumun veya slabın yüksek sıcaklıkta hava ile temas ettiği tüm sürelerde, ardından tavlama fırınlarında yüzeyi kaplayan ince oksit filme tufal denir [7].

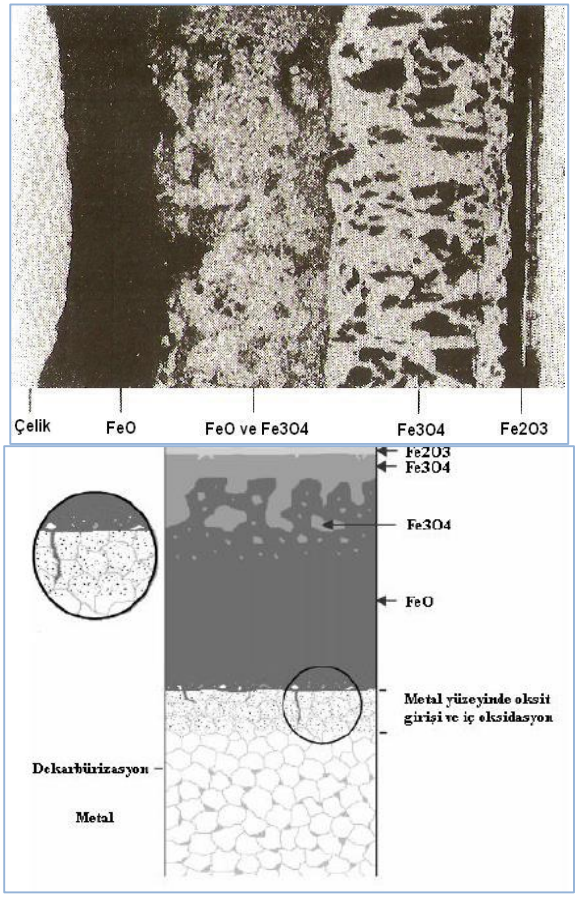
4.1.1 Tufal Oluşumu ve Yapısı

Tufal; Türkiye'de uzun yıllar dikkate alınmayan ve sadece bir atık olarak değerlendirilen, geri kazanımı için Entegre tesislerde bir takım uygulamalar dışında ve henüz gerçekleşmemiş birkaç geri kazanım projesi dışında hemen hiçbir projenin yürütülmediği bir sorundur. Söz konusu malzemeler bir ikincil ürün değil atık olarak değerlendirildiği için maliyet bakımından büyük bir kazanç sisteme geri döndürülememektedir.

Tufal tabakası, özellikle tav fırınlarında oluşup, haddeleme esnasında kırılarak küçük pulcuklar şeklinde kütük yüzeyinden ayrılır [8]. Oksit kabukları çelik üzerinde temel olarak üç farklı faz şeklinde bulunur. Bu fazlar hematit, manyetit ve wüstit olarak isimlendirilen katmanlı yapılar sergilerler. Tufal tabakasında bulunan fazlar Şekil 4.1'de gösterildiği gibi; hematit (Fe_2O_3) katmanı genellikle en dışta bulunur. Bu faz aynı zamanda oksijen içeriği bakımından da en zengin olan yapıyken, manyetit (Fe_3O_4) orta bölgelerde nispeten daha düşük oksijen içeriğine ve wüstit (FeO) ise en iç bölgelerde en az oksijen içeriğine sahip olarak oluşur.

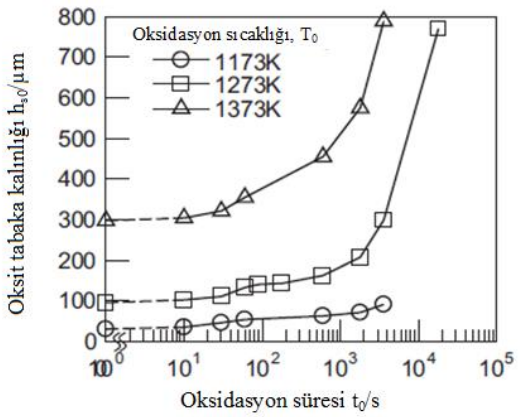
Tufal yapısında ilk tabaka olan wüstit diğer demir oksitlere göre en düşük oksijen miktarına sahiptir. Çelik sıcaklığı 700 ºC'nin altında düştüğü zaman wüstit, tufal tabakasının %95'ini oluşturmaktadır [8].

Manyetit 500 ºC'nin altındaki sıcaklıklarda kararlıdır. Hematit ise oksit oranının diğer demir oksitlere kıyasla en yüksek olduğu fazdır [8].



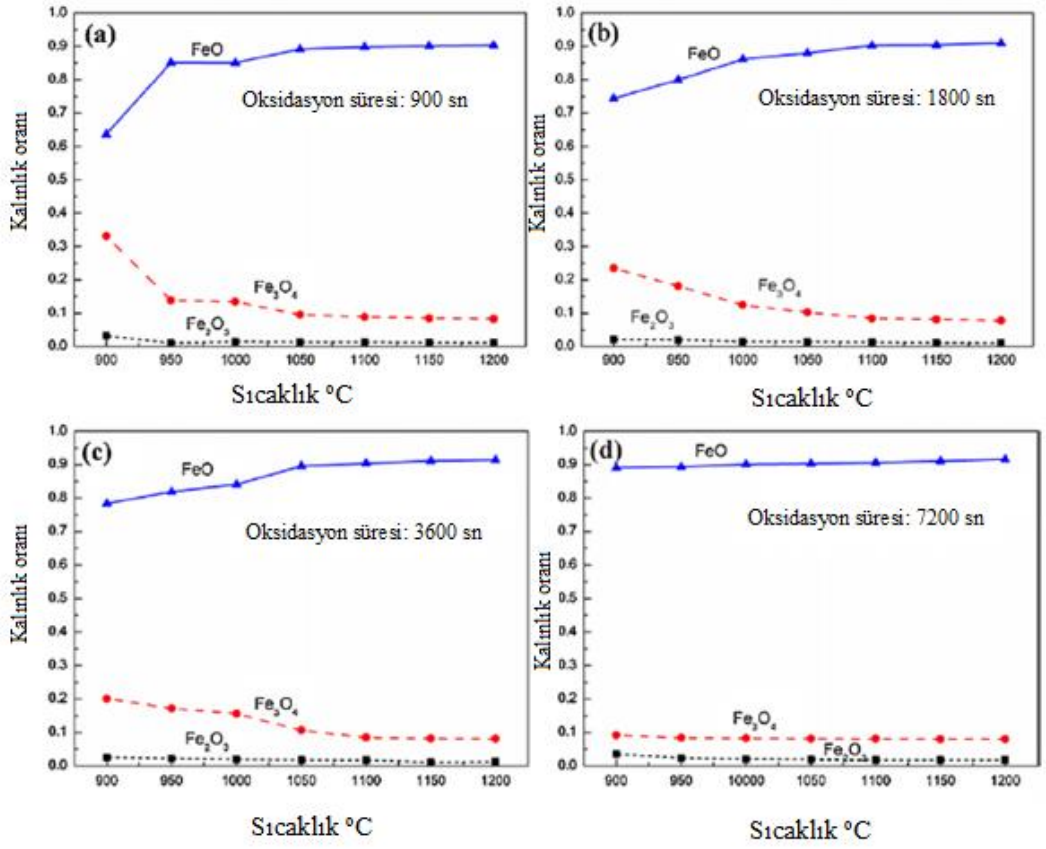
Şekil 4.1 : Çelik yüzeyinde oluşan tufal yapısının kesitinin görünümü [9].

Tufal tabakasının kalınlığı sıcaklık ve süreye bağlı olarak artmaktadır. Farklı sıcaklık ve sürelerde tufal kalınlığındaki artışlar grafik olarak Şekil 4.2'de verilmiştir [10].



Şekil 4.2 : Çelik yüzeyinde oluşan tufalin kalınlığının sıcaklık ve oksidasyon süresine bağlı olarak değişimi [10].

Çeliğin ve saf demirin yüzeyinde oluşan tufalde hematit, manyetit ve vüstit tabakalarının kalınlıkları belirli oranlara sahiptir. Sıcaklığın artmasıyla tufalde vüstit tabakasının kalınlığı, manyetit ve hematit tabakalarının kalınlığına göre daha fazla artmaktadır. Farklı sürelerde bekletilen çeliklerde oksit tabakalarının kalınlık oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.3'te bu durum verilmiştir. Şekil 4.3'te görüleceği gibi bu oranların belirli sıcaklıklardan sonra değişimi azalmaktadır. 7200 saniye bekletilen çeliklerdeki değişim ihmal edilebilir seviyededir [10].



Şekil 4.3 : Çelik yüzeyindeki oksit tabakaların kalınlığının farklı sürelerde sıcaklığa bağlı değişimi: a) 900s; b) 1800s; c) 3600s; d)7200s [10].

