



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce**

**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /**

**Tezin Savunma Tarihi : / /**

**Tez Danışmanı :**

**Trabzon**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında  
Damla Dilara ÇAKIL

MEKANOKİMYASAL SENTEZLEME YÖNTEMİ İLE  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ESASLI KALICI  
MIKNATISLARIN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 21 / 05 / 2019 gün ve 1805 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK

Üye : Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK

Üye : Doç. Dr. Yasin ALEMDAĞ

  
.....  
  
.....  
  
.....

Prof. Dr. Asim KADIOĞLU

Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Keşfedildikleri tarihten itibaren hekzagonal ferritlere olan ilgi her geçen gün daha da artmaktadır. Bu miktatıslar hem ticari hem de teknolojik olarak oldukça önemli malzemeler haline gelmişlerdir. Küresel çapta üretilen manyetik malzemelerin büyük çoğunluğunu oluşturmakla birlikte kullanım ve uygulama alanları oldukça fazladır. Yaygın uygulama alanları; manyetik kayıt ve veri depolama cihazları ve elektrikli cihazlarda, özellikle mikrodalga / GHz frekanslarında çalışan bileşenlerdir. Bu çalışmada mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile  $SrFe_{12}O_{19}$  tozları üretilerek morfoloji, yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışma boyunca bilgisi, tecrübesi ve fikirleriyle yol gösteren, desteğini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK'e, manyetik ölçümler konusundaki yardımları için Ulusal Metroloji Enstitüsünde çalışan Sayın Doç. Dr. Uğur TOPAL'a teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmasında kullanılan stronsiyum karbonat ve tufalin temin edilmesinde Dr. Raşit SEZER'e ve Ditaş Doğan Yedek Parça Tic. ve A.Ş. yetkililerine teşekkür ederim. Çalışmalarında bana destek olan Sayın Arş. Gör. Kürşat İCİN'e, Arş. Gör. Zafer GÖLBAŞI'na ve Arş. Gör. Sefa Emre SÜN BÜL'e, çalışma arkadaşlarım Ömer ŞAHİN'e, Semra ŞEN'e ve Merve GENÇTÜRK'e canı gönülden teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında desteklerini her daim yanımda hissettiğim değerli annem Leyla UZER'e, biricik kardeşim İlkin Mert UZER'e, kıymetli babaannem Türkan UZER'e ve sevgili eşim Murat ÇAKIL'a en kalbi duygularıyla teşekkür ederim. Son olarak bedenem yanımda olamasa da desteğini, varlığını hissettiğim biricik babam İlkin UZER'e canı gönülden teşekkür ederim.

Bu çalışma 119M111 numaralı TÜBİTAK 1005 projesi ile ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2018-7227 numaralı proje ile desteklenmiştir. Maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Damla Dilara ÇAKIL

Trabzon 2019

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Mekanokimyasal Sentezleme İle SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Esaslı Kalıcı Mıknatısların Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK‘ün sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 12/06/2019

Damla Dilara ÇAKIL

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

|  |      |
|--|------|
| ÖNSÖZ.....   | III  |
| TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....  | IV   |
| İÇİNDEKİLER.....   | V    |
| ÖZET .....   | VII  |
| SUMMARY .....  | VIII |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....  | IX   |
| TABLolar DİZİNİ.....   | XIII |
| SEMBOLLER DİZİNİ .....   | XIV  |
| 1. GENEL BİLGİLER.....   | 1    |
| 1.1. Giriş .....   | 1    |
| 1.2. Manyetik Malzemeler.....  | 6    |
| 1.2.1. Yumuşak Manyetik Malzemeler .....   | 7    |
| 1.2.2. Sert Manyetik Malzemeler .....  | 8    |
| 1.3. Stronsiyum Hekzaferrit Miknatislar .....  | 22   |
| 1.3.1. Stronsiyum Hekzaferrit Miknatisların Yapısal Özellikleri.....                 | 22   |
| 1.3.2. Stronsiyum Hekzaferrit Miknatisların Manyetik Özellikleri.....                | 25   |
| 1.3.3. Stronsiyum Hekzaferrit Miknatisların Elektrik ve Dielektrik Özellikleri ..... | 26   |
| 1.4. Stronsiyum Hekzaferritlerin Üretim Yöntemleri.....                              | 27   |
| 1.4.3. Sol-jel Yöntemi .....   | 27   |
| 1.4.4. Katı-Hal Yöntemi .....  | 28   |
| 1.4.5. Birlikte Çökeltme Yöntemi .....   | 29   |
| 1.4.6. Tuzlu Eriyik Yöntemi.....   | 29   |
| 1.4.7. Geleneksel Seramik Yöntemi .....  | 30   |
| 1.4.8. Mekanokimyasal Sentezleme Yöntemi .....                                       | 31   |
| 1.5. Literatür Özeti.....  | 33   |
| 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....   | 40   |
| 2.1. Kullanılan Malzemeler .....   | 40   |
| 2.2. Tufalin Temizlenmesi, Öğütülmesi ve İndirgenmesi İşlemi .....                   | 42   |
| 2.3. Parçacık Boyut Ölçümleri .....  | 43   |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 2.4.   | Mekanokimyasal Sentezleme İşlemi .....  | 44  |
| 2.5.   | Toz Yüzey Alanının Ölçülmesi .....  | 45  |
| 2.6.   | Tavlama İşlemi .....  | 46  |
| 2.7.   | Presleme İşlemi .....   | 47  |
| 2.8.   | Sinterleme İşleme .....   | 48  |
| 2.9.   | Üretilen Tozların ve Sinterlenmiş Numunelerin Morfolojik İncelemesi.....                | 49  |
| 2.10.  | Üretilen Tozların ve Sinterlenmiş Numunelerin Yapısal Karakterizasyonu .....            | 49  |
| 2.11.  | Üretilen Tozların ve Sinterlenmiş Numunelerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi ..... | 50  |
| 3.     | BULGULAR VE İRDELEME.....   | 52  |
| 3.1.   | Kullanılan Hammaddelerin Yapısal İncelemesi .....                                       | 53  |
| 3.2.   | Mekanokimyasal İşlemler.....  | 57  |
| 3.2.1. | Stokiyometrik Oranın Etkisi .....   | 59  |
| 3.2.2. | Öğütme Süresinin Etkisi .....   | 66  |
| 3.3.   | Tavlama İşlemi .....  | 82  |
| 3.3.1. | Tavlama Sıcaklığının Etkisi.....  | 83  |
| 3.3.2. | Tavlama Süresinin Etkisi.....   | 89  |
| 3.4.   | Sinterleme İşlemi .....   | 93  |
| 3.4.1. | Sinterleme Sıcaklığının Etkisi .....  | 93  |
| 3.4.2. | Sinterleme Süresinin Etkisi .....   | 103 |
| 3.5.   | Tez Kapsamında Üretilen Mıknatısların Ticari Mıknatıslar ile Karşılaştırılması .....    | 111 |
| 4.     | SONUÇLAR.....   | 112 |
| 5.     | ÖNERİLER .....  | 116 |
| 6.     | KAYNAKLAR.....  | 117 |

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

## ÖZET

MEKANOKİMYASAL SENTEZLEME YÖNTEMİ İLE  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ESASLI  
KALICI MIKNATISLARIN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ  
Damla Dilara ÇAKIL

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK  
2019, 125 Sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; tufal ve stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) mekanokimyasal üretim yöntemiyle sentezlenerek stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) kalıcı mıknatıslar üretilmiştir. Bu işlemde; stokiyometrik oran, öğütme süresi, tavlama sıcaklığı/süresi, sinterleme sıcaklığı/süresi parametrelerinin yapısal ve manyetik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Mekanokimyasal sentezleme işlemi; farklı stokiyometrik  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  oranlarında (1:5,5-1:6,6 arası) ve farklı öğütme sürelerinde (20 dakika ile 32 saat arası) gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalardan optimum stokiyometrik oran 1:6 ve öğütme süresi 16 saat olarak bulunmuştur. Bu parametreler kullanılarak elde edilen koersivite, manyetik doygunluk ve kalıcı manyetikleşme değerleri sırasıyla 5501 Oe, 47 emu/g ve 28 emu/g olarak ölçülmüştür. Mekanokimyasal sentezleme sırasında  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazında kısmi amorflaşma meydana gelmiş, kristal yapının geri kazanımı için  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozlarına 950, 975 ve 1000 °C sıcaklıklarda 1 ve 2 saat sürelerde tavlama işlemi yapılmıştır. Manyetik özellikler bakımından optimum tavlama sıcaklığı ve süresi sırasıyla 975 °C ve 1 saat olarak bulunmuştur. Bu parametrelerle üretilen stronsiyum hekzaferrit tozların koersivite, manyetik doygunluk ve kalıcı manyetizasyon değerleri sırasıyla 5501 Oe, 47 emu/g ve 28 emu/g olarak ölçülmüştür.  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozları sabit 240 MPa basınçta preslenmiş ve farklı sıcaklık (925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C) ve sürelerde (30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dk.) sinterlenmiştir. En uygun sinterleme parametreleri olarak 975 °C ve 105 dk. olarak bulunmuş, bu parametrelerle yapılan sinterleme işlemiyle koersivite, manyetik doygunluk ve kalıcı manyetiklik değerleri sırasıyla 5506 Oe, 53 emu/g ve 29 emu/g olarak ölçülmüştür.

**Anahtar Kelime:** Stronsiyum Hekzaferritler, Kalıcı Mıknatıs, Mekanokimyasal Sentezleme

Master Thesis

## **SUMMARY**

### **PRODUCTION OF PERMANENT MAGNETS BASED ON $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ WITH MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS FROM LOCAL CELESTİTE ORE AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES**

Damla Dilara ÇAKIL

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural And Applies Sciences  
Metallurgy And Materials Engineering Program  
Supervisor Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK  
2019, 125 Pages

In this master thesis; the strontium hexaferrite ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) permanent magnets were produced by synthesizing the scale and the strontium carbonate ( $\text{SrCO}_3$ ) with the mechanochemical production method. In this process; the effects of stoichiometric ratio, milling time, annealing temperature/time, sintering temperature/time parameters on the structural and magnetic properties were investigated. The mechanochemical process was carried out in different stoichiometric  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  ratios (1: 5.5-1: 6.6) and at different milling times (from 20 minutes to 32 hours). The optimum stoichiometric ratio was found to be 1: 6 and the milling time was 16 hours. By using these parameters, the coercivity, magnetic saturation and remanent magnetization values were measured as 5501 Oe, 47 emu/g, and 28 emu/g, respectively. The  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  powders were annealed at 950, 975, and 1000 °C temperatures for 1 and 2 hours. The optimum annealing temperature and time with regard to magnetic properties were found to be 975 °C and 1 hour, respectively. The coercivity, magnetic saturation and remanent magnetization values of the strontium hexaferrite powders obtained by using these parameters were measured as 5501 Oe, 47 emu/g, and 28 emu/g, respectively. The  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  powders were pressed at a constant pressure of 240 MPa and sintered at different temperatures (925, 950, 975, 1000, 1025, and 1050 ° C) and times (30, 45, 60, 75, 90, 105, and 120 min). The most suitable sintering parameters were found as 975 ° C and 105 min and the coercivity, saturation magnetization and remanent magnetization values of these parameters were measured as 5506 Oe, 53 emu/g, and 29 emu/g, respectively.



**Keywords:** Strontium hexaferrites, Permanent magnets, Mechanochemical synthesis

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

|   |    |
|---|----|
| Şekil 1.1.Sert bir manyetik malzemeye ait histerezis eğrisi ve temel manyetik özellikler (Jiles, 2003). .....   | 6  |
| Şekil 1.2. Yumuşak ve sert manyetik malzemelere ait histerezis eğrisi (Callister Jr ve Rethwisch, 2012). .....  | 7  |
| Şekil 1.3. Sert manyetik malzemede maksimum enerji ürününün histerezis çevrimi üzerinde gösterimi (Callister Jr ve Rethwisch, 2007; Cullity ve Graham, 2011). ..... | 9  |
| Şekil 1.4. W ferritin kristal yapısının kesit görüntüsü ve kristal yapısının perspektif görüntüsü .....   | 15 |
| Şekil 1.5. X tipi ferrit kristal yapısının kesit görüntüsü .....  | 16 |
| Şekil 1.6. Y tipi ferrit kristal yapısının kesit görüntüsü .....  | 17 |
| Şekil 1.7. Z tipi ferrite ait kristal yapı görüntüsü (Tang vd., 2016). .....  | 19 |
| Şekil 1.8. U tipi ferrite ait kristal yapı görüntüsü (Kamishima vd., 2015). .....   | 20 |
| Şekil 1.9. M tipi hekzaferitin kristal yapısı: (a) birim hücre, (b) kristal yapısının kesit görüntüsü (Marino-Castellanos vd., 2004). .....                         | 21 |
| Şekil 1.10. Stronsiyum hekzaferitlere ait birim hücre yapısı (Jalli vd., 2008). .....   | 23 |
| Şekil 1.11. Stronsiyum hekzaferit tabaka yapısının şematik olarak gösterimi .....   | 24 |
| Şekil 1.12. SrO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> faz diyagramı .....  | 25 |
| Şekil 1.13. Sol-jel yöntemi üretim şeması .....   | 28 |
| Şekil 1.14. Geleneksel seramik yöntemi üretim şeması .....  | 31 |
| Şekil 1.15. Darbe, kesme ve sürtünme kuvvetlerinin şematik gösterimi. ....  | 32 |
| Şekil 2.1. Kullanılan hammaddelerin makro fotoğrafları. a) Tufal, b) stronsiyum karbonat .....  | 40 |
| Şekil 2.2. Stronsiyum hekzaferit mıknatıs üretimi akış şeması ve incelenen parametreler   | 42 |
| Şekil 2.3. Çubuklu değirmen ve kullanılan çubuklar .....  | 43 |
| Şekil 2.4. Lazer saçınımlı parçacık boyut ölçüm cihazı .....  | 44 |
| Şekil 2.5.Mekanokimyasal sentezleme işleminin yapıldığı tek hazneli Fritsch Pulverisette model 6 marka bilyeli değirmen. ....                                       | 45 |
| Şekil 2.6. Oantachrome Autosorb IQ2 modeli BET cihazı .....   | 46 |
| Şekil 2.7. Nüve markalı MF 306 modeli kül fırın .....   | 47 |
| Şekil 2.8.Presleme işleminde kullanılan kalıp .....   | 48 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 2.9. Zeiss marka taramalı elektron mikroskobu .....  | 49 |
| Şekil 2.10. X'pert Powder <sup>3</sup> model X-ışını difraktometresi .....   | 50 |
| Şekil 2.11. LDJ marka 9600 model VSM cihazı.....   | 51 |
| Şekil 3.1. Stronsiyum karbonatın ( $\text{SrCO}_3$ ) mikro fotoğrafı.....  | 54 |
| Şekil 3.2. Kullanıma hazır hale getirilmiş tufalin mikro fotoğrafı .....   | 54 |
| Şekil 3.3. Farklı sürelerde tavllanmış tufalin x-ışını kırınım desenleri .....   | 57 |
| Şekil 3.4. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ faz oluşumu. ....   | 58 |
| Şekil 3.5. Farklı stokiometrik orana sahip karışımların XRD kırınım desenleri.....   | 61 |
| Şekil 3.6. Farklı $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ stokiometrik oranlara elde edilen histerezis (M-H) eğrileri<br>a) 1:5,5, b) 1:5,6, c) 1:5,7, d) 1:5,8, e) 1:5,9 ve f) 1:6,0 .....      | 64 |
| Şekil 3.7. Farklı $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ stokiometrik oranlarda elde edilen histerezis eğrileri a)<br>1:6,1, b) 1:6,2, c) 1:6,3, d) 1:6,4, e) 1:6,5, f) 1:6,6 .....             | 65 |
| Şekil 3.8. Farklı sürelerde mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulmuş stronsiyum<br>hekzaferrit tozların BET analizi (spesifik yüzey alanı) sonuçları. ....                             | 68 |
| Şekil 3.9. 20 dk.'lık mekanokimyasal sentezleme sonucu tozların SEM'den elde edilen<br>morfolojileri.....  | 69 |
| Şekil 3.10. 1 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri<br>.....  | 70 |
| Şekil 3.11. 2 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri<br>.....  | 70 |
| Şekil 3.12. 4 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri<br>.....  | 71 |
| Şekil 3.13. 8 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri<br>.....  | 71 |
| Şekil 3.14. 16 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri<br>.....   | 72 |
| Şekil 3.15. 32 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri<br>.....   | 72 |
| Şekil 3.16. Farklı sürelerde mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanmış tozların XRD<br>kırınım desenleri.....  | 74 |
| Şekil 3.17. Farklı öğütme sürelerinde mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulmuş<br>ve sonrasında $975\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tavlanan tozlara ait XRD kırınım desenleri..... | 75 |
| Şekil 3.18. 20 dakika mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların<br>M-H eğrisi .....  | 78 |
| Şekil 3.19. 1 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H<br>eğrisi. ....   | 79 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 3.20. 2 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi. ....  | 79 |
| Şekil 3.21. 4 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi .....  | 80 |
| Şekil 3.22. 8 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi .....  | 80 |
| Şekil 3.23. 16 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi .....   | 81 |
| Şekil 3.24. 32 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi .....   | 81 |
| Şekil 3.25. Farklı sürelerde mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanmış stronsiyum hekzaferrit mıknaıtıs tozlarına ait manyetik özellikler .....            | 82 |
| Şekil 3.26. 950 °C’de 1 saat tavlannış stronsiyum hekzaferrit tozlarının SEM görüntüsü   | 84 |
| Şekil 3.27. 975 °C 1 saat tavlannış stronsiyum hekzaferrit tozlarının SEM görüntüsü .....  | 85 |
| Şekil 3.28. 1000 °C 1 saat tavlannış stronsiyum hekzaferrit tozlarının SEM görüntüsü ...   | 85 |
| Şekil 3.29. Farklı sıcaklıklarda 1 saat tavlannan stronsiyum hekzaferrit tozlarına ait XRD kırınım desenleri .....   | 86 |
| Şekil 3.30. 950°C’de 1 saat tavlannan stronsiyum hekzaferrit tozların M-H eğrileri .....   | 88 |
| Şekil 3.31. 975°C’de 1 saat tavlannan stronsiyum hekzaferrit tozların M-H eğrileri .....   | 88 |
| Şekil 3.32. 1000°C’de 1 saat tavlannan stronsiyum hekzaferrit tozların M-H eğrileri .....  | 89 |
| Şekil 3.33. 975 °C’de 1 saat tavlannan SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozlarına ait mikro fotoğraf .....   | 90 |
| Şekil 3.34. 975 °C’de 2 saat tavlannan SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozlarına ait mikro fotoğraf .....   | 90 |
| Şekil 3.35. 975 °C’de 1 saat ve 2 saat tavlannan stronsiyum hekzaferrit tozların XRD kırınım desenleri .....   | 91 |
| Şekil 3.36. 975°C’de 1 saat tavlannan tozların histerezis eğrisi.....  | 92 |
| Şekil 3.37. 975°C’de 2 saat tavlannan tozların histerezis eğrisi.....  | 92 |
| Şekil 3.38. 925 °C’de 1 saat sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen mikro fotoğrafı .....  | 95 |
| Şekil 3.39. 975 °C’de 1 saat sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen mikro fotoğrafı .....  | 96 |
| Şekil 3.40. 1050 °C’de 1 saat sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen mikro fotoğrafı ..... | 96 |
| Şekil 3.41. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak tozlar arasında gerçekteşen bağlanma ve yoğunlaşmanın şematik gösterimi .....                                | 97 |
| Şekil 3.42. Farklı sinter sıcaklıklarına ait XRD kırınım desenleri .....   | 98 |

|   |     |
|---|-----|
| Şekil 3.43. 925 °C’de sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi.....   | 99  |
| Şekil 3.44. 950 °C’de sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi.....   | 100 |
| Şekil 3.45. 975 °C’de sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi.....   | 100 |
| Şekil 3.46. 1000 °C’de sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi.....  | 101 |
| Şekil 3.47. 1025 °C’de sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi.....  | 101 |
| Şekil 3.48. 1050 °C’de sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi.....  | 102 |
| Şekil 3.49. Stronsiyum hekzaferrit mıknatıslarında manyetik özelliklerin sinterleme sıcaklığı ile değişimi.....   | 102 |
| Şekil 3.50. 975 °C’de 30 dakika sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen fotoğrafı .....            | 104 |
| Şekil 3.51. 975 °C’de 75 dakika sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen fotoğrafı .....            | 104 |
| Şekil 3.52. 975 °C’de 120 dakika sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen fotoğrafı.....            | 105 |
| Şekil 3.53. Farklı sinterleme sürelerine ait XRD kırınım deseni.....  | 106 |
| Şekil 3.54. 975 °C’de 30 dakika sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi .....                    | 107 |
| Şekil 3.55. 975 °C’de 45 dakika sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi .....                    | 107 |
| Şekil 3.56. 975 °C’de 60 dakika sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi .....                    | 108 |
| Şekil 3.57. 975 °C’de 75 dakika sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi .....                    | 108 |
| Şekil 3.58. 975 °C’de 90 dakika sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi .....                    | 109 |
| Şekil 3.59. 975 °C’de 105 dakika sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi .....                   | 109 |
| Şekil 3.60. 975 °C’de 120 dakika sinterlenen SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi .....                   | 110 |
| Şekil 3.61. 975 °C’de değişik sürelerde sinterlenen stronsiyum hekzaferrit tozların sinterleme sonrası manyetik özelliklerinin sinterleme süresi ile değişimi ..... | 110 |

## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa No

|  |     |
|--|-----|
| Tablo 1.1. Mıknatısların karşılaştırılması.....  | 2   |
| Tablo 1.2. Ticari sert mıknatısların özelliklerinin karşılaştırılması.....                             | 9   |
| Tablo 1.3. Ferrit mıknatısların türleri ve kimyasal formülleri.....                                    | 13  |
| Tablo 1.4. Hekzagonal sert ferrit mıknatısların türleri ve kimyasal formülleri.....                    | 13  |
| Tablo 1.5. Sr hekzaferitlerin birincil ve ikincil özellikleri.....                                     | 26  |
| Tablo 3.1. Üretilen stronsiyum hekzaferit kalıcı mıknatısın ticari mıknatıs ile karşılaştırılması..... | 111 |

## SEMBOLLER DİZİNİ

Fe: Demir

Sr: Stronsiyum

SrCO<sub>3</sub>: Stronsiyum karbonat

SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: Stronsiyum hekzaferrit

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Hematit

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Manyetit

FeO: Vustit

Hc: Koersivite

Mr: Kalıcı mıknatıslık

Ms: Manyetik doygunluk

H: Manyetik alan şiddeti

M: Manyetizasyon

Tm : Ergime noktası

A : Alfa

Π : Pi

Θ : Teta

µm : Mikronmetre

nm : Nanometre

mm : Milimetre

Oe : Oersted

K : Kelvin

°C : Derece santigrat

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Bir malzemenin, başka bir malzeme ya da malzemeler üzerinde oluşturduğu itme veya çekme kuvveti ya da etkisi manyetizma (mıknatıslanma) olarak ifade edilmektedir. Manyetizma sadece insanların hayatını değil dünya üzerinde birçok canlılığın yaşamını etkilemektedir. Örneğin, bazı göçmen kuşlar, yunuslar gibi birçok canlı dünyanın manyetik alanından yararlanarak yönlerini bulmaktadırlar. Mıknatıslanma dünyanın oluşumundan itibaren vardır ancak anlaşılması yakın zamana kadar mümkün olmamıştır.

Bilinen en eski mıknatıs malzemesi “mıknatıs taşı” adı verilen, diğer bir adıyla manyetit olarak bildiğimiz  $Fe_3O_4$ 'tür. Bilinen ilk manyetik cihaz ise Çinliler tarafından yön bulmak için üretilen mıknatıs taşından yapılan iki disk ve kaşık şeklinde bir cisimden oluşan manyetik pusuladır. Bu cihaz hep güney yönü gösterdiği için güney işaretçisi olarak da bilinmektedir (Unan, 2015). İlk manyetik cihazın bulunmasından bugüne manyetik malzemelerde ve cihazlarda sayısız gelişmeler olmuştur ve manyetizma alanında her gün yeni bilgiler keşfedilmiştir.

Manyetik malzemeler esas itibariyle enerji uygulamalarında, özellikle karbondioksit emisyonunun azaltılması ve elektrik gücünden tasarruf edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Örneğin, motorlarda elektrik enerjisinin mekanik enerjiye ve jeneratörlerde mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü manyetik malzemelerin kullanımı ile gerçekleşmektedir. Ayrıca buna ek olarak, ev aletlerinin üretiminde, manyetik kayıt cihazlarında, yüksek frekans malzemelerinde, manyetik kayıt bilgileri ve gelişmeleri tüm dünyada birçok insan tarafından kullanılan bilgisayarlarda, haberleşme aygıtlarında, elektrikli araçların motorlarında farklı türde kalıcı (sert) mıknatıslar kullanılmaktadır. Kalıcı mıknatısların kullanım alanlarının yayılmasıyla elektro mıknatıslar yerlerini kalıcı mıknatıslara bırakmaya başlamışlardır.

Manyetik malzemeler yumuşak ve sert (kalıcı) manyetik malzemeler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Sert manyetik malzemeler, otomobillerden beyaz eşya sektörüne, video kayıt cihazlarından sensör ve transdüserlere (J. Li vd., 2015), çoğunlukla görünür olmayan bir şekilde, insanoğlunun hayatında sürekli olarak yer almakta ve kullanım alanları sürekli

olarak artmaktadır (McHenry ve Laughlin, 2000). 2017 yılı TÜİK verilerine göre, dünya mıknatıs pazarında her yıl 665.000 ton civarında kalıcı mıknatıs üretilmekte, 1200'den fazla uygulama alanında (enerji üretimi, sensörler, motorlar, jeneratörler, ulaşım araçları, mikrodalga filtrasyonu, manyetik kayıt vb.) kullanılmaktadır. Üretilen kalıcı mıknatısların ağırlıkça %85'ini, mıknatıs üretiminden elde edilen gelirin ise %35'ini ferrit mıknatıslar oluşturmaktadır. Tablo 1'de farklı türdeki sert mıknatısların karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 1.1. Mıknatısların karşılaştırılması

| Mıknatıs Tipi   | Üretim Miktarı (Ton) | Üretim Miktarı (%) | Değeri (Milyon Dolar) | Değeri (%) |
|-----------------|----------------------|--------------------|-----------------------|------------|
| NdFeB           | 90                   | 13,5               | 12.200                | 61         |
| Ferrit          | 565                  | 85                 | 6.780                 | 33,9       |
| Samaryum-Kobalt | 4                    | 0,6                | 600                   | 3          |
| AlNiCo          | 6                    | 0,9                | 420                   | 2,1        |
| Toplam          | 665                  | 100%               | 19.000                | 100%       |

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre ülkemizde 2008-2017 yılları arasında manyetik malzeme ithalatında sürekli artış yaşanmıştır. 2016 yılında 750 ton kalıcı manyetik malzeme temin edilmiş ve buna karşılık 34 milyon dolar ödeme yapılmıştır. Bunlara ek olarak, 2015-2024 yılları arasında kalıcı mıknatıs pazarının %10 civarında büyüme öngörülmektedir (Benecki, January 18-19).

Kalıcı mıknatıslar düşük ve yüksek enerjili kalıcı mıknatıslar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Düşük enerjili kalıcı mıknatısların birim hacim başına ürettikleri enerji 2–80 kJ/m<sup>3</sup> arasında değişirken, 80 kJ/m<sup>3</sup>'den daha fazla enerji üretenler yüksek enerjili manyetik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Alnikolar, ferrit mıknatıslar ve çelikler düşük enerjili manyetik malzemeler grubuna girerken, Nd-Fe-B ve Sm-Co alaşımları da yüksek enerjili manyetik malzemeler olarak nitelendirilmektedir (Callister Jr ve Rethwisch, 2007).

Ferrit mıknatısların hem yumuşak hem de sert (kalıcı) olarak üretimi yapılmaktadır. Bu mıknatıslar en önemli bileşenlerinden biri demir oksit ve diğeri de geçiş metali oksiti olan (stronsiyum oksit veya baryum oksit) seramik esaslı malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Hedayati vd., 2017). Kristal yapılarına göre kübik ve hekzagonal olmak



üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Hekzagonal ferritler kendi içlerinde M, W, X, Y, Z, U tipi şeklinde alt gruplardan oluşmaktadır.

Y tipi olanlar, Jonker ve arkadaşları tarafından keşfedilmiş, spinel yapılı izotropik ve hekzagonal yapılı anizotropik bileşiklerden oluşan ferrokspilana ferrit mıknatıslardır (Pullar, 2012; Sugimoto, 1982). Bu tip ferritler  $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$  formülü ile gösterilirler. Birim hücreleri üç S bloğu ile üç T bloğunun üst üste dizilmesi ile ve spinel blokları ile baryum kationlarının farklı dizilimlerini içerir. Bu tip ferritlerde c eksenine dik ve mıknatıslanmanın kolaylıkla meydana geldiği bir düzlem bulunmaktadır. Bu nedenle bu tip hekzaferritler kalıcı mıknatıs olarak kullanılmazlar. Y tipi ferritlerde tercih edilen tek eksenli manyetokristalin anizotropi yönüne sahip olan tek ferrit  $Cu_2Y$ 'dir (Bai vd., 2003).

Z tipi ferritler, Y tipi ferritlerle birlikte keşfedilmiştir. Birim hücreleri dört S bloğu, iki T bloğu ve bir R bloğundan oluşmaktadır. Genel formülleri  $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ 'dir. Z tipi hekzaferritler M ve Y tipi hekzaferritlerin toplamıdır. Düzlemsel anizotropiye sahip  $Co_2Z$  hariç diğer Z tipi mıknatıslarda tek eksenli manyetokristalin anizotropi hakimdir (Bai vd., 2003; Pullar, 2012).

X tipi ferritler, 1952 yılında M ve W tipi mıknatısların birleşimi olarak bulunmuşlardır. Genel formülleri  $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ 'dır. İlk keşfedilen X tipi hekzaferritler  $Fe_2X$ 'tir ve c eksenini boyunca tek eksenli manyetik anizotropiye sahiptirler. Tüm X tipi hekzaferritler oda sıcaklığında tek eksenli manyetokristalin anizotropi sergilerler. Bu tip bileşiklerin birim hücresi M ve W tipi ferrit yapılarının dört alternatif katmanından oluşmaktadır (Bai vd., 2003; Sugimoto, 1982).

U tipi ferritlerin genel formülleri  $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$  olarak gösterilmektedir. Birim hücreleri c eksenini boyunca iki M bloğu ve bir Y bloğundan oluştuğu için kristal yapıları çok karmaşıktır. Bu nedenle tek faz halinde üretilmeleri oldukça zordur. Oda sıcaklığında  $Co_2U$  hariç diğer tüm U tipi ferritlerin tek eksenli manyetokristalin anizotropileri mevcuttur (Bai vd., 2003; Pullar, 2012; Sugimoto, 1982).

W tipi ferritler, dört S bloğu ve iki R bloğu bulunan birim hücreye sahiptir. W tipi ferritler ile M tipi ferritler benzer yapıya sahiptirler. İki ferrit tipinin arasındaki tek fark, W tipi ferritlerdeki R bloğu M tipi ferritlerdeki bir S bloğu yerine iki S bloğu ile kesişmektedir. Genel formülleri  $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$  olarak gösterilmektedir. İlk keşfedilen W tipi ferritler ( $Fe_2W$ ) M ve X tipi ferritlerin birleşiminden oluşmaktadır. Tüm W tipi hekzaferritler tek eksenli manyetokristalin anizotropiye sahiptirler (Bai vd., 2003; Pullar, 2012; Sugimoto, 1982).

Hekzagonal ferrit mıknatısların en çok kullanılan alt grubu M tipi mıknatıslardır. M tipi stronsiyum hekzaferrit mıknatısları ilk olarak 1950'li yıllarda Philips laboratuvarlarında sentezlenmiştir. Genel formülleri  $MeO.6Fe_2O_3$  olup, kimyasal formülleri ise  $MeFe_{12}O_{19}$  şeklinde ifade edilmektedir. Formüldeki Me elementinin yerini  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  veya  $Pb^{2+}$  metallerinden herhangi biri almaktadır. M tipi hekzagonal ferritlerin yapısı, c eksenini boyunca yan yana istiflenmiş Me ve oksijen atomlarından meydana gelmektedir. İki sıra S, üç sıra R bloğunun birleşmesi ile hekzagonal yapıda SR yapısı oluşur (Hooda vd., 2015).

Yukarıda belirttiği üzere, M-tipi hekzaferrit kalıcı mıknatıslar en yüksek enerjili mıknatıs olarak kabul edilen NdFeB esaslı kalıcı mıknatıslara göre daha düşük enerjiye sahiptir. Ancak hekzaferrit mıknatıslar, yüksek performans/maliyet oranı, yüksek termal ve kimyasal kararlılık ve yüksek çalışma sıcaklıklarına sahip olmaları nedeniyle daha çok tercih edilirler. M tipi mıknatıslar daha çok baryum ve stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar olarak kendi içlerinde iki gruba ayrılırlar.

Baryum hekzaferrit mıknatıslar (BaM), ilk olarak 1946 yılında keşfedilmiştir. BaM üretiminde genellikle başlangıç malzemesi olarak kristal formda  $BaCO_3$  kullanılmaktadır. Bu tip hekzaferritler  $450\text{ }^\circ\text{C}$  Curie sıcaklığına sahiptirler. BaM mıknatıslar c eksenini boyunca yüksek kristalin anizotropisi gösterir. Koersivite değeri, üretim yöntemlerine göre 1,9 kOe ile 7,4 kOe arasında değişmektedir (Pullar, 2012).

Stronsiyum hekzaferrit mıknatıslarla ilgili bilimsel araştırmalar, diğer ferrit mıknatıslara göre son zamanlarda daha çok ilgi çekmektedir. Yukarıda belirtildiği üzere, 1950'lerde Philips Society tarafından ilk olarak keşfedilen stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar (Jean vd., 2010; F. Sánchez-De Jesús vd., 2014), mikrodalga cihazları, mikrodalga filtrasyonu, kayıt cihazları, manyeto-optik uygulamaları, telekomünikasyon sektörü, küçük elektrikli motorlar, ev gereçleri vb. gibi birçok kullanım alanına sahiptir (Ullah vd., 2013). Bu mıknatıslar üstün manyetik özellikler sergilerler. Stronsiyum hekzaferrit mıknatısların koersivite (maks. 7 kOe), manyetik doyumluk, kalıcı manyetiklik gibi özelliklerinin yüksek olmasının başlıca nedeni hekzagonal yapıda c-ekseni boyunca gerçekleşen kolay manyetizasyon doğrultusu ile sahip oldukları yüksek tek eksenli manyetokristalin anizotropi alanıdır (Sahu vd., 2016; Smit ve Wijn, 1959).

M tipi stronsiyum hekzaferrit kalıcı mıknatıslar yüksek elektriksel direnç, düşük eddy akım kaybına, yüksek termal kararlılığa, yüksek çalışma sıcaklığına, yüksek kimyasal kararlılığa ve yüksek performans/maliyet oranına sahiptirler.