Alaşımlı çeliklerde alaşım elementleri, tufaldeki oksit tabakalarının kalınlıklarının oranlarında etkili olabilirler. Çelik tufalinde vüstit tabakasının kalınlığındaki artış saf demirinkine göre daha azdır. Dolayısıyla çelik tufalinde manyetit, hematit, vüstit oksit tabakalarının içindeki vüstitin oranı saf demirinkine göre azdır. Bu Si, Mo ve Cr gibi elementlerin demir katyonlarının tufal bölgesine difüzyonunu engellemesinden kaynaklanmaktadır. Bu engellemeler nedeniyle denge koşularını sağlamak için, vüstit parçalanıp diğer fazlara dönüşmektedir [10].

Sıcak haddeleme işlemi sırasında oluşan katmanlı oksit yapısı da genel olarak yukarıda belirtilen gibidir. Ancak çelik sacın farklı bölümlerinde değişik oksit oluşumları gözlenir. Haddeleme sırasında sürekli olarak bir oksit dönüşümü meydana gelir. Son haddeleme merdanesinden çıkar çıkmaz çelik malzeme üzerinde oluşan oksit tabakası genel olarak 5-10 μm olup sıcaklığa ve malzemeye göre değişmektedir. Sarım sıcaklığına getirilmek üzere soğutulan malzeme üzerindeki oksit tabakası bu süreçte de büyür ve sarıma geçilir. Sarım işleminden sonra soğuyan malzemede oksitlenme devam eder. Orta bölgelerin sıcaklığı kenar bölgelere oranla daha yüksek olduğundan üzerlerinde oluşan oksitler ve kalınlıkları da farklılık gösterir. Orta bölgelerde ağırlıklı olarak 570 ºC'nin altında kararsız olan vüstit bulunurken, kıyasla daha soğuk olan kenar bölgeler ise çift katman özelliği gösterir. Dış kısımda hematit bulunurken, iç kısımlarda ise manyetit yoğun olarak görülür.

Bir metalürjik sürecin, bir dönüşümün, bir kimyasal değişimin izlenen yola ve süreye bakılmaksızın olabilirliği, termodinamik olarak belirlenir [11]. Tufal oluşumunda da termodinamik koşulları inceleyebilmek için, tufal tabakasının oluştuğu tavlama sıcaklığı ve tufal tabakasının çelik yüzeyinden ayrıldığı haddeleme sıcaklığı önem kazanmaktadır.

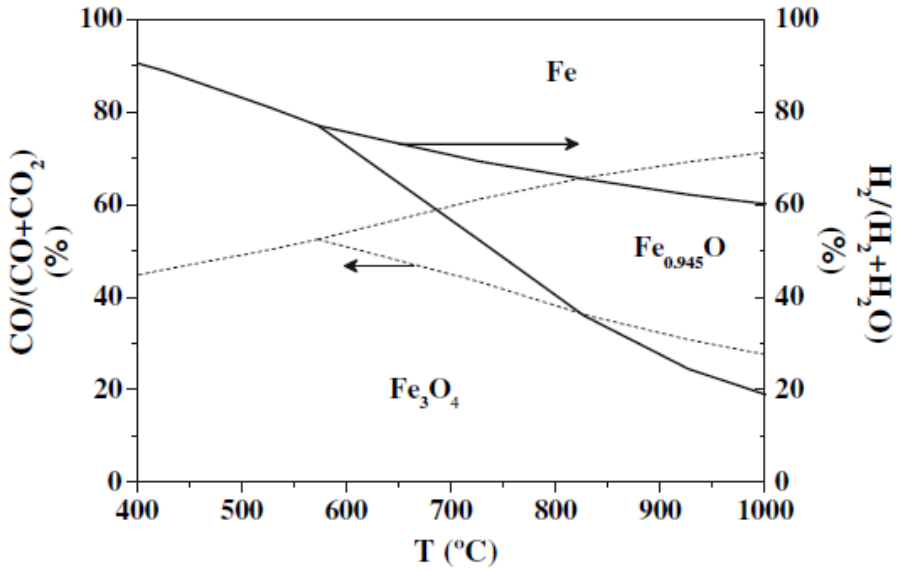
Tavlama sıcaklığı çeliğin cinsine, ingot ebadına ve haddehanenin karakteristiklerine bağlı olarak 1180 ºC ile 1340 ºC arasında değişir [12].

Haddeleme sıcaklığı ise genel olarak çelikteki karbon yüzdesine göre Çizelge 4.1' deki sınırlar içerisinde değişmektedir.

Çizelge 4.1 : Çeliklerin karbon içeriklerine göre haddeleme sıcaklıkları [12].

Çelikte (% C)	Sıcaklık Aralığı (ºC)
0.20'ye kadar	1160 - 1240
0.20 – 0.40	1140 - 1200
0.40 – 0.60	1120 - 1170
0.60'dan fazla	1100 - 1150

Tufalin içerisinde her zaman hematit fazı oluşmayabilir. Çeliğin yüksek sıcaklıkta beklediği ortamın, çok düşük de olsa, indirgeyici koşulda olması hematit oluşumunu engeller. Şekil 4.4'te demir oksit fazlarının kararlı olduğu bölgeleri gösteren Fe-O-C ve Fe-O-H denge sistemi verilmiştir.



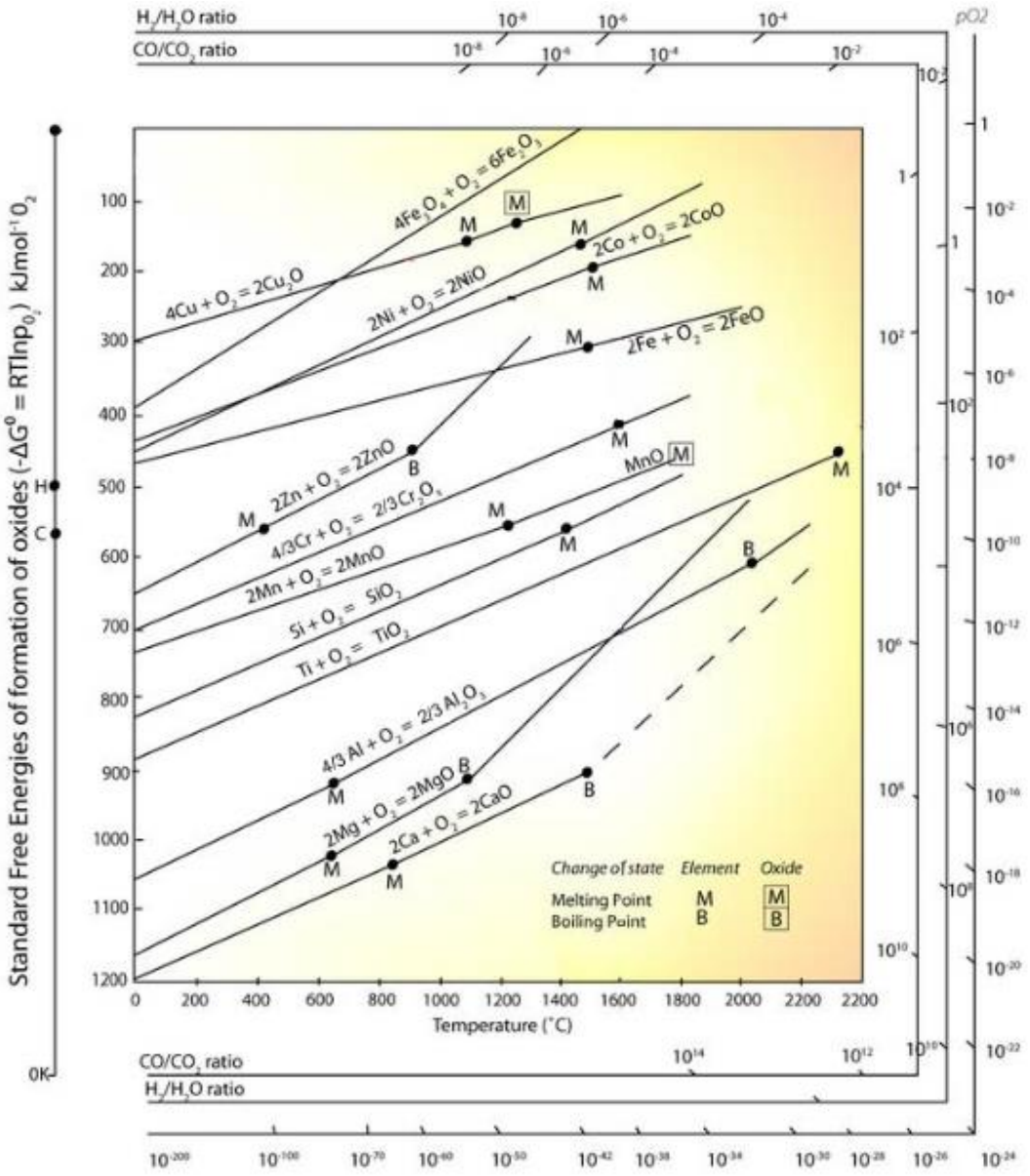
Şekil 4.4 : Fe-O-C ve Fe-O-H denge sistemi [13].