Stronsiyum hekzaferrit (SrM) mıknatısların manyetik özellikleri kimyasal bileşim,

tane boyutu ve morfolojisi gibi birçok parametreye bağlıdır. Bu mıknatısların üretiminde geleneksel seramik yöntemi, katı hal yöntemi, mekanokimyasal sentezleme yöntemi (yüksek enerjili bilyeli öğütme) yöntemleri yanı sıra, kendiliğinden gelişen yüksek sıcaklık sentezi ile  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozu üretimi, tuzlu eriyik (salt-melt), birlikte çöktürme (Ataie ve Heshmati-Manesh, 2001), sol-jel ve sonokimyasal gibi düşük sıcaklık kimyasal yöntemleri ile kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında en yaygın kullanılanları; sol-jel yöntemi (Dang vd., 2012), katı hal yöntemi, mekanokimyasal sentezleme yöntemi, tuzlu eriyik yöntemi birlikte çökeltme yöntemi, geleneksel seramik yöntemleridir (Almessiere vd., 2018).

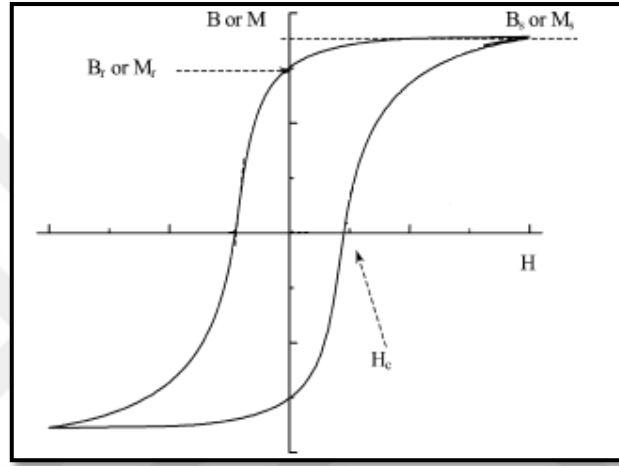
Yukarıda belirtilen üretim yöntemleri arasında en popüler olanı mekanokimyasal sentezleme veya mekanokimyasal aktivasyon yöntemidir (J. Li vd., 2015; McCormick vd., 1998; Mozafari ve Amigian, 2001). Mekanokimyasal sentezleme yöntemi yüksek enerjili mekanik öğütme, yüksek enerjili öğütme, yüksek enerjili aktivasyon olarak da bilinmektedir. Yüksek enerjili öğütme yöntemi olarak adlandırılmalarının nedeni, mekanokimyasal sentezleme işleminin yüksek enerjili bilyeli öğütücülerde gerçekleştiriliyor olmasıdır. Bu üretim yönteminde öğütme sırasında mıknatıs bileşeni olan malzemelerde yapısal ve morfolojik değişiklikler meydana gelir (Drmotá vd., 2012; Pankov vd., 1993). Mekanokimyasal sentezlemede başlangıç malzemesi olarak daha çok  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozları,  $\text{SrO}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tozları,  $\text{SrCO}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tozları kullanılmaktadır.

Diğer yöntemlerle kıyaslandığında, mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile üretilen mıknatıslar daha yüksek koersivite ve manyetik doyumluğa sahiptir. Bu yöntemin diğer yöntemlerden bir diğer farkı da seri üretime daha uygun olmasıdır (Bolarín-Miró vd., 2015).

Bu tez kapsamında stronsiyum hekzaferrit kalıcı mıknatıs üretimi için demir-çelik sanayi atığı çelik tufali ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ile ticari stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) kullanılmıştır. Üretim kademesinin ilk basamağında temin edilen tufalin temizlenmesi ve indirgenmesi işlemleri uygulanmıştır. Sonrasında sırasıyla, mekanokimyasal sentezleme için yüksek enerjili bilyeli öğütücüde öğütme işlemi, farklı sıcaklık ve sürelerde tavlama ve sinterleme işlemleri yapılmıştır. Öğütme işleminde,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SrCO}_3$  arasında stokiometrik oran ve öğütme süresi olmak üzere iki farklı parametre incelenmiştir. Tavlama ve sinterleme işleminde ise sıcaklık ve süre parametreleri değişken olarak seçilmiştir.

## 1.2. Manyetik Malzemeler

Manyetik malzemeler, sert veya yumuşak manyetik özellikleri olan iki ana gruba ayrılırlar. Bir manyetik malzemeyi tanımlayan temel özellikler aşağıda Şekil 1.1’de bir sert manyetik malzemeye ait histerezis eğrisi üzerinde verilmiştir (Jiles, 2003). Burada B manyetizasyon değerini,  $M_s$  manyetik doygunluğu,  $M_r$  kalıcı manyetikliği ve  $H_c$  ise koersiviteyi göstermektedir.



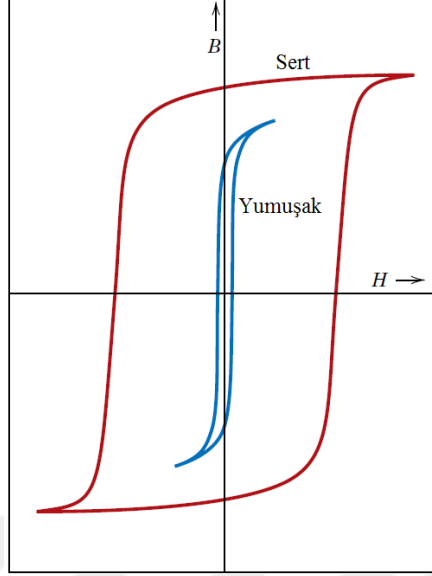
Şekil 1.1.Sert bir manyetik malzemeye ait histerezis eğrisi ve temel manyetik özellikler (Jiles, 2003).

Manyetik malzemelerin sınıflandırılması esas itibariyle koersivite değerine göre yapılmaktadır. Bu malzemelerin koersivite değerleri  $1 \text{ kA/m}$ 'in altında ise yumuşak manyetik malzeme,  $1 \text{ kA/m}$ 'in üzerinde ise sert manyetik malzeme olarak sınıflandırılmaktadır.

Yumuşak manyetik malzemeler, kolayca manyetize edilebildiği gibi, kolayca da demanyetize edilebilirler. Sadece manyetik alanın bulunduğu durumlarda manyetikliklerini korurlar. Dar bir histerezis çevrimi gösterirler. Böylece manyetizasyon hemen hemen histerezis kaybı olmaksızın uygulanan alanın varyasyonunu izler (Gill ve Sharma, 2012).

Sert manyetik malzemeler ise manyetize ve demanyetize edilebilmeleri zor olan manyetik malzemelerdir. Dikdörtgene benzer geniş bir histerezis çevrimi gösterirler (Gill ve

Sharma, 2012). Yumuşak ve sert manyetik malzemelere ait histerezis döngüsü Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Yumuşak ve sert manyetik malzemelere ait histerezis eğrisi (Callister Jr ve Rethwisch, 2012).

### 1.2.1. Yumuşak Manyetik Malzemeler

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan yumuşak manyetik malzemelerin çoğu uzun bir süredir bilinmekte ve kullanılmaktadır. Son yıllarda üretim yöntemleri ve özelliklerinde önemli gelişmeler meydana gelmiştir. Çok çeşitli yumuşak manyetik malzemeler olmasına rağmen son yıllarda, özellikle metalik camlar olarak bilinen amorf şeritler ve bunların nano kristalli türevleri endüstriyel öneme sahip malzemeler olarak öne çıkmışlardır.

Yumuşak manyetik malzemeler, transformatör çekirdekleri gibi alternatif manyetik alanlara maruz kalan ve enerji kayıplarının düşük olması istenen uygulamalarda kullanılırlar. Bu sebeple histerezis çevrimi içindeki nispi alan Şekil 1.2’de gösterildiği gibi küçük olmalıdır (Callister Jr ve Rethwisch, 2007). Buna ilaveten bu malzemeler, yüksek başlangıç geçirgenliği ve düşük koersiviteye sahip olmalıdır. Bu özelliklere sahip bir yumuşak manyetik malzeme, nispeten düşük bir manyetik alan ile doygunluk mıknatıslanma değerine ulaşabilir (kolayca manyetize ve demanyetize olur) ve nispeten düşük histerezis enerji kaybı

sergiler (Callister Jr ve Rethwisch, 2007). Demir, demir-silisyum alaşımları ve yumuşak ferritler yumuşak manyetik malzemelerden bazılarıdır (Gill ve Sharma, 2012).

İdeal bir yumuşak manyetik malzemenin, koersivite değeri düşük, doygunluk manyetizasyonu yüksek, kalıcı manyetikliği ve histerezis kaybı sıfır ve manyetik geçirgenliği ise yüksek olmalıdır (Gill ve Sharma, 2012).

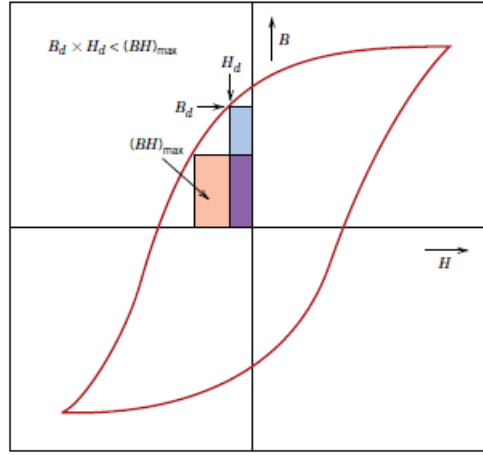
Transformatör çekirdekleri, yumuşak manyetik malzemelerin kullanım alanına verilebilecek en iyi örneklerden biridir. Bunun en önemli nedeni ise, transformatör çekirdeklerinin manyetikleşme veya demanyetikleşmesinin kolay ve aynı zamanda yüksek elektrik özdirencine sahip olması gerekliliğidir. Bu nedenle, bu tür uygulamalarda yaygın olarak demir – silisyum alaşımları tercih edilmektedir. Diğer bir yumuşak manyetik malzeme olan Fe-Ni alaşımı televizyonlarda, telefonlarda ve küçük transformatörlerde kullanılmaktadır (Mehboob, 2012).

### 1.2.2. Sert Manyetik Malzemeler

Sert manyetik malzemeler  $1 \text{ kA/m}^2$  in üzerinde koersiviteye sahip malzemelerdir. Sert manyetik malzemeler dış bir manyetik akım uygulamadan güçlü bir manyetik alan oluşturabilirler. Bu malzemeler büyük bir eksenel manyetik anizotropiye sahiptirler (Gill ve Sharma, 2012).

Sert manyetik malzemelerin, kalıcı mıknatıslığı, koersivite ve doyma akı yoğunlukları yüksek, buna karşın histerezis enerji kayıpları da yüksektir. Yumuşak manyetik malzemelerden farklı olarak, yüksek koersivite değerine sahip olduklarından histerezis eğrileri oldukça geniştir (Şekil 1.2).

Sert manyetik malzemelerin kullanımında koersivite ve birim hacimde ürettikleri enerji miktarı  $(BH)_{\text{maks.}}$  gibi özellikleri dikkate alınmaktadır (Şekil 1.3). Sert manyetik malzemelerde birim hacimdeki enerji miktarı  $(BH)_{\text{maks.}}$  histerezis eğrisinin ikinci çeyreğinde oluşan en büyük dikdörtgenin alanına karşılık gelmektedir.  $(BH)_{\text{maks.}}$  ile gösterilen mıknatıs enerjisinin birimi  $\text{kJ/m}^3$  olarak ifade edilmekte olup; bu aynı zamanda mıknatıs demanyetize etmek için gerekli olan enerjiyi de belirtmektedir. Bu değer artmasıyla birlikte mıknatıs demanyetizasyonu zorlaşacağından malzemenin manyetik özellikleri de o derece kalıcı olacaktır.



Şekil 1.3. Sert manyetik malzemede maksimum enerji ürününün histerezis çevrimi üzerinde gösterimi (Callister Jr ve Rethwisch, 2007; Cullity ve Graham, 2011).

Sert mıknatıs malzemeler çeşitli alaşımları ve seramikleri içerir. En çok kullanılan sert manyetik malzemeler şunlardır: Kobalt-nadir toprak alaşımları ( $\text{SmCo}_5$  veya  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ), neodyum-demir-bor alaşımı ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), demir-platin, kobalt-platin alaşımları ve sert ferritler ( $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{BaO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Bu malzemelerin her biri farklı özellikler kümesi sergiler. Ticari kalıcı mıknatısların karşılaştırılması ile Tablo 1.2'de verilmiştir (Gill ve Sharma, 2012).

Tablo 1.2. Ticari sert mıknatısların özelliklerinin karşılaştırılması

| Parametre                                  | AlNiCo   | SmCo <sub>5</sub> | Nd-Fe-B | Ferritler |
|--|----------|-------------------|---------|-----------|
| B <sub>r</sub> (mT)                        | 700-1200 | 890               | 1100    | 370       |
| H <sub>c</sub> (kA/m)                      | 50-150   | 1200              | >1000   | 255       |
| (BH) <sub>maks.</sub> (kJ/m <sup>3</sup> ) | 60-80    | 150               | 350     | 30        |
| T <sub>c</sub> (K)                         | 860      | 933               | 585     | 750       |
| Maks. Operasyon Sıcaklığı (K)              | 773      | 523               | 373     | 523       |
| Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )              | 7300     | 8300              | 7400    | 4650      |
| Hammadde Kaynağı                           | Az       | Az                | Fazla   | Çok fazla |

Sert manyetik malzemeler düşük ve yüksek enerjili olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır. Düşük enerjili olanların birim hacim başına ürettikleri enerji 2–80 kJ/m<sup>3</sup> arasında değişirken, 80 kJ/m<sup>3</sup>'den daha fazla enerji üretenler yüksek enerjili manyetik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Alnikolar, ferrit mıknatıslar ve çelikler düşük enerjili manyetik malzemeler grubuna girerken, Nd-Fe-B ve Sm-Co alaşımları da yüksek enerjili manyetik malzemeler olarak nitelendirilmektedir (Callister Jr ve Rethwisch, 2012).

#### i. AlNiCo Mıknatısları

Kalıcı mıknatıs alanındaki ilk çalışmalar 1931 yılında Mishima tarafından Japonya'da keşfedilen AlNiCo manyetik alaşımıyla başlamıştır (Stanek ve Leonowicz, 2010). AlNiCo mıknatısları için hammaddeler, alüminyum nikel, kobalt, demir ve titanyumdur (Gill ve Sharma, 2012). AlNiCo ismi, ana bileşen olarak demir içermesine rağmen, alüminyum, nikel ve kobalt için kimyasal sembollerden gelmektedir (Shackelford ve Muralidhara, 2005). Bu tür kalıcı mıknatıslar, %20–40 arasında kobalt içermesinden dolayı ferrit mıknatıslara göre oldukça pahalıdırlar. AlNiCo mıknatısların yüksek kalıcı mıknatıslığa (0,9-1,34 T) ve Curie sıcaklığına sahip olmalarına rağmen, koersivite değeri (654-1515 Oe) oldukça düşüktür. Maksimum çalışma sıcaklıkları 500 °C civarında olmasına rağmen, kobalt oranının artırılmasıyla bu sıcaklık değeri 800-900 °C'ye kadar çıkabilmektedir. Uygulamalarda birim hacimde ürettikleri enerji miktarı ((BH)<sub>maks.</sub>) 44-84 kJ/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir (Svoboda, 2004). AlNiCo mıknatısları mükemmel termal kararlılığa sahiptir (Gill ve Sharma, 2012). Bu mıknatısların korozyona karşı dirençleri paslanmaz çelikler kadar iyidir (Svoboda, 2004).

Tüm AlNiCo mıknatıslar sert ve kırılğandır, sıcak işleme şekillendirilebilirler. Bu nedenle, tüm üretim, sıvı alaşımın dökülmesiyle veya metal tozlarının preslenmesi ve sinterlenmesiyle yapılmaktadır. Döküm alaşımları, yaklaşık 1 mm boyutunda çok kaba mikroyapı tanelerine sahiptir. Sinterleme yoluyla üretilenler daha ince taneli ve mekanik olarak daha mukavemetli, daha iyi yüzey kalitesine sahip olmakla beraber, biraz daha düşük manyetik özellikler sergilerler (Shackelford ve Muralidhara, 2005).

AlNiCo mıknatıslar geçmiş zamanlarda yaygın olarak kullanılan sert manyetik malzemelerdir ancak, günümüzde yerlerini kalıcı ferrit mıknatıslara ve nadir toprak geçiş elementleri alaşımlarına bırakmışlardır.



## ii. Nadir Toprak Mıknatısları

Nadir toprak elementlerinin birçoğu (atom numarası 59-70) çok güçlü manyetik anizotropi ile ferromanyetikler, ancak tümünün Curie sıcaklıkları oda sıcaklığının altındadır. Fe, Co ve Ni gibi geçiş metalleri ile bir dizi intermetalik bileşik oluştururlar ve bu bileşiklerin birçoğu, oda sıcaklığının çok üzerinde Curie sıcaklıklarına sahiptir. Kalıcı bir mıknatıs malzemesi için gerekli özellikler, Curie sıcaklığının oda sıcaklığından çok yüksek olması, yüksek doygunluk manyetizasyonu, düşük maliyet, düşük yoğunluk, iyi mekanik özellikler ve korozyona karşı direnç olarak sayılabilir (Shackelford ve Muralidhara, 2005).

1960'lı yıllarda kobalt esaslı ilk sert mıknatıslar keşfedilmiştir (F Kools vd., 2002).  $\text{SmCo}_5$  ve  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  olmak üzere Sm-Co esaslı nadir toprak mıknatısları iki alt gruba ayrılırlar. İlk olarak  $\text{SmCo}_5$  üretilmiş, sonrasında daha yüksek performanslar elde edebilmek amacıyla  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  mıknatıs geliştirilmiştir.  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  mıknatısları  $\text{SmCo}_5$ 'e göre daha yüksek manyetik performansa ve yaklaşık iki kat daha fazla birim hacim başına üretilen enerjiye sahiptir. Sm-Co esaslı nadir toprak mıknatıslarının maksimum çalışma sıcaklıkları 700–800 °C arasında değişmektedir.

Stratejik öneme sahip Co elementinin fiyatının 1970'li yıllarda artması ile, bu tür elementleri barındırmayan sert mıknatısların üretilmesi için çalışmalar hızlanmıştır. 1983 yılında farklı üretim yöntemleri kullanılarak (geleneksel toz metalurjisi ve melt spinning) Nd-Fe-B esaslı kalıcı mıknatıslar, General Motors ve Sumitomo firmaları tarafından geliştirilmiştir (Croat vd., 1984; Sagawa vd., 1984).

Günümüzde NdFeB mıknatısları üç farklı üretim yöntemi ile üretilmektedirler. Bu yöntemler sinterleme, polimer bağlı ve sıcak deformasyon yöntemleridir. Toz metalurjisi işlemlerini de bünyesinde barındıran sinterleme yöntemi ile yapılan çalışmalarda, yapıda bulunan sert  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazına bağlı olarak yüksek manyetik özelliklerin elde edildiği ve maliyet/performans oranının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntemle üretilen mıknatısların en büyük dezavantajı termal ve çevresel etkilere karşı kararlılıklarının olmamasıdır. Farklı üretim yöntemlerine bağlı olarak NdFeB mıknatısların birim hacimde ürettikleri enerji değerleri sinterlenmiş mıknatıslar için  $444 \text{ kJ/m}^3$ , polimer bağlı mıknatıslar için  $80\text{-}145 \text{ kJ/m}^3$  arasında ve sıcak deformasyon yöntemi ile üretilenler için  $120\text{-}370 \text{ kJ/m}^3$ 'tür.

Sm-Co ve NdFeB gibi nadir toprak mıknatısları, hacim ve ağırlık başına en yüksek enerji yoğunluğuna ve aynı zamanda en iyi demanyetizasyon direncine sahiptirler. Nadir

toprak mıknatısların en büyük dezavantajları, yüksek hammadde fiyatları ve nadir toprak elementlerinin sınırlı mevcudiyetidir (Gill ve Sharma, 2012).

### iii. Ferrit Mıknatıslar

Ana bileşen olarak demir oksit içeren ve manyetik oksit bileşikleri sınıfını açıklamak için genel olarak ferrit terimi kullanılır. Manyetit ( $Fe_3O_4$ ) bilinen ilk manyetik malzeme olup gerçek bir ferrittir. Ferrit mıknatıslar, düşük hammadde maliyeti ve hammadde bolluğu nedeniyle, en ucuz mıknatıs türüdür. Ferritler çok iyi bir elektriksel izolasyon özelliğine sahiptir ve güçlü dış manyetik alanlarda bile demanyetize edilmeleri zordur. Bu malzemeler yüksek manyetik anizotropi, yüksek koersivite ve manyetik doyumluğun yanı sıra birçok uygulama için gerekli olan mükemmel kimyasal kararlılık sergilemektedirler. Korozyon eğilimi düşüktür. Tercih edilen kullanım şekilleri uzun ve incedir, fakat yuvarlak biçimlerin üretilmesi daha kolaydır. Kırılganlıkları ve düşük gerilme dayanımları dezavantajlarından bazılarıdır. Sert ferritlerin dayanıklılık ve kırılganlıkları seramiklere benzer.

Hekzagonal ferrit sert manyetik mıknatıslar, manyetik kayıt malzemesi, manyetik bantlar ve disketler, manyeto-optik malzemeler ve mikrodalga filtreler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda mikrodalga / GHz frekanslarında, mobil ve kablosuz iletişim uygulamalarında, EMC (elektromanyetik uyumluluk), RAM (radar absorblayan maddeler) ve gizli teknolojiler için elektromanyetik dalga emiciler (özellikle X ve U ferritler) ve kompozit malzemeler gibi daha farklı uygulamalar için hekzaferit mıknatıslara duyulan ilgi giderek artmıştır.

Ferrit mıknatıslar, kristal yapısına göre spinel, garnet, orto-ferrit ve hekzagonal olarak, manyetik davranışlarına göre yumuşak ve sert ferrit olarak sınıflandırılmaktadır. Tablo 1.3'te kristal yapılarına göre sınıflandırılan ferritlerin genel formülleri ve kullanılan elementler gösterilmektedir.

Spinel ferritler kübik yapıda kristalleşirler. Spinel kafes birim hücrenin 32 oksijen iyonu tarafından oluşturulan kapalı bir oksijen düzeninden meydana gelmektedir. Oksijen iyonlarının katmanları arasında metal iyonlarını barındıracak bölgeler bulunmaktadır. Bu bölgeler; en yakın dört oksijen atomu tarafından çevrelenen tetrahedral bölgeler (A), en yakın altı komşu oksijen atomuyla çevrelenen oktahedral bölgeler (B) olarak adlandırılırlar. Birim hücrelerinde 64 tetrahedral, 32 oktahedral bölge bulunur. Bu ferritler  $A^2Fe_2O_4$  genel formülü ile gösterilmektedir. A; iki değerlikli Mn, Zn, Ni, Mg, Co gibi metal iyonlarını ifade etmektedir.

Garnet ferritlerin kristal yapıları kübik simetriye sahiptir. Spinelin aksine oksijen iyonları kapalı bir düzende değildir. Bu ferritlerde, on altı adet oktahedral, yirmi dört adet tetrahedral ve 16 adet dodekahedral (on iki yüzlü) bölge vardır.  $\text{Ln}^3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  genel formülü ile gösterilirler.  $\text{Ln}^3$  iyonu; manyetik olmayan itriyum gibi üç değerli nadir toprak iyonlarını veya lantandan iterbiyuma manyetik bir nadir toprak iyonlarını temsil eder.

Orto-ferritler peroksit yapıya sahiptirler. İdeal bir peroksit basit kübik bir yapıya sahiptir.  $\text{Ln}^3\text{FeO}_3$  genel formülü ile gösterilirler. Burada  $\text{Ln}^3$  nadir toprak veya geçiş metallerini temsil etmektedir. Bu ferritler kristal yapıları sebebiyle çok iyi manyeto-optik özellik gösterirler.

Sert ferritler hekzagonal bir yapıya sahiptir. Hekzagonal ferritler, M, W, X, Y, Z, U tipi ferritler olarak sınıflandırılırlar. Tablo 1.4'te sert ferrit mıknatıs türleri, kimyasal formülleri ve istiflenme düzenleri gösterilmektedir. Tabloda belirtilen S, R, T harfleri; blokları, yıldız (\*) ise blokların c ekseninde  $180^\circ$  döndürüldüğünü ifade etmektedir.

Tablo 1.3. Ferrit mıknatısların türleri ve kimyasal formülleri

| Ferrit Çeşitleri | Kristal Yapısı | Genel Formüller                         | Yerini Alan Elementler                                       |
|------------------|----------------|---|--|
| Spinel Ferritler | Kübik          | $\text{A}^2\text{Fe}_2\text{O}_4$       | $\text{A}^2=\text{Mn, Zn, Ni, Mg, Co}$                       |
| Garnet Ferritler | Kübik          | $\text{Ln}^3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$   | $\text{Ln}^3=\text{Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm ve Lu}$ |
| Orto-ferritler   | Peroksit       | $\text{Ln}^3\text{FeO}_3$               | $\text{Ln}^3=\text{Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm ve Lu}$ |
| Magnetoplumbit   | Hekzagonal     | $\text{A}^2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ | $\text{A}^2= \text{Ba, Sr, Pb}$                              |

Tablo 1.4. Hekzagonal sert ferrit mıknatısların türleri ve kimyasal formülleri

| Ferrit Çeşitleri | Kimyasal Formülleri                                | Moleküler Birimler | İstifleme Düzeni |
|------------------|--|--------------------|------------------|
| W Tipi           | $\text{RMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$          | M+2S               | SSR              |
| X Tipi           | $\text{R}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ | 2M+2S              | SRS*S*R*         |
| Y Tipi           | $\text{R}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ | Y                  | ST               |
| Z Tipi           | $\text{R}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ | Y+M                | STSR             |
| U Tipi           | $\text{R}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ | Y+2M               | SRS*R*ST         |
| M Tipi           | $\text{RFe}_{12}\text{O}_{19}$                     | M                  | RSR*S*           |

Tablo 1.4'te gösterildiği gibi, hekzagonal ferritlerin tümü birbiri ile yakından bağlantılı, oldukça karmaşık kristal yapılara sahiptirler. Basit bir seviyede S, M ve Y üç ferrit tipinin moleküler kombinasyonları görülebilir. W ferrit= $M+2S$ , X ferrit ise  $W+M$  ferrit yani  $2M+2S$  olarak kabul edilebilir. Diğer hekzagonal ferritler de benzer şekilde oluşmaktadır.

Hekzagonal ferritlerin kafes yapılarının açıklanması işlemi öncelikle Miller indisleri ile başlar. Hekzagonal kristalin dört Miller indisini tanımlamak için h, j, k ve l'ye ihtiyaç vardır. Ana eksen, kristalin uzunluğu boyunca (0001) yönündedir ve diğer üç eksen ise, birbirlerine  $120^\circ$ 'lik açılarda altıgen polihedronun tabansal (0001) düzlemi yönündedir. Ana eksen c-ekseni olarak adlandırılır ve uzunluğu c kafes parametresidir. Ferritlerde, altıgen düzlemin üç eksenine eşittir ve bu düzlemin kenarlarından birinin uzunluğu a parametresi olarak tanımlanır. Hekzagonal kristalin boyutlarını belirtmek için sadece iki kafes parametresinin (c ve a) verilmesi yeterlidir.

Üç adet hekzaferrit bloğu vardır, bunlar; S, R ve T olarak adlandırılır. S bloğu iki spinel birimden oluşur ve bu nedenle  $Me_2Fe_4O_8$  birim formülüne sahiptir. Burada; Me= bir divalent metal iyonu ve S2 birimine eşdeğerdir. Her bir S bloğu, 6 oksijen atomu tarafından çevrelenen katyonun bulunduğu 4 oktahedral alan, 4 oksijen anyonu tarafından çevrelenen katyonun olduğu iki tetrahedral alan ve her katman arasında 3 metal atomu ile 4 oksijen atomunu içerir.

R bloğu, her biri dört adet oksijen atomu içeren üç hekzagonal paketlenmiş tabakadan oluşur, ancak merkez tabakadaki oksijen atomlarından biri aynı boyuttaki baryum atomu ile yer değiştirir. Böylece  $BaFe_6O_{11}$  birim formülünü oluşturur. Bloktaki tek baryum atomu, bazı katyon bölgelerinde bir asimetriye neden olur ve bu eşsiz pozisyon yalnızca R bloğunda bulunur.

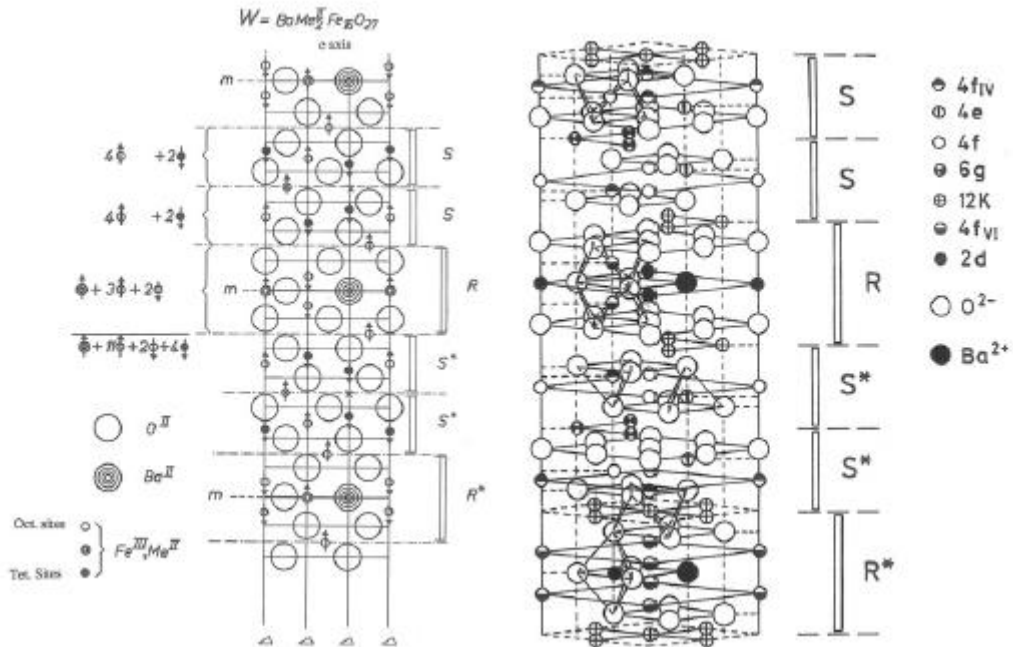
T bloğu, orta iki tabakada bulunan baryum atomunun bir oksijen atomunun yerini aldığı dört oksijen tabakasından oluşur ve  $Ba_2Fe_8O_{14}$  birim formülünü oluşturur. Çoğu altıgen ferritin gerçek birim hücreleri, çoklu moleküler ferritleri içermektedir. M, W ve Z ferritler iki molekül birimden, X ve Y ferritler üç molekül birimden oluşurken, U ferritler sadece bir moleküler birimdir. Birim hücrelerin karmaşık yapısı ve büyüklüğü nedeniyle, bu ferritlerin bireysel kristalleri çok büyüktür.

#### a) W- Tipi Hekzaferrit Miknatıslar

W tipi hekzaferrit miknatısların genel formülü  $RMe_2Fe_{16}O_{27}$  olup, Me genellikle bir ilk sıra geçiş metali veya başka bir iki değerlikli katyondur. R, baryum veya başka bir grup

metal ile ikame edilebilir. Genellikle  $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  formülüne sahiptir. İlk bildirilen W tipi ferrit  $\text{Fe}_2\text{W}(\text{BaFe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27})$  şeklinde ve sadece M ve X ferritleri ile karışık bir faz olarak üretilmiştir. Tek fazlı  $\text{Fe}_2\text{W}$ 'nin hekzagonal kristal yapısının c ekseninde kolay bir mıknatıslanma eksenine sahip olduğu bulunmuştur. Ancak,  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları nedeniyle M tipi baryum hekzaferitlerden (BaM) çok daha yüksek bir elektrik iletkenliğine sahiptir.  $\text{Co}_2\text{W}$  tipi ferrit ( $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ) hariç, W ferritlerin tümü tek eksenli anizotropiye sahiptir ve moleküler kütlesi 1581 g ve yoğunluğu  $5,31 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Anizotropi  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de tek eksenli hale gelene kadar artan sıcaklıkla birlikte c-eksenine doğru döner ve manyetizasyon sıcaklığın artması ile c ekseninde kalır (Pullar, 2012).

W ferritlerin moleküler birimi, iki S bloğu ve bir R bloğundan oluşur, bu yüzden M yapısına benzer, ancak aynı değildir. R bloğunun üstünde ve altında iki adet S bloğu bulunur, ancak yine R bloğunda bir ayna düzlemi vardır ve birim hücre  $\text{SSRS} * \text{S} * \text{R} *$  vermek için iki moleküler W ünitesinden oluşur.  $\text{Fe}_2\text{W}$ 'nin hücre uzunluğu  $32,84 \text{ \AA}$ 'dur. Şekil 1.4'de W tipi ferritin kristal yapısının kesiti ve perspektif görüntüsü verilmiştir. Dikey çizgiler üç katlı simetri eksenlerini, oklar c eksenine göre katyonların manyetik momentlerinin yönelimlerini göstermektedir (You vd., 2017).

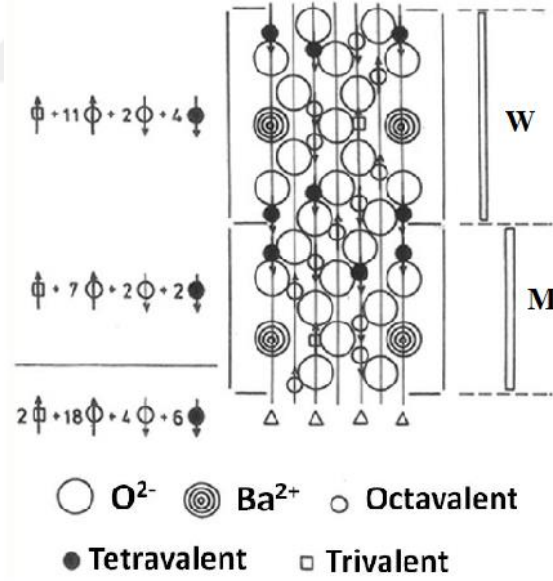


Şekil 1.4. W ferritin kristal yapısının kesit görüntüsü ve kristal yapısının perspektif görüntüsü

### b) X- Tipi Hekzaferrit Miknatislar

X tipi ferrit miknatislardan ilk defa 1952 yılında M ve W ferritler ile karışık bir faz olarak bahsedilmiştir. Genel formülü  $R_2Me_2Fe_{28}O_{46}$  olup Me, bir ilk sıra geçiş metali veya başka bir iki değerlikli katyondur. R, baryum veya başka bir grup iki metal ile ikame edilebilir. İlk bahsedilen X tipi ferrit olan  $Fe_2X$ , Me yerine  $Fe^{+2}$  katyonu içermekteydi (P. Braun vd., 1957).  $Fe_2X$  ferrit miknatis c eksenı boyunca tek eksenli bir manyetik anizotropi sergiler ve  $5,29 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğa sahiptir (Smit ve Wijn, 1959).  $Co_2X$  hariç tüm X ferritler oda sıcaklığında tek eksenli anizotropiye sahiptirler (Pullar, 2012).