Tufali oluşturan demir oksit katmanları içerisinde, çelikte bulunan alaşım elementlerinin oksitlenmiş halleri de bulunur.

Çelikte bulunan bu alaşım elementlerinin oksitlenme potansiyeli Ellingham diyagramı ile takip edilebilir. Ellingham, 1944 yılında oksitli bileşenlerin sıcaklığa karşı oluşum standart serbest enerji değişimlerini gösteren grafiği çizen ilk kişidir. Daha sonraları aynı diyagram sülfürlü, klorürlü, florürlü vb. bileşenler için de çizilmiştir. Ellingham diyagramında bulunan lineer doğruların eğimi, reaksiyonun entropisindeki değişimi vermektedir.

Çelikte yaygın olarak bulunan alaşım elementlerinin oksitlenme potansiyeli Al, Ti, Si, Mn ve Cr sırasıyla azalmaktadır. Ni ve Cu' nun oksitlenme potansiyeli Fe'den azdır. Şekil 4.5'teki Ellingham diyagramından bu sıra izlenebilir. Görüleceği gibi bu diyagramda en düşük oluşum serbest enerjisine sahip olan kararlı oksitlerden az kararlı oksitlere göre dizilmiş metallerin oluşum serbest enerji değişimleri verilmiştir.

Ellingham, 1944 yılında oksitli bileşenlerin sıcaklığa karşı oluşum standart serbest enerji değişimlerini gösteren grafiği çizen ilk kişidir. Daha sonraları aynı diyagram sülfürlü, klorürlü, florürlü vb. bileşenler için de çizilmiştir. $\Delta G°$ - T diyagramlarından aşağıdaki çıkarımlar yapılabilir:



Şekil 4.5 : Oksit bileşenler için Ellingham Diyagramı [14].

4.2 Stronsiyum Karbonat

Stronsiyum karbonat beyaz renkte ve genellikle sölestin olarak bilinen stronsiyum sülfat ($SrSO_4$)'ın amonyum ya da sodyum karbonat ile reaksiyonu sonucu elde edilen toz yapısıdır. Sölestin cevheri yaygın olarak sedimanter kayalarda özellikle dolomitlerde boşlukların çeperlerinde, anhidrit ile birlikte evaporit çökellerde, hidrotermal damarlarda, nadiren bazik magmatik kayalarda oluşmaktadır.

Deneysel çalışmalarda stronsiyum karbonat, tufalden elde edilen demir oksit bileşiği ile stokiyometrik olarak istenilen karışımı oluşturmak için kullanılmıştır.



Şekil 4.6 : Stronsiyum karbonat tozu [15].

Stronsiyum karbonatın oluşumu ile ilgili olarak bahsedilen reaksiyon örneklerinden biri aşağıdaki gibi oluşmaktadır.

$$SrSO_4(k) + Na_2CO_3(s) \rightarrow SrCO_3(k) + Na_2SO_4(s) \quad \textbf{(4.1)}$$

5. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Son yıllarda stronsiyum hekzaferrit üzerinde yapılan çalışmalar, özellikle üretim yöntemleri ve nihai ürünün manyetik özellikleri üzerine etki eden parametreler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu parametreler;

- Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi
- Tane boyutu ve safsızlık
- Sinterleme sıcaklığı ve süresi
- SrO/Fe_2O_3 mol oranı önemlidir.
- Katkı elementleri ve oranları

Ferrit kalıcı mıknatısların genel formülü $MO.6Fe_2O_3$'dür. Stronsiyum bazlı bu tip mıknatıslarda genel olarak kullanılan hammaddeler demir oksit ve stronsiyum karbonattır [16].

Sert manyetik malzemelerin başlıca manyetiklik özellikleri ve birimleri;

Maksimum enerji değeri, $(BH)_{max}$, MGOe

Manyetik akı yoğunluğu, B_r, Gauss

Koersivite, H_c, Oersted şeklindedir [16].

Kalıcı mıknatısların koersiviteleri 120 Oersted' den daha büyüktür ve bu değer mıknatıstaki stronsiyum hekzaferritin oranına göre değişmektedir.

Stronsiyum ferrit mıknatıslarında stokiyometrik oranlar, kullanılan demirli kaynaktaki hematit fazına göre belirlenen sronsiyum oksit ile sağlanır. Elde edilecek olan stokiyometrik oran genelde olarak $MO.6Fe_2O_3$ formülü ile belirlenmelidir.

SrO 'in yetersiz olduğu karışımlarla ($SrCO_3/Fe_2O_3$ oranı 1:6 olarak alınmıştır) yapılan bir çalışmada, harmanın kalsinasyonu ile elde edilen stronsiyum hekzaferritin oranı %80 'ler seviyesinde düşük bulunmuştur [16]. İstenilen stronsiyum hekzaferrit oranı mümkün olduğunca %100 seviyelerinde olmalıdır. Bu oran elde edilecek olan mıknatıs ürününün manyetik özellikleri açısından önemlidir.

Çizelge 5.1 : Yetersiz SrO karışımıyla hazırlanan harmanın kalsinasyon süresine bağlı olarak stronsiyum hekzaferritin ağırlıkça oranı [16].

Harmandaki $SrCO_3$ / Fe_2O_3 Oranı	Kalsinasyon süresi, Sa	XRD Rietvelt analizleri, %Ağırlık, Fe_2O_3	XRD Rietvelt analizleri, % Ağırlık, $SrFe_{12}O_{19}$
1/6.0	2	18,7	81,3
1/6.0	4	16	84

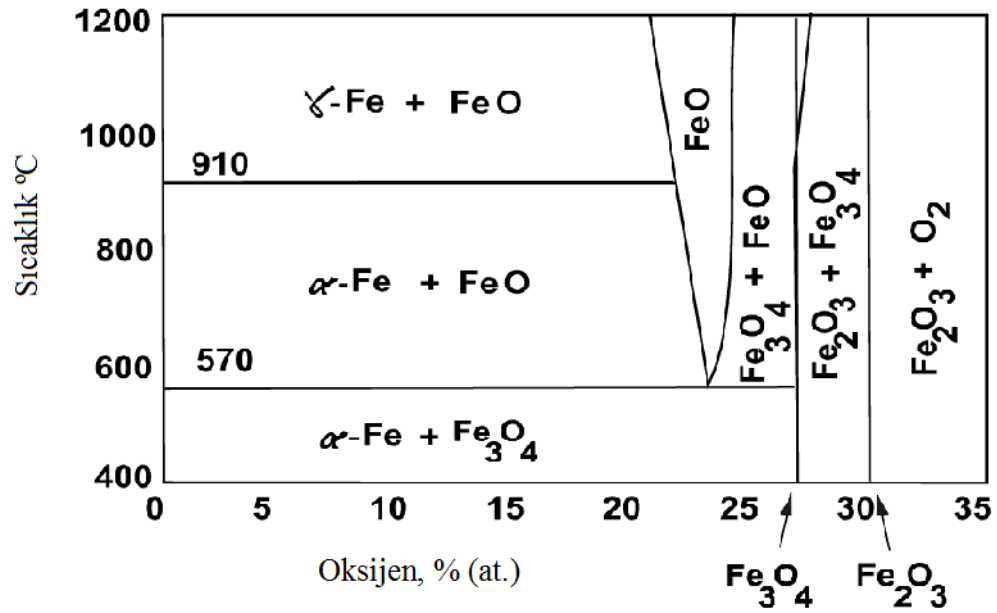
SrO/Fe_2O_3 oranının 1:4 şeklinde kullanıldığı bir başka çalışmada mıknatısın yoğunluğunun ve mıknatıslık özelliklerinin kalsinasyon sıcaklığı ile arttığı belirlenmiştir [17].

Çizelge 5.2 : Mıknatıs yoğunluğunun ve mıknatıslık özelliklerinin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi [17].

Harmandaki SrO/Fe_2O_3 Oranı	Kalsinasyon sıcaklığı, ^oC	Sinterleme sıcaklığı, ^oC	Yığınsal yoğunluk, g /cm^3	Relatif Br (mV)	Kalıcı manyetizasyon (G:gauss)
1/4.0	1000	1250	4,66	4,13	590
1/4.0	1100	1250	4,77	4,29	612,86

Kalsinasyon aşamasına gelmeden önce tufal tozunun stronsiyum karbonat tozuyla stokiyometrik oranının sağlanabilmesi için fırında yüksek sıcaklıkta tutulması gerekmektedir. Böylece yapının tamamının Fe_2O_3 yapısına dönüştürülmesi sağlanmış olur [12].