X tipi ferritin yapısı, W ferrit bloklarının  $180^\circ$  döndürülmesi ile  $SRS^*S^*R^*$  yapısını vermek için, M ve W molekül birimlerinden oluşmuştur. W tipi ferrite daha çok benzemektedir. Birim hücre, 3 ( $SRS^*S^*R^*$ ),  $c = 84,11 \text{ \AA}$  özelliklerine sahip olmak için üç özdeş birimden yapılandırılmıştır. X tipi ferritlere ait kristal yapının kesit görüntüsü Şekil 1.5'de gösterilmiştir. Dikey çizgiler; üç katlı simetri eksenlerini, oklar; c-eksenine göre katyonların manyetik momentlerinin yönelimlerini göstermektedir (Albanese, 1977; P. B. Braun, 1957; Sugimoto, 1982).



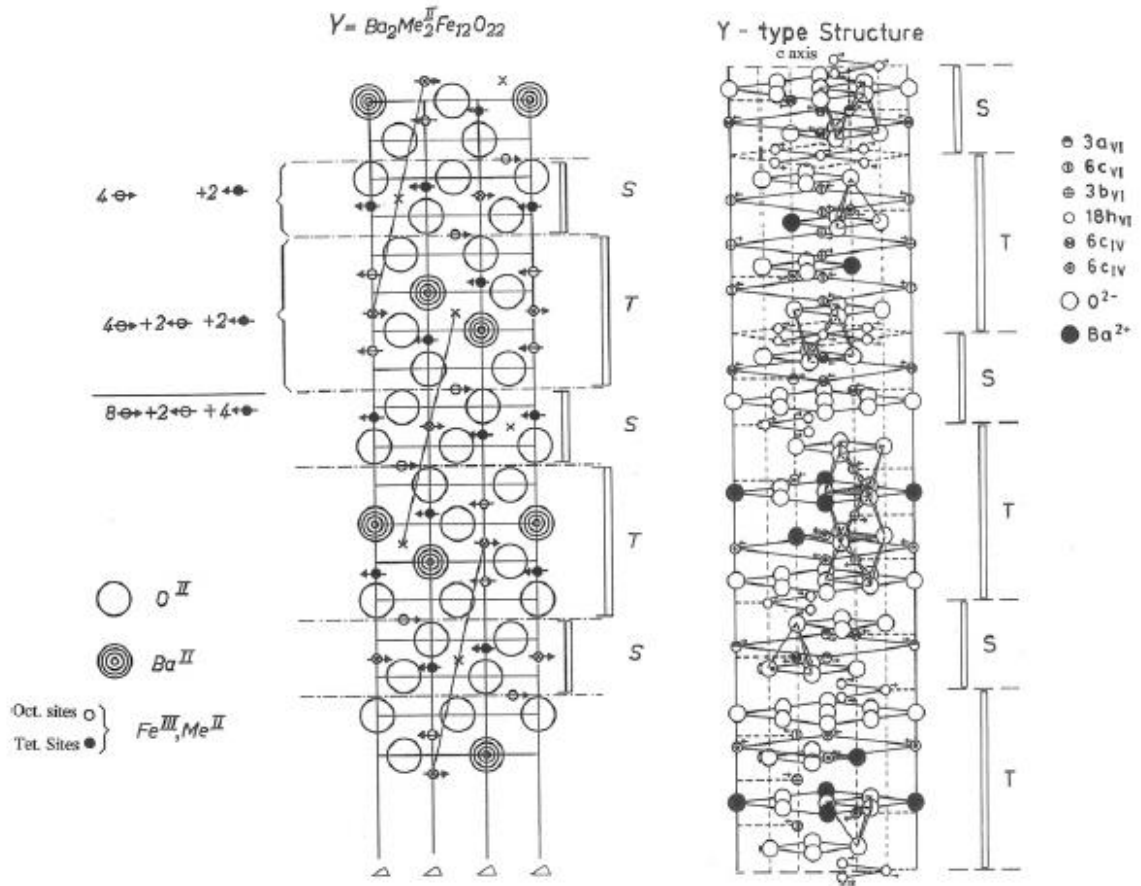
Şekil 1.5. X tipi ferrit kristal yapısının kesit görüntüsü

### c) Y- Tipi Hekzaferrit Miknatislar

Yukarıda belirtildiği üzere, Y tipi ferritlerin ilk keşfedilen feroksplana ferritleri olduğu bilinmektedir. Tüm Y ferritler, oda sıcaklığında c-eksenine dik olarak tercih edilen

bir mıknatıslanma düzlemine sahiptirler. Y tipi ferritlerin genel formülü  $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ 'dir. Me, bir ilk sıra geçiş metali veya başka bir iki değerlikli katyondur. R, baryum veya başka bir grup iki metal ile ikame edilebilir.  $Co_2Y$ 'nin moleküler kütlesi 1410 g'dır ve  $5,40 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğa sahiptir.  $Co_2Y$ , oda sıcaklığında düzlemsel bir manyetik anizotropiye sahiptir.  $-58^\circ\text{C}$ 'den Curie sıcaklığı noktasına kadar, manyetik anizotropi tercih edilen düzlemde kalır.  $Cu_2Y$ , tek eksenli manyetizasyon yönüne sahip olduğu bilinen tek Y ferritidir.

Y tipi ferritin moleküler birimi, toplam altı katmana sahip bir S ve bir T biriminden (ST) oluşur ve c eksen uzunluğu  $43,56 \text{ \AA}$ 'dur. T bloğunun bir ayna düzlemi yoktur. Y tipi ferrit kristal yapısının kesiti ve perspektif görüntüsü şekil 1.6'da verilmiştir. Dikey çizgiler, üç katlı simetri eksenlerini, oklar c-eksenine göre katyonların manyetik momentlerinin yönelimlerini göstermektedir (Bai vd., 2003; Sugimoto, 1982).



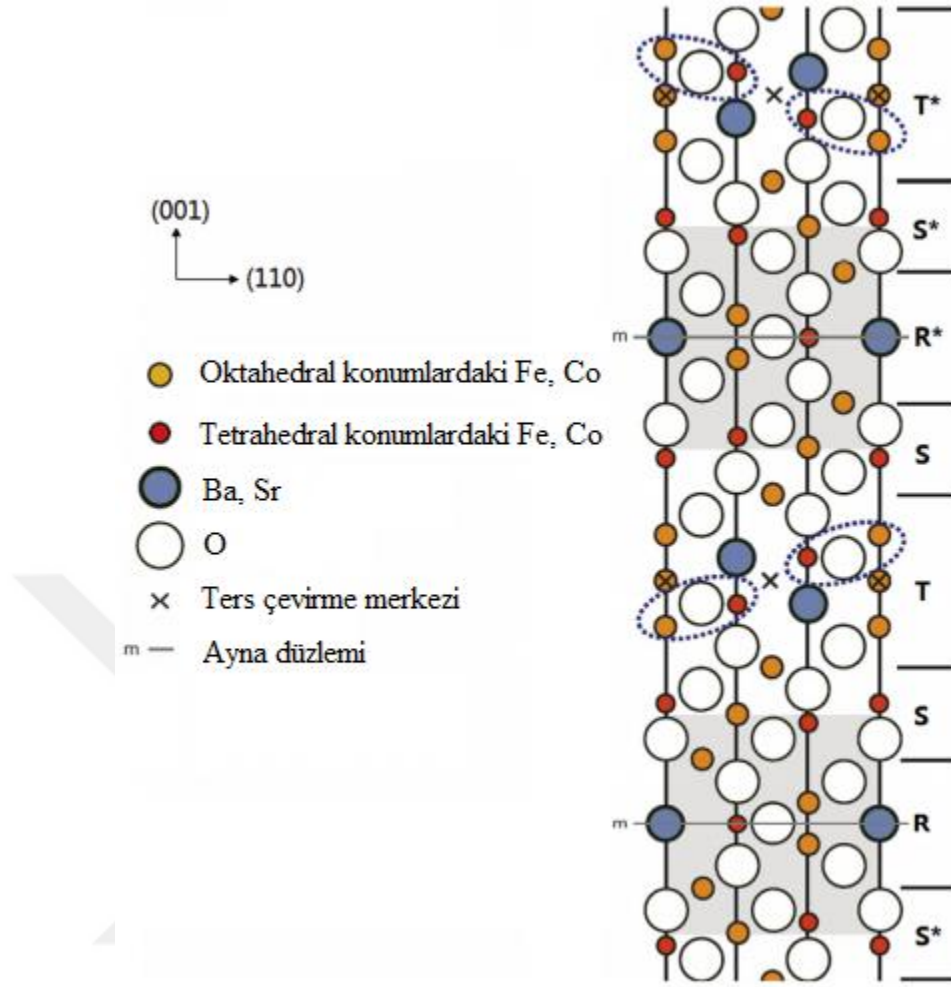
Şekil 1.6. Y tipi ferrit kristal yapısının kesit görüntüsü

#### d) Z- Tipi Hekzaferrit Miknatıslar

Z ferritler aynı zamanda ferrosplana olan Y tipi ferritlerle beraber keşfedilmiştir. Genel formülleri  $R_3Me_2Fe_{24}O_{41}$  olup Me, bir ilk sıra geçiş metali veya başka bir iki değerlikli katyondur. R, baryum veya başka bir grup iki metal ile değiştirilebilir. Z tipi ferritler ( $Co_2Z$  hariç), c-eksenine paralel, oda sıcaklığında düzlemsel konumda, ancak en az dört farklı anizotropik durumla kompleks bir manyetik anizotropi sergileyen, bir tek eksenli anizotropiye sahiptir.

Bir Z tipi ferrit, Y +M moleküler biriminden oluşur ve bu neden ST+SR hegzagonal bloklarına sahiptir. R bloğunda bir ayna düzlemi mevcuttur. Bu yüzden, Z ferritin tek bir birim hücrelerini oluşturmak için biri diğerine göre c-ekseni etrafında  $180^\circ$  döndürülmüş iki adet moleküler birim (STSR\*S\*T\*S\*R\*) gereklidir ve c eksen uzunluğu 52,30 Å'dur. Z tipi ferrite ait kristal yapının kesit görüntüsü Şekil 1.7'de verilmiştir (Caffarena vd., 2007; Graetsch, 2002; Tang vd., 2016).



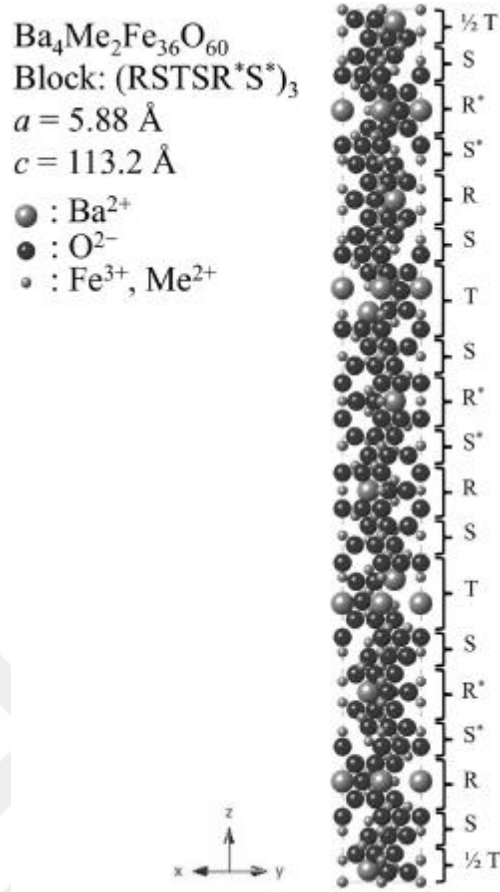


Şekil 1.7. Z tipi ferrite ait kristal yapı görüntüsü (Tang vd., 2016).

#### e) U- Tipi Hekzaferrit Miknatıslar

U tipi ferritlerin genel formülleri  $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$  olarak ifade edilmektedir. Diğer altıgen ferritler ile aynı zamanda tanımlanmış olmalarına rağmen, yapısal veya manyetik özelliklerinin araştırmalarına son yıllarda başlanmıştır.  $Co_2U$  ve  $Zn_2U$  ferritlerinin yoğunlukları sırasıyla 5,44 ve 5,31  $g/cm^3$  olarak belirlenmiştir.  $Co_2U$  hariç, oda sıcaklığında düzlemsel bir anizotropiye sahiptirler.

U ferrit yapısının Z + M veya M + Y + M moleküler birimlerinden oluştuğu bulunmuştur. U tipi ferrite ait kristal yapı görüntüsü Şekil 1.8'de gösterilmiştir (Dimri vd., 2011; Haijun vd., 2003; Kamishima vd., 2015; Lisjak vd., 2004).



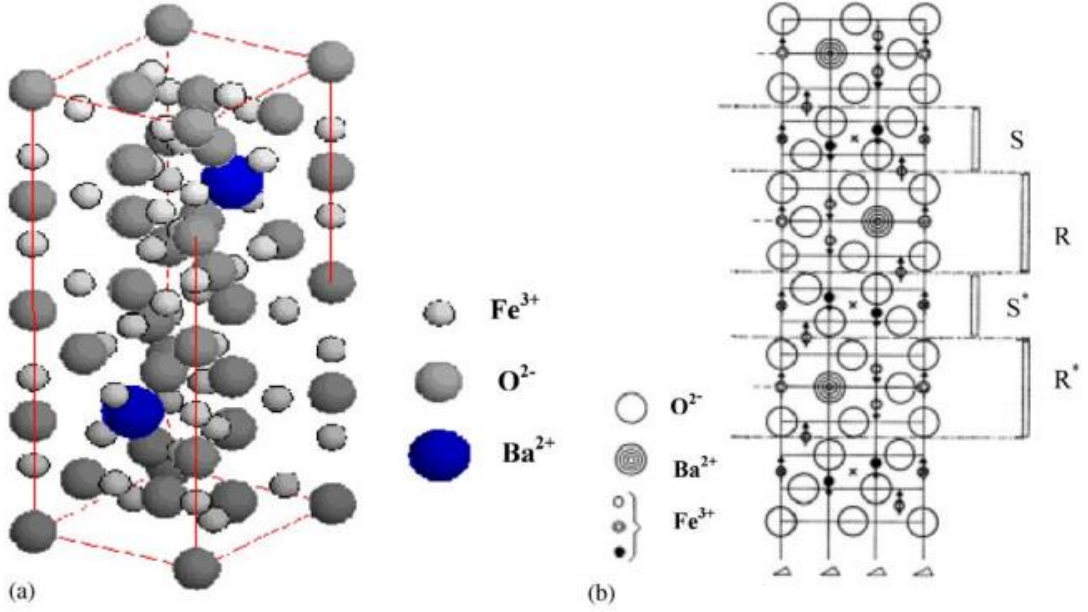
Şekil 1.8. U tipi ferrite ait kristal yapı görüntüsü (Kamishima vd., 2015).

#### f) M-Tipi Hekzaferrit Miknatıslar

BaM ( $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ ), SrM ( $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ ) ve PbM ( $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ ) en çok bilinen M tipi hekzaferrit miknatıslardır. M tipi ferritler uygulanan manyetik alan kaldırıldığında gösterdikleri güçlü direnç nedeniyle kalıcı miknatıs pazarında önemli bir yere sahiptirler. Hammadde ve üretim maliyetlerinin düşük, koersivitelelerinin ise yüksek olması nedeniyle AlNiCo'lardan daha çok tercih edilmektedirler. Stronsiyum (SrM) ve baryum (BaM) esaslı ferritler orta derecede manyetik özelliklere sahiptirler. M tipi hekzaferrit miknatısının birim hücresi sıralı olarak dört istiflenme düzenine sahip on oksijen tabakası içerir. Bu istiflenme düzeni eşdeğer atomik düzlemlere sahip S, R, S\* ve R\* sıralı blokları olarak oluşmuştur (Gill ve Sharma, 2012). M tipi ferritin moleküler birimi, altıgen ve kübik olarak paketlenmiş tabakaların üst üste binmesiyle bir S ve bir R bloğundan oluşur (Pullar, 2012). S ve R bloklarının c ekseninde  $180^\circ$  döndürüldüğünde oluşan bloklar S\* ve R\* bloklarıdır.

Bir S ya da S\* bloğu iki O<sup>-2</sup> tabakası; R ya da R\* bloğu ise üç O<sup>-2</sup> tabakası içerirken, orta tabakada bulunan bir O<sup>-2</sup> iyonu yerine Ba<sup>+2</sup> iyonu yerleşmiştir.

M tipi ferritler birim hücre başına altmış dört iyon bulunduran farklı simetriterdeki on bir bölgede hegzagonal yapıda kristallenirler. Yirmi dört adet Fe<sup>+3</sup> atomu, üç oktahedral (12k, 2a, 4f2), bir tetrahedral (4f1) ve bir bipiramidal (2b) bölge olmak üzere toplam beş ayrı bölgeye dağıtılmıştır. M tipi ferritlere ait kristal yapı görüntüsü Şekil 1.9'da görülmektedir.



Şekil 1.9. M tipi hekzaferritin kristal yapısı: (a) birim hücre, (b) kristal yapısının kesit görüntüsü (Marino-Castellanos vd., 2004).

Baryum hekzaferrit bileşiği BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (BaM) 1390 °C erime noktasına sahiptir. Bununla birlikte, kristal yapının altıgen magnetoplumbit ile izomorf olduğu ilk olarak 1950'lerin başında Philips firması tarafından ortaya konmuştur (Pullar, 2012).

Baryum hekzaferrit mıknatısların, c parametresi 23,19 Å ve taban düzlemin genişliği olan a parametresi ise 5,89 Å'dur. Bu parametre tüm baryum hekzaferritleri için sabittir (URL-1.). Baryum hekzaferrit mıknatıslar yüksek kristalin anizotropiye sahiptirler. Bu ferritlerin moleküler ağırlığı 1112 g, yoğunlukları ise 5,28 g/cm<sup>3</sup>'tür (Matsumoto vd., 2001; Pullar, 2012; Sugimoto, 1982).

M tipi hekzaferrit mıknatıslarda Ba<sup>+2</sup> iyonunun yerine daha küçük boyuttaki Sr<sup>+2</sup> iyonunun ikamesi ile M tipi stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar (SrM) elde edilmiştir. Bu

mıknatıslar daha küçük kafes parametrelerine (c parametresi 23,03 Å, a parametresi 5,86 Å) sahiptir. SrM ferritlerin yoğunluğu 5,101 g/cm<sup>3</sup> ve moleküler ağırlığı 1062 g'dır. Bu ferritler, M tipi baryum hekzaferritlere benzer fiziksel özellikler sergilerler.

M tipi hekzaferritlerde Ba<sup>+2</sup> ve Sr<sup>+2</sup> iyonlarının yanı sıra Pb<sup>+2</sup> iyonları da kullanılmaktadır. Pb<sup>+2</sup> iyonunun büyüklüğü Ba<sup>+2</sup> ve Sr<sup>+2</sup> iyonları arasındadır, ancak Pb diğerlerinden daha ağır bir atomdur. Bu sebeple daha yüksek moleküler kütleye (1181 g) ve yoğunluğa (5,708 g/cm<sup>3</sup>) sahiptir (File ve McClune, 2007). PbM ferritlerin c kafes parametresi 23,02 Å, a kafes parametresi 5,88 Å'dur(Pullar, 2012).

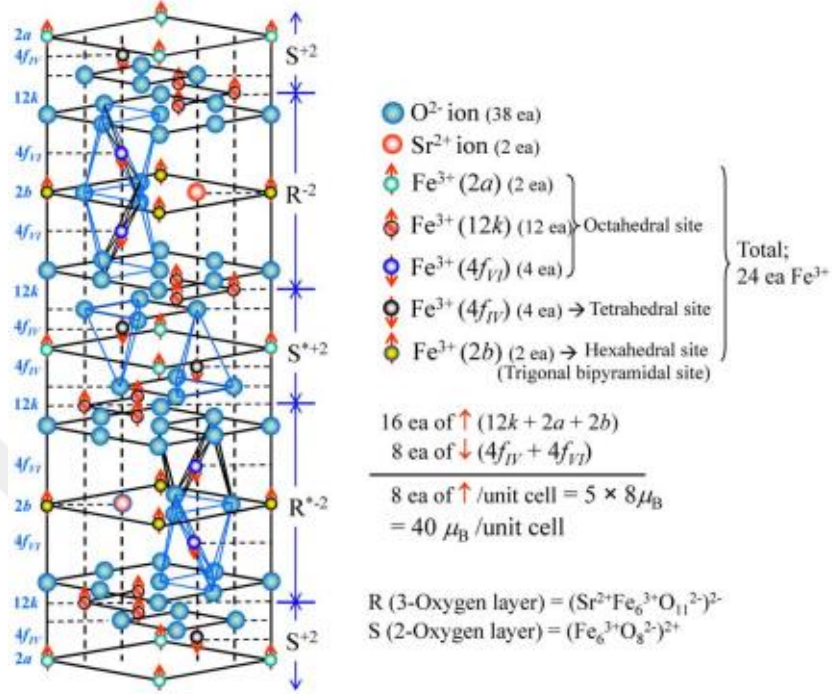
### 1.3. Stronsiyum Hekzaferrit Mıknatıslar

Önceki bölümlerde de belirtildiği üzere, M tipi stronsiyum ve baryum hekzaferrit mıknatıslar 1952 yılında Philips Araştırma Laboratuvarı tarafından keşfedilmiştir. Keşfedildikleri tarihten bugüne bu mıknatıslar, nispeten düşük üretim maliyetleri nedeniyle en yaygın kullanılan kalıcı mıknatıslar olmuştur (Grindi vd., 2018). SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> formülü ile belirtilen stronsiyum hekzaferritler son yıllarda ilgi odağı haline gelmiştir (Hessien vd., 2008). Bu mıknatıslar yüksek koersiviteye, yüksek manyetokristalin anizotropi alanına ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmaları nedeniyle manyetik kayıt cihazları, mikrodalga uygulamaları, yüksek frekanslı cihazlar ve motorlar gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar (Tiwary vd., 2009).

#### 1.3.1. Stronsiyum Hekzaferrit Mıknatısların Yapısal Özellikleri

Stronsiyum hekzaferritler, M tipi ferrit mıknatıslardır ve hekzagonal kristal yapıya sahiptirler (Jalli vd., 2008). Kimyasal formülleri SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> olarak ifade edilmektedir. Bu ferritlerin kristal yapısı BaM hekzaferritler ile benzerdir. Şekil 1.10'da stronsiyum hekzaferritlerin birim hücre yapısı (RSR\*S\*) gösterilmiştir (Jalli vd., 2008). Stronsiyum hekzaferritler, birim hücre başına altmış dört iyon içeren iki SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede otuz sekiz O<sup>-2</sup> iyonu, iki Sr<sup>+2</sup> iyonu ve yirmi dört adet Fe<sup>+3</sup> iyonu bulunmaktadır. O<sup>-2</sup> iyonları ara yer bölgelerdeki Sr<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+2</sup> iyonları ile sıkı şekilde paketlenirler. Yirmi dört Fe<sup>+3</sup> iyonu 3 oktahedral bölge (12k, 2a, 4f<sub>2</sub>), 1 tetrahedral bölge (4f<sub>1</sub>) ve 1 bipiramidal bölge (2b) olmak üzere 5 farklı bölgeye dağılmıştır. 2a, 2b ve 12k

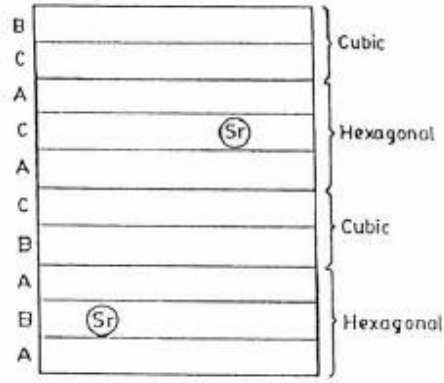
konumlarında bulunan  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları yukarı yönde, diğer  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları ise aşağı yönde dönmektedir (Verma vd., 2000; Wang vd., 2017).



Şekil 1.10. Stronsiyum hekzaferitlere ait birim hücre yapısı (Jalli vd., 2008).

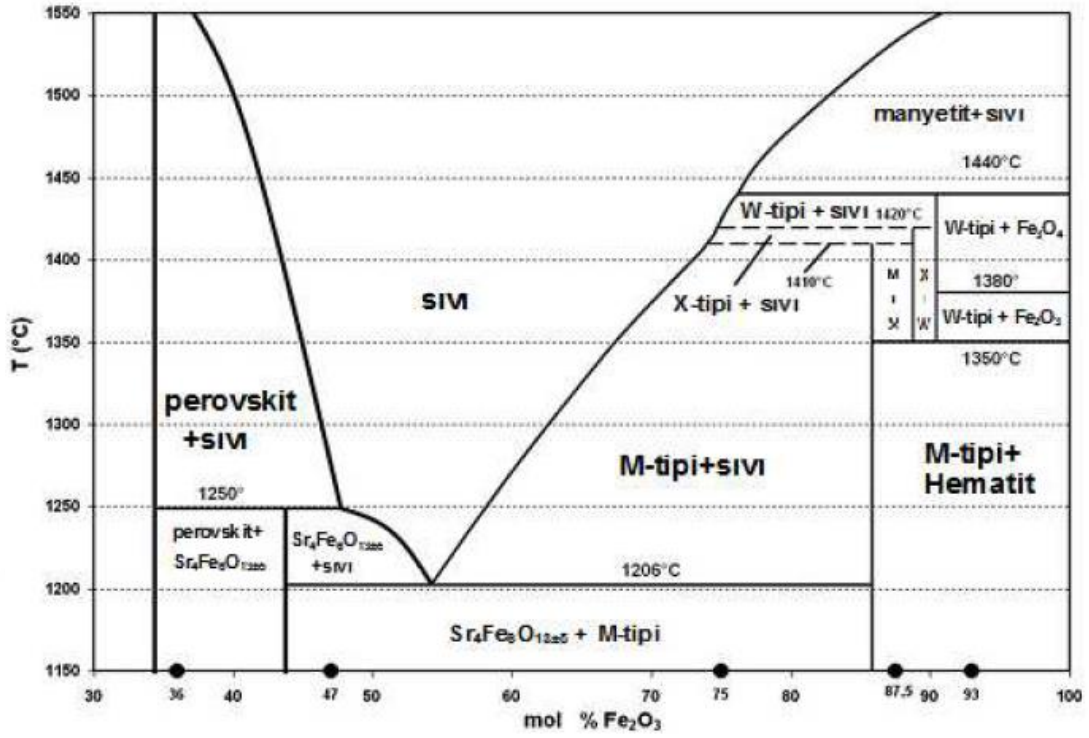
Yukarıda belirtildiği üzere,  $\text{Sr}^{+2}$  iyonu  $\text{Ba}^{+2}$  iyonundan daha küçük boyuttadır. Bu ferritlere ait ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) c kafes parametresi 23,03 Å ve a kafes parametresi 5,86 Å değerine karşılık gelmektedir (Pullar, 2012).

Şekil 1.11’de stronsiyum hekzaferitlerin tabaka yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Toplam 10 adet büyük iyon tabakası ve her tabakada 4 iyon bulunmaktadır. Bu tabakalardan sekizi  $\text{O}^{2-}$  iyonunu, ikisi de bir  $\text{Sr}^{+2}$  iyonunu içermektedir (Verma vd., 2000).



Şekil 1.11. Stronsiyum hekzaferit tabaka yapısının şematik olarak gösterimi

Aşağıda Şekil 1.12’de  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$  faz diyagramı görülmektedir.  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$  faz diyagramının demirce zengin kısmında hekzagonal ferrit tipleri hakimdir. M-tipi stronsiyum hekzaferitler ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) en fazla %85,71  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mol oranına ve 1410 °C sıcaklığa kadar kararlıdırlar. X ve W tipi stronsiyum hekzaferitler ise yalnızca yüksek sıcaklık bölgelerinde görülmektedirler.  $\text{SrFe}_2^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27}$  olarak ifade edilen W tipi hekzaferitler 1350-1440 °C arasında;  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_{28}^{3+}\text{O}_{46}$  olarak ifade edilen X tipi hekzaferitler ise 1350-1420°C arasında kararlıdırlar. Bu tür hekzaferitler uyumsuz erime davranışı gösterirler (Langhof vd., 2009).



Şekil 1.12. SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faz diyagramı

### 1.3.2. Stronsiyum Hekzaferrit Miknatisların Manyetik Özellikleri

Stronsiyum hekzaferrit miknatislarının manyetik özellikleri baryum hekzaferritlerden daha yüksektir. Stronsiyum hekzaferritin toplam manyetik momenti 40  $\mu$ B'dir. Bu ferritlerin yapısal manyetik özellikleri birincil manyetik özellikler ve ikincil manyetik özellikler olarak iki alt grubu ayrılmıştır. Tablo 1.5'te Sr hekzaferritlere ait birincil ve ikincil manyetik özellikler verilmiştir. Birincil manyetik özellikler manyetik doygunluk, manyetokristal anizotropi sabiti, Curie sıcaklığı gibi doğrudan manyetik yapıya bağlı olan özellikleri ifade eder. İkincil manyetik özellikler ise, özel domen duvar enerjisi, anizotropi alanı, koersivite gibi birincil özelliklerden türemiş manyetik özellikleri belirtmektedir. Stronsiyum hekzaferritlerin (SrM) Curie sıcaklıkları 470 °C, anizotropi sabiti 360 kJ/m<sup>3</sup>, c eksenini üzerindeki anizotropi alanı 1506 J/m<sup>2</sup>'dir. Tek kristalli SrM'nin manyetik doygunluğunun 74,3-92,6 emu/g değerleri arasında olduğu literatürde belirtilmiştir ve maksimum koersivite ise yaklaşık 15582 Oe civarındadır. Ancak, polikristalli örnekleri nadiren bu yüksek değerlere yaklaşır (Pullar, 2012). İlk olarak üretilen SrM tozları büyük taneli ve düşük

koersiviteli olduğu literatürde belirtilmiştir. Yeni yöntemlerle toz boyutları küçültülerek koersivite değerleri artırılmıştır.

Manyetik doyumluk ( $M_s$ ), kalıcı mıknatıslanma ( $M_r$ ) ve koersivite ( $H_c$ ) gibi değerler stronsiyum hekzaferritlere ait histerezis döngüsünden yararlanılarak belirlenir. Histerezis döngüsünün şekli ve genişliği sadece kimyasal bileşime değil, aynı zamanda tanelerin gözenekliliği, boyutu ve şekli gibi çeşitli faktörlere de bağlıdır. Söz konusu ferritlerin, manyetik kayıt ortamlarında kullanımı için düşük koersivite, makul manyetik doyumluk ve kalıcı manyetiklik olması gerekir.

Manyetik doyumluk, daha güçlü bir manyetik alanın absorbe edilemeyeceği bir manyetik durumdur. Koersivite ( $H_c$ ), manyetik doyumluğa ulaşıldıktan sonra o malzemenin manyetizasyonunu sıfıra indirmek için gerekli olan manyetik alanın yoğunluğudur. Stronsiyum hekzaferritlerin koersivitesi parçacık (toz) boyutuna, gözenekliliğe ve manyetokristal anizotropisine bağlıdır. Parçacık boyutu küçük, manyetokristal anizotropinin yüksek olduğu durumlarda koersivite yüksektir. Bu durumun tersi de geçerlidir (Shinde vd., 2000). Kalıcı manyetizasyon ( $M_r$ ), uygulanan manyetik alan kaldırıldıktan sonra malzeme üzerinde kalan mıknatıslanmadır.

Tablo 1.5. Sr hekzaferritlerin birincil ve ikincil özellikleri

| Birincil Manyetik Özellikler      |           | İkincil Manyetik Özellikler                      |                       |
|-----------------------------------|-----------|--|-----------------------|
| Manyetik Doygunluk ( $A_m^2/kg$ ) | 74,3-92,6 | Spesifik domain enerjisi ( $J/m^2$ )             | $54,2 \times 10^{-4}$ |
| Anizotropi Sabiti ( $kJ/m^3$ )    | 360       | Anizotropi Alanı, ( $H_A$ ) ( $J/m^2$ )          | 1506                  |
| Curie Sıcaklığı ( $^{\circ}C$ )   | 470       | Maksimum Koersivite, ( $H_{c_{max}}$ )<br>(kA/m) | 1240                  |

### 1.3.3. Stronsiyum Hekzaferrit Mıknatısların Elektrik ve Dielektrik Özellikleri

Stronsiyum hekzaferritlerin oda sıcaklığında özdirençleri  $10^{-2}$ - $10^{11}$  ohm.cm arasında değişmektedir. Bu değerler stronsiyum hekzaferritlerin kimyasal bileşimi, tavlama süresi, tavlama sıcaklığı, parçacık boyutu ve gözenekliliklerine bağlıdır. Stronsiyum hekzaferritlerde düşük özdirenç, oktahedral bölgelerdeki demir ve demir iyonlarının varlığına bağlıdır.



Stronsiyum hekzaferitler ferromanyetik davranış gösterirler ve dielektrik malzemelerdir. Bu ferritlerin dielektrik sabiti, frekans artışı ile azalır (Jones vd., 1990).

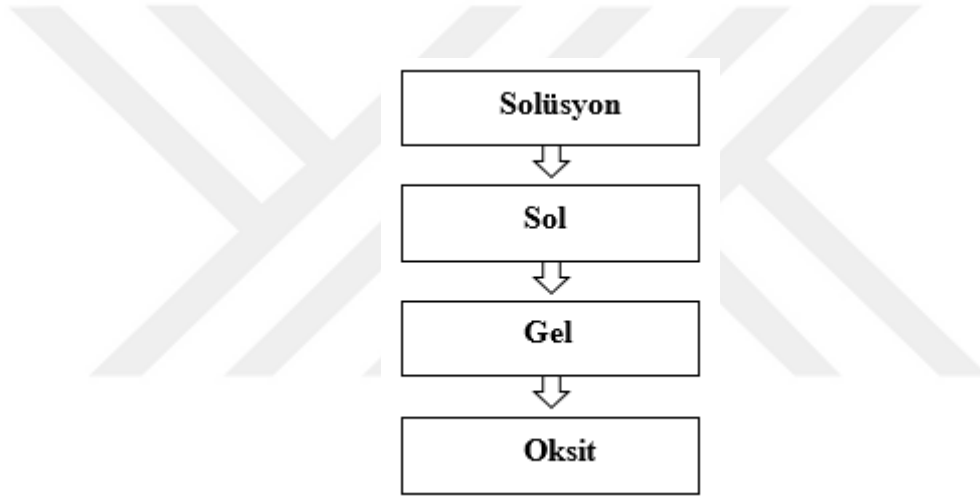
#### 1.4. Stronsiyum Hekzaferitlerin Üretim Yöntemleri

Stronsiyum hekzaferitlerin manyetik özellikleri bileşimlerine ve  $Mn_3O_4$ ,  $Al_2O_3$  gibi ilave edilmiş katyonların dağılımlarına bağlıdır. Stronsiyum hekzaferitlerin tane boyutu, morfoloji ve manyetik özelliklerinin kontrol edilmesi için farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir (Sivakumar vd., 2016). Önceki bölümlerde de belirtildiği üzere, stronsiyum hekzaferit miktatıların üretiminde geleneksel seramik yöntemi, katı hal yöntemi, mekanokimyasal sentezleme yöntemi (yüksek enerjili bilyeli öğütme) yanı sıra, kendiliğinden gelişen yüksek sıcaklık sentezi ile  $SrFe_{12}O_{19}$  tozu üretimi, tuzlu eriyik (salt-melt), birlikte çöktürme (Ataie ve Heshmati-Manesh, 2001), sol-jel ve sono kimyasal gibi düşük sıcaklık kimyasal yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde sol-jel yöntemi, katı hal yöntemi, mekanokimyasal sentezleme yöntemi, tuzlu eriyik yöntemi, birlikte çökeltme yöntemi ve geleneksel seramik yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Almessiere vd., 2018).

##### 1.4.1. Sol-jel Yöntemi

Stronsiyum hekzaferit veya baryum hekzaferitlerin katkısız veya katkılı şekilde üretimi sol-jel yöntemi ile gerçekleştirilebilir (Surig vd., 1994). Sol-jel yöntemi, sıvı çözelti hazırlama ve çözeltiyi jel formuna çevirme olmak üzere iki ana adımdan oluşmaktadır. Bu yöntemde en yaygın kullanılan başlangıç malzemeleri  $Fe(NO_3)_2$  (demir nitrat),  $Sr(NO_3)_2$  (stronsiyum nitrat) veya  $Ba(NO_3)_2$  (baryum nitrat)'dır (Alamolhoda vd., 2006). Sıvı çözelti oluşturmak için baryum veya stronsiyum nitrat tuzu yaklaşık  $40^\circ C$  sıcaklıktaki etilen glikol ( $C_2H_6O_2$ ) veya saf su içerisine katılarak çözündürülür (Sürig vd., 1993). Sıvı çözelti yaklaşık 1000 devir/dakika hızla karıştırılır ve çözelti içerisindeki su  $100^\circ C$  sıcaklıkta buharlaştırılarak uzaklaştırılır (Nga vd., 2014). Suyun buharlaşması ile çözeltinin jel halinde oluşumu iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama sıcaklık artışı ile metal tuzlarının nitro gruplarının ( $NO_2$ ) ayrılmasını içerir. İkinci aşamada metal iyonlarının etilen glikolün indirgenmiş ( $OH$ ) gruplarının oksijen iyonları ile bağlanması gerçekleşir. İkinci aşama

sonunda yüksek viskoziteli jel oluşur. Jele uygulanacak ısı işleme ve başlangıç sıvı çözeltideki iyon oranına bağlı olarak manyetik doygunluk, koersivite ve anizotropi alan kuvveti değişmektedir (Surig vd., 1994). Sol-jel yönteminde suyun buharlaştırılması, oluşan jelin kurutulması ve organik safsızlıkların giderilmesi için iki aşamalı kurutma işlemi uygulanır. Hekzaferrit oluşturmak için 750°C ile 900°C sıcaklık değerleri arasında kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir. Şekil 1.13'te sol-jel yöntemine ait üretim adımları gösterilmiştir. Ucuz bir yöntem olması, hekzaferritin kimyasal bileşimin kontrol edilebilir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi yöntemin avantajları arasındadır (Sugimoto, 1982). Yöntemin dezavantajı ise üretilen ince taneli çok kristalli ferritlerin tane boyut dağılımının dar olmasıdır (Pullar, 2012).



Şekil 1.13. Sol-jel yöntemi üretim şeması

#### 1.4.2. Katı-Hal Yöntemi

Stronsiyum hekzaferrit üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri katı hal yöntemidir. Katı hal yöntemi bir difüzyon yöntemi olarak da ifade edilebilir (Sugimoto, 1982).  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  gibi metal karbonatlar ile demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) veya demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar (Yang vd., 2014). Metal oksit ve karbonat karışımlarının homojen olarak dağılması için bilyeli değirmenler, havanlar, titreşimli tamburlar vb. aracılığıyla öğütme ve karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Öğütme ve karıştırma işlemi ıslak veya kuru olmak üzere iki farklı türde gerçekleştirilebilir. Başlangıç malzemelerinin ince taneli olmadığı durumlarda sulu öğütme tercih edilir. Öğütme ve karıştırma işlemleri sonrası karışım, stronsiyum oksit ( $\text{SrO}$ ) ve demir oksidin ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) katı

hal difüzyonunu kolaylaştırmak ve hammaddeleri hekzaferrit fazına dönüştürmek için 1200 °C sıcaklıkta kalsinasyon işlemine tabi tutulur (Hooda vd., 2015). Kalsinasyon sıcaklığı tane boyutu ve dağılımını etkilemektedir. Düşük sıcaklıkta hekzaferrit fazının tane boyut dağılımı homojen olmaz. Aşırı yüksek sıcaklık durumunda ise tane büyümesi meydana geleceğinden kaba taneli hekzaferrit fazı oluşur (Sugimoto, 1982).

Tane boyutunun nispeten büyük olması, boyut dağılımının geniş aralıkta oluşması, yüksek sıcaklık nedeni ile topaklanmaların meydana gelmesi ve yüksek kalsinasyon sıcaklığına ihtiyaç duyulması, yönteme ait dezavantajlar arasındadır (Thompson, 2013).

### 1.4.3. Birlikte Çökeltme Yöntemi

Birlikte çökeltme yöntemi 1960'lı yıllardan beri ferrit mıknatıs üretmek için kullanılmaktadır. Birlikte çökeltme yönteminde, başlangıç malzemesi olan stronsiyum kaynağı olarak yüksek saflıkta stronsiyum klorür ( $\text{SrCl}_2$ ), stronsiyum nitrat ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) veya stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ); demir kaynağı olarak ise yüksek saflıkta demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) veya demir nitrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ) ve çökelti oluşturmak için sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) kullanılmaktadır (Ataie ve Heshmati-Manesh, 2001; Ganjali vd., 2013; Rashad ve Ibrahim, 2011). Ayrıca, sodyum hidroksit dışında oksalik asit, alkali metal hidroksitler, amonyak çözeltisi, amonyum oksalat ve amonyum karbonatları da çökeltme elemanları olarak kullanılmaktadır (Sugimoto, 1982). Amonyum içeren çökeltme elemanları, düşük ısı kararlılıklara sahip oldukları için kolayca yıkanıp temizlenebilirler, bu sayede karmaşık yapıya sahip oksitlerde ağır kirlilikler meydana gelmez (Ünal, 2011). Bu yöntemde, farklı demir/stronsiyum stokiyometrik oranları elde etmek için, saf suda çözülmüş demir klorür ve stronsiyum klorür çözeltileri hazırlanılır. Stronsiyum kaynağı olarak  $\text{SrCO}_3$  kullanılan çalışmalarda, stronsiyum karbonatı çözmek ve stronsiyum çözeltisi oluşturmak için hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ) tercih edilmektedir (Hessien vd., 2008). Çözeltiye oda sıcaklığında  $\text{NaOH}$  ilavesi yapılarak kahverengimsi renkte çökelti oluşturulur (Ganjali vd., 2013). Daha sonra, çökelti birkaç defa saf su ve etanol karışımı ile yıkanıp, 100 °C'de kurutularak ortamda bulunan su uzaklaştırılır. Kurutulan tozlar 650 ile 1200 °C arasında bir tavlama sıcaklığında tavlansak hekzaferrit tozları üretilir.

#### 1.4.4. Tuzlu Eriyik Yöntemi

Tuzlu eriyik yönteminde, stronsiyum veya baryum malzemesi kaynağı olarak stronsiyum sülfat ( $\text{SrSO}_4$ ) veya baryum sülfat ( $\text{BaSO}_4$ ) demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ile karıştırılır. Bu işlemde sodyum klorür ( $\text{NaCl}$ ) ve potasyum klorür ( $\text{KCl}$ ) tuzu oluşan ferrit fazının temizlenmesi amacıyla; reaksiyonun hızlandırılması için ise sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ), sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) veya sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) malzemeleri kullanılır (Guo vd., 1997). Reaksiyonun oluşması için hazırlanan çözelti 600-1100 °C sıcaklıkları arasında ısıtılır (Pullar, 2012). Üretilen ferrit tozlar saf su veya seyreltilmiş asit ortamında yıkanarak  $\text{KCl}$  veya  $\text{NaCl}$  tuzlarından arındırılır. Baryum ve stronsiyuma ait sülfatların temin edilebilirliği kolay ve nispeten ucuz bir yöntemdir (Pullar, 2012).

#### 1.4.5. Geleneksel Seramik Yöntemi

Hekzagonal ferritlerin üretimi için kullanılan yaygın yöntemlerden bir diğeri geleneksel seramik yöntemidir. Geleneksel seramik yönteminde başlangıç malzemesi olarak demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) veya stronsiyum oksit ( $\text{SrO}$ ) ile karıştırılır. Ayrıca, element katkıli ferrit mıknatıs üretimi için, katkı elementleri metal oksit formunda kullanılır (Huang vd., 2018; Izadkhah vd., 2017; Yang vd., 2018). Bu yöntemde, başlangıç malzemeleri ıslak veya kuru olarak bilyeli öğütücülerde öğütülüp karıştırılırlar. Karıştırma işlemi; tavlama öncesi ve sonrası olmak üzere iki kere tekrar edilir. Tavlama işlemi atmosfer ortamında gerçekleştirilir. Tavlama işlemi sonrası tekrar öğütme işlemi uygulanarak hem toz boyutu küçültme ve hem de daha homojen karışımın elde edilmesi sağlanır. Öğütme işlemi sonrası tozlar presleme ve sinterleme işlemlerine tabi tutularak nihai ürün elde edilir (Huang vd., 2018; Izadkhah vd., 2017; Pullar, 2012). Geleneksel seramik yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.14'te gösterilmiştir.



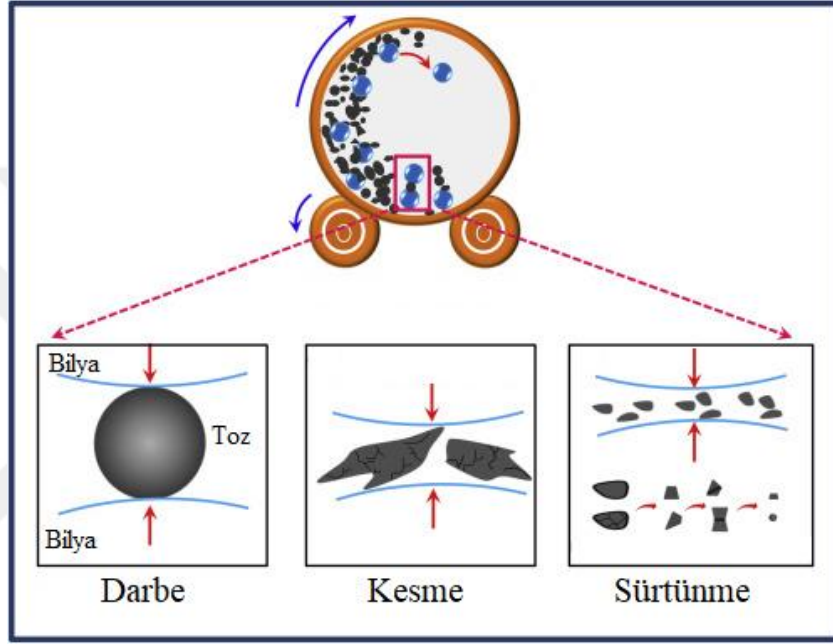
Şekil 1.14. Geleneksel seramik yöntemi üretim şeması

#### 1.4.6. Mekanokimyasal Sentezleme Yöntemi

Bu yöntem literatürde yüksek enerjili bilyeli öğütme yöntemi olarak da tanımlanmaktadır. Mekanokimyasal sentezleme yöntemiyle stronsiyum hekzaferrit üretimi için başlangıç malzemeleri olarak; stronsiyum kaynağı için stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ), stronsiyum oksit ( $\text{SrO}$ ), stronsiyum sülfat ( $\text{SrSO}_4$ ) veya selestit cevheri; demir oksit kaynağı için tufal veya ticari saflıkta demir oksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) kullanılmaktadır. Öğütme işlemi esnasında malzemelerin öğütme kabına ve bilyelere yapışmasını önlemek, daha iyi bir toz boyutu dağılımını sağlamak ve toz topaklanmasının önüne geçmek için metanol, etanol vb. sıvılar kullanılır (Miclea vd., 2006). Yüksek enerjili öğütmelerde genellikle paslanmaz çelik veya tungsten karbür öğütme kabı ve bilyeler kullanılmaktadır (Kong vd., 2008).

Mekanokimyasal sentezleme işlemi yüksek hızlı farklı öğütücü tiplerinde yüksek öğütme sürelerinde gerçekleştirilir ve en yüksek enerjili öğütücüler gezegen tipli bilyeli

öğütücülerdir. Yüksek enerjili öğütme işlemi esnasında yeni yüzeylerin ortaya çıkması, kafes kusurlarının oluşması ve toz karışımlarının aktivasyonu meydana gelir. Bu işlem; değirmen içerisindeki toz ve bilyeler arasında farklı tipte kesme, sürtünme ve darbe kuvvetlerinin oluşumu mekanizmasıyla gerçekleşir. Öğütme işlemi sırasında darbe, kesme ve sürtünmenin oluşumu şematik olarak aşağıda Şekil 1.15’de gösterilmiştir (Fuentes ve Takacs, 2013).



Şekil 1.15. Darbe, kesme ve sürtünme kuvvetlerinin şematik gösterimi.

Mekanokimyasal sentezleme işlemi kısaca, başlangıç malzemelerinden oluşan karışımının tekrarlı olarak deformasyonu, kırılması ve kaynaması adımları ile de ifade edilebilir (Tsuzuki ve McCormick, 2004). Malzemenin uzun süreli öğütülmesi, tane boyutunun azalmasını ve buna bağlı olarak tane yüzey alanının artmasını ve malzemede mekanokimyasal aktivasyonla yeni fazların oluşmasını sağlar. Belirtilen bu olayların çoğu birlikte meydana gelir (Dorey, 2011; Drogenik vd., 2005; Tsuzuki ve McCormick, 2004).

Mekanokimyasal sentezleme yöntemi diğer sentezleme yöntemleri ile karşılaştırıldığında birçok açıdan daha üstün bir yöntem olduğu tespit edilmiştir. Mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile sentezlenen tozlar çok küçük boyutlarda elde edildiklerinden katı-hal yöntemi ve ıslak kimyasal yöntemlerle sentezlenenlere göre daha iyi sinterlenebilme özelliklerine sahiptirler (Kong vd., 2008). Yöntemin bir diğer avantajı; oksit

tozlar arasındaki katı hal reaksiyonunun yüksek sıcaklık yerine sadece öğütme yoluyla oda sıcaklığında gerçekleşiyor olmasıdır (Miclea vd., 2006; Félix Sánchez-De Jesús vd., 2014). Söz konusu sentezleme yöntemi ile geleneksel katı hal yöntemi karşılaştırıldığında, daha yüksek koersivite ve manyetik doygunluk elde edildiği tespit edilmiştir (Dorey, 2011; Miclea vd., 2006).

### 1.5. Literatür Özeti

Bu tez çalışmasının kapsamını da oluşturan M tipi stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) mıknatıslara olan ilgi keşfedildikleri tarih olan 1952 yılından bu yana giderek artmaktadır. Artan ilgi ile kullanım alanları genişlemekte ve dolayısıyla bu mıknatıslar ve üretim yöntemleri üzerinde yapılan bilimsel çalışmalarda hız kesmeden devam etmektedir. Literatürde stronsiyum hekzaferrit mıknatısların özelliklerinin iyileştirilmesi ve üretim yöntemleri geliştirilmesi için yapılmış çok sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır.

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  mıknatısların sentezlenebilmesi için birçok üretim yöntemi bulunmaktadır. Stronsiyum hekzaferritler üzerine yapılan literatür çalışmalarında yukarıda açıklanan ana üretim yöntemlerine ilave olarak pek çok yeni üretim yöntemleri tek başına veya birlikte uygulanarak üretim gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler özet olarak; tuzlu eriyik yöntemi, ortak çökeltme yöntemi, mikro emülsiyon yöntemi, mikrodalga destekli yakma yöntemi, mikrodalga destekli kalsinasyon yöntemi, modifiye poliakrilamid jel yöntemi, sol-jel yöntemi, oto-yanma metodu, hidrotermal metod, solvotermal yöntem, elektrospinning yöntemi, polimerik öncü metodu, erimiş tuz destekli ortak çökeltme metodu, sono-kimyasal metod, katı hal ısıl bozunma metodu, katı hal reaksiyon metodu, geleneksel seramik metodu, mekanokimyasal metod ve ultrasonik sprey piroliz metodu şeklinde ifade edilebilir.

Farklı üretim yöntemlerinin stronsiyum hekzaferrit mıknatıslarda farklı tane boyutu ve boyut dağılımı meydana getirerek manyetik özellik değerlerini de etkilemektedir. Üretim yöntemlerinin basitliği, düşük maliyetli olması ve başlangıç malzemelerinin temin edilebilirliği yöntemin tercih edilebilirliğini arttırmaktadır. Aşağıda farklı üretim yöntemlerine ait bazı çalışmalar özet olarak verilmiştir.

P.Sivakumar ve arkadaşları tarafından sono-kimyasal yöntem ile stronsiyum hekzaferrit üretimi yapılmış, manyetik özellikler ve mikro yapı özellikleri incelenmiştir.

Çalışmada molar oranı 1:12 olan ( $\text{Sr}^{+2}$ :  $\text{Fe}^{+3}$ ) stronsiyum asetat ( $\text{SrC}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ), demir asetil asetonat ( $\text{Fe}_2(\text{SO})_3$ ), 100 ml saf suda ultrasonik radyasyon altında 2 dakika boyunca eritilerek bir karışım elde edilmiştir. Karışımın pH değerinin yaklaşık 8 olması için amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra çözelti suyunu uzaklaştırmak için  $80\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta kurutma işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonrası suyu uzaklaştırılan katı malzeme  $100\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta atmosfer ortamında 5 saat boyunca kurutulmuştur.  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozunu elde etmek için son adımda kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. İşlem  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 3 saat sürede gerçekleştirilmiş ve ardından oda sıcaklığında soğutulmuştur. Sono-kimyasal işlem sonucu elde edilen  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozlarının şeklinin kaba küresel, parçacık boyutunun 200 nm olduğu belirlenmiştir. Manyetik doyumluk değeri 70,5 emu/g, koersivite değeri 3,004 kOe olarak elde edilmiştir (Sivakumar vd., 2016).

M.M. Hessien ve arkadaşları birlikte çökeltme yöntemi ile stronsiyum hekzaferrit miknatis üretimi çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmalarda farklı başlangıç malzemelerinin, değişken pH değerlerinin ve farklı tavlama sıcaklıklarının miknatis performansına etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada başlangıç malzemesi olarak demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ), stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ), sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ), hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ) kullanılmıştır.  $\text{HCl}$ , stronsiyum karbonatı stronsiyum klorüre dönüştürebilmek için kullanılmıştır. Farklı demir/stronsiyum molar oranlarıyla (12:1, 10,9:1, 10:1, 9,23:1 ve 8:1) çözeltiler oluşturulmuştur. Demir klorür farklı pH'larda (10, 11 ve 11,5) ve oda sıcaklığında 5 molarlık  $\text{NaOH}$  solüsyonu içinde çökeltmiştir. Sulu çözeltiler tam homojenizasyon ve kararlı bir pH'a ulaşmak için 15 dakika karıştırılmıştır. Çökelti yıkanıp, süzildikten sonra  $100\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta kurutulmuştur. İstenilen fazın oluşması için farklı sıcaklıklarda (800, 900, 1000 ve  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) atmosfer ortamında 2 saat tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, 9,23:1 demir/stronsiyum molar oranında ve  $900\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat tavlama yapılmış tozlarda en ince tane boyutunun 98-159 nm aralığında; manyetik doyumluk 67,72-84,15 emu/g değerlerinde ve koersivite değerleri ise 2937-5607 Oe olarak elde edilmiştir (Hessien vd., 2008).

M.M. Hessien ve arkadaşlarının bir başka çalışmasında yine birlikte çökeltme yöntemi kullanılmış fakat farklı başlangıç malzemeleri seçilmiştir. Çalışmada stronsiyum kaynağı olarak selestit cevheri ( $\text{SrSO}_4$ ) ve demir kaynağı olarak da demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) kullanılmıştır. Çalışmada selestit cevheri içerisinde bulunan safsızlıkların giderilmesi için hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ) ortamında çözündürme işlemi uygulanmıştır. Çözelti süzülüp, kurutulduktan sonra C/ $\text{SrSO}_4$  oranı 2:1 olacak şekilde indirgeyici karbon ile  $\text{SrS}$ 'e



indirgenmiştir. Karıştırma işlemi bilyeli değirmende 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Karışım içerisinde bulunan ve asitte çözünmemiş  $\text{SrSO}_4$ 'ın,  $\text{SrS}$ 'e indirgenmesi için azot ortamında 1000-1100 °C sıcaklıkta karbon azaltma işlemi uygulanmıştır.  $\text{SrS}$  200 ml saf su içinde 90 °C'de 30 dk. karıştırılarak çözülmüş ve  $\text{SrCl}_2$  elde edilmiştir. Farklı  $\text{Fe}^{+3}/\text{Sr}^{+2}$  molar oranlarında  $\text{SrCl}_2$  ve  $\text{FeCl}_3$  karıştırılmış ve  $\text{NaOH}$  içinde çökeltilmiştir. Oluşan tozlar 1000 °C sıcaklıkta 2 saat tavlansmıştır. Tek fazlı  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozlarının mol oranlarının 8,57:1 ve 8:1 olduğu ve 1000 °C sıcaklıkta 2 saat sürede tavlama ile elde edildiğini görülmüştür. Yapılan VSM ölçümleri sonuçları geniş koersivite aralığının olduğunu (2011–3504 Oe) ortaya koymuştur (Hessien vd., 2009).

F. Sánchez-De Jesús ve arkadaşları stronsiyum hekzaferit mıknatıs üretimini yüksek saflıkta  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve kalsine edilmiş  $\text{SrO}$  kullanarak, nispeten düşük sıcaklıklarda ( $\leq 900$  °C) iki farklı yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada argon gazı ortamında 5 saatlik yüksek enerjili bilyeli öğütme ile mekanokimyasal sentezleme yöntemi kullanılmış olup, bu yöntemin devamında ısı işlem uygulaması olarak geleneksel ısı işlem metodu ve kıvılcım plazma sinterleme (SPS) metodu tatbik edilmiştir. Elde edilen tozlar 800 MPa basınçta preslenerek, hava atmosferinde 500 ila 900 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiştir. Uygulanan ısı işlem yöntemleri karşılaştırıldığında; SPS yöntemi ile üretilen tozların manyetik doygunluklarının geleneksel ısı işlem metoduna göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Elde edilen koersivite değerleri 5,4 kOe civarında ölçülmüştür (Bolarín-Miró vd., 2015).

Klasik hidrotermal sentez ile mikrodalga destekli hidrotermal sentez ile üretilen stronsiyum hekzaferitlerin farklı manyetik özellik değerlerine sahip olduğu yapılan literatür çalışmalarında belirlenmiştir. Ailin Xia ve arkadaşları hidrotermal sentez ile  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozların üretimi;  $\text{OH}^-:\text{NO}_3^-$  molar oranı,  $\text{Fe}:\text{Sr}$  atomik oran ve sinterlemenin manyetik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak yüksek saflıkta demir nitrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) ve stronsiyum nitrat ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) kullanılmıştır. Sulu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ve  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  çözeltileri, sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) ilavesi ile çökeltilmiştir. Sentez koşullarını incelemek için,  $\text{OH}^-:\text{NO}_3^-$  atomik oranı 1 ile 5 arasında ardışık olarak;  $\text{Fe}:\text{Sr}$  atomik oran 2 ile 11 arasında ardışık olarak değiştirilmiştir. Çökelti ile sulu çözelti 220 °C'de 5 saat hidrotermal olarak reaksiyona sokulmuştur. Son işlem olarak, sinterlemenin etkilerini incelemek için, elde edilen tozlar küçük plakalar halinde preslenmiş ve 2 saat boyunca 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Çalışmada, başlangıç malzemelerindeki  $\text{OH}^-:\text{NO}_3^-$  ve  $\text{Fe}:\text{Sr}$  oranlarının faz bileşimini ve manyetik özellikleri büyük ölçüde etkilediği bulunmuştur.  $\text{SrCO}_3$  fazının, sentez işlemine tabi tutulan tüm numunelerde olduğu tespit

edilmiştir. 1100 °C’de sinterleme işleminden sonra, peroksit tipi SrFeO<sub>3-x</sub> ferrit oluşmuştur. 1200 °C sinterleme sıcaklığında, SrFeO<sub>3-x</sub> fazına ilaveten SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> fazının da oluştuğu gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda sinterlemeden mütevellit safsızlıkların ortadan kalkmasıyla manyetik doygunluk ve koersivitenin arttığı ifade edilmiştir (Xia vd., 2013).

B.Grindi ve arkadaşları stronsiyum hekzaferrit tozlarını mikrodalga destekli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezleyip manyetik özelliklerin değişimini incelemişlerdir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan sulu demir nitrat (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) ve stronsiyum nitrat (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), farklı oranlarda saf su içinde çözülmüş ve çözelti sulu sodyum hidroksit (NaOH) içine ilave edilmiştir. Karıştırma işlemi sonrasında 0,8:1 Fe:Sr molar oranının düşük olmasının verimliliği azalttığı tespit edilmiş, bunun için Fe:Sr molar oranı 3’e yükseltilmiştir. Elde edilen çözeltiler bir mikrodalga fırın içerisinde (2,45 GHz, maksimum güç 650 W) bir saat ısıtılmıştır. Isıtma sıcaklığı 150 °C – 200 °C aralığında, ısıtma hızı 12-40°C/dakika arasında değiştirilmiştir. Sonrasında karışım soğutulmuş, santrifüjlenmiş ve seyreltilmiş asetik asit, saf su ve etanolle yıkanmıştır. Kurutma işlemi 50 °C’de 12 saatte gerçekleştirilmiştir. Tozlar atmosfer ortamında 500-1200 °C sıcaklık aralığında tavlansmıştır. M tipi saf stronsiyum hekzaferritin (M-SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) hidrotermal sentezleme yöntemi ve mikrodalga ısıtma ile elde edilebildiği ortaya konmuştur. Klasik hidrotermal sentezleme yöntemi ile karşılaştırıldığında, reaksiyon süresinin daha kısa olduğu bulunmuştur. Klasik hidrotermal sentezleme yöntemi ile üretilen tozların manyetik doygunluğu 13 Am<sup>2</sup>/kg olarak bulunmuşken, bu değer mikrodalga destekli ısıtma ile 64 Am<sup>2</sup>/kg değerine ulaşmıştır (Grindi vd., 2018).

Stronsiyum hekzaferrit miktatlarında manyetik özellikleri ve üretim maliyetini üretim yöntemlerinin yanında kullanılan başlangıç malzemelerinin saflığı, kimyasal bileşimleri ve toz boyutları etkilemektedir. Kullanılan başlangıç malzemelerinin saf olması üretilen tozun manyetik özelliğini etkilerken, tozların piyasada kolayca bulunabilmesi de üretim yönteminin maliyetini düşürmektedir. Toz boyutunun belirli bir değere kadar düşmesinin koersiviteyi arttırdığı, ancak belli bir değerden sonra küçülen toz boyutunun koersiviteyi azalttığı bilinmektedir.

R.K.Tiwary ve arkadaşları tarafından selestit cevheri ve tufal kullanılarak mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile stronsiyum hekzaferrit (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) toz üretimi yapılmış ve üretilen tozların manyetik ve morfolojik özellikleri incelemiştir. Selestit cevherinde bulunan safsızlıkları uzaklaştırmak için 45µm altı 100 gr selestit cevheri toz numunesi 500 ml HCl, 20 ml HNO<sub>3</sub> ve NH<sub>4</sub>F ile 600 °C’de 36 saat karıştırılmıştır (hot plate).

Karışım pH değeri nötr olana kadar yıkanmış ve 2 saat sürede 110°C sıcaklıkta bir fırında kurutulmuştur. Diğer başlangıç malzemesi olan tufal su içerisinde yıkanmış, 700 °C sıcaklıkta 2,5 saat fırın ortamında tavlanaştır. Selestitin temizlenmesi ve tufalin tavlanaşından sonra SrO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1:5,5 molar oranında SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> toz üretilmiştir. Öğütme işlemi gezegen tipi bilyeli değirmende, 1:10 toz:bilye oranında 30, 40 ve 50 saatlik öğütme sürelerinde yapılmıştır. Öğütme işlemi sonrası tozlar 900 °C'de 1 saat tavlanaştır ve ardından 500 MPa'da ağırlıkça %5 bağlayıcı ilave edilerek preslenmiştir. Sinterleme işlemi 1250 °C sıcaklıkta hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen stronsiyum hekzaferrit miktatlarının öğütme sürelerinin artması ile manyetik özelliklerinin de arttığı tespit edilmiştir. Üretilen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>'a ait koersivite değeri 3160 Oe olarak ölçülmüştür (Tiwary vd., 2009).

M.Mozaffari ve arkadaşları saf demir oksit ve selestit cevheri kullanarak mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> üretimi üzerine çalışmışlar ve manyetik özellikleri incelemişlerdir. Farklı mol oranlarında selestit, sodyum karbonat ve yüksek saflıkta demir oksit kullanılarak 24 saat sulu ortam ve hava atmosferinde bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Sodyum karbonat katı hal reaksiyonunda yer değişimini teşvik etmek ve tavlama sıcaklığını düşürmek işlevini yerine getirmiştir. Bu çalışmada, selestit cevherine herhangi bir ön işlem uygulanmamış olup doğrudan kullanılmıştır. Öğütülmüş tozlar 1000 °C'de 10 saat kalsine edilmiştir. Çalışma kapsamında kimyasal olarak hiçbir işlem yapılmamıştır. SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> fazı tavlama işlemi sonrası ortaya çıkmıştır. Sinterleme işlemi 1200 °C'de 3 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tozların manyetik doygunluğu 60,3 emu/g ve koersivite ise 5230 Oe olarak ölçülmüştür (Mozaffari ve Amighian, 2002).

Miclea ve arkadaşları yüksek saflıkta stronsiyum oksit (SrO) ve demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kullanarak mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> üretmiş ve tozların manyetik ve yapısal özelliklerinin değişimini incelemişlerdir. SrO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları bilyeli değirmende toz/bilye oranı 1:5 olacak şekilde 50 saat öğütülmüştür. Topaklanmayı engellemek için metanol kullanılmıştır. Tozlarda öğütme işleminden dolayı oluşan gerilmeler 1000 °C'de 1,5 saat tavlama işlemi yapılarak giderilmiştir. Hammaddelerin yüksek saflıkta olmasının manyetik özellikleri arttırdığı belirtilmiştir. Tozlar preslenip ardından 3 saat sürede 1200 °C'de sinterlenerek kalıcı miktatlar üretilmiştir. Çalışma sonucu koersivitenin 4600 Oe civarında olduğu belirtilmiştir (Miclea vd., 2006).

S.V.Ketov ve arkadaşları yaptıkları çalışmada mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile başlangıç malzemesi olarak seçtikleri SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tozlarını kullanarak miktat üretimini

gerçekleştirmişlerdir. Toz/bilye oranı 1:10 olarak belirlenmiştir. Öğütme işlemi dönüş hızı 700 devir/dakika ve öğütme ortamı Ar ve hava atmosferi olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Öğütme süresinin artmasıyla tozlarda amorf bir faz oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Amorf faz oluşumu manyetik özelliklerin bozulmasına neden olmuştur. Öğütme nedeniyle manyetik özelliklerde oluşan düşüşler 950-1000 °C sıcaklık aralığında 1 saat tavlama ile geri kazanılmıştır (Ketov vd., 2006).

F.N.T. Gonzalez ve arkadaşları polivinül alkolün (PVA)  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  üretimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Araştırma kapsamında ticari  $\text{SrCO}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kullanılarak PVA içeren ve PVA içermeyen iki ayrı karışım oluşturmuşlardır. Her iki karışımın öğütme işlemi oda sıcaklığında, açık atmosferde ve toz:bilye oranı 10:1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  5 saat boyunca yüksek enerjili bilyeli öğütme ile üretilip 950 °C'de tavlansmıştır.  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 'in parçacık boyutu polivinil alkol ilavesi ve 3 saat öğütme işleminden sonra 107  $\mu\text{m}$ 'den 80  $\mu\text{m}$ 'ye azalmıştır (Gonzalez vd., 2019).

Z. Jin ve arkadaşları mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile öğütme parametrelerinin  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 'un manyetik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir.  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SrCO}_3$  oranı 12:1, öğütme hızı 400 devir/dakika ve bilye:toz oranı 7,5:1 olarak seçilmiştir. Tavlama sıcaklığı 750-800 °C olan numunelerde manyetik doygunluk değerinin koersiviteye göre öğütme işleminden daha çok etkilendiğini belirtmişlerdir. 30 saat öğütme işleminden sonra 1000 °C'de tavlanan numunede koersivite değeri 5,6 kOe ve manyetik doygunluk ise 74,8 emu/g olarak bulunmuştur (Jin vd., 1998).

J. Luo ve arkadaşları tarafından mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile stronsiyum hekzaferrit üretilerek, manyetik ve morfolojik özellikler incelenmiştir. Kullanılan  $\text{SrCO}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  analitik saflıktadır ve reaksiyonlar inert gaz koruması olmadan atmosfer ortamında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Başlangıç malzemeleri stokiometrik oranda karıştırılmış, bilye:toz oranı 20:1 olarak belirlenmiş ve farklı sürelerde (0 ile 30 saat arasında) bilyeli öğütücüde öğütülmüştür. Mekanokimyasal sentezleme sonrası karışımlar 500 °C'den başlayarak 100 °C'lik artış ile 1200 °C sıcaklığa kadar tavlansmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 30 saat öğütme sonrasında karışımın amorf yapıda dönüştüğü ve yapının hekzaferrit tek faza dönüştürülmesi için 900 °C'de 2 saat tavlama gerektiğini belirtmişlerdir. Elde edilen diğer bir sonuç ise; uygulanan bu yöntemin geleneksel yanma yöntemine göre daha yüksek koersivite değeri verdiğidir (Luo, 2012).

Bu tez kapsamında stronsiyum hekzaferrit kalıcı mıknatıs üretimi için demir-çelik sanayi atığı çelik tufali ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ile ticari stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) kullanılmıştır. Üretim

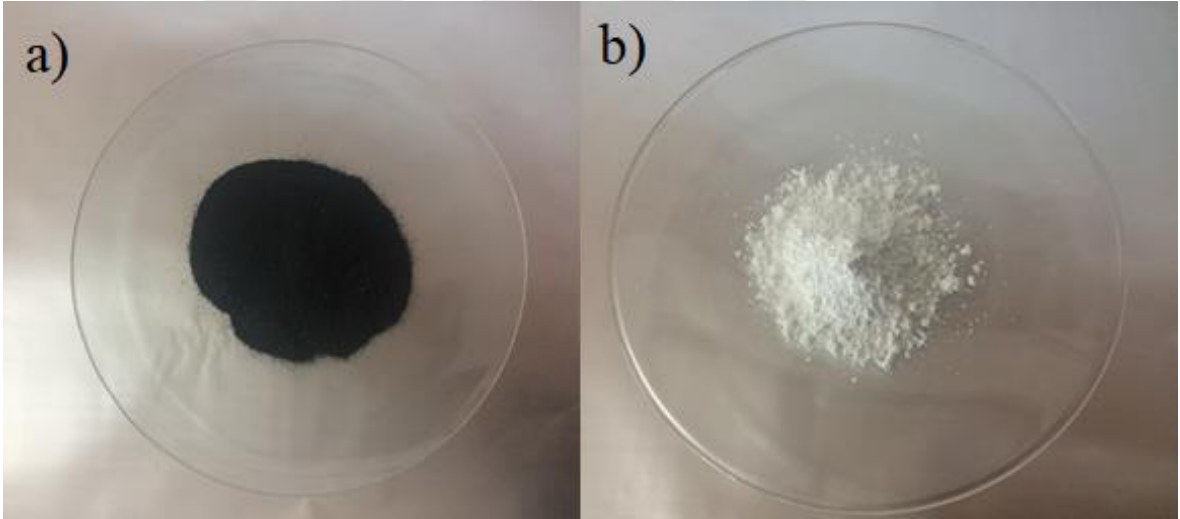
kademesinin ilk basamağında, temin edilen tufalin temizlenmesi ve indirgenmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sonrasında sırasıyla, mekanokimyasal sentezleme için yüksek enerjili bilyeli öğütücüde öğütme işlemi, farklı sıcaklık ve sürelerde tavlama ve sinterleme işlemleri yapılmıştır. Öğütme işleminde,  $Fe_2O_3$  ve  $SrCO_3$  arasında stokiyometrik oran ve öğütme süresi olmak üzere iki farklı parametre incelenmiştir. Tavlama ve sinterleme işleminde ise sıcaklık ve süre parametreleri değişken olarak seçilmiştir.



## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Malzemeler

Bu tez kapsamında demir oksit ( $Fe_2O_3$ ) kaynağı olarak sıcak dövme alaşımsız çelik tufali kullanılmıştır. Kullanılan tufal Ditaş Doğan Yedek Parça İmalat ve Ticaret A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Stronsiyum oksit kaynağı ise %99 üzeri saflıktaki ticari stronsiyum karbonattır. Demir oksit ( $Fe_2O_3$ ) bileşiğinin molar kütleinin 159,69 g/mol ve stronsiyum karbonat ( $SrCO_3$ ) bileşiğinin molar kütleisi ise 147,63 g/mol'dur. Kullanılan tufal ve stronsiyum karbonat tozlarının makro fotoğrafları Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kullanılan hammaddelerin makro fotoğrafları. a) Tufal, b) stronsiyum karbonat

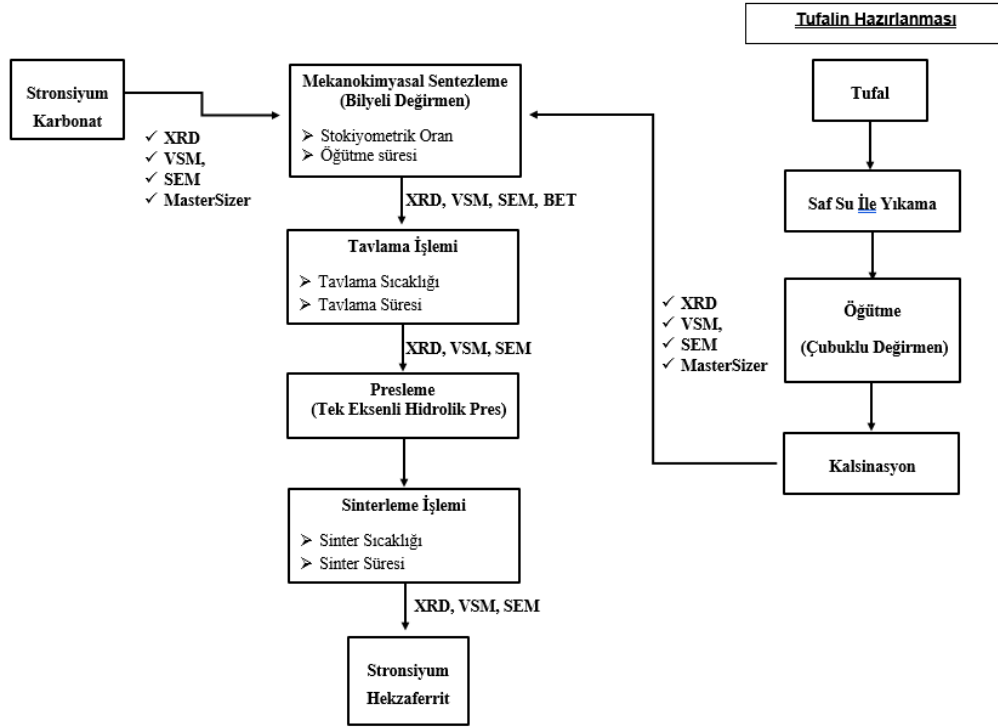
Stronsiyum hekzaferrit ( $SrFe_{12}O_{19}$ ) üretimi için indirgenmiş tufal ve stronsiyum karbonat tozları aşağıda belirtilen reaksiyon denkleminde göre karıştırılmıştır:



Çalışmada, farklı stokiyometrik oranlardaki tozlar hassas terazi ile tartılıp, toplamda 20 gramlık toz karışımları oluşturulmuştur. Belirlenen stokiyometrik oranlar  $SrCO_3: Fe_2O_3$  1:5,5 ila 1:6,6 oranları arasında 0,1 değeri ile değişim göstermektedir.

Tez çalışması kapsamında stronsiyum hekzaferrit mıkknatıs üretiminde izlenen adımları ve incelenen özellikleri gösteren akış şeması Şekil 2.2' de gösterilmiştir. İlk aşamada tufalin yıkanıp temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Burada amaç; tufalin manyetik özellikleri olumsuz olarak etkileyebilecek kirliliklerden ve safsızlıklardan arındırılmasıdır. Yıkama işleminin ardından tufal, boyut küçültmek amacıyla çubuklu değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Mekanokimyasal sentezleme yöntemi için, hazırlanan tufal ile stronsiyum karbonat yukarıda belirtilen stokiyometrik oranlar dahilinde karıştırılarak, yüksek enerjili bilyeli öğütücüde değişken sürelerde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi sonucunda stronsiyum hekzaferrit tozları ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) elde edilmiştir.

Yapılan çalışma kapsamında;  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  stokiyometrik oranları, öğütme süreleri, tavlama sıcaklık ve süreleri ile sinterleme sıcaklık ve süreleri değiştirilerek, bu parametrelerin sonuç ürün olarak elde edilen tozların ve sinterlenen parçaların manyetik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan inceleme ve karakterizasyon çalışmaları kapsamında; X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), lazer ışını saçınımlı parçacık boyut analizi (Mastersizer), toz yüzey alanı (BET) ve titreşimli örnek manyetometre (VSM) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2. Stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretimi akış şeması ve incelenen parametreler

## 2.2. Tufalin Temizlenmesi, Öğütülmesi ve İndirgenmesi İşlemi

Çalışmada kullanılan ve sıcak dövülmüş ve ısıl işleme tabi tutulmuş alaşımsız çelikten elde edilen tufaldeki kirliliklerin giderilmesi için temizleme işlemi yapılmıştır. İşlem; tufalin su ile birkaç defa yıkanması ve yıkama ile uzaklaştırılmayan kirliliklerin yakılarak uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Yıkama işleminden sonra tufal, Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan çubuklu değirmende öğütme işlemine tabi tutularak boyutu küçültülmüştür. Öğütme işlemi 100 devir/dakika'lık hızda 30 dakika sürede yapılmıştır. Çubuklu değirmende öğütme işleminde, 15 mm çapında 7 adet, 20 mm çapında 7 adet, 25 mm çapında 4 adet ve 30 mm çapında 4 adet olmak üzere toplamda 4 farklı çapa sahip 22 adet çubuk kullanılmıştır. Çubuklu değirmen ve kullanılan çubuklara ait makro fotoğraf Şekil 2.3'te gösterilmiştir.

Kullanılan tufal içindeki farklı demir oksit ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) fazlarını belirlemek amacıyla Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan PANalytical X'pert Powder3 model XRD cihazı kullanılmıştır. Ölçüm işlemi  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418$ ) ışınımı kullanılarak oda sıcaklığında  $25 \leq 2\theta \leq 60$  aralıklarında  $0,013$



derece/saniye hızında gerçekleştirilmiştir. Hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) fazı dışında bulunan demir oksit fazlarının giderilmesi için tufale  $900\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 1 saat, 2 saat, 4 saat ve 8 saatlik tavlama işlemleri uygulanmıştır.



Şekil 2.3. Çubuklu değirmen ve kullanılan çubuklar

### 2.3. Parçacık Boyut Ölçümleri

Mekanokimyasal sentezlemede kullanılacak  $\text{SrCO}_3$  ve tufal tozlarının ortalama toz boyutunun Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bünyesinde bulunan Malvern Mastersizer 2000 E model lazer ışınımı saçınım cihazında (Şekil 2.4) gerçekleştirilmiştir. Cihaz yazılımında bulunan element kartlarından  $\text{SrCO}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  seçilmiş, behere 750 ml su ve 200 mg toz eklenmiştir. Gönderilen kırmızı ve mavi ışıkların yansımaları ile parçacık boyut analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.4. Lazer saçınımlı parçacık boyut ölçüm cihazı

#### 2.4. Mekanokimyasal Sentezleme İşlemi

Başlangıç malzemelerinin stokiyometrik oranlarının, kimyasal bileşimlerinin ve toz boyutlarının, stronsiyum hekzaferrit mknatısların manyetik özellikleri üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. Mekanokimyasal sentezleme işleminde  $\text{SrCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  stokiyometrik oran ve öğütme süresi olmak üzere iki farklı değişkenin etkisi incelenmiştir. Stronsiyum karbonat ve tufalin bilyeli değirmende mekanokimyasal sentezleme işlemiyle stronsiyum hekzaferrite dönüştürülmesi amacıyla Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan tek hazneli Fritsch Pulverisette 6 model öğütme cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.5). Öğütme işleminde; 1:10 toz/bilye oranı, 20 dakika-32 saat öğütme süresi, 400 devir/dakika öğütme hızı, en düşük 1:5,5 ve en yüksek 1:6,6 olmak üzere 0,1 aralıkla değişen  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  stokiyometrik oran parametreleri kullanılmıştır. Öğütme işlemi başlangıcında  $\text{SrCO}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tozları stokiyometrik oranlar dahilinde ve toplam 20 gramlık toz karışımı elde edilecek şekilde hassas terazi yardımıyla hazırlanmıştır. Toz karışımının yüksek devir hızı ve sürtünme sonucu oluşan ısınmayla öğütme kabı ve bilyelere yapışmasını engellemek için 4 ml etanol karışıma eklenmiştir. Mekanokimyasal sentezlemede her bir çevrim; 400 devir/dakika öğütme hızı, 20 dakika aralıksız öğütme, 5 dakika dinlenme ve her çevrim birbirinin tersi yönde olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Farklı stokiyometrik oranlarda hazırlanıp mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulan tozlardan alınan numuneler VSM ölçümlerine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlardan 1:6 stokiyometrik oranın en optimum manyetik özellikleri verdiği bulunmuştur. Çalışmanın

devamında 1:6 oranı sabit tutularak diğer parametrelerin manyetik özelliklere etkileri araştırılmıştır. Yine aynı doğrultuda yapılan incelemelerde 20 dakika, 1 saat, 2 saat, 4 saat, 8 saat, 16 saat ve 32 saat olarak denenen öğütme sürelerinde en optimum sürenin 16 saat olduğu bulunmuş ve bu öğütme süresi üzerinden çalışmalar devam ettirilmiştir.



Şekil 2.5.Mekanokimyasal sentezleme işleminin yapıldığı tek hazneli Fritsch Pulverisette model 6 marka bilyeli değirmen.

## 2.5. Toz Yüzey Alanının Ölçülmesi

Bilyeli öğütme cihazında farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulan (mekanokimyasal sentezleme) tozların her bir öğütme işlemi sonrası yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kısaca BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizi olarak da bilinen bu ölçüm işlemi Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Oantachrome Autosorb IQ2 model BET cihazında yapılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Oantachrome Autosorb IQ2 modeli BET cihazı

## 2.6. Tavlama İşlemi

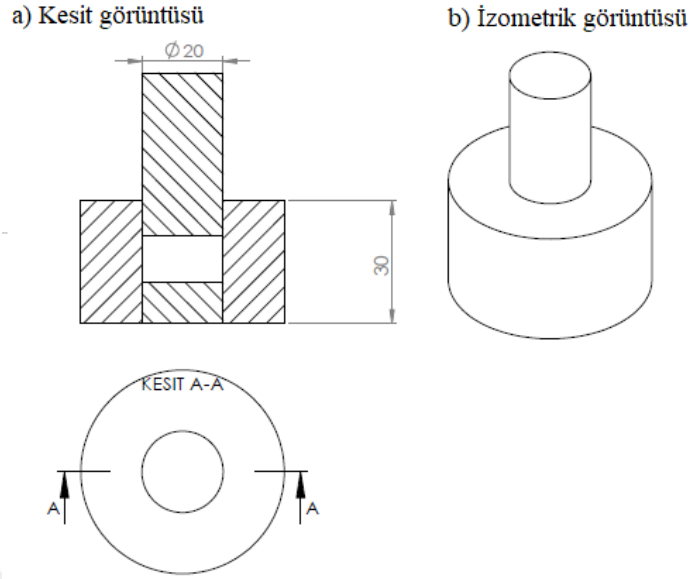
Bilyeli öğütme cihazında mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulan tozlarda stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) fazının olabildiğince artırılması, uzun öğütme süreleri sonucu oluşan gerilmeler, yapısal deformasyonların giderilmesi ve amorf haldeki stronsiyum hekzaferrit fazının kristalli yapıya dönüştürülmesi için tavlama işlemi uygulanmıştır (Gonzalez vd., 2019). Öğütme işlemi sonrası  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  toz numuneler seramik krozelere yerleştirilerek kamara tipi tavlama fırınında tavlantılmışlardır. Tavlama işlemi Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan Nüve MF 306 model fırında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7). Sıcaklığının etkisini belirlemek için  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozları 950 °C, 975 °C, 1000 °C sıcaklık değerlerinde 1 saat ve 2 saat süreler için ayrı ayrı tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır.  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozlar üzerinde yapılan manyetik ölçümlerden en optimum tavlama sıcaklığı ve süresinin sırasıyla 975 °C ve 1 saat olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 2.7. Nüve markalı MF 306 modeli kül fırın

## 2.7. Presleme İşlemi

Mekanokimyasal sentezleme ve sonrasında tavlama işlemine tabi tutulan tozlardan kompakt malzeme üretmek amacıyla presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Presleme işlemi Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan 15 ton kapasiteli, tek eksenli ve tek etkili hidrolik pres cihazı kullanılmıştır. Tozlar 20 mm çapında silindirik kalıba (Şekil 2.8) doldurularak 240 MPa basınç altında preslenmişlerdir.



Şekil 2.8.Presleme işleminde kullanılan kalıp

## 2.8. Sinterleme İşleme

Presleme işlemi sonrası kompakt haldeki parçada tozların birbirine kalıcı olarak bağlanabilmesi için sinterleme işlemi zorunludur. Sinterleme işleminde temel iki parametre sinterleme sıcaklığı ve süresidir. Sinterleme işlemi için Şekil 2.7’de fotoğrafı verilen fırın kullanılmıştır. Preslenmiş numunelerin sinterlenmesinde 925 °C sıcaklıktan başlayıp 25 °C’lik artışla 1050 °C sıcaklığına kadar 6 farklı sıcaklık denenmiştir. Bu işlemler esnasında sinterleme süresi 1 saat olarak sabit tutulmuştur. Sinterlenmiş numuneler üzerinde yapılan VSM ölçümlerinden en uygun sıcaklığın 975 °C olduğu tespit edilmiştir. Sinterleme süresinin tespitinde 975 °C sıcaklık sabit tutularak 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika sinterleme süreleri denenmiş ve yine sinterlenmiş numuneler üzerinde VSM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 105 dakika sinterleme süresinin manyetik özellikler açısından en uygun süre olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık ve süre konusundaki bu tespitlerin ardından 975 °C sıcaklık ve 105 dk. süre parametreleri sabit tutularak stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretimi gerçekleştirilmiştir.

## 2.9. Üretilen Tozların ve Sinterlenmiş Numunelerin Morfolojik İncelemesi

Kullanılan başlangıç malzemelerinin (tufal ve stronsiyum karbonat), mekanokimyasal aktivasyonla elde edilen  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozlarının morfolojileri; sinterleme sonrası tozların bağlanmasını gösteren morfolojik incelemeler için taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır. Bu incelemeler Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan Zeiss EVO LS10 model SEM cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9). Morfolojik incelemeler ikincil elektron (SE) modunda gerçekleştirilmiştir. İletkenliği sağlamak için tozlar ve kompakt parçalar  $4 \times 10^{-2}$  mbar/Pa basınçta 17 mA akım uygulanarak 120 saniye boyunca altın-paladyum karışımı ile kaplanmıştır. Tozlar iletken karbon bant üzerine yerleştirilerek incelenmiştir.



Şekil 2.9. Zeiss marka taramalı elektron mikroskobu

## 2.10. Üretilen Tozların ve Sinterlenmiş Numunelerin Yapısal Karakterizasyonu

Çalışmada başlangıç malzemesi olarak kullanılan ve mekanokimyasal sentezleme ile üretilen tozlarla sinterleme sonrası elde edilen hacimsel parçaların faz analizleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan PANalytical X'pert Powder3 model XRD cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.10). Ölçümler  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ile ve  $\lambda=1,5418$  ışınımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tufal ve stronsiyum

hekzaferrit tozlara ait ölçümler oda sıcaklığında,  $25 \leq 2\theta \leq 60$  tarama aralığında, 0,013 derece/saniye hızında elde edilmiştir. Stronsiyum karbonata ait ölçümlerde ise  $20 \leq 2\theta \leq 90$  tarama aralığı kullanılmıştır.



Şekil 2.10. X'pert Powder<sup>3</sup> model X-ışını difraktometresi

### 2.11. Üretilen Tozların ve Sinterlenmiş Numunelerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Mekanokimyasal sentezleme ve tavlama işlemleri sonrası  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozların; sinterleme işlemi sonrası oluşan kompakt parçaların manyetik doygunluk ( $M_s$ ), koersivite ( $H_c$ ), kalıntı mıknatıslanma ( $M_r$ ) gibi temel manyetik özellikleri titreşimli örnek manyetometresinde (VSM) belirlenmiştir. Bu ölçümler için TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsünde (UME) bulunan 1 Tesla'lık LDJ Electronics 9600 model VSM cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.11).





Şekil 2.11. LDJ marka 9600 model VSM cihazı.

### 3. BULGULAR VE İRDELEME

Bu tez kapsamında mekanokimyasal sentezleme yöntemi kullanılarak stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) mıknatıslar üretilmiş ve elde edilen değerler, piyasada bulunan stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) ve tufal başlangıç malzemesi olarak kullanılmış olup, mekanokimyasal sentezleme işlemi öncesi ve sonrası gerçekleştirilen her bir işlem ve yapılan analizler aşağıda sırasıyla açıklanmıştır:

- İlk adım olarak hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bileşiği bakımından zengin olan tufal yıkanmıştır. Kül fırında  $900\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 2 saat indirgeme işlemi uygulanmıştır. Tufale uygulanan ısıtma işlemleri ile tufal de bulunan diğer bileşikler olan vustitin ( $\text{FeO}$ ) ve manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), saf demirin en kararlı fazı olan ve hekzaferrit üretiminde stokiyo metrinin oluşturulmasında kullanılan hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dönüştürülmesi sağlanmıştır. Stronsiyum hekzaferrit üretiminde kullanılan ısıtma işlemi uygulanmamış tufalin ve stronsiyum karbonatın yapısal ve morfolojik karakterizasyonu x-ışını kırınım (XRD) cihazında gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, tufale uygulanan ısıtma işlemi sonucu faz değişimlerini belirlemek amacıyla tekrar XRD analizi uygulanmış ve bu aşamada elde edilen veriler Bölüm 3.1’de sunulmuştur.

- Mekanokimyasal sentezleme işlemine hazırlanan stronsiyum karbonat ve tufal ( $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) stokiyo metrik oranı 0,1’lik aralıklarla 1:5,5 ile 1:6,6 arasında farklı oranlarda karıştırılmıştır. Yüksek enerjili bilyeli değirmen ile mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulmuştur. Farklı sürelerde (20 dk–32 saat) gerçekleştirilen mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrası, üretilen mıknatısın manyetik özelliklerini büyük ölçüde etkileyen parçacık özelliklerini (Mendoza-Suarez vd., 2001; Shenoy vd., 2004) incelemek amacıyla Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yüzey alan ölçüm metodu ve ortalama parçacık boyutunu belirlemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Bölüm 3.2.1 ve Bölüm 3.2.2’de verilmiştir.

- Mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasında aşırı deformasyon sonucu parçacıklarda kristal yapının bozulmasıyla uzun mesafeli düzenli dizilişten (kristalli yapı) kısa mesafeli dizilime (amorf yapı) dönüşmektedir (Gonzalez vd., 2019). Bozulan yapıyı tekrar kristalli duruma getirmek, diğer bir ifade ile kararsız durumun kararlı hale dönüştürmek, amacıyla tavlama sıcaklığı ve tavlama sürelerinin etkisi incelenmiştir. Tavlama işlemi  $25\text{ }^\circ\text{C}$

sıcaklık aralıklarıyla 950 °C, 975 °C, 1000 °C sıcaklıklarda 1 ve 2 saat sürelerde atmosferik koşullarda gerçekleştirilerek farklı tavlama sıcaklıklarının ve sürelerinin morfolojik, yapısal ve manyetik özelliklere etkisi incelenmiş ve veriler Bölüm 3.3.1’de verilmiştir.

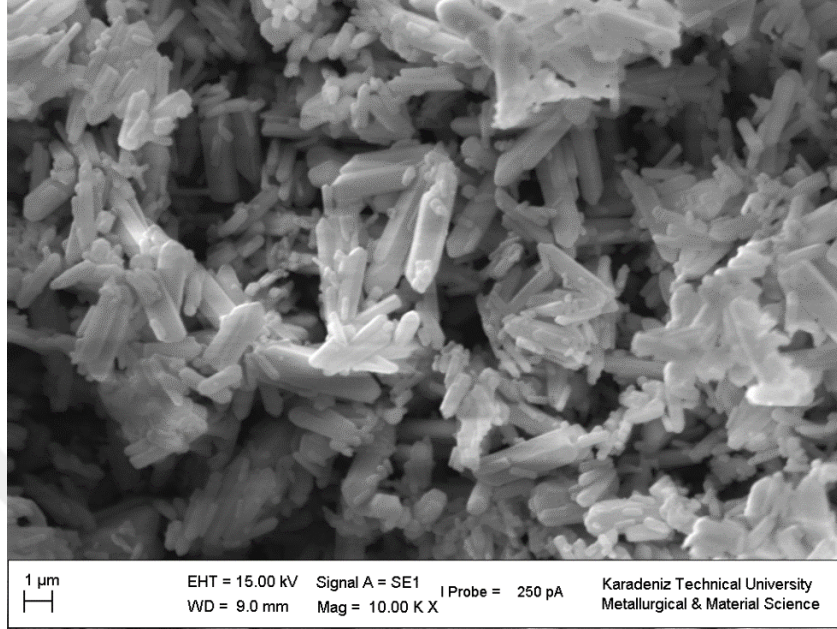
- Tavlama işleminden sonra manyetik özellikleri olumsuz yönde etkileyen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının çözündürülmesi amacıyla asitle yıkama işlemi uygulanmıştır. Ancak, asitle yıkama işlemi sonrasında morfolojik, yapısal ve manyetik özellikler üzerinde önemli bir etkisi gözlenmediği için elde edilen sonuçlar tez kapsamına alınmamıştır.

- Sinterleme işleminde sıcaklığın etkisi 25 °C sıcaklık aralıklarıyla 925-1050 °C arasında; sinterleme süresi ise 30-120 dakika arasında ve 15 dakika aralıkla değişim aralığıyla incelenmiştir. Sinterlenen bütün numuneler 240 MPa sabit presleme basıncıyla preslenmiştir. Üretilen numunelere XRD, SEM ve VSM analizleri uygulanmış olup, elde edilen sonuçlar Bölüm 3.4’de verilmiştir.

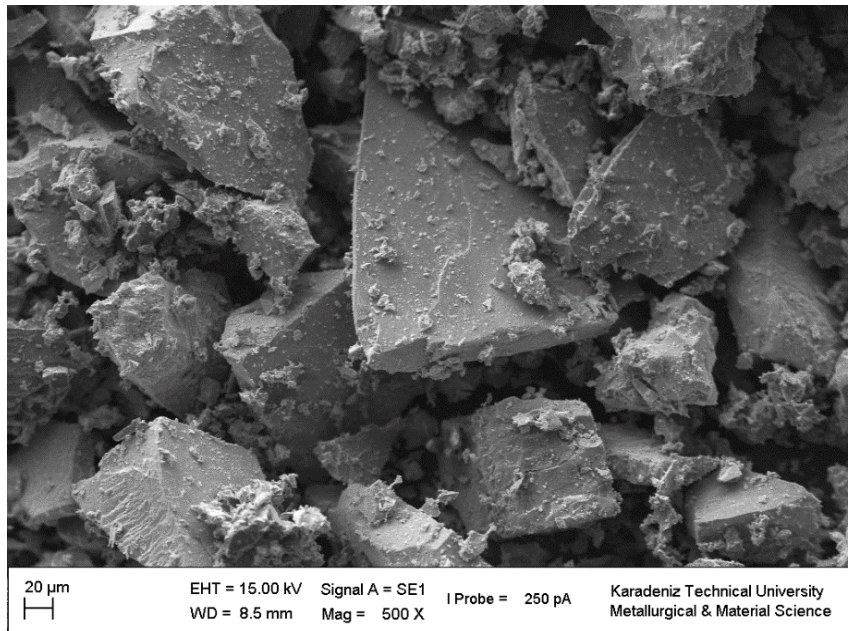
### 3.1. Kullanılan Hammaddelerin Yapısal İncelemesi

Stronsiyum hekzaferit kalıcı mıknatıslarının üretimi için demir oksit kaynağı olarak ısıl işlem sonrası oluşan alaşımsız çelik tufali ve stronsiyum kaynağı olarak %99 üzeri saflıkta stronsiyum karbonat (SrCO<sub>3</sub>) kullanılmıştır. Parçacık boyutunun sinterlenmiş mıknatıslar açısından önemli olmasından dolayı her iki bileşiğin mekanokimyasal sentezleme işlemi öncesinde toz boyutları lazer saçınımlı parçacık boyut ölçüm cihazında ölçülmüştür. Stronsiyum kaynağı olarak kullanılan stronsiyum karbonat ve demir kaynağı olarak kullanılan tufalin ortalama parçacık boyutları (d<sub>50</sub>) sırasıyla 3,37 µm ve 91,67 µm olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu değerlerin güvenilirliğini kanıtlamak amacıyla her iki hammaddenin taramalı elektron mikroskobunda görüntüleri alınmıştır. SrCO<sub>3</sub> tozlarının taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Stronsiyum karbonat parçacıklarının çubuksu şekle sahip olduğu SEM görüntüsünden anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinden tane boyutlarının hesaplanması için ImageJ yazılımı kullanılmıştır. SEM görüntüsü üzerinde yapılan 35 farklı çubuksu parçacığın ölçülmesi işlemi sonucunda parçacıkların ortalama uzunlukları 3,56 µm olarak ölçülmüştür. Diğer bir hammadde kaynağı olan tufalin taramalı elektron mikroskobunda ikincil elektron modunda alınan görüntüsü Şekil 3.2’de sunulmuştur. Temizlenen tufalin çubuklu değirmende 100 dev/dk. hızında 30 dk. öğütülmesi sonucu düzensiz şekilli parçacıklar oluşmuştur. Tufalin gevrek

karakterde olmasından dolayı 30 dk.'lık sürede parçacık boyutu 2 cm'den 91  $\mu\text{m}$ 'a azalmıştır.

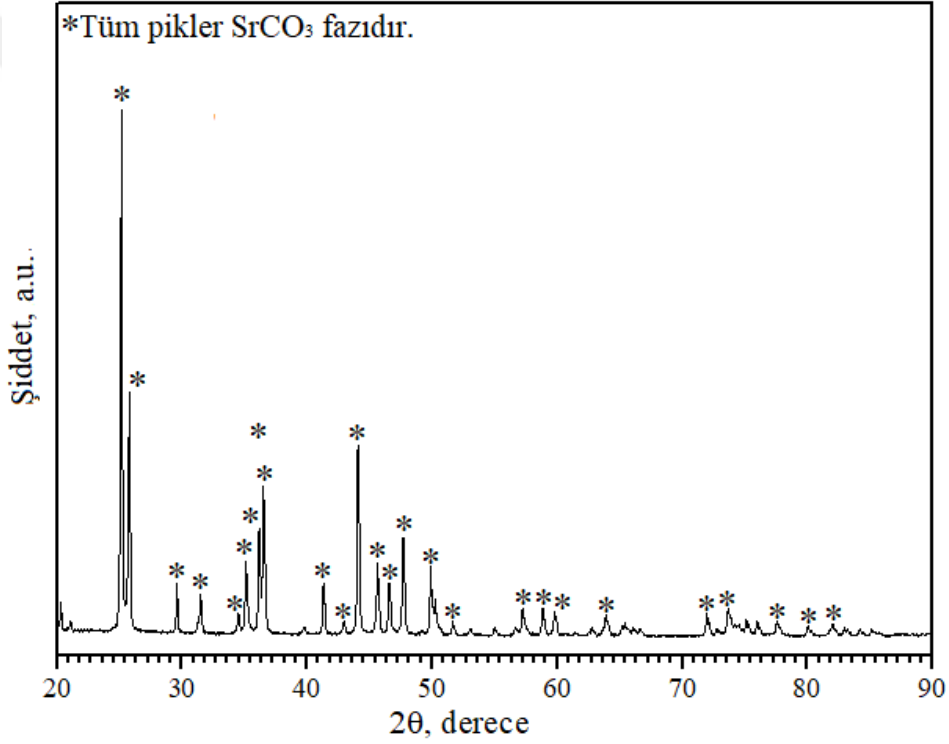


Şekil 3.1. Stronsiyum karbonatın ( $\text{SrCO}_3$ ) mikro fotoğrafı



Şekil 3.2. Kullanıma hazır hale getirilmiş tufalin mikro fotoğrafı

Kullanılan malzemelerin yapısal karakterizasyonu X-ışını difraktometresinde (XRD)  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418$ ) ışınımı kullanılarak  $20 \leq 2\theta \leq 90$  aralığında 0,013 derece/saniye hızla yapılmıştır. Stronsiyum karbonata ( $\text{SrCO}_3$ ) ait XRD kırınım deseni Şekil 3.3'te sunulmuştur. XRD kırınım desenlerindeki en keskin pikin bulunduğu açıda kristalleşmenin en iyi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, stronsiyum karbonatın ( $\text{SrCO}_3$ ) kırınım deseni incelendiğinde, stronsiyum karbonatın ( $\text{SrCO}_3$ ) 26°'lik açıda kristalleşmesinin iyi olduğu belirlenmiştir. Bu değerin literatürdeki diğer araştırmacılar tarafından elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür (S. Li vd., 2005; Pan vd., 2003). HighScore Plus yazılımı kullanılarak yapılan Rietvelt analizi sonucunda yapıda yalnızca  $\text{SrCO}_3$  fazının bulunduğu belirlenmiştir.

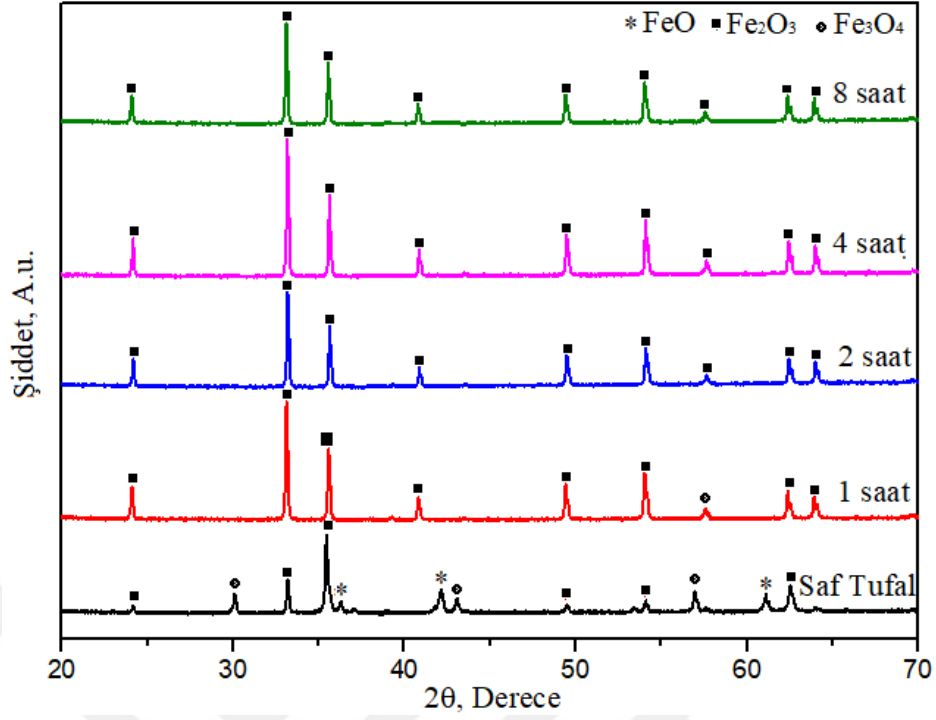


Şekil 3. 1. Stronsiyum karbonata ( $\text{SrCO}_3$ ) ait XRD kırınım deseni.

Stronsiyum hekzaferrit üretiminde demir kaynağı olarak kullanılan tufalin manyetik özellikleri olumsuz yönde etkileyen kirliliklerden arındırılmasının ardından (yıkama işlemi) öğütülerek parçacık boyutu  $91 \mu\text{m}$ 'a azaltılmıştır. Ancak, yapılan her iki işlem de optimum manyetik özelliklere sahip stronsiyum hekzaferrit üretimi için yeterli değildir. Bilindiği üzere, tufalin oluşumu sırasında farklı metalurjik süreçler sonucunda vustit ( $\text{FeO}$ ), manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ve hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) aynı anda bulunabilmektedirler. Tufalin yapısında bulunması

muhtemel bu fazlar hem mekanokimyasal sentezleme işlemi öncesi harmanın hazırlanmasında kullanılan stokiometrinin oluşturulmasını zorlaştırmakta hem de mekanokimyasal sentezleme ve tavlama işlemleri sonucunda yapıda kalması durumunda manyetik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, tufalin yapısal olarak hangi fazları içerdiğini belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 3.4’de verilen herhangi bir ısıtım işlemi uygulanmamış tufalin yapısında, yukarıda da belirtildiği üzere, üç farklı bileşiğin de aynı anda yer aldığı görülmüştür. XRD deseni HighScore Plus yazılımı kullanılarak analiz edildiğinde manyetit, hematit ve vustit fazlarının karakteristik piklerine karşılık gelen  $2\theta$  açı değerleri sırasıyla  $30^\circ$ ,  $33^\circ$  ve  $61^\circ$  olarak belirlenmiştir.