Şekil 5.1'de yer alan Fe-O denge diyagramında görüleceği gibi ortamdaki oksijen oranın artması ile demir oksit yapısı Fe_2O_3 yapısına dönüşmektedir. Demir oksitlerin farklı fazlarını farklı sıcaklıklarda kararlı kılan oksijen seviyeleri verilmiştir [18].



Şekil 5.1 : Fe–O denge diyagramı [19].

Genel olarak oksitleyici koşullarda yapılan kalsinasyon işleminde, karbonatların parçalanmasının ardından sistemde yer alan maddelerin oluşturduğu bileşikler (veya spinel yapılar) oluşur. Stronsiyum karbonat ve demiroksitlerin bulunduğu harmanın oksitleyici koşullardaki kalsinasyonunda, stronsiyum karbonatın parçalanarak stronsiyum oksite, demir oksitlerin de en üst oksit seviyelerine oksitlenmeleri ve ardından stronsiyum hekzaferrit bileşiğini (veya spinel yapısını) oluşturmaları beklenmelidir [8].

Sert ferrit mıknatıslarda daha önce de bahsedildiği gibi üretim koşullarının yanı sıra başka etkili parametreler de mevcuttur. Tane büyümesini engellemek amacıyla %99 saflıkta, tane boyutu 0.5 -1.0 μm olan %1'lik SiO_2 kullanılan ve Çizelge 5.2'de yer alan değerlerin oluşmasını sağlayan çalışmada kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak manyetik özellikler artmıştır.

Özellikle dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de sinterlemedir. Sinterleme yüksek sıcaklıklarda yapılacağı için tane büyümesine yol açmaktadır. Uygun katkı maddelerinden, özellikle SiO_2 katkısı, sinterleme aşamasındaki yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen tane büyümesini kontrol altında tutma amacıyla gerçekleştirilir. Aynı şekilde yoğunluk ve çekinti olayları da sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişir [20].

Bir diğer önemli etken katkı maddesi ise CaO' dir. SiO_2 ve CaO katkı maddelerinin nihai ürün üzerindeki etkilerini inceleyen bir araştırma yapılmıştır. CaO ilavesi ile yoğunluk ve dolayısıyla koersivitenin artmasını sağlar. Ferrit mıknatıslarda yaklaşık olarak 4,90 g/cm^3 dolaylarında bir yoğunluğa ulaşılması amaçlanır [3]. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak tane boyutunda da büyüme meydana geleceği için manyetik özellikler kötü etkilenir. Bu sebeple SiO_2 ilavesiyle birlikte tane büyümesi kontrol altına alınmış olur. En uygun değerlere ulaşmak için CaO/SiO_2 oranı yaklaşık 1 olacak şekilde ayarlanmalıdır. Elde edilebilecek en uygun sonuçlar, CaO/SiO_2 oranlarının 0.5 olacak şeklinde seçilmesiyle elde edilmiştir. Bu durumda mıknatısın hem yoğunluğu, hem de koersivite ve maksimum enerji değeri en ideal değerlere ulaşmaktadır. Sinterleme sıcaklığının büyüklüğüne ve SiO_2/CaO oranının azalmasına bağlı olarak tane boyutları 100 mikron seviyelerine kadar çıkmaktadır. Bu durumu engellemek için sinterlemeden sonra sıcaklığı belli bir sıcaklığa kadar yavaşça soğutmak gerekmektedir. 1280 ºC sıcaklıktan dakikada 3 ºK soğutarak 1150 ºC'ye kadar getirilerek tane büyümesi önlenmektedir [21].

Bir başka çalışma tıpkı demir gibi +3 değerlikli olan $Al^{+3}, Cr^{+3}, Ga^{+3}, Sc^{+3}$ iyonları üzerine yapılmıştır. Bu çalışmada önemli noktalardan biri Cr elementinin, çelikhane tufallerinde de bulunması itibariyle etkisinin önemli olmasıdır.

Krom ilavesi ile birlikte; katı çözelti $SrFe_{(12-x)}Cr_xO_{19}$ şeklini alır. +3 değerlikli krom miktarının artmasıyla birlikte kafes parametreleri küçülür ve manyetik doygunluk sınırı ile Curie sıcaklığı düşer. Maksimum enerji değeri ise Cr^{+3} ve Al^{+3} katkılarında artış gösterir. Kromun $5\,Fe_2O_3$ + Cr_2O_3 + $SrCO_3$ reaksiyonunu gerçekleştirmek için 1200-1300º K sıcaklıklarında kalsinasyo yapılmıştır. Burada dikkate alınacak bir diğer husus, molar oranın 5:1:1 şeklinde olmasıdır [22].

Bu ilavelerle birlikte, başlangıçta manyetik doygunluk sınırı artmış dahi olsa maksimum enerji değeri yükseleceği için manyetik özelliklerde gelişme sağlanacaktır.

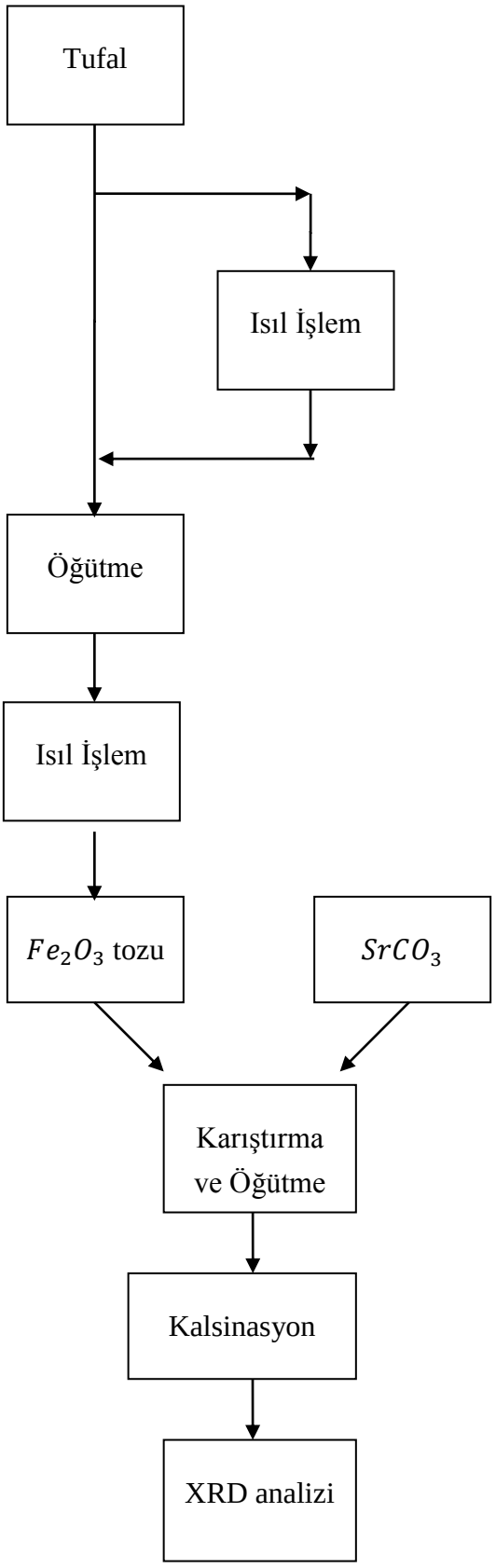
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Stronsiyum hekzaferrit mıknatıs sentezi kapsamında yapılan bu tez çalışmasında demir oksit kaynağı olarak tufal tozu ve stronsiyum karbonat karışımı ile stronsiyum hekzaferritin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında yapılan işlem sırası şu şekilde sıralanabilir;

- Tufal öğütülerek toz haline getirilmiştir. Öğütme aşaması büyük ve küçük bilyalı değirmenlerle kaba bir şekilde gerçekleştirildikten sonra atritör tipi öğütücü kullanılarak ince öğütme yapılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.
- Öğütme kolaylığı bakımından tercihli olarak tufal, yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutularak, faz değişimine bağlı olarak yapılan bir işlem basamağı kullanılabilmektedir.
- Öğütülen tufal tozu, stokiyometrik olarak stronsiyum karbonatla birlikte stronsiyum hekzaferrit oluşturabilmek için yüksek sıcaklıkta tutulup hematit tufalin hematit fazına dönüşümü sağlanmıştır.
- Stronsiyum hekzaferritin stokiometrik oranında ve yakın oranlarında stronsiyum karbonatla karıştırılmıştır. Bu işlem kademesi, elde edilecek stronsiyum hekzaferrit mıknatısın oluşum reaksiyonunun verimini analiz edebilmek açısından önemlidir.
- Seçilen sıcaklık ve sürelerde kalsinasyon yapılmıştır. Bu işlem kademesi yapılacak olan analizlerin sağlamasını yapabilmek için birden çok parametre (farklı sıcaklık ve farklı süre) seçmek suretiyle yapılmıştır. Kalsinasyon işleminin yüksek sıcaklıklarda teşekkül etmesi neticesinde tozlarda sinterleme etkisi görülebilmektedir. Bu sebeple kısa süreli bir öğütme yapılarak bir sonraki deney aşamalarında ihtiyaç duyulan ince taneli tozlar elde edilir.
- Stronsiyum hekzaferritin dönüşümü sağlanmıştır.
- Seçilen parametrelere göre stronsiyum hekzaferritin dönüşümü XRD analizi ile izlenmiştir.