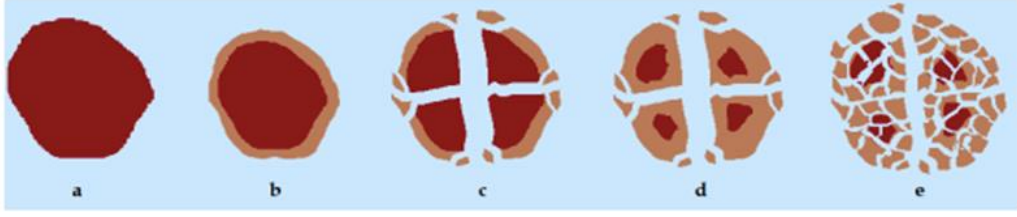
Literatürden de bilindiği üzere, saf demirin doğada en kararlı halde bulunan fazı hematit olarak tanımlanan  $Fe_2O_3$  mineralidir (Cornell ve Schwertmann, 2003). Mıknatıs üretiminde kullanılan tufalin tamamen  $Fe_2O_3$  fazını oluşturmak ve diğer iki fazın uzaklaştırılması için, Elingram diyagramına göre  $900^\circ C$ ’de oksitleyici atmosfer altında ısıtım işlemi tabii tutulması gerekmektedir. Bu bilgi doğrultusunda tufal,  $900^\circ C$ ’de 1-8 saat arasında tavlanaştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda tavlanan tufalin x-ışını kırınım desenleri Şekil 3.4’de ısıtım işlemi uygulanmamış tufal ile karşılaştırma amaçlı olarak birlikte verilmiştir. Alaşımız olarak temin edilen ve ısıtım işlemi uygulanmamış tufal ile, öğütme işlemine tabii tutulup 1 saat sürede atmosferik koşullarda tavlanan tufale ait kırınım desenleri karşılaştırıldığında; ısıtım işlemi yapılan tufalde  $FeO$  ve  $Fe_3O_4$  bileşik piklerinin şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Pik şiddetindeki bu azalma, indirgeme işleminin gerçekleştiğini, ancak tavlama işleminin yetersiz olduğunu göstermektedir. Tufalin iki saat aynı koşullar altında tavlanaştırılması ile manyetik özellikleri olumsuz yönde etkilemesi muhtemel  $FeO$  ve  $Fe_3O_4$  piklerinin XRD kırınım deseninden kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu da yapının tamamen  $Fe_2O_3$  fazına dönüştüğünü ve indirgeme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Sırasıyla 4 saat ve 8 saatlik tavlama işlemleri sonucunda tufalin faz yapısında herhangi bir değişim gözlenmezken, tavlama süresinin artmasına bağlı olarak pik şiddetlerinde değişimler meydana gelmiştir. Pik şiddetlerinde meydana gelen bu değişim Debye Scherrer formülüne (Mosleh vd., 2014) göre  $Fe_2O_3$  fazının düzlemler arası mesafesinin, dolaylı olarak da tane boyutunun artması anlamına gelmektedir. Burada hem tane büyümesinin önüne geçmek hem de enerjiden tasarruf sağlamak amacıyla diğer tüm deneylerde, ticari olarak temin edilen tufal sırasıyla; yıkama, kurutma, çubuklu değirmende öğütme ve 2 saatlik tavlama işlemlerine tabii tutulmuştur.



Şekil 3.3. Farklı sürelerde tavlanmış tufalin x-ışını kırınım desenleri

### 3.2. Mekanokimyasal İşlemler

Mekanokimyasal sentezleme yöntemi, hegzagonal ferrit mıknatısların (baryum hekzaferrit, stronsiyum hekzaferrit vb.) üretiminde kullanılan ve kalsinasyon gibi yüksek sıcaklık işlemleri gerektirmeyen hızlı, pratik ve ekonomik bir yöntemdir. Mekanokimyasal sentezleme işlemi yüksek enerjili bilyeli veya çubuklu değirmenlerde oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmektedir. Mekanokimyasal sentezleme işleminde her iki parçacık (tufal ve stronsiyum karbonat) yüzey bölgesinde mekanik etkilerle birlikte reaksiyona girerek yeni bir faz oluşturmaktadır. Sonraki aşamada, oluşan bu yeni faz aşırı plastik deformasyonla kırılmakta ve tekrar yeni bir aktif yüzey oluşmaktadır. Oluşan bu aktif yüzeyde aynı kimyasal reaksiyon gerçekleşerek tekrar aynı fazın oluşumu gerçekleşmektedir. Aynı proses parçacıkların dış kabuğundan iç tarafa doğru sürekli olarak gerçekleşmekte ve oluşan her bir aktif yüzde benzer reaksiyon meydana gelmektedir. Bu oluşum, karışımın içerisinde yer alan farklı malzemeler tükenip tamamen tek fazlı yapı (stronsiyum hekzaferrit) oluşuncaya kadar devam eder. Bu durum Şekil 3.4’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4.  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  faz oluşumu.

Hekzagonal ferritlerin üretiminde tercih edilen bu mekanokimyasal sentezleme yönteminde aynı anda birkaç farklı parametre etkili olmaktadır. Bu parametrelerden biri olan stokiyometrik oran, mekanokimyasal sentezleme sonucunda oluşan fazın bileşimini ve oranını etkilemektedir (Fu ve Lin, 2005; Kuruva vd., 2015; Masoudpanah ve Ebrahimi, 2011; Rashad vd., 2008; Wang vd., 2017). Bu tez kapsamında, stronsiyum karbonat ve tufal arasında optimum stokiyometrik oran belirlenerek, maksimum oranda  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazının oluşturulması hedeflenmiştir. Bu fazın oluşturulmasında temel amaç ise yüksek koersivitenin ve manyetizasyonun elde edilmesidir. Ancak, her ne kadar söz konusu faz büyük ölçüde manyetik özellikleri belirlese de mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasında kristal yapının bozulması ve parçacıkların gerilme oranının artması nedeniyle manyetik özelliklerde düşüşler meydana gelmektedir. Bu olumsuzluğun ortadan kaldırılması, diğer bir ifade ile kristal yapının tekrar oluşturulması ve gerilmenin giderilmesi için tavlama işlemi uygulanmaktadır.

Mekanokimyasal sentezleme işleminde optimum manyetik özelliklerin elde edilmesindeki diğer bir parametre de sentezleme (öğütme) süresidir (Ketov vd., 2006; Kwon ve Bae, 2003; Mendoza-Suarez vd., 2001). Hekzaferrit mıknatısların üretiminde mekanokimyasal sentezleme süresi parçacık boyutu üzerindeki en etkili değişkendir. Bunun en önemli sebebi, manyetik malzemeler için kritik bir değer olan tek domen boyutunun mekanokimyasal sentezleme süresi ile doğru orantılı olarak değişmesidir (Jin vd., 1998). Bu çalışma kapsamında üretilen stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar için  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tanelerinin boyutunun 0,5-0,6 nm (tek domen boyutu) arasında olması gerekmektedir. Bu doğrultuda tez çalışması kapsamında 20 dakika ile 32 saat arasında değişen sentezleme (öğütme) sürelerinde numuneler üretilmiş, her bir numunenin detaylı olarak yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiş, elde edilen sonuçlar bu bölümde tartışılmıştır.



### 3.2.1. Stokiyometrik Oranın Etkisi

Literatürde yer alan tüm kalıcı mıknatıslarda (Neodyum, AlNiCo, samaryum-kobalt, ferritler vb.) manyetik özelliklerin kaynağı olarak tek bir faz gösterilmektedir (Unan, 2015). Örneğin Nd-Fe-B mıknatıslar için bu faz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{B}$  intermetalik fazıdır. Benzer şekilde, tez kapsamında çalışılan hekzaferritlerin bir türü olan stronsiyum hekzaferritlerde manyetik özelliklerin temel kaynağı olarak  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazı tanımlanmaktadır. Stronsiyum hekzaferrit mıknatısın kalıcı manyetik özellikler kazanmasını sağlayan yapısının oluşturulmasında stronsiyum ve demir elementleri arasındaki stokiyometrik oran en etkili parametredir. Farklı üretim yöntemlerinde (birlikte çöktürme, kendiliğinden yanma vb.) farklı şekillerde tanımlansa da temel üretim değişkeni stokiyometri olarak karşımıza çıkmaktadır. Şöyle ki; yapılan çalışmalar sonucunda yapıda genellikle iki veya üç farklı fazın oluştuğu ve bunların oluşumunda Sr/Fe arasındaki stokiyometrik oranın etkili olduğu vurgulanmaktadır. Bu fazlar; yapının ferromanyetik yani kalıcı manyetiklik özelliği kazanmasını sağlayan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazı, manyetik özellik göstermeyen stronsiyumca zengin Sr fazı ve yumuşak manyetik özelliklere sahip  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fazıdır. Bu fazların, mekanokimyasal sentezleme sonrası yapıda bulunma oranları, nihai ürün olan mıknatısın manyetik özelliklerini önemli ölçüde belirlemektedir.

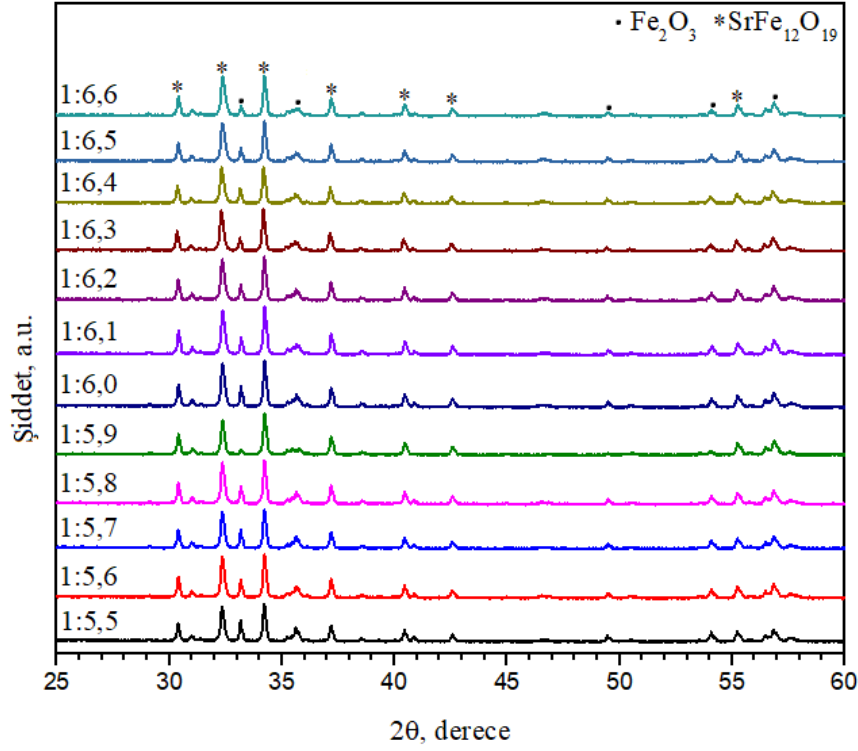
Bu tez kapsamında, mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasında reaksiyona girecek olan stronsiyum karbonat ve 2 saat ısıtılmış işlem görmüş tufal, Bölüm 2.1’de verilen ve aşağıda tekrar sunulan eşitlik 1’de yer alan reaksiyona göre stokiyometrik oran belirlenmiştir. Denklem 1’de reaksiyona giren hammaddeleri oluşturan  $\text{SrCO}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve reaksiyon sonucu oluşan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  bileşiği ve  $\text{CO}_2$  gazı denkleştirildiğinde, 1 mol  $\text{SrCO}_3$ ’ın 6 mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ile reaksiyona girmesi gerekmektedir. Teorik olarak  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  arasındaki oran 1:6 olsa da pratikte bu stokiyometrik oran sıcaklık, basınç, ortam şartları gibi ikincil faktörlerin de devreye girmesi sonucu geçerli olmayabilir. Bu bilgiden hareketle 0,1 aralıklı  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  arasındaki oran 1:5,5 ile 1:6,6 arasında değiştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sırasında bilyeli değirmenin dönme hızı, mekanokimyasal sentezleme süresi, tavlama sıcaklığı ve süresi, sırasıyla 400 dev/dk., 20 dk., 975 °C ve 1 saat olarak sabit tutulmuştur. Burada esas olan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazının oluşturulması ve bu faz oranının manyetik özellikler üzerindeki etkisinin araştırılması olduğundan, tez boyunca kullanılan diğer parametreler sabit tutulmuştur.



### a) Stokiyometrinin Faz Yapısı Üzerindeki Etkisi

Farklı stokiyometrik oranlarda hazırlanan karışımların 400 dev/dk. öğütme hızında 20 dk. mekanokimyasal sentezlenmesi ve ardından 975 °C sıcaklıkta 1 saat atmosferik şartlar altında tavllanması ve fırın içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulması sonucunda elde edilen stronsiyum hekzaferrit tozlarının x-ışını kırınım desenleri Şekil 3.5'te verilmiştir. Stokiyometrinin faz yapısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi ve optimum harman karışımının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kırınım desenlerinde, sert manyetik özelliklere sahip  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazı ve yumuşak manyetik özelliklere sahip  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fazı, HighScore Plus yazılımı ile tespit edilmiştir. Şekil 3.5'te verilen 12 adet kırınım desenleri arasındaki temel fark ise bu fazlara ait piklerin şiddetlerinin farklı olmasıdır. Bu da faz oranlarının stokiyometriye bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Stronsiyum hekzaferrit mıknaatısların sert manyetik özelliklerini geliştiren ve özellikle koersivitenin artmasını sağlayan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazının karakteristik olan pikleri sırasıyla  $2\theta = 32,5^\circ$  ve  $34,2^\circ$  açılarında tespit edilmiştir. Yumuşak manyetik özelliklere sahip ve stronsiyum hekzaferrit mıknaatısların yapısında bulunması istenmeyen  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fazının karakteristik pikleri ise iki temel  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  pikinin arasında  $33^\circ$ 'de ve  $36^\circ$  civarında görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar üzerinden yapılan Rietvelt Refinement analizlerinden  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  faz oranları %70 ile %85 arasında değişmektedir. Maksimum  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazı  $\text{SrCO}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3$  kimyasal oranın 1:6 olduğunda elde edilmiştir.

Y. Xu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada farklı stokiyometrik oranlarda stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ) ve demir nitrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) kullanarak stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) mıknaatıs üretmişlerdir. Stokiyometrik oranlar ( $\text{Sr}^{+2}\text{:Fe}^{+3}$ ) 1:10, 1:11 ve 1: 12 olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada 800 °C sıcaklıkta tavlanan 1:11 ve 1:12 stokiyometri oranlarındaki  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozlarında sert  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazı ile  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fazı görülürken, 1:10 stokiyometri oranında yalnızca tek kristalli sert  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazı tespit edilmiştir (Xu vd., 2013).



Şekil 3.5. Farklı stokiyometrik orana sahip karışımların XRD kırınım desenleri

#### b) Stokiyometrinin Manyetik Özellikler Üzerine Etkisi

Bu tez kapsamında stronsiyum hekzaferrit üretiminde  $\text{SrCO}_3$  ile  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  arasında 12 adet farklı stokiyometrik orana göre karışımlar hazırlanmış ve mekanokimyasal sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Stokiyometrik oranın manyetik özellikler üzerine etkisini belirlemek amacıyla VSM analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de verilmiştir. Şekil 3.6’da  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  1:5,5-1:6 stokiyometrik orana ait 6 farklı histerezis eğrisi gösterilmiştir. Şekilde verilen histerezis eğrileri incelendiğinde, eğriler üzerinde oluşan düzensizliğin karışımdaki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oranının artması ile azaldığını ortaya koymaktadır. Manyetizasyon-manyetik alan (M-H) eğrilerindeki düzensizlik  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oranının düşük olduğu karışımların mekanokimyasal sentezlenmesi ve tavlanması sonucu yapıda 2 farklı bileşiğin olduğunu göstermektedir. Bu bileşiklerden birincisi  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazıdır ve yapıya sert manyetik özellik kazandırmaktadır. Bu faz, M-H eğrisinin x eksenini negatif bölgede kesen noktası olarak tanımlanan koersivitenin ( $H_c$ ) artmasını sağlamaktadır. M-H eğrisinin y eksenini pozitif yönde kesen noktası ise kalıcı mıknatıslık ( $M_r$ ) olarak tanımlanır. Bu noktanın koordinat sisteminin ikinci bölgesinde aniden meydana gelen azalma manyetik

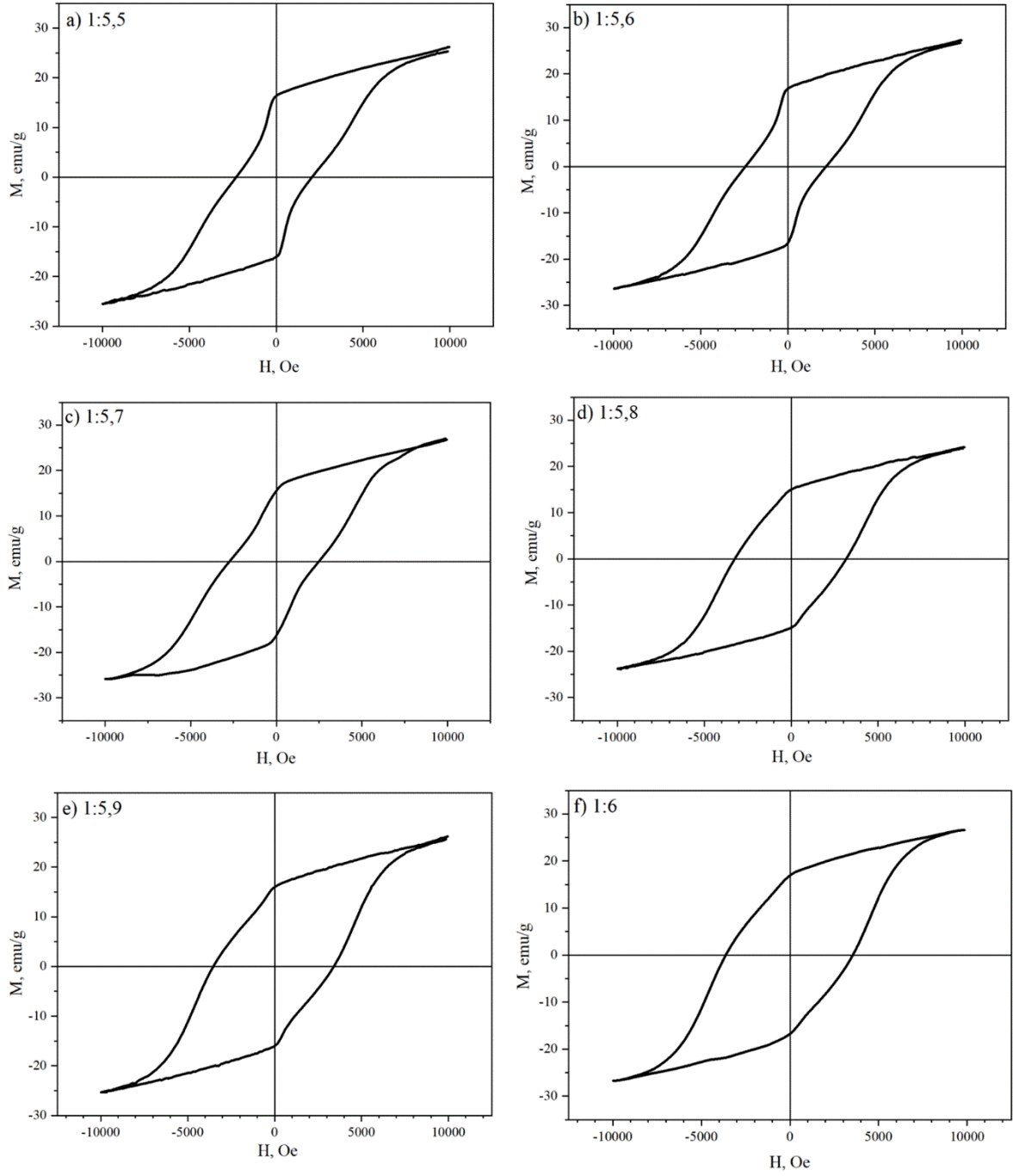
özellik göstermeyen veya soft manyetik özelliklere sahip diğer bir fazın varlığını ortaya koymaktadır. Literatürde “king” olarak tanımlanan bu bozulma, üretilen mıknatısın birim hacimde ürettiği gücün ( $(BH)_{maks.}$ ) azalmasına neden olduğundan kalıcı mıknatıslar için istenmeyen bir durumdur. Mekanokimyasal sentezleme işlemi öncesi hazırlanan karışımlarda  $SrCO_3:Fe_2O_3$  arasındaki stokiyometrik oranın 1:5,5’den 1:6’ya kadar 0,1 aralıklarla artması ile, artan  $Fe_2O_3$  miktarıyla oluşan  $SrFe_{12}O_{19}$  fazı oranı %70’den %85’e kadar sürekli olarak artmış ve diğer fazların oranlarının azalmasıyla da “king” oluşumu azalmış, diğer bir ifade ile koersivite artmıştır. Stokiyometrik oranın 1:5,5’den 1:6’ya 0,1 aralıklarla artması ile koersivite en düşük 1,9 kOe değerinden 3,5 kOe’e yükselmiştir. Bununla birlikte, aynı kompozisyona sahip karışımların mekanokimyasal sentezlenmesi sonucunda manyetik doygunluk değerleri de 24,1 emu/g değerinden 37,4 emu/g değerine yükselmiştir. Manyetik doygunluğa paralel olarak da kalıcı manyetizasyon sırasıyla 15,1 emu/g ve 20,8 emu/g olarak ölçülmüştür. A. Z. Eikeland ve arkadaşları tarafından sol-jel yöntemi kullanılarak farklı  $Sr^{2+}/Fe^{3+}$  stokiyometrik oranlarda (1:8 ila 1:12) stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar üretilmiştir. Yapılan bu çalışmada, stokiyometrik oranların artması ile koersivite değerlerinin arttığı ifade edilmiş, bu durum stokiyometrik oranın artması (yapıda bulunan demirin artması) ile stronsiyum hekzaferrit tozlarının kolay mıknatıslanma ekseninde c boyutlarının artmasına dayandırılmıştır (Zink Eikeland vd., 2018).

Şekil 3.7’de  $SrCO_3:Fe_2O_3$  arasındaki stokiyometrik oranın 1:6,1’den 1:6,6’ya kadar 0,1 aralıklarla artan karışımların mekanokimyasal sentezleme sonucunda elde edilen histerezis eğrileri gösterilmiştir. Şekil 3.6’da verilen M-H eğrilerine benzer şekilde “king” oluşumu burada da mevcuttur. Stokiyometrik oranın 1:6,1’den 1:6,6 değerine artması karışımdaki  $Fe_2O_3$  miktarının artması anlamına geldiğinden, eşitlik 1’e göre gerçekleşen reaksiyon sonucunda, reaksiyona girmeden kalan  $Fe_2O_3$  miktarı, üretilen tozların histerezis eğrilerinde “king” oluşumuna neden olmuştur. Bu durum aynı zamanda koersivitenin de sürekli olarak azalmasına yol açmıştır. Stokiyometrik oranın 1:6,1’den 1:6,6’ya artması sonucunda sentezlenen stronsiyum hekzaferrit tozların koersivite değerleri sırasıyla 3,4, 2,9, 1,9, 1,4, 1,2, ve 0,4 kOe olarak ölçülmüştür. Koersivitedeki bu düşüş yapıda reaksiyona girmeden kalan ve yumuşak manyetik özelliklere sahip  $\alpha-Fe_2O_3$  fazı miktarı ile açıklanabilir. Söz konusu fazın yumuşak manyetik özellikler sergilemesinden dolayı manyetik doygunluk ve kalıcı manyetizasyon değeri yükselmiştir.  $\alpha-Fe_2O_3$  fazının sahip olduğu toplam manyetik momentin  $SrFe_{12}O_{19}$  fazından yüksek olması bu durumu doğrulamaktadır. Manyetik doygunluk açısından bakıldığında, stokiyometrik oranın 1:6,1’den 1:6,6’ya değişmesi

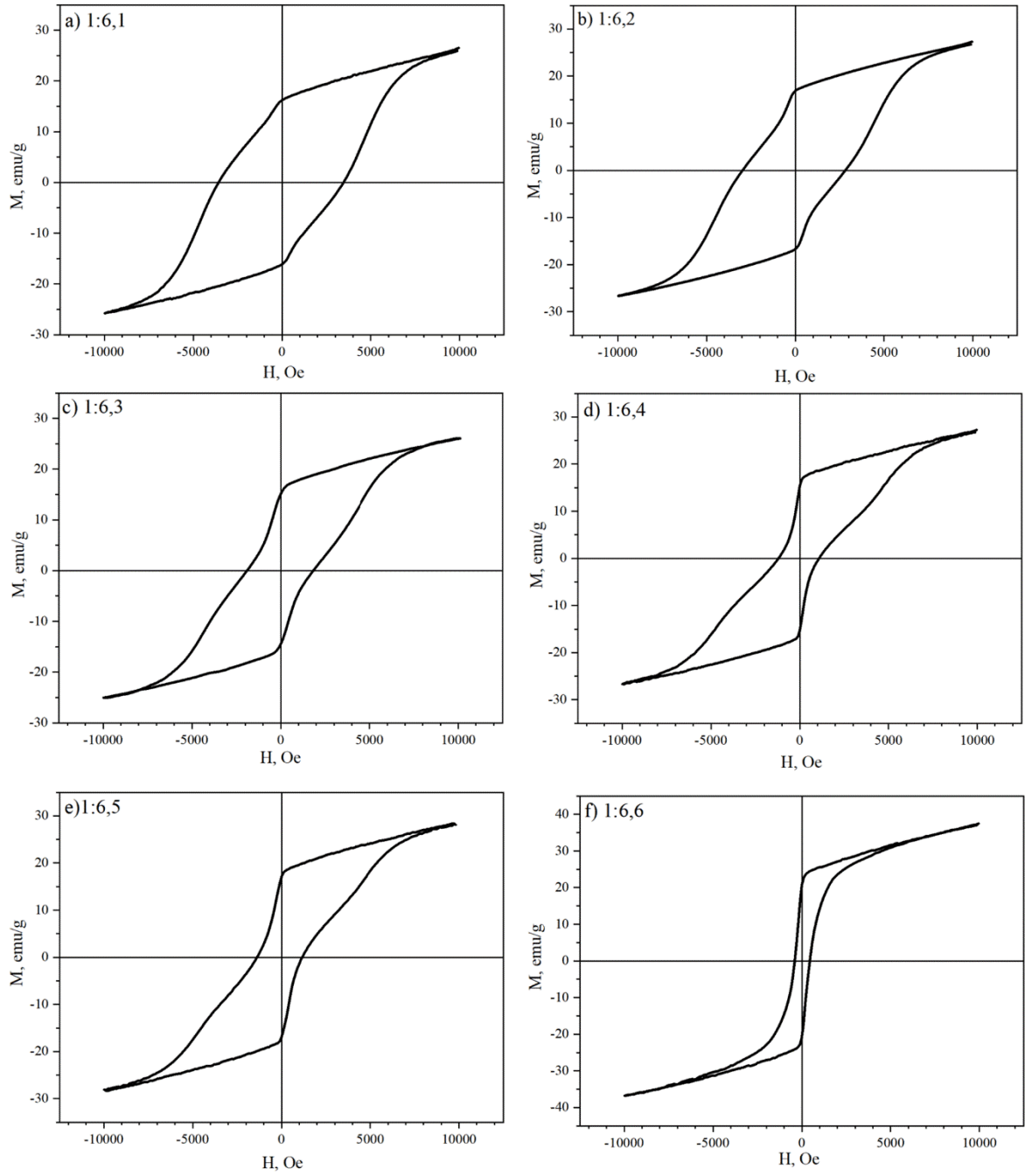
durumunda manyetik doygunluk 26 emu/g'dan 37 emu/g değerine artmıştır. Kalıcı manyetizasyon değerleri her ne kadar dalgalanma gösterse de kompozisyondaki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının artması ile 16 emu/g'dan 21 emu/g'a yükselmiştir.

Yukarıda açıklanan sonuçlar göz önüne alındığında, optimum manyetik özellikler açısından SrCO<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arasında en uygun stokiyometrik oranın 1:6 olduğu ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, mekanokimyasal sentezleme işlemi parametrelerinden biri olan ve parçacık boyutunu, dolayısıyla da manyetik özellikleri önemli ölçüde etkileyen öğütme süresinin etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda SrCO<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arasındaki stokiyometrik oran 1: 6 olarak alınmıştır.





Şekil 3.6. Farklı SrCO<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stokiyometrik oranlara elde edilen histerezis (M-H) eğrileri  
a) 1:5,5, b) 1:5,6, c) 1:5,7, d) 1:5,8, e) 1:5,9 ve f) 1:6,0



Şekil 3.7. Farklı SrCO<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stokiyometrik oranlarda elde edilen histerezis eğrileri a) 1:6,1, b) 1:6,2, c) 1:6,3, d) 1:6,4, e) 1:6,5, f) 1:6,6

### 3.2.2. Öğütme Süresinin Etkisi

Mekanokimyasal sentezleme yönteminde en etkin üretim parametrelerden biri sentezleme süresidir (Jin vd., 1998; Kong vd., 2008; Szafraniak-Wiza vd., 2010). Bölüm 3.2’de de ayrıntılı olarak açıklandığı gibi, sentezleme prosesi zamana bağlı olarak gerçekleşen bir prosestir. Mekanokimyasal sentezleme reaksiyonunun tamamlanması için harmanın bileşimini oluşturan her iki bileşenin de aynı anda tükenmesi beklenmektedir. Bu nedenle, mekanokimyasal sentezleme işlemi süresinin kısa olması bileşenlerin tamamen tükenmemesine ve yapı içerisinde birden fazla fazın oluşmasına neden olur. Bunun tersi olarak, sentezleme işlemi sırasında sürenin çok uzun olması durumunda kristal yapıda aşırı deformasyona bağlı olarak gerilmeler oluşur ve oluşan bu gerilmeler düzenli kristal yapının bozulmasına yol açar (Drofenik vd., 2005; Miclea vd., 2006). Her iki durum değerlendirildiğinde, mekanokimyasal sentezleme işlemi için optimum bir sentezleme süresinin belirlenmesi zorunluluğu ortaya çıkmaktadır.

Hekzaferrit mıknatısların üretiminde, geleneksel seramik yöntemine (harman→kalsinasyon→sinterleme) göre daha uygulanabilir ve enerji sarfiyatı düşük alternatif yöntem olarak ortaya çıkan mekanokimyasal sentezleme yönteminde, yukarıda da belirtildiği üzere, öğütme süresi kritik öneme sahiptir. Sentezleme süresi hem mekanokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesinde ve hem de manyetik özellikler üzerinde büyük öneme sahip parçacık boyutunda en etkili parametredir. Parçacık boyutu, mekanokimyasal sentezleme işleminde öğütme süresi arttıkça sürekli olarak azalır (Şekil 3.5). Kalıcı mıknatıslar için kritik bir parçacık boyutu vardır ve elde edilen parçacık boyutunun bu kritik boyuttan küçük veya büyük olması koersivite başta olmak üzere, üretilen mıknatısın pek çok özelliğini etkiler (Mendoza-Suarez vd., 2001). Literatürde stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar için bu boyut yaklaşık olarak 0,5-0,6 µm olarak belirtilmiştir (Menushenkov vd., 2012). Bu parçacık boyutunun yakalanması ve aynı zamanda mekanokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için optimum sürenin belirlenmesi tez çalışması için büyük öneme sahiptir.

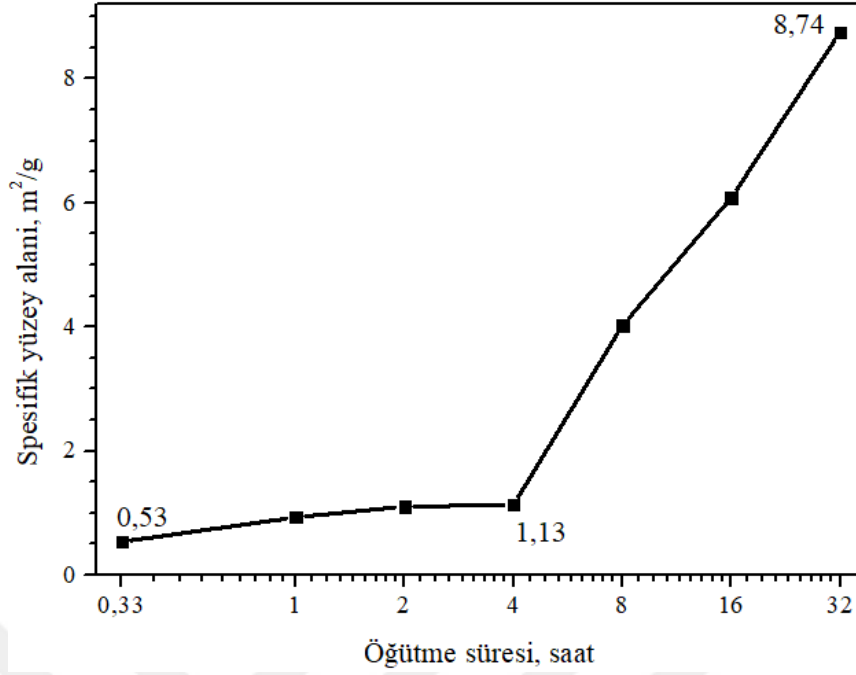
Optimum sentezleme süresinin belirlenmesi amacıyla 20 dakikadan başlamak üzere 1, 2, 4, 8, 16, 32 saat olmak üzere 7 farklı sentezleme süresi belirlenmiştir. Mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasında diğer değişkenler olan  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  arasındaki stokiyometrik oran daha önce maksimum koersivitenin elde edildiği 1:6 molar, öğütme süresi 400 dev/dk. ve toz:bilye oranı ise 1:10 olarak sabit tutulmuştur. Gerçekleştirilen mekanokimyasal



sentezleme işlemleri sonrasında bozulan kristalli yapıyı kararlı hale yapısını kararlı hale getirmek amacıyla 975 °C sıcaklıkta tavlama işlemi yapılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda çalışılan her bir parametreye bağlı olarak elde edilen bulgular ve irdelemeleri aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

a) Öğütme Süresinin Toz Boyutu ve Morfolojisine Etkisi

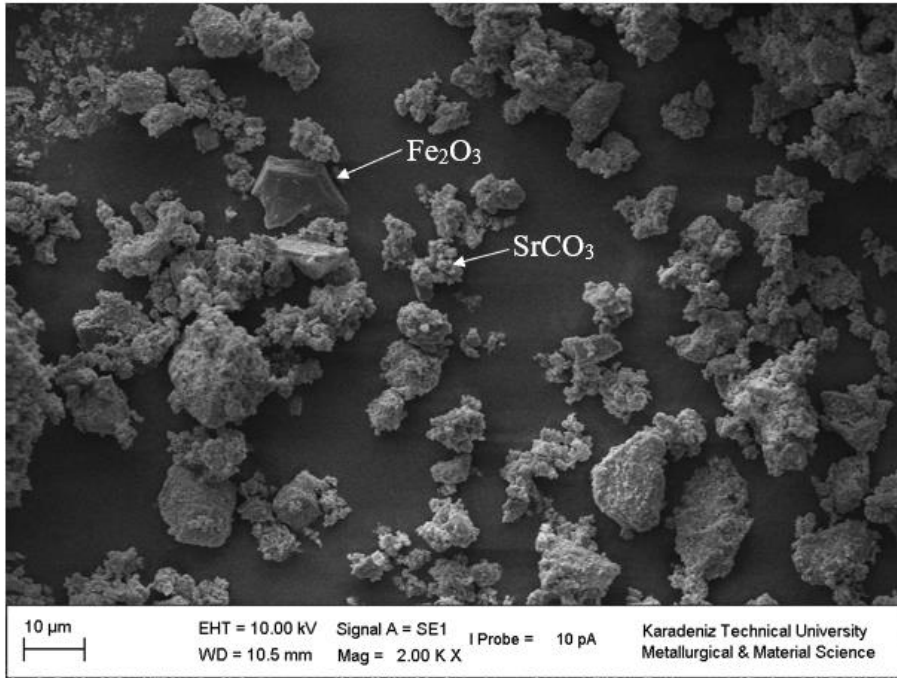
Farklı sürelerde yapılan mekanokimyasal sentezleme işlemleri sonucu üretilen stronsiyum hekzaferrit tozların yapısal karakterizasyonunda sırasıyla BET, SEM ve XRD analizleri uygulanmıştır. 20 dakika ile 32 saat arasında öğütülen parçacıkların yüzey alanlarını tespit etmek amacıyla BET analizi (spesifik yüzey alanı ölçümü) gerçekleştirilmiştir. BET analizinden önce, yaklaşık 10 mg stronsiyum hekzaferrit tozunda bulunabilecek nem ve benzeri safsızlıkları gidermek amacıyla yaklaşık 250 °C'de gaz giderme işlemi uygulanmıştır. BET analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 3.9'da sunulmuştur. Stronsiyum karbonat ve tufalin 20 dk. mekanokimyasal sentezlenmesi sonucunda spesifik yüzey alanı 0,53 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. Sentezleme işleminin 1, 2 ve 4 saat olarak uygulandığı durumlarda tozların spesifik yüzey alanlarında çok büyük bir artış meydana gelmemiştir. Bu durum ilk 4 saatlik sentezleme (öğütme) işlemi sırasında toz boyutunda önemli düşüşlerin olmadığını ortaya koymaktadır. 4 saatin üzerinde yapılan mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrasında spesifik yüzey alanında sürekli bir artış görülmüştür. Mekanokimyasal sentezleme süresinin 16 saatten 32 saate artması ile spesifik yüzey alanı 6,08 m<sup>2</sup>/g'dan 8,74 m<sup>2</sup>/g'a yükselmiştir. Spesifik yüzey alanı, başlangıç malzemesi ile kıyaslandığında maksimum sentezleme süresi sonucunda %1649 değerinde artmıştır. Spesifik yüzey alanındaki bu artış mekanokimyasal sentezleme işlemi için gerekli olan aktif yüzeylerin sürekli olarak oluştuğunu göstermektedir (Fuentes ve Takacs, 2013).



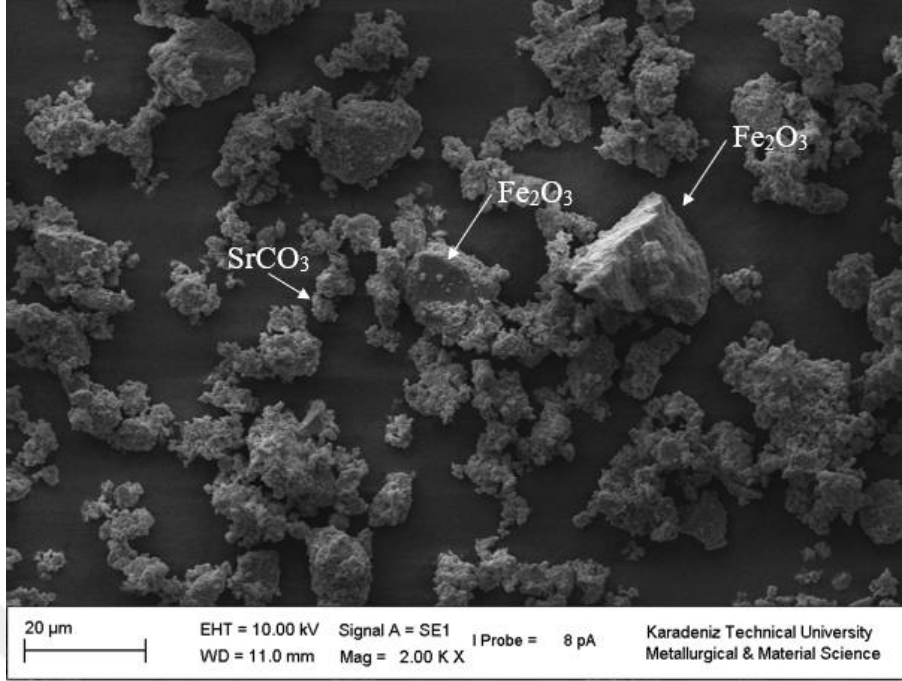
Şekil 3.8. Farklı sürelerde mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulmuş stronsiyum hekzaferit tozların BET analizi (spesifik yüzey alanı) sonuçları.

Şekil 3.8’de verilen spesifik yüzey alanındaki değişimi parçacık morfolojisi üzerinde görebilmek amacıyla SEM incelemeleri gerçekleştirilmiş ve farklı sentezleme süreleri için mikro fotoğraflar elde edilmiştir. 20 dk. ile 32 saat arasında farklı sürelerde gerçekleştirilen mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrası SEM’den ikincil elektron modunda alınan görüntüler Şekil 3.9-3.15 arasında verilmiştir. Şekil 3.9’da 20 dk. mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanmış parçacıkların görüntüleri sunulmuştur. Şekilden iki farklı morfolojiye sahip parçacıklar açıkça görülmektedir. Bunlar, yaklaşık 7,5  $\mu\text{m}$  boyutunda düzensiz şekle sahip tufal parçacıkları ve 2,8  $\mu\text{m}$  boyutunda ve kısmen küresel şekilli stronsiyum karbonat parçacıklarıdır. Şekil 3.9’da verilen görüntüde, tufale göre küçük boyuttaki stronsiyum karbonat parçacıklarının tufal parçacıklarının etrafını sardığı görülmektedir. Buradan ortaya çıkan en önemli sonuç; öğütme süresinin kısalığına bağlı olarak stronsiyum karbonat ve tufalin homojen bir dağılım göstermemesidir. Şekil 3.10’da 1 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanmış stronsiyum karbonat-tufal karışımının SEM görüntüsü verilmiştir. Mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrası stronsiyum karbonat parçacıklarının tufalin etrafını sarmasına rağmen bazı bölgelerde serbest halde tufal görülmektedir (Luo, 2012; Shenoy vd., 2004). Stronsiyum karbonatın tufalin etrafını sarması

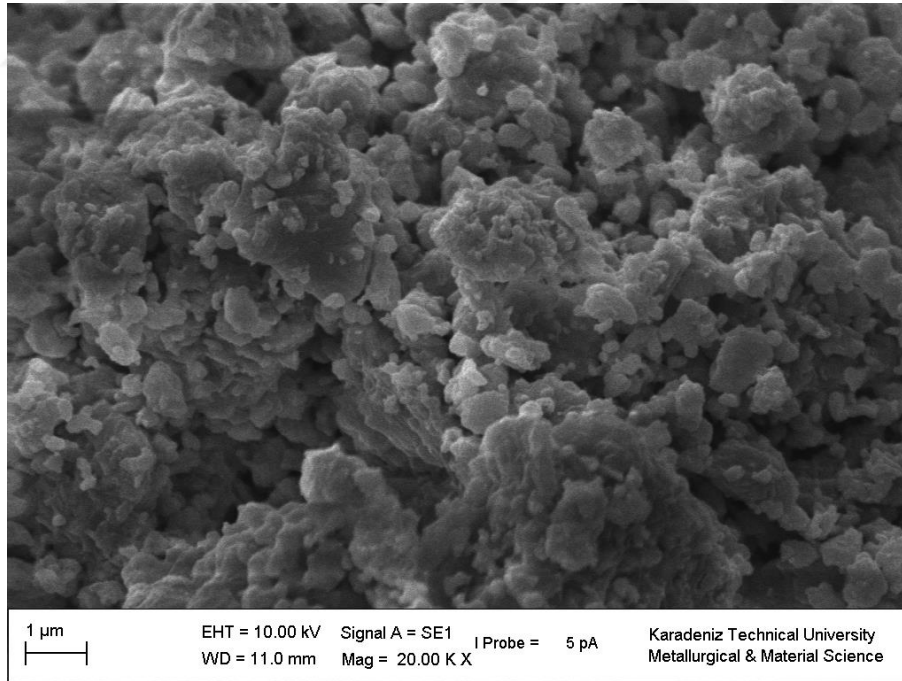
sonucu oluşan toprakların mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasında iki parçacığın ara yüzeyinde deformasyonla birlikte stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) fazının oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 3.11’de 2 saatlik mekanokimyasal sentezleme sonucu elde edilen SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden homojen bir toz boyutu açıkça görülmektedir. Öte yandan, artan öğütme (sentezleme) süresine bağlı olarak tozlar arasında topaklanmanın belirgin şekilde arttığı da ortaya çıkmıştır. ImageJ yazılımı kullanılarak en az 35 parçacık üzerinde gerçekleştirilen parçacık boyut ölçümünde parçacık boyutunun  $0,8 \mu\text{m}$  olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.12-3.15 arasında sırasıyla 4 saat, 8 saat, 16 saat ve 32 saat mekanokimyasal sentezleme sonrası taramalı elektron mikroskobu görüntüleri sunulmuştur. Görüntülerden de açıkça görüldüğü üzere, artan sentezleme süresi ile toz boyutu önemli oranda azalmış, stronsiyum karbonat ve tufal reaksiyona girerek homojen boyutta stronsiyum hekzaferrite dönüşmüştür. Yapılan XRD analizleri de bu durumu doğrulamaktadır. Elde edilen görüntüler üzerinde yapılan toz boyutu ölçümlerinde 4, 8, 16 ve 32 saatlik mekanokimyasal sentezleme sonrası ortalama parçacık boyutları sırasıyla  $0,63$ ,  $0,47$ ,  $0,38$ ,  $0,29 \mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Şekil 3.8’de verilen BET analizi ile uyushmaktadır.



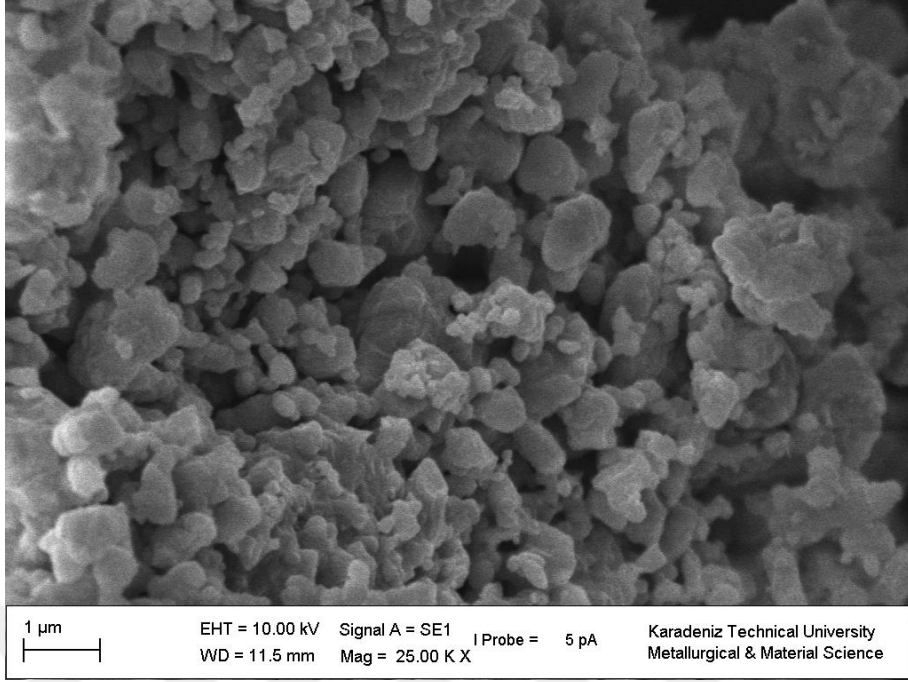
Şekil 3.9. 20 dk.'lık mekanokimyasal sentezleme sonucu tozların SEM'den elde edilen morfolojileri



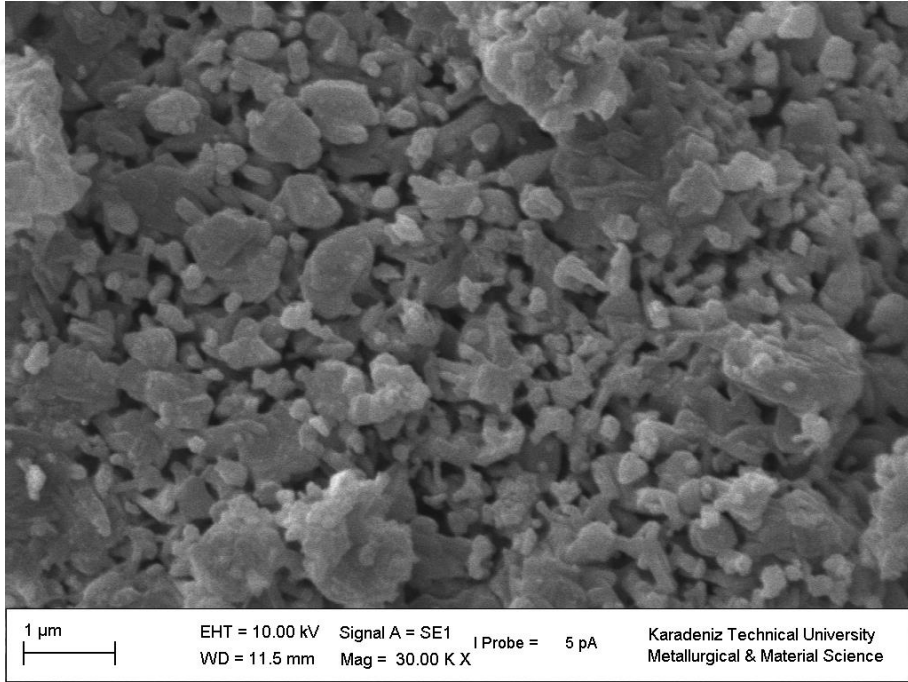
Şekil 3.10. 1 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri



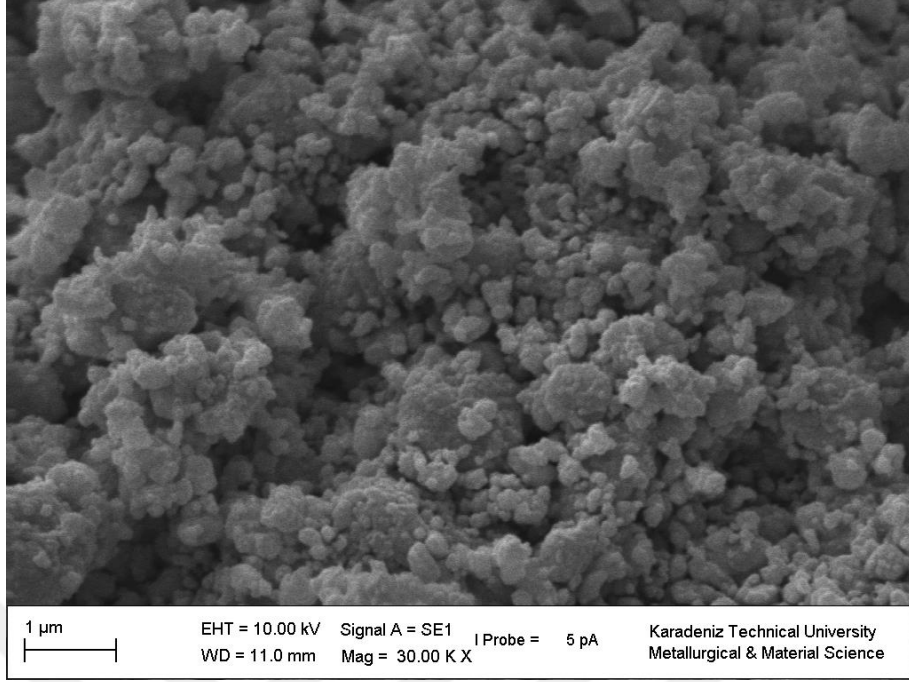
Şekil 3.11. 2 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri



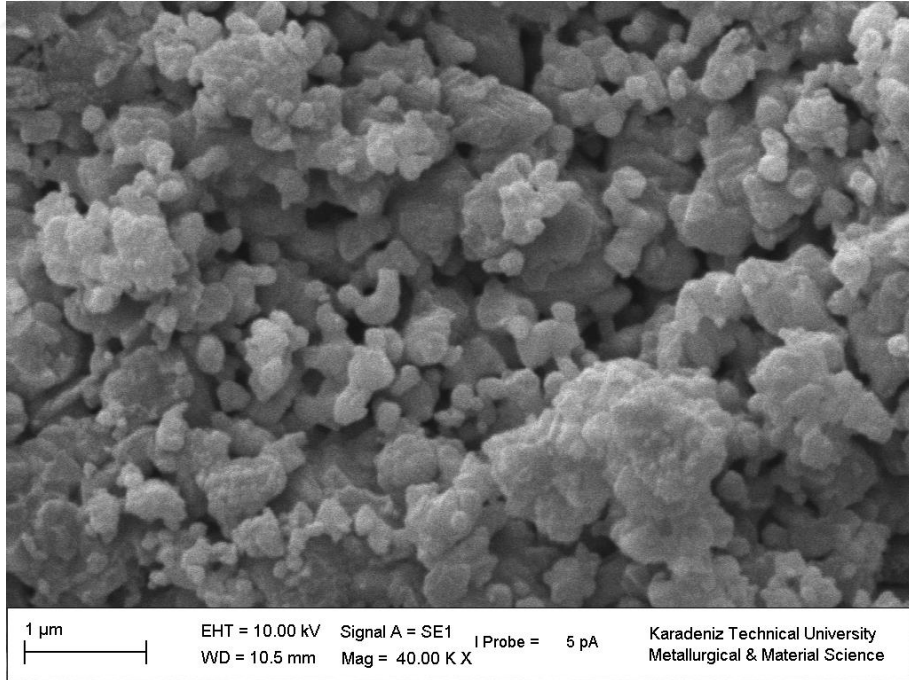
Şekil 3.12. 4 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri



Şekil 3.13. 8 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri



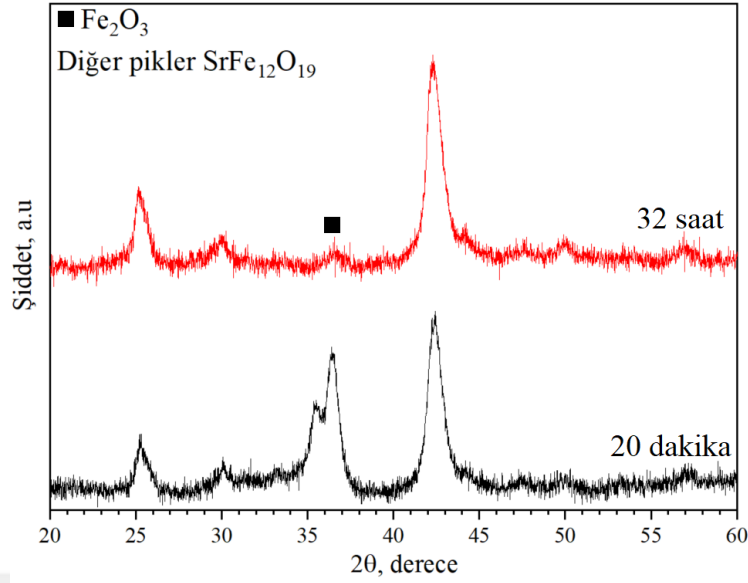
Şekil 3.14. 16 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri



Şekil 3.15. 32 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu tozların SEM görüntüleri

### b) Öğütme Süresinin Faz Yapısı Üzerine Etkisi

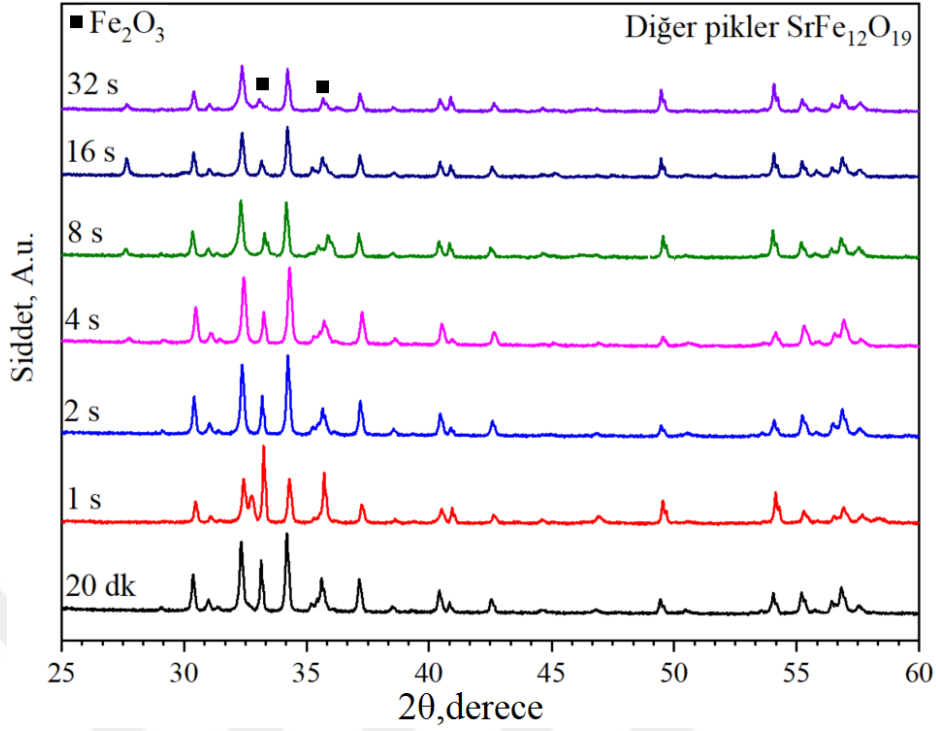
Mekanokimyasal sentezleme işleminde stronsiyum karbonat ile tufal arasında mekanokimyasal dönüşümün gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek amacıyla sentezleme işlemi sonrasında ve tavlama işlemi öncesinde XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.16'da 20 dakika ve 32 saat mekanokimyasal sentezlenmiş tozların XRD kırınım desenleri görülmektedir. Kırınım desenlerinde yer alan pikler incelendiğinde, 20 dakikalık işlem sonrasında yapıda yaklaşık  $2\theta=33^\circ$ 'de  $Fe_2O_3$  fazı piki görülürken, 32 saatlik sentezleme işlemi sonrasında  $Fe_2O_3$  fazı pikinin şiddeti önemli ölçüde azalmıştır.  $Fe_2O_3$  pik şiddetindeki azalma öğütme süresine bağlı olarak bu fazın oranının azaldığını göstermektedir (Chen vd., 1999; Shenoy vd., 2004). Şekilden ortaya çıkan önemli bir bulgu da kristal piklerinde meydana gelen genişlemedir. Bu durum, öğütme ile kristalli yapının bozularak amorf yapıya doğru bir dönüşümün olduğunu ispatlamaktadır. Zaten, mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrası uygulanan tavlama işleminin amacı da kristalli yapının tekrar geri kazanılmak istenmesidir. Ayrıca, Şekil 3.3 ve 3.4'te tufal ve stronsiyum karbonata ait XRD kırınım desenlerindeki kristal piklerinin son derece dar olması öğütme işleminin kristal yapı üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Sonuç olarak; mekanokimyasal sentezleme işlemi ile yapıda başarılı bir şekilde  $SrFe_{12}O_{19}$  fazı oluşturulmuş, ancak oluşan faz deformasyon ile kısmi olarak amorf yapıya dönüşmüştür (Mosleh vd., 2014). Söz konusu sert manyetik fazın tam kristalli yapıya dönüştürülmesi için mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrası tavlama işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.16. Farklı sürelerde mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanmış tozların XRD kırınım desenleri

Farklı sürelerde mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulmuş tozlarda oluşan kısmi amorf yapının tekrar kristalli yapıya dönüşmesini sağlamak için tavlama işlemi uygulanmıştır. Tavlama işleminin diğer bir amacı da yüksek enerjili bilyeli öğütmede meydana gelen aşırı deformasyona bağlı olarak oluşan gerilmeleri gidermek ve manyetik özelliklerin iyileşmesini sağlamaktır (Félix Sánchez-De Jesús vd., 2014; Tenorio-Gonzalez vd., 2017). Şekil 3.17’de farklı öğütme sürelerinde sentezlenen ve 975°’de 1 saat tavlanan tozlara ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. Burada esas itibarıyla iki farklı faz meydana gelmiştir. Bu fazlardan birincisi ve hâkim faz sert manyetik özellik gösteren stronsiyum hekzaferrit (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) fazıdır. Diğer faz ise Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı olup, stronsiyum hekzaferrit mıknatısların koersivitesinde düşmeye sebep olan ve istenmeyen yumuşak bir manyetik fazdır.





Şekil 3.17. Farklı öğütme sürelerinde mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında 975 °C’de 1 saat tavlanan tozlara ait XRD kırınım desenleri

### c) Öğütme Süresinin Manyetik Özellik Üzerine Etkisi

Mekanokimyasal sentezleme yönteminde optimum manyetik özelliklerin elde edilmesi bakımından parçacık boyutu çok önemli bir yere sahiptir. Literatürde yapılan birçok çalışmada kalıcı mıknatıslar için parçacık boyutunun önemi vurgulanmış ve kritik parçacık boyutu belirlenmeye çalışılmıştır (Ketov vd., 2006; Kwon ve Bae, 2003; Nga vd., 2014). Maksimum manyetik özelliklerin elde edilebilmesi için tanımlanan bu kritik boyut literatürde “tek domen (single domain)” olarak tanımlanmaktadır (Jin vd., 1998; Mendoza-Suarez vd., 2001). Tek domen yapısı toz metalurjisi yöntemi ile üretilen mıknatıslar için her bir parçacık içerisinde manyetik momentlerin aynı yönde dizilmesinden oluşmaktadır (Moitra vd., 2014). Bu özelliğe sahip parçacıklarda dışarıdan bir manyetik alan uygulanmaksızın net manyetik moment her zaman pozitifdir. Bunun aksi düşünüldüğünde, yani bir parçacığın birden fazla domen içermesi durumunda o parçacık için toplam manyetik momentin sifıra yakın veya sıfır olması anlamına gelmektedir. Sinterlenmiş mıknatıslarda ise, her bir parçacığın temas ettiği noktalarda “pinning” diye adlandırılan tane sınırları, diğer

bir ifade ile, dışarıdan uygulanan bir manyetik alan olmaksızın manyetik momentlerin orijinal konumlarına gelmelerini engelleyen hatalar oluşturulduğunda kalıcı mıknatıslık değeri artar ve birim hacimde yüksek güç üretilir (Ghasemi vd., 2008; Plusa vd., 2008). Bu tez çalışması kapsamında çalışılan stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar için de aynı özellikler ve kavramlar geçerlidir. Stronsiyum hekzaferrit parçacıklar için kritik parçacık boyutu 0,3-0,5  $\mu\text{m}$  olarak ifade edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasında ne kadarlık bir süre sonra kritik boyuta ulaşıldığını belirlemek için 7 farklı (20 dk, 1 saat, 2 saat, 4 saat, 8 saat, 16 saat, 32 saat) sürede sentezlenen (öğütülen) ve 975 °C’de 1 saat normal atmosfer şartları altında tavlanan tozlara VSM ölçümleri uygulanmıştır. Elde edilen VSM analizi sonuçları Şekil 3.18-3.24 arasında verilmiştir.

Şekil 3.18-3.20’de sırasıyla 20 dakika, 1 saat ve 2 saat sürelerde mekanokimyasal sentezlenen ve 975 °C’de 1 saat tavlanan stronsiyum hekzaferrit tozlarına ait histerezis (M-H) eğrileri verilmiştir. Histerezis eğrileri incelendiğinde, şekilsel bozukluk olarak tanımlanan “king” görülmektedir. Bu durum Bölüm 3.2.1’de de ayrıntılı olarak açıklandığı gibi, yapıda bulunan ikinci bir fazın göstergesidir. Bu faz, Şekil 3.17’deki XRD analizleri sonucu tespit edilen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fazıdır.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fazı mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasında reaksiyona girmeden yapıda kalan tufaldır. SEM ve XRD analizleri ile tespit edilen bu fazın yumuşak (soft) manyetik özelliklere sahip olmasından dolayı manyetik özellikler, özellikle de koersivite olumsuz yönde etkilenmektedir (Shenoy vd., 2004). Şekil 3.21-3.24 arasında verilen ve 4, 8, 16 ve 32 saatlik sentezleme işlemleri sonrasında elde edilen M-H eğrilerinde “king” oluşumu vuku bulmamıştır. Bu tozlar için Şekil 3.17’de verilen XRD desenlerinde her ne kadar 33° ve 36° açılarda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fazı görülse de bu fazın şiddetinin çok düşük olmasından dolayı manyetik özellikler üzerinde olumsuz yönde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Öğütme süresinin artmasıyla birlikte, parçacık boyutunun azalması ve neredeyse tek fazlı  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazının oluşmasına bağlı olarak stronsiyum hekzaferrit mıknatıslara ait ideal M-H eğrileri elde edilmiştir.

Şekil 3.18-3.24’ten görülebileceği üzere 20 dakika, 1, 2, 4, 8 ve 16 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonucu stronsiyum hekzaferrit tozlarının koersivitelerinde sürekli bir artış tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen bu sentezleme işlemlerinde 20 dakika, 1, 2, 4, 8 ve 16 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemleri sonucunda koersivite değerleri sırasıyla 3,5, 3,6, 3,8, 4,7, 4,9, 5,5 kOe olarak elde edilmiştir. Koersivitedeki bu artış iki şekilde açıklanabilir. Bunlardan birincisi; 20 dk. 1, 2, 4, 8 ve 16

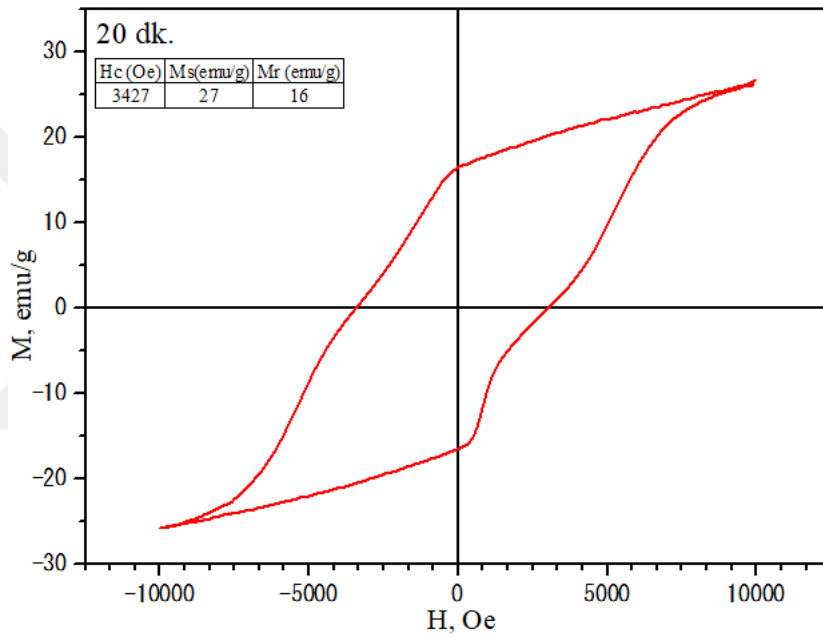
saat mekanokimyasal sentezleme işlemleri sonucunda ortalama parçacık boyutunun 0,38 µm'a kadar sürekli olarak azalmasıdır. Daha önce açıklandığı üzere, stronsiyum hekzaferrit miknatıslarda maksimum koersiviteyi sağlayan ideal parçacık boyutu, ki bu aynı zamanda tek domen boyutu olarak da ifade edilmektedir, 0,3-0,5 µm aralığındadır (Ding vd., 1995). 2, 4, 8, 16 ve 32 saatlik mekanokimyasal sentezleme sonrası ortalama parçacık boyutları sırasıyla 0,8 0,63, 0,47, 0,38, 0,29 µm olarak ölçülmüştür. 8 ve 16 saatlik mekanokimyasal sentezlemede elde edilen 0,47 µm ve 0,38 µm toz boyutlarının 0,3-0,5 µm tek domen boyut aralığında olması ve bunlara karşılık gelen koersivite değerlerinin de sırasıyla 4,9 kOe ve 5,5 kOe olarak bulunması toz boyutunun koersivite üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Mekanokimyasal sentezleme süresinin 16 saatten 32 saate çıkarılmasıyla birlikte koersivite 5,5 kOe değerinden 5,4 kOe değerine azalmıştır. Koersivite de meydana gelen bu azalmanın sebebi ise; ortalama parçacık boyutunun 0,29 µm'a azalmasıyla birlikte parçacıkların her birinin sahip olduğu şekil anizotropisinin ortaya çıkmasıdır (Surig vd., 1994). Manyetik malzemelerde, parçacık boyutunun tek domen boyutunun altına düşmesi sonucu parçacıkların eksenleri boyunca manyetizasyon çok kolay gerçekleşmektedir. Manyetizasyonun kolay gerçekleşmesine bağlı olarak, manyetikliğin giderilmesi için gerekli olan kuvvet olarak da ifade edilen koersivite değeri de azalmaktadır. Toz boyutundaki daha ileri azalmanın etkisini ortaya koymak amacıyla 64 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneme kabilinden yapılan ve tez kapsamına alınmayan bu işlem sonucu koersivite 3 kOe olarak ölçülmüştür. Bu durum yukarıda parçacık boyutunun etkisi bakımından ortaya konan savları geçerli kılmaktadır.

Mekanokimyasal sentezleme süresinin koersivite üzerindeki etkisi ikinci olarak ortaya çıkan fazlar açısından açıklanabilir. Mekanokimyasal sentezleme işleminde sürenin artmasına bağlı olarak SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sert manyetik fazı sürekli olarak artmaktadır (Miclea vd., 2006). Söz konusu fazın toplam manyetik momenti pozitif olduğundan parçacıklar dışarıdan bir manyetik alan olmaksızın belirli bir zorlayıcı kuvvete yani koersiviteye sahiptirler.

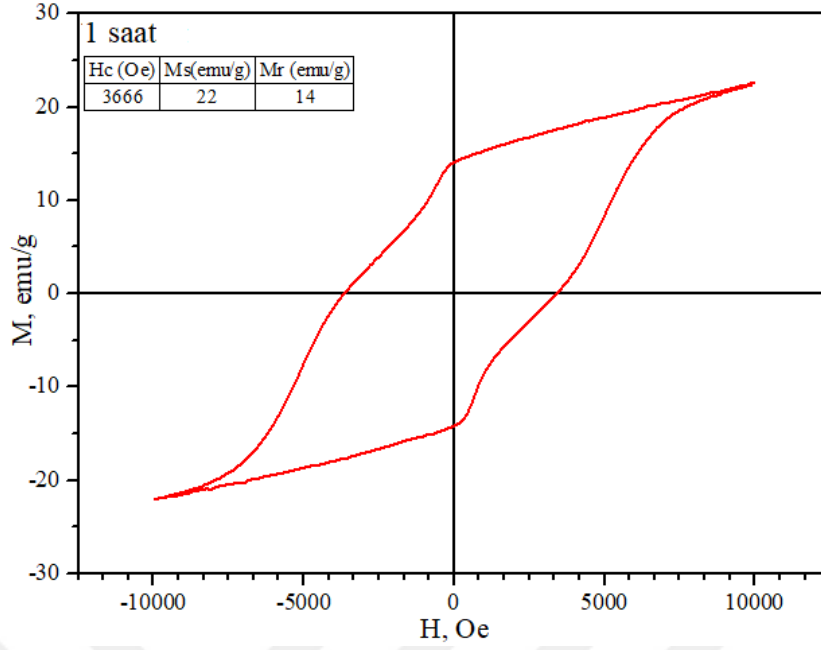
Farklı sürelerde gerçekleştirilen mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrasında gerçekleştirilen VSM analizleri ile elde edilen diğer manyetik özellikler manyetik doygunluk (Ms) ve kalıcı manyetizasyon (Mr)'dur. Ms ve Mr değerleri stronsiyum hekzaferrit miknatıslarının kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak değişmektedir (Langhof vd., 2009). Gerçekleştirilen analizler sonucu elde edilen Ms ve Mr değerleri ile koersivite değerleri toplu olarak Şekil 3.25'te verilen çizgi grafiğinde gösterilmiştir. 20 dakikadan başlamak üzere 1,

2, 4, 8, 16, 32 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrasında manyetik doygunluk değerleri 27, 22, 19, 24, 28, 47 ve 49 emu/g olarak belirlenmiştir. Manyetik doygunluğa paralel olarak kalıcı mıknatıslık değerleri aynı sentezleme süreleri için sırasıyla 16, 14, 11, 15, 17, 28 ve 30 emu/g olarak ölçülmüştür.

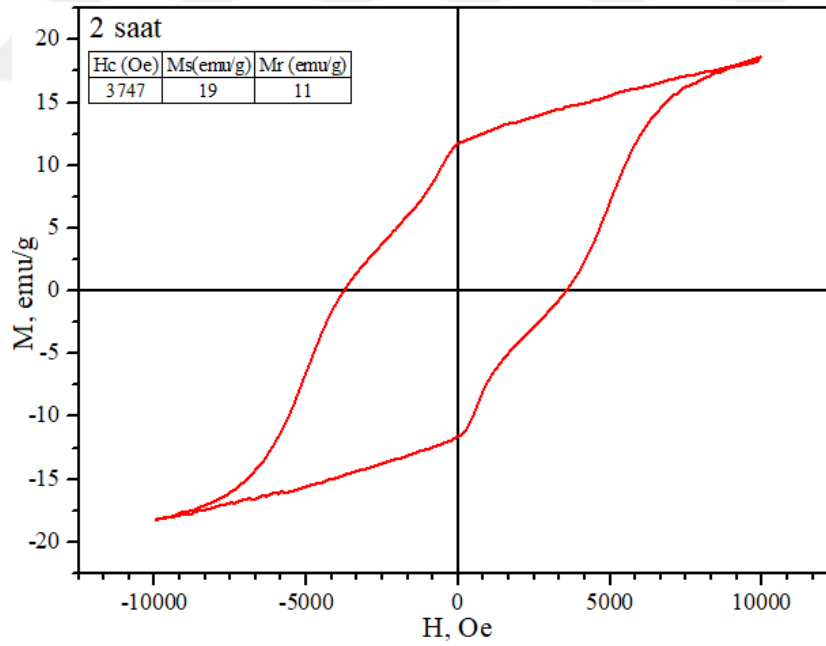
Yukarıda ayrıntılı olarak açıklanan deneysel çalışmalardan en optimum manyetik özelliklerin,  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  arasında 1:6'lık stokiyometrik oran, 16 saatlik sentezleme süresi ve  $975\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tavlama parametreleri ile elde edilmiştir. Bu nedenle, tez çalışmasının bundan sonraki adımlarında bu parametreler sabit tutularak diğer özellikler incelenmiştir.



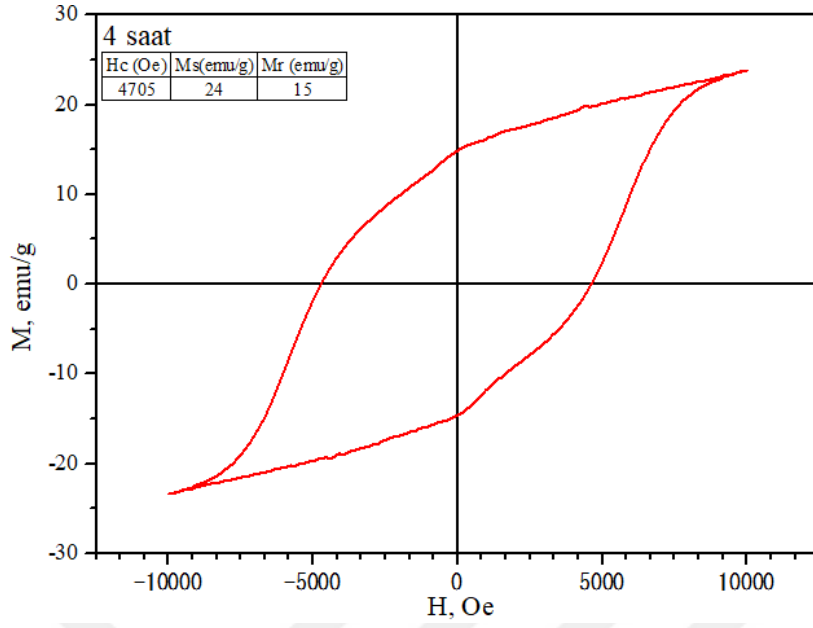
Şekil 3.18. 20 dakika mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi



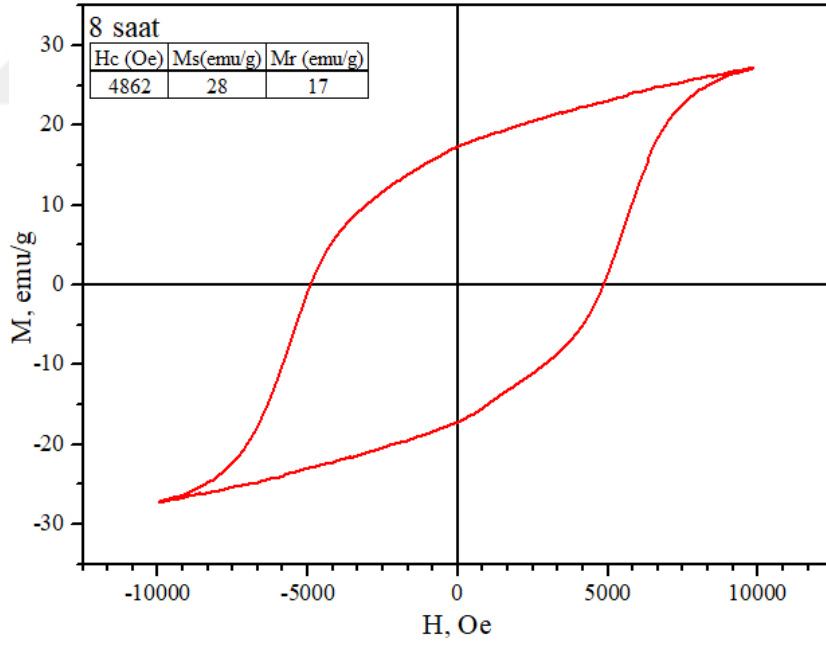
Şekil 3.19. 1 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi.



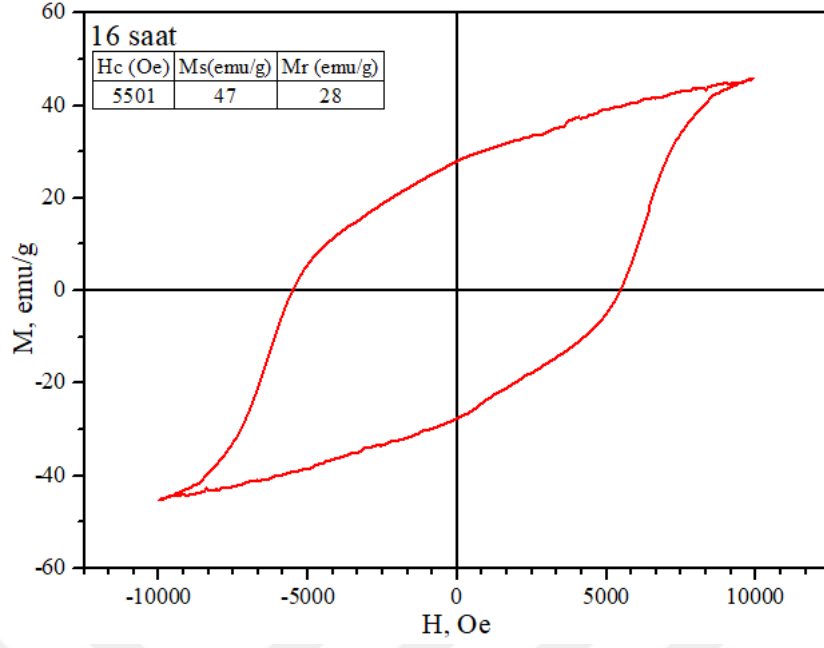
Şekil 3.20. 2 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi.



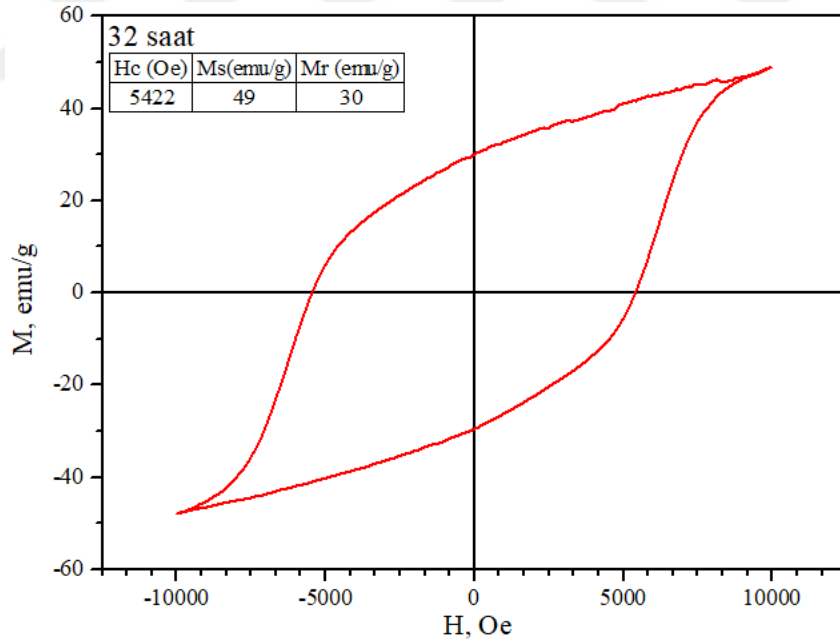
Şekil 3.21. 4 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi



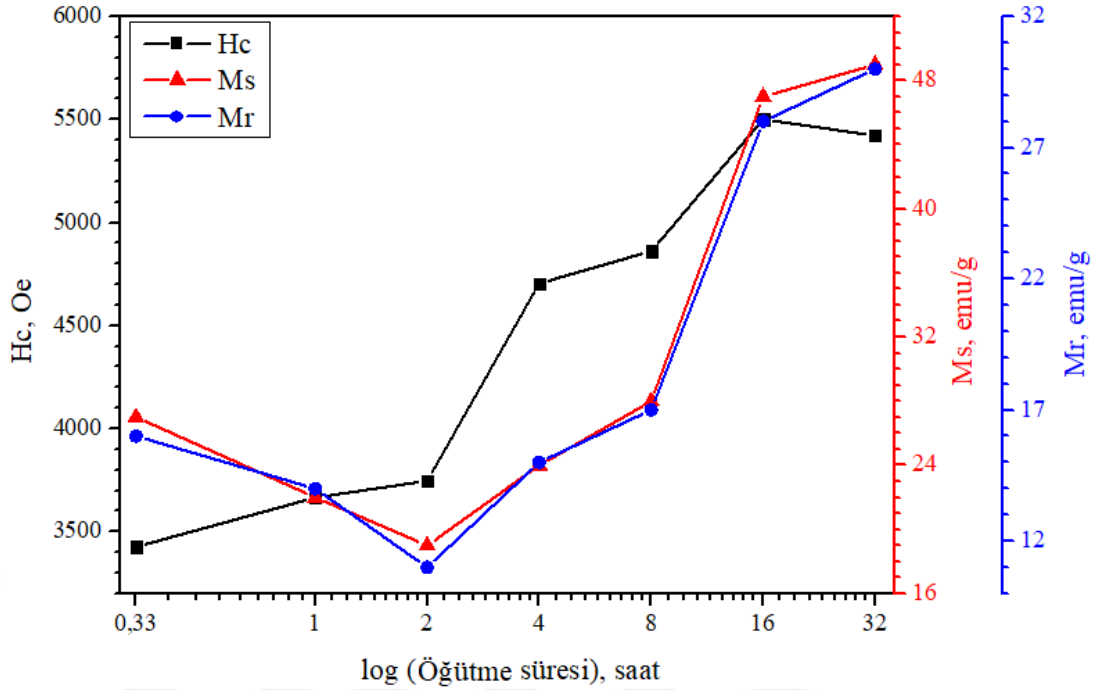
Şekil 3.22. 8 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi



Şekil 3.23. 16 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi



Şekil 3.24. 32 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanarak üretilmiş tozların M-H eğrisi



Şekil 3.25. Farklı sürelerde mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanmış stronsiyum hekzaferrit mıknatıs tozlarına ait manyetik özellikler

### 3.3. Tavlama İşlemi

Mekanokimyasal sentezleme işlemi yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazında uzun süreler gerektiren bir proses olmasından dolayı, işlem esnasında parçacıkların hem yüzey enerjileri artmakta hem de deformasyondan dolayı gerilme miktarı yükselmektedir (Drofenik vd., 2005; Mosleh vd., 2014). Bölüm 3.2.2’de de belirtildiği üzere, uzun süreli mekanokimyasal sentezlemede kristal yapıda bozulmalar meydana gelerek, tozların yapısında hem amorf ve hem de kristalli yapı bir arada bulunabilmektedir. Bu olay kalıcı mıknatısların manyetik özellikleri üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır (Menushenkov vd., 2012). Bölüm 1.3.1’de açıklandığı gibi, stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar birim hücre başına altmış dört iyon içeren iki  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede otuz sekiz  $\text{O}^{2-}$  iyonu, iki  $\text{Sr}^{+2}$  iyonu ve yirmi dört adet  $\text{Fe}^{+3}$  iyonu bulunmaktadır.  $\text{O}^{2-}$  iyonları ara yer bölgelerdeki  $\text{Sr}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları ile sıkı şekilde paketlenirler. Yirmi dört  $\text{Fe}^{+3}$  iyonu 3 oktahedral bölge (12k, 2a, 4f<sub>2</sub>), 1 tetrahedral bölge (4f<sub>1</sub>) ve 1 bipiramidal bölge (2b) olmak üzere 5 farklı bölgeye dağılmıştır. 2a, 2b ve 12k konumlarında bulunan  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları yukarı yönde, diğer  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları ise aşağı yönde yönelmiştir. Düzenli bir yapı içerisinde bazı bölgelerde yukarı yönde olan manyetik momentler, bazı bölgelerde ise aşağı yönlüdür.



Düzenli yapı (kristalli yapı) durumunda toplam manyetik momentin sıfırdan büyük olmasından dolayı yapı ferromanyetik özellik sergiler (Gonzalez vd., 2019; Izadkhah vd., 2017; Félix Sánchez-De Jesús vd., 2014). Ancak, mekanokimyasal sentezleme işlemi ile düzenli yapının bozulması ve atomların konumlarının değişmesinden dolayı net bir manyetik momentten söz etmek artık mümkün olmamaktadır. İşte bu nedenle, mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrası tekrar düzenli bir yapı oluşturarak ferromanyetik özellikleri geri kazanmak için tavlama işlemi uygulanması gerekmektedir.

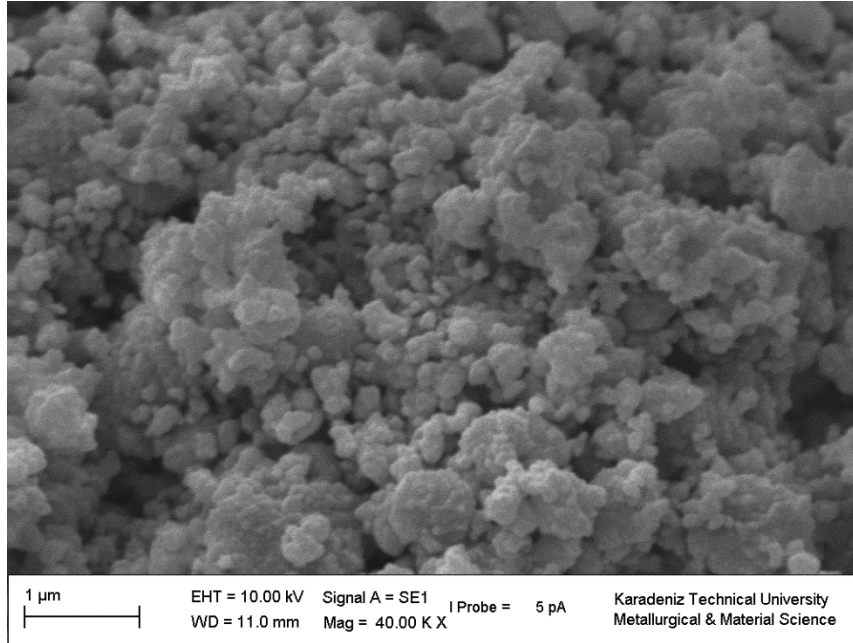
Bu tez çalışması kapsamında, tavlama işlemi ile düzenli bir yapının oluşturulmasının manyetik özellikler üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 950, 975 ve 1000 °C sıcaklıklarında 1 saat ve 2 saatlik tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar esnasında diğer parametreler; SrCO<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arasında stokiyometrik oran 1:6 ve mekanokimyasal sentezleme süresi ise 16 saat olarak sabit tutulmuştur. Tavlama sıcaklığı ve süresi için ayrı ayrı yapısal ve manyetik karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş, elde edilen bulgular aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

### 3.3.1. Tavlama Sıcaklığının Etkisi

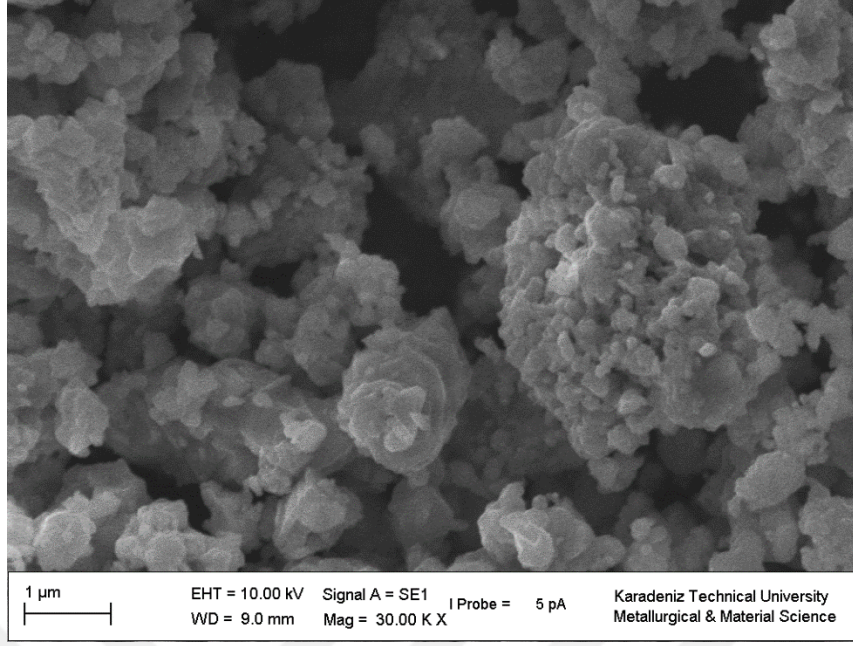
Tavlama sıcaklığının bu tez çalışmasının konusu olan stronsiyum hekzaferrit miknatıslar üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla 950, 975 ve 1000 °C'de tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tavlama süresi 1 saat ile sabit tutulmuştur. Tavlama işlemine oda sıcaklığından başlanıp, tavlama işlemi tamamlandıktan sonra stronsiyum hekzaferrit tozları fırın içerisinde oda sıcaklığına yavaş soğutulmuştur. Tavlama sıcaklığına çıkma ve oda sıcaklığına soğutmada geçen süreler dikkate alınmamış olup, sadece ilgili sıcaklıkta bekleme süresi göz önünde bulundurulmuştur. Tavlama sıcaklığının özellikle kristal yapı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla XRD analizleri uygulanmıştır. Yapısal analizlerin devamında ise her bir tavlama sıcaklığı için VSM analizleri ile tavlama sıcaklığının manyetik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

### a) Tavlama Sıcaklığının Faz Yapısı Üzerine Etkisi

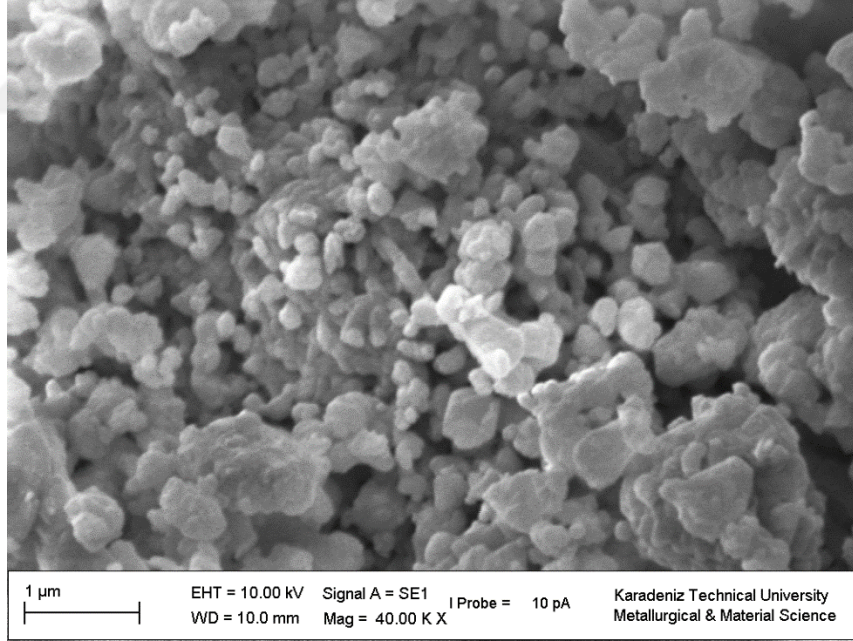
Bu çalışmalar kapsamında ilk olarak  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  arasında 1:6 stokiometrik orana göre hazırlanan harmanın yüksek enerjili bilyeli öğütücüde 16 saat mekanokimyasal sentezleme işlemi gerçekleştirilmiş, üretilen stronsiyum hekzaferrit tozları 950, 975 ve 1000 °C sıcaklıklarda 1 saat tavlannmıştır. Tavlama işlemi sonucu tozların morfolojilerinde değişme meydana gelip gelmediği taramalı elektron mikroskobu görüntüleri üzerinden araştırılmıştır. Stronsiyum hekzaferrit tozların 950, 975 ve 1000 °C'de 1 saat tavlannması sonrası taramalı elektron mikroskobunda (SEM) alınan mikro fotoğrafları Şekil 3.26-3.30 arasında gösterilmiştir. Stronsiyum hekzaferrit mıknatısların sert (sürekli) mıknatıs özellikleri sergilemesinin temel kaynağı olan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazının hekzagonal kristal yapıya sahip olmasından dolayı toz morfolojisi altıgen parçacıklara benzemektedir. Literatürde belirtildiği üzere özellikle birlikte çöktirme, kendinden yanma reaksiyonu gibi üretim yöntemlerinde altıgen şekilli parçacıklar oluşmaktadır (Rashad ve Ibrahim, 2011). Bu çalışmada mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrası uygulanan ısı işlem sonrasında tozların şekillerinde altıgen şekle dönüşüm gözlenmemiştir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Jiang vd., 2009; Luo, 2012; Park vd., 1996).



Şekil 3.26. 950 °C'de 1 saat tavlannmış stronsiyum hekzaferrit tozlarının SEM görüntüsü



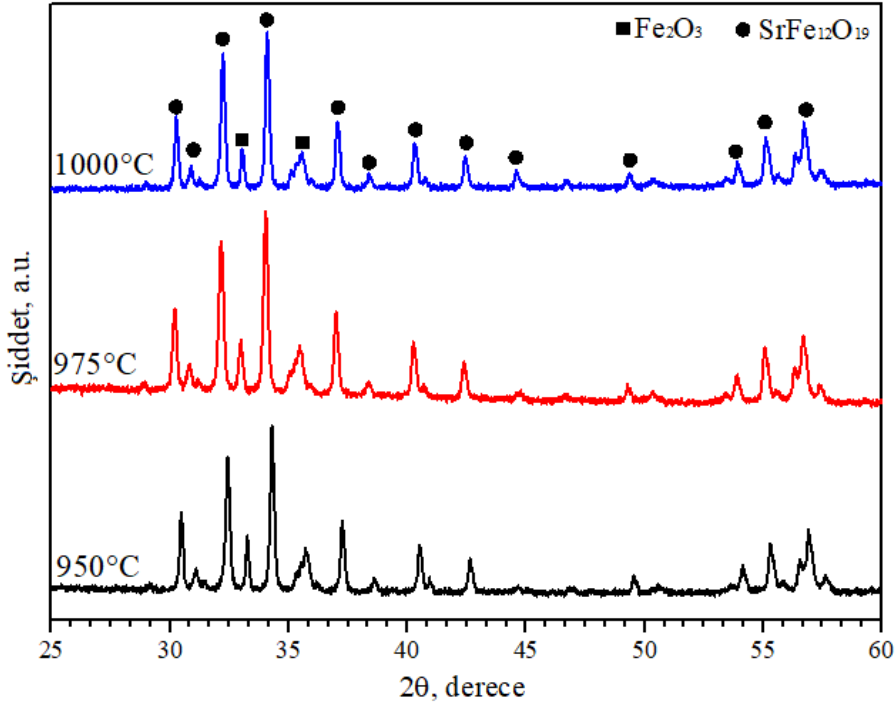
Şekil 3.27. 975 °C 1 saat tavllanmış stronsiyum hekzaferit tozlarının SEM görüntüsü



Şekil 3.28. 1000 °C 1 saat tavllanmış stronsiyum hekzaferit tozlarının SEM görüntüsü

Stronsiyum hekzaferit tozların 950, 975 ve 1000 °C sıcaklıklarda 1 saat atmosferik şartlar altında tavlınması sonucu elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 3.29'da gösterilmiştir. Şekil 3.17 mekanokimyasal sentezleme işlemi uygulanmış ancak

tavlammamış stronsiyum hekzaferrit tozlarına ait kırınım desenleri Şekil 3.29'da verilen tavllanmış tozların kırınım desenleri karşılaştırıldığında, tavlama ile amorf yapının kristalli yapıya dönüştüğü belirgin olarak görülmektedir. Tavlama işlemi sonrasında faz yapısında önemli bir değişiklik gerçekleşmemekle birlikte, tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte  $2\theta=33^\circ$ 'deki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fazına ait pikin şiddeti azalmıştır. Pik şiddetindeki bu azalma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fazının oranının azaldığını göstermektedir. XRD analizleri sonucunda yapıda olduğu tespit edilen  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazının kristal boyutunda sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen değişim aşağıda verilen Debby Scherrer formülü ile hesaplanmıştır. HighScore Plus yazılımı kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda 950, 975 ve 1000 °C'de 1 saat tavlama sonucu kristal boyutu sırasıyla 74, 87 ve 112 nm olarak ölçülmüştür. Öte yandan, mekanokimyasal öğütmede stronsiyum hekzaferrit fazının birim hücresinde deformasyon sonucu %2,273 oranında uzama (lattice strain) meydana gelmiştir. Yapılan ısı işlemler sonucunda kafeste meydana gelen uzama bir miktar geri kazanılmış ve uzama oranı % 2,00'a azalmıştır. Kristal boyutlarındaki bu değişimin manyetik özellikler üzerindeki etkisi aşağıda açıklanmıştır (Menushenkov vd., 2012).

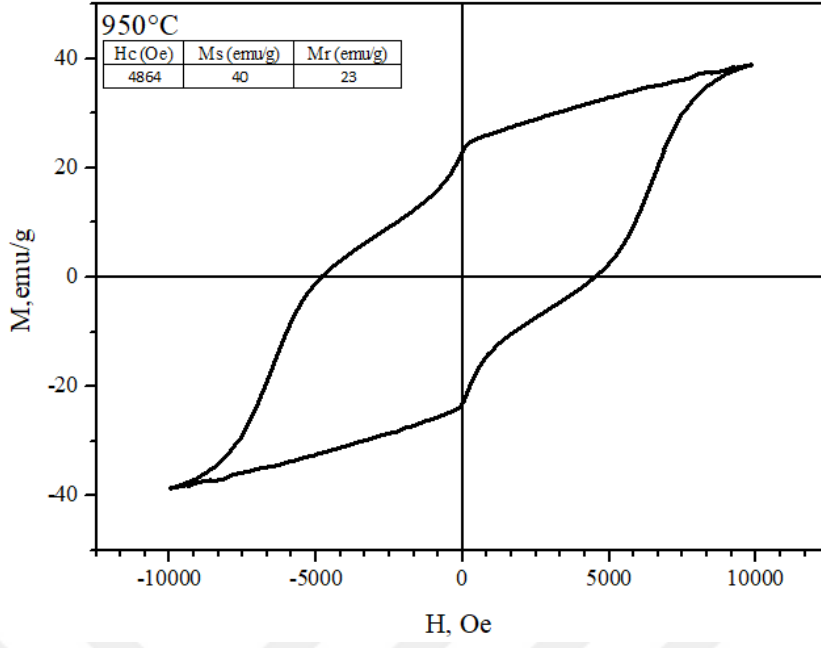


Şekil 3.29. Farklı sıcaklıklarda 1 saat tavlanan stronsiyum hekzaferrit tozlarına ait XRD kırınım desenleri

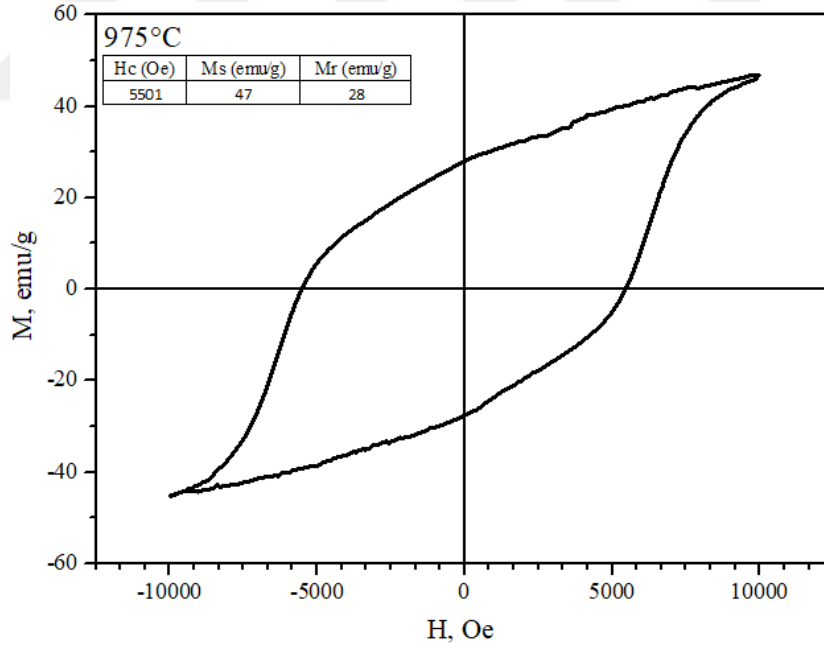
## b) Tavlama Sıcaklığının Manyetik Özellikler Üzerine Etkisi

Tavlama sıcaklığı kalıcı manyetik malzemelerin özelliklerine iki farklı şekilde etki etmektedir. Bunlardan birincisi kristal yapı üzerinde anizotropiye sebebi olan gerilmeleri azaltarak, başta koersivite olmak üzere diğer manyetik özelliklerin artmasını sağlamaktadır (Sriharan vd., 2007). Tavlama sıcaklığının diğer bir etkisi de difüzyona bağlı olarak tane veya kristal büyümesi sonucu domenlerin birleşmesine neden olmaktadır (Ganjali vd., 2013)”. Bu nedenle tavlama sıcaklığının belirlenmesi optimum manyetik özelliklerin elde edilebilmesi için kritik öneme sahiptir.

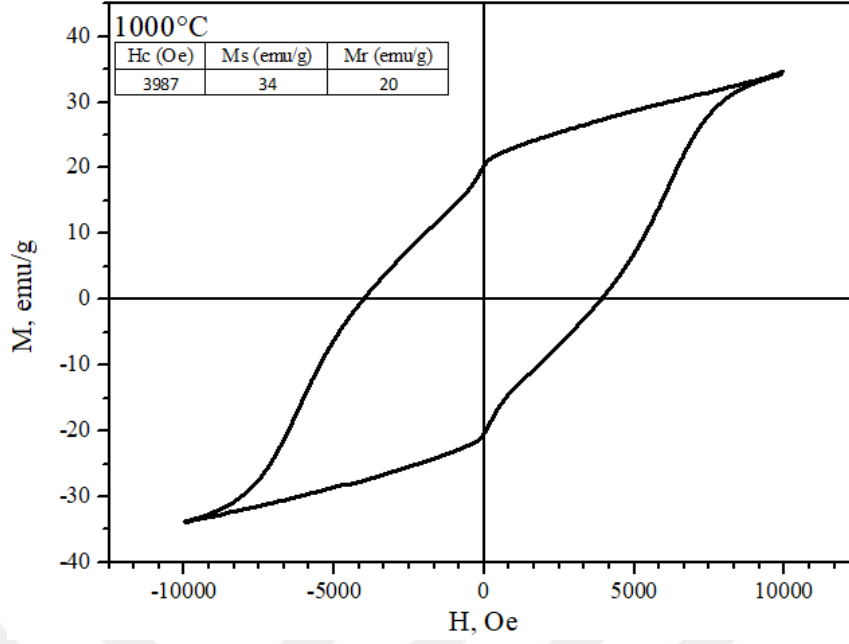
Mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulmuş stronsiyum hekzaferrit tozlar için optimum tavlama sıcaklığını belirlemek amacıyla 950, 975 ve 1000 °C’de 1 saat tavlama işlemi gerçekleştirilmiş ve sonrasında VSM ölçümleri yapılarak M-H eğrileri üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.30-3.32 arasında sunulmuştur. Yapılan VSM ölçümlerinde 950°C’de tavlanan tozlara ait manyetik doygunluk ( $M_s$ ) değeri 40 emu/g, kalıcı manyetizasyon ( $M_r$ ) değeri 23 emu/g ve koersivite ( $H_c$ ) değeri 4,7 kOe olarak bulunmuştur. 975°C’ye ait manyetik doygunluk ( $M_s$ ) değeri 47 emu/g, kalıcı manyetikleşme ( $M_r$ ) değeri 28 emu/g ve koersivite ( $H_c$ ) değeri 5,5 kOe olarak belirlenmiştir. 1000°C’de tavlanan tozların  $M_s$  değeri 34 emu/g,  $M_r$  değeri 20 emu/g ve  $H_c$  değeri 3,98 kOe olarak tespit edilmiştir. Tavlama sıcaklığının 950 °C’den 975°C’ye artması ile  $SrFe_{12}O_{19}$  fazının kristalli yapısının tamamen oluşmasından dolayı koersivite değeri 4,7 kOe değerinden 5,5 kOe değerine yükselmiştir. Ancak, tavlama işleminin 1000 °C’ye yükseltilmesi ile tane büyümesi meydana gelmiş ve koersivite değeri azalmıştır (Ganjali vd., 2013