Şekil 6.1'de çalışmasında yer alan prosesler anahatlarıyla verilmiştir.



Şekil 6.1 : Tez çalışma konularının şematik olarak gösterimi.

6.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneylerde, stronsiyum hekzaferrit üretimi için çelikhane tufali ve ticari stronsiyum karbonat kullanılmıştır.

6.1.1 Tufal

Demir oksit kaynağı olarak stronsiyum hekzaferrit mıknatıs sentezinde kullanılabilecek düşük karbonlu alaşımsız çeliklerin kimyasal bileşimi Çizelge 6.1'de verilmiştir. Tufalin kaynağı düşük karbonlu alaşımsız çeliklerin bileşimindeki elementlerin üst ve alt değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Düşük karbonlu alaşımsız çelik kütüğün genel kimyasal bileşimi.

	Filmaşin	**İnşaat Çeliği**	
		Düşük Manganlı	**Yüksek Manganlı**
Element	**Oran (ağ. %)**		
C	0.06 – 0.09	0.18 – 0.23	0.18 – 0.23
Si	0.10 – 0.13	0.21 – 0.25	0.21 – 0.25
Mn	0.45 – 0.50	0.65 – 0.85	0.90 – 1.10
Cu	0.20 – 0.35	0.20 – 0.35	0.20 – 0.35
Diğer	~0.15	~0.15	~0.15
Fe	Geri kalan	Geri kalan	Geri kalan

Çizelge 6.2 : Tufalin kaynağı düşük karbonlu alaşımsız çeliklerin bileşimindeki elementlerin alt ve üst değerleri.

	Filmaşin	
	Oran (ağ. %)	
Element	**Demir Dışındaki Element Az**	**Demir Dışındaki Element Çok**
C	0.06	0.09
Si	0.10	0.13
Mn	0.45	0.50
Cu	0.20	0.35
Diğer	~0.10	~0.15
Fe	Geri kalan	Geri kalan

	İnşaat Çeliği			
	Düşük Manganlı		Yüksek Manganlı	
	Oran (ağ. %)			
Element	**Demir Dışındaki Element Az**	**Demir Dışındaki Element Çok**	**Demir Dışındaki Element Az**	**Demir Dışındaki Element Çok**
C	0.18	0.23	0.18	0.23
Si	0.21	0.25	0.21	0.25
Mn	0.65	0.80	0.90	1.10
Cu	0.20	0.35	0.20	0.35
Diğer	~0.10	~0.15	~0.10	~0.15
Fe	Geri kalan	Geri kalan	Geri kalan	Geri kalan

Çizelge 6.2'de verilen bileşimlerdeki filmaşin ve inşaat çelik kütüklerinde oluşan tufallerin elementlerinin oksit bazda hesaplanan değerleri Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Çizelge 6.2'de filmaşin için verilen oranlardaki elementlerin oksitlenmiş hallerinin oranları.

Tufaldeki Oksit Bileşenler		
Oksit Bileşen	**Demir Dışındaki Element Az**	**Demir Dışındaki Element Çok**
Fe_2O_3	~99.2	~98.85
SiO_2	0.14	0.19
MnO	0.4	0.45
Cu_2O	0.15	0.27
Diğer	~0.10	~0.15

Çizelge 6.4 : Çizelge 6.2'de inşaat çelikleri için verilen oranlardaki elementlerin oksitlenmiş hallerinin oranları.

Tufaldeki Oksit Bileşenler					
Düşük Manganlı İnşaat Çeliği Tufali			**Yüksek Manganlı İnşaat Çeliği Tufali**		
Oksit Bileşen	**Demir Dışındaki Element Az**	**Demir Dışındaki Element Çok**	**Oksit Bileşen**	**Demir Dışındaki Element Az**	**Demir Dışındaki Element Çok**
Fe_2O_3	~98.8	~98.45	Fe_2O_3	~98.62	~98.20
SiO_2	0.31	0.37	SiO_2	0.32	0.38
MnO	0.58	0.72	MnO	0.81	0.99
Cu_2O	0.15	0.27	Cu_2O	0.15	0.27
Diğer	~0.10	~0.15	Diğer	~0.10	~0.15

Çizelge 6.3'de yapılan hesaplamalarda demir oksit bileşimi, demirin en yüksek oksijen içeriğine sahip olan Fe_2O_3 fazı olarak alınırken, mangan MnO, bakır Cu_2O ve silisyum SiO_2 şeklindeki bileşikleriyle hesapa dahil edilmiştir. Buradan görüleceği gibi %98. –99.4 aralığındaki Fe_2O_3 stronsiyum hekzaferrit sentezi için ihtiyaç duyulan demir oksit (hematit) miktarını karşılamaktadır. Bu çalışmada farklı bir kaynak olarak kullanılması düşünülen Ereğli Demir Çelik A.Ş'den sağlanan tufalde demir oksit oranı daha yüksek olabilir. Cevherden üretilen empürite elementleri düşük, alaşımsız ve düşük karbonlu bir çeliğin kimyasal analizi Çizelge 6.5' de verilmiştir. Bu çeliğin tufalinde elementlerin oksit hallerinin hesaplanan değerleri de Çizelge 6.6'de verilmiştir.

Çizelge 6.5 : Cevherden üretilen alaşımsız, düşük karbonlu çeliğin genel kimyasal bileşimi.

Element	**Oran (ağ. %)**
Fe	~99.59
Mn	0.25
Si	0.035
Diğer	~0.13

Çizelge 6.6 : Çizelge 6.5'de verilen oranlardaki elementlerin oksitlenmiş hallerinin oranları.

Oksit Bileşen	Oran (ağ. %)
Fe_2O_3	~99.63
MnO	0.22
SiO_2	0.05
Diğer	~0.10

Cevherden üretim yapan tesislerde, çelik içerisinde bulunan empüritelerin miktarı hurda ile üretim yapan elektrik ark fırınlarındaki çeliklerden daha azdır. Çizelge 6.5'de de görüldüğü gibi stronsiyum hekzaferrit mıknatıs sentezi için ihtiyaç duyulan Fe_2O_3 miktarının genellikle daha yüksek olduğu göz önünde bulundurulmaktadır. Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.5'te verilen, hesaplanan değerler, tufalin genel bileşimleri ile ilgilidir. Çalışmalarda kullanılan tufalin bileşimi de bu aralıklardadır.

6.1.2 Stronsiyum Karbonat

Stronsiyum hekzaferrit mıknatısı üretiminde stronsiyum kaynağı olarak ticari stronsiyum karbonat kullanılmıştır. Kullanılan ticari stronsiyum karbonatın saflığı %98'in üzerindedir.

6.2 Deneyde Kullanılan Cihazlar

6.2.1 Fırın

Toz öğütme işleminin verimini artırmak amacıyla $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ faz dönüşümünü sağlamak, stokiyometrik bir oran elde edebilmek için hematit oluşumunu sağlamak, istenilen oranlarda karıştırılan stronsiyum karbonat ve tufal tozunun kalsinasyonu işlemiyle stronsiyum hekzaferrit elde etmek, için yapılan kalsinasyon işlemi için kullanılmaktadır.

Çalışmalar HUPPERT marka elektrik dirençli fırın kullanılmıştır.

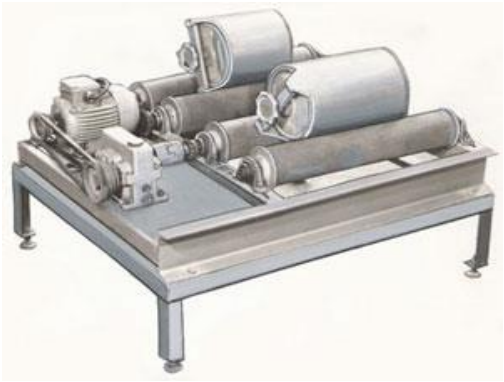


Şekil 6.2 : K. H. Huppert Co. marka fırın.

Fırın maksimum 1300 ºC'ye çıkabilmektedir.

6.2.2 Bilyalı Değirmen

Deneylerde kullanılan tufalin boyutunu düşürmek amacıyla KHD Hunboldt Wedag marka büyük ve küçük boy bilyalı değirmen kullanılmıştır.



Şekil 6.3 : Bilyalı değirmen.

6.2.3 Atritör Tipi Öğütücü

Deneylerde kullanılan tufalin boyutunu bilyalı değirmenin yaptığı öğütmeden daha ince tane boyutlarına düşürmek amacıyla kullanılmıştır. Böylece daha ince tane yapısına sahip tozlarla yapılan çalışmlarda, hem mekanik hem de manyetik olarak daha iyi sonuçlar elde edilecek ve mıknatıs ürününün verimi istenilen seviyelere çıkarılmış olacaktır.



Şekil 6.4 : Atritör tipi öğütücü.

6.2.4 Elek Analiz Cihazı

Tufal tozlarının boyutsal karakterizasyonunu yapmak için 120 µ, 180 µ, 250 µ'luk eleklerden oluşan elek analiz cihazı kullanılmıştır.

Stronsiyum karbonat üretimi için 100 µm elek altı kullanılmıştır.



Şekil 6.5 : Elek analiz cihazı.

6.2.5 Manyetik Ayırıcı

Temiz tufal tozu elde edebilmek için tufaller manyetik ayrıştırıcıdan geçirilmiş ve böylece metal dışı safsızlıktan giderilmiştir.



Şekil 6.6 : Manyetik ayrıştırıcı.

6.3 Deneylerin Yapılışı

Tez çalışmasının deney aşamaları toz hazırlama ve nihai mıknatıs ürünü elde etmek şeklinde iki kısımda yapılmıştır.

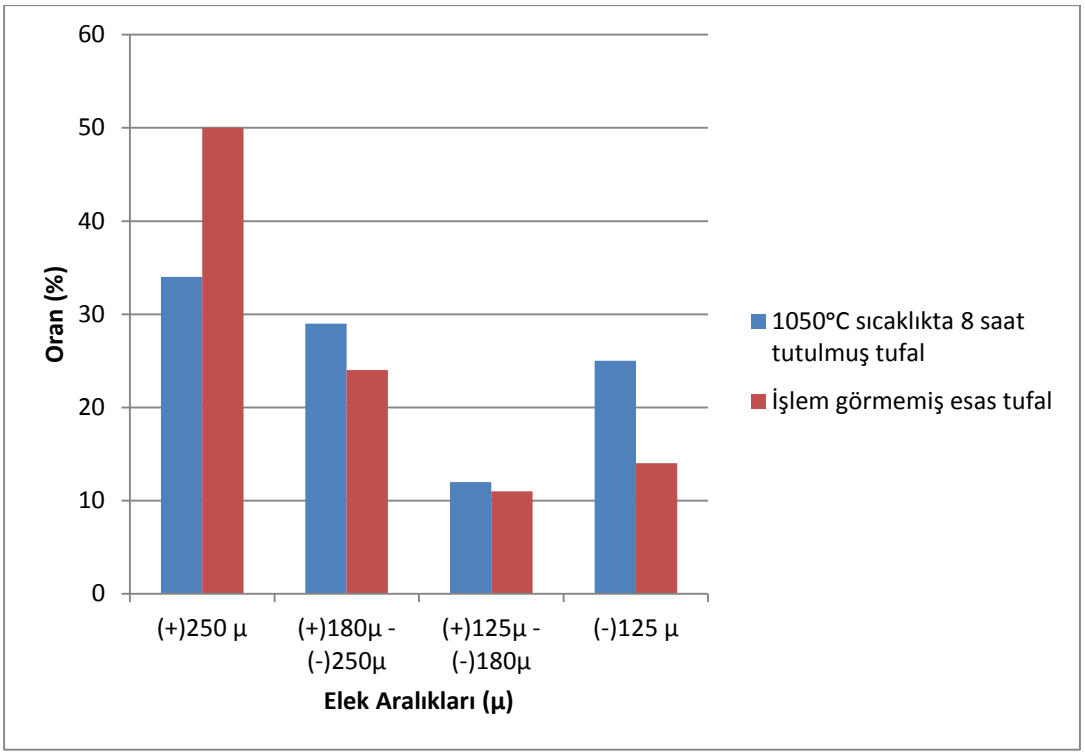
6.3.1 Tufalin Öğütülmesi Çalışmaları

Deneysel çalışmaların bu bölümünde tufalin öğütülmesi ile ilgili çalışmalara yer verilmiştir.

Çalışmada, tufalin işlemsiz halinin ve atmosferik koşulda 1050 ºC sıcaklıkta 8 saat sürede bekletilmiş halinin bilyalı değirmende öğütülmesi ile ulaşılan boyut aralıklarının oransal karşılaştırılması ile öğütme performans analizleri yapılmıştır. Bu şekilde yüksek sıcaklıkta atmosferik koşulda bekletilen tufalin ana yapısında $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ faz dönüşümünün öğütme performansına etkileri incelenmiştir.

Tufalin öğütülebilirliği üzerine yapılan çalışmada iki farklı tufal numunesi yaklaşık 517 gram olacak şekilde hazırlanmıştır. Numunelerden biri herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmadan ve diğer numune fırında 8 saat süreyle 1050 °C'de ısıtılarak $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ dönüşümü sağlanmıştır. Ardından numuneler bilyalı öğütücüde 12'şer dakika olmak üzere öğütülmüş ve elek analizleri yapılmıştır. Elek analizinde 250µ, 180µ ve 125µ'luk elekler kullanılmıştır.

Isıl işlem görmüş ve ısıl işlem görmemiş iki farklı numunede ortaya çıkan öğütme sonuçları aşağıdaki Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.7 : 1050 ºC sıcaklıkta 8 saat süreyle tutulmuş tufal ve herhangi bir ısıl işlem uygulanmamış tufalin öğütme sonrası tane boyutu dağılımı.

Şekil 6.7'den ısıl işlem uygulanmış numunenin ince boyut aralığının miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. +250 mikron boyuttaki toz oranı ısıl işlem yapılmamış tufalde %50 iken ısıl işlem yapılmış tufalde %34'e düşmüştür. Buna karşılık -125 mikron boyuttaki toz oranı ısıl işlem yapılmış tufalde %25'e ulaşmış ve ısıl işlem yapılmamış tufalde 14 'de kalmıştır. Bu sonuç, manyeyit–hematit dönüşümünün -125 mikron boyuta öğütmede %44 artış sağladığını göstermektedir. Manyeyit–hematit dönüşümü ile tufalin sertlik değerlerindeki düşme tufalin öğütülme performansını arttırmıştır.

Hematit fazının sertlik değeri 5.5 Mohs sertliğine karşılık gelen 669 Vickers sertlik değeridir. Manyetit fazının sertlik değeri de 5.75 Mohs sertliğine karşılık gelen 745'dir [23]. Buna göre ısıl işlemle hematite dönüşen tufalin sertliğinin düşmesi ile öğütülme performansı artmıştır.

6.3.2 İki Farklı Tufal İle Yapılan Kalsinasyon Çalışmalarının Sonuçları

Çalışmalarda Kroman Çelik Sanayi A.Ş.'nin sürekli döküm tesisinden farklı zamanlarda sağlanan iki farklı tufal kullanılmıştır. Tesiste üretilen düşük karbonlu alaşımsız çelik kütüklerin tufalleri farklı empürite içeriklerine sahiptir.

6.3.2.1 Tufal (1) İle Yapılan Kalsinasyon Çalışmalarının Sonuçları

Çalışmalarda kullanılan Tufal (1)'in kimyasal bileşimi Çizelge 6.7'da verilmiştir.

Çizelge 6.7 : Tufal (1)'in kimyasal bileşimi.

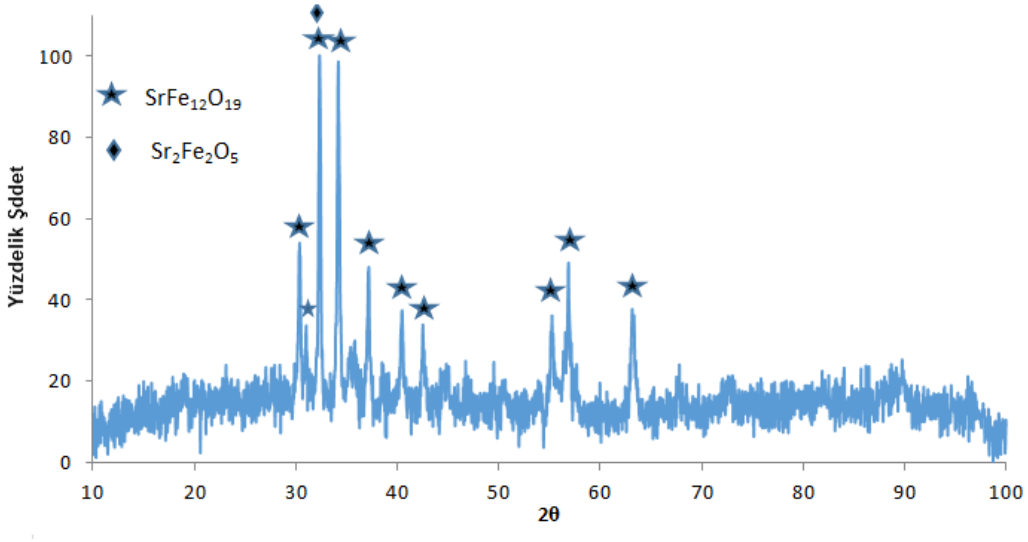
Oksit Bileşen	Oran (ağ. %)
Toplam Demir Oksit	~93,65
SiO_2	3,65
MnO	0,75
Cu_2O	0,45
Cr_2O_3	1,31
Diğer	~0,20

Stronsiyum hekzaferrit üretimi için Çizelge 6.8'de açıklandığı gibi "Tufal (1)" tozları iki farklı oranda stronsiyum karbonat tozları ile karıştırılmış ve karışımlar kalsine edilmiştir.

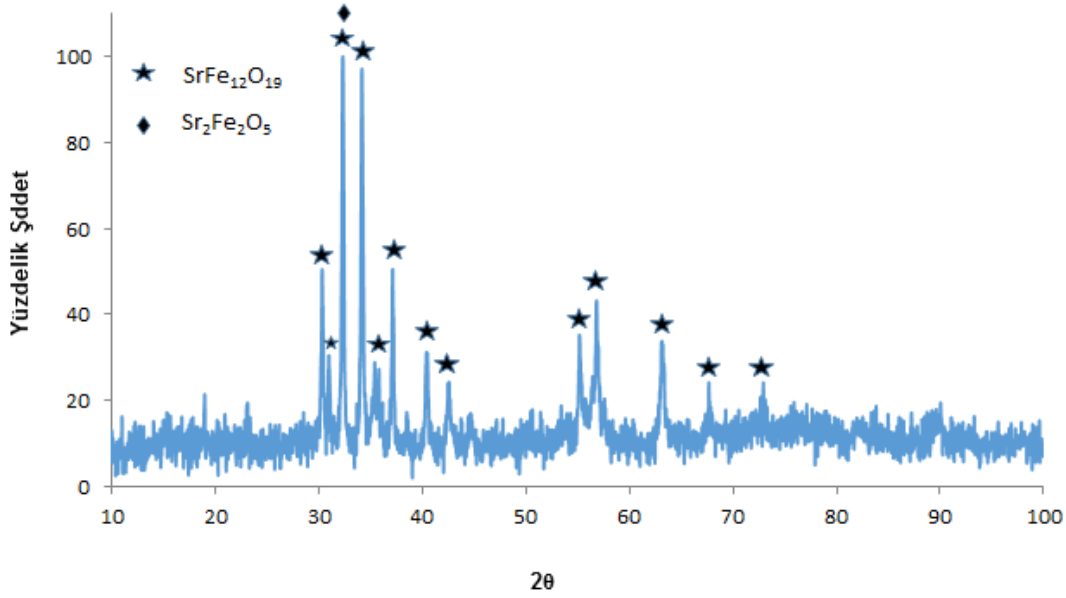
Çizelge 6.8 : Stronsiyum hekzaferrit toz üretimi için Tufal (1) kullanılarak yapılan işlemler.

İşlem Sırası	Yapılan İşlemler
1	Büyük boy bilyalı değirmende öğütülen Tufal (1) 24 saat süreyle küçük bilyalı öğütücüde öğütüldü. SrO/Fe_2O_3 stokiyometrik oran 1/6 ve 1/5.5 olacak şekilde $SrCO_2$ ile karıştırılarak karışımlar hazırlandı.
2	1200ºC'de 24 saat kalsinasyon yapıldı.
3	Kalsinasyon ürünlerinin XRD analizleri yapıldı.

Yapılan işlemlerin ardından elde edilen kalsinasyon ürünlerinin XRD analizleri yapılmıştır. XRD analiz diyagramları Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.8 : Tufal (1) ile SrO/Fe_2O_3 stokiyometrik oran 1/6 olan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz diyagramı.



Şekil 6.9 : Tufal (1) ile SrO/Fe_2O_3 stokiyometrik oran 1/5.5 olan karışımın kalsinasyon ürününün XRD analiz diyagramı.

XRD analizlerinin Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da verilen diyagramları incelendiğinde her iki karışım oranlarındaki kalsinasyon ürünlerinde aynı fazların olduğu görülmektedir. Fe_2O_3 oranı görece düşük, yani empürite içeriği fazla olan tufal ile üretilen kalsinasyon ürününde fazların büyük oranı $SrO.6Fe_2O_3$ 'dır.Ancak XRD analizleri ile ulaşılan yarı kantitatif değer sonuçlarına göre bu stronsiyum hekzaferrit fazının oranı 1/5.5 oran karışımında %88, 1/6 oran karışımında %90 düzeylerindedir.

6.3.2.2 Tufal (2) İle Yapılan Kalsinasyon Çalışmalarının Sonuçları

Empürite miktarı daha az olan Tufal (2)'nin kimyasal analizi Çizelge 6.9'da verilmiştir.

Çizelge 6.9 : Tufal (2)'nin kimyasal analizi.

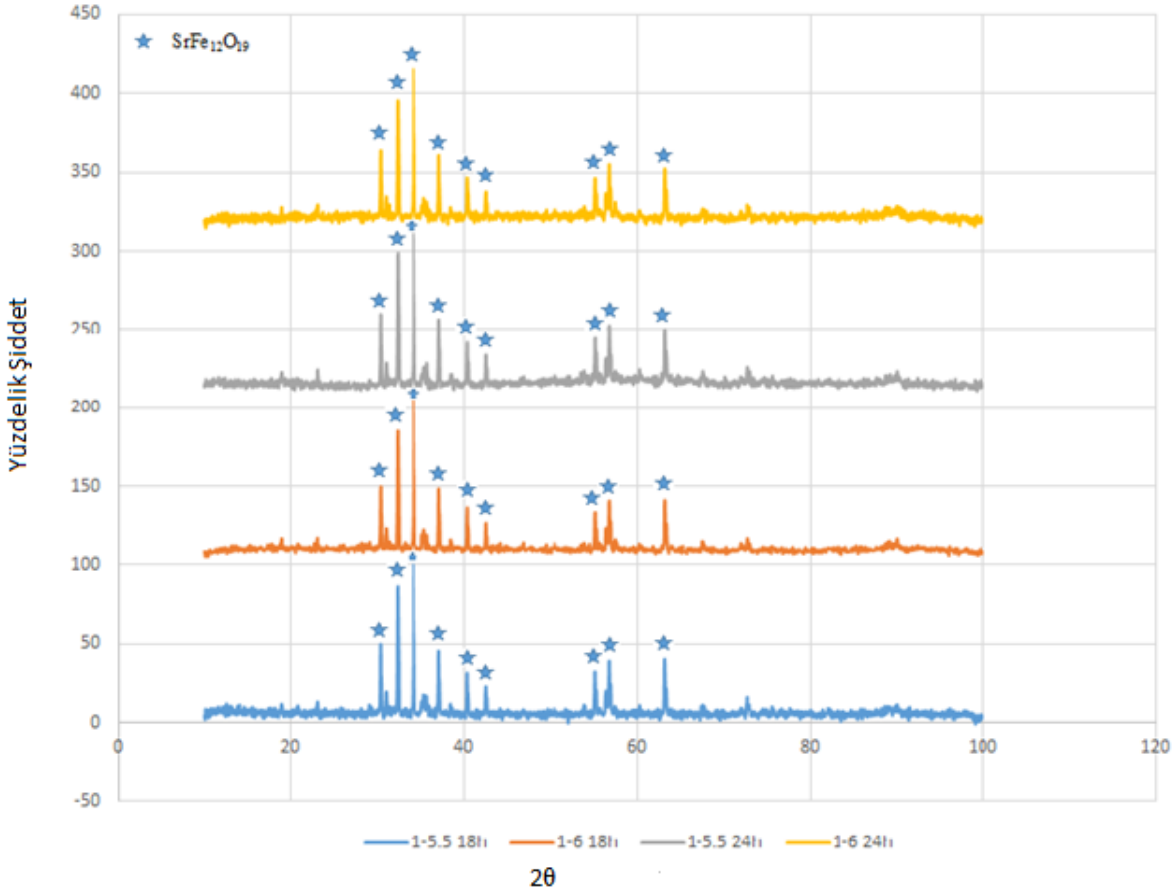
Oksit Bileşen	Oran (ağ. %)
Toplam Demir Oksit	~98,33
SiO_2	0,21
MnO	0,58
Cu_2O	0,24
Cr_2O_3	0,29
Diğer	~0,15

Stronsiyum hekzaferrit üretimi için Çizelge 6.10'da açıklandığı gibi "Tufal (2)" tozları stronsiyum karbonat tozları ile iki farklı oranda karıştırılmış ve karışımlar kalsine edilmiştir.

Çizelge 6.10 : Stronsiyum hekzaferrit toz üretimi için Tufal (2) bileşimi kullanılarak yapılan işlemler.

İşlem Sırası	Yapılan İşlemler
1	Büyük bilyalı değirmende öğütülmüş Tufal (2) 24 saat süreyle atritör tipi öğütücüde öğütüldü. SrO/Fe_2O_3 stokiyometrik oran 1/5.5 ve 1/6 olacak şekilde karışımlar hazırlandı.
2	1200ºC'de 18 ve 24 saat sürelerde kalsinasyon yapıldı.
3	Kalsinasyon ürünlerinin XRD analizleri yapıldı.

Şekil 6.10'da ifade edilen işlemlerin ardından elde edilen kalsinasyon ürünlerinin XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizlerinin diyagramları Şekil 6.10'da gösterilmiştir.



Şekil 6.10 : Tufal (2) karışımı kalsinasyon ürünlerinin XRD analiz diyagramları.

XRD analizlerinin Şekil 6.10'da verilen diyagramları incelendiğinde her iki karışım oranlarının iki farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon ürünlerinde sadece $SrO.6Fe_2O_3$ fazının bulunduğu görülmektedir. Yani fazların tamamı $SrO.6Fe_2O_3$'dır. XRD analizleri ile ulaşılan yarı kantitatif değer sonuçlarına göre de stronsiyum hekzaferrit fazının oranı hem 1/5.5 oran karışımında hem de 1/6 oran karışımında %100'dür.

İki farklı tufal ile yapılan bu çalışmaların sonuçlarından, tufalde bulunan empüritelerin kalsinasyon ürünlerindeki $SrO.6Fe_2O_3$ fazının oranını düşürmektedir. Tufalden empüriteleri istenilen düzeyde ayırma, laboratuardaki mevcut manyetik ayırıcı ile mümkün olmamıştır. Bu tez çalışmasının devamı olarak çalışmayı tamamlamak bakımından stronsiyum hekzaferrit üretiminde empüritelerin etkileri incelenmelidir.

7. SONUÇLAR

Bu çalışma ile stronsiyum hekzaferrit üretimi için tufalin demir oksit kaynağı olarak kullanılabileceği görülmüştür. Alaşımsız düşük karbonlu çelik üretiminde oluşan tufalde bulunan %98.7–99.4 aralığındaki Fe_2O_3, stronsiyum hekzaferrit sentezi için ihtiyaç duyulan demir oksit (hematit) miktarını karşılamaktadır.

Tufalin atmosferik koşulda yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemle sağlanan manyeyit–hematit dönüşümü öğütmede ince boyuta ulaşmayı kolaylaştırmaktadır. Manyeyit–hematit dönüşümü ile tufalin sertlik değerinin düşmesi tufalin öğütülme performansını arttırmaktadır.

Fe_2O_3 oranı görece düşük, yani empürite içeriği fazla olan tufal ile üretilen kalsinasyon ürünlerinin XRD analizlerinde fazların büyük oranı $SrO.6Fe_2O_3$'dır ve XRD analizleri ile ulaşılan yarı kantitatif değer sonuçlarına göre 1/5.5 ve 1/6 oranlarındaki harmanların kalsinasyon ürünlerinde stronsiyum hekzaferrit fazının oranı %88-90 düzeylerindedir.

Empürite içeriği düşük, Fe_2O_3 oranı yüksek olan tufal ile 1/5.6 ve 1/6 oranlarda karışımların iki farklı sürelerdeki kalsinasyon ürünlerinde sadece $SrO.6Fe_2O_3$ fazı vardır. Yani bu kalsinasyunn ürünlerinde fazların tamamı $SrO.6Fe_2O_3$ 'dır. XRD analizleri ile ulaşılan yarı kantitatif değer sonuçlarına göre de stronsiyum hekzaferrit fazının oranı hem 1/5.5 oran karışımında hem de 1/6 oran karışımında %100'dür.

Tufalde bulunan empüriteler, kalsinasyon ürünlerindeki $SrO.6Fe_2O_3$ fazının oranını düşürmektedir. Bu tez çalışmasının devamı olarak çalışmayı tamamlamak bakımından stronsiyum hekzaferrit üretiminde empüritelerin etkileri incelenmelidir.

KAYNAKLAR

[1] **A.Aydın, E.C. Ulutak, E.Güngör, M.A. İşsever.** (2010). Tufalden baryum ferrit mıknatıs üretimi İstanbul,Türkiye.

[2] **URL-1** <http://www.allianceorg.com/pdfs/OverviewontheWorldofMagnets.pdf>, alındığı tarih:12.01.2014**.**

[3] **URL- 2 <**http://commons.wikimedia.org/wiki/File:VFPt_cylindrical_magnets_ attractive.sv>, alındığı tarih: 13.01.2014

[4] **Onaran. K.** (1999). Malzeme Bilimi, Eskişehir, Sf: 141-150

[5] **N.Onur.** (2010). $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ Bileşiklerinin fiziksel özelliklerinin araştırılması, Adana, Türkiye

[6] **URL-3 <**http://malzemebilimi.net/dersnotlari/Malzemenin%20Elektriksel%20ve %20Manyetik%20%D6zellikleri%20malzemebilimi.net.pdf>,alındığı tarih 14.01.2014.

[7] **URL-4** <http://www.ecosid.com.tr/dosya/20120215__4719659686.pdf>, alındığı tarih: 10.01.2014.

[8] **C. Selçuk, H. Özkan, M. Bölük, İ. Akdümbek, S. Erüst, H. Kurtuluş**.(2012). Doğal atık maddelerden magnet üretiminin tasarlanması, İstanbul, Türkiye.

[9] **D. Gene`ve, D. Rouxel, P. Pigeat, B. Weber, M. Confente.** (2007). Surface composition modification of highcarbon low-alloy steels oxidized at high temperature in air, USA.

[10] **R. Matsumotoa, Y. Osumib, H. Utsunomiya.** (2014). Reduction of friction of steel covered with oxide scale in hot forging, Toyonaka, Japan.

[11] **M. K. ŞEŞEN.** (1998). Metalurjik süreçlerin kinetiği, İTÜ Kimya-Metalurji Fakütesi, Ofset Atölyesi, İstanbul, Türkiye, syf: 1, 86.

[12] **M. Yazıcı.** (1968). Demir–Çelik Metalurjisi, KOU kütüphanesi, Kocaeli, Türkiye.

[13] **M. Bleeker, S. Gorter, S. Kersten, H.Veringa.** (2010). Hydrogen production from pyrolysis oil using the steam-iron process: a process design study, Eindhoven, The Netherlands.

[14] **URL-5 <**http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham. php>, alındığı tarih : 02.01.2014.

[15] **URL-6** <http://en.wikipedia.org/wiki/FileSrCO3.jpg>, alındığı tarih: 15.01.2014

[16] **M. S. Ünal, F. E. Şeşen, C. F. Arısoy, M. K. Şeşen.** (2012). Tufalden tronsiyum ferrit mıknatıs üretimi, International Iron & Steel Symposium, Karabük, Türkiye.

[17] **A. Nuray, P. Boğaç.** (2005). Stronsiyum hekzaferrit seramik mınatıs üretimi, Seramik Türkiye, April 2005, Eskişehir, Türkiye.

[18] **G. V. Samsonov. (**1973). The oxide handbook, USA, syf: 85,475.

[19] **URL-7** <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fe-O_phase_diagr.svg>, alındığı tarih: 11.01.2014.

[20] **G. De With, R. Metselaar.** (2003) Science and technology of ferrite magnets; Modelling of coercivity and grain growth inhibition, Netherland.

[21] **J. Topfer, S. Schwarzer, S. Senz, D. Hesse.** (2004). Influence of SiO_2 and CaO additions on the microstructure and magnetic properties of sintered Sr-hexaferrite, Germany.

[22] **L. A. Bashkirov, Yu. L. Kostyushko.** (2004). Formation of Ferrite Chrotimes $BaFe_{10}Cr_2O_{19}$ and $SrFe_{10}Cr_2O_{19}$ in the Solid-Phase Reaction of Fe_2O_3 and Cr2O3 with Barium or Strontium Carbonate, Belarus.

[23] **URL-8** <http://m.wolframalpha.com/input/?i=hematite+magnetite+chromite+Mohs+hardness&lk=1&a=ClashPrefs_*MineralPropertyHardness>,alındığı tarih:11.01.2014.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Reşat ARAS

Doğum Yeri ve Tarihi: 20.12.1984

Adres: Ethemefendi cad. Ülke sok. 19/7 Erenköy/İstanbul

E-Posta: resataras@gmail.com

Lisans: Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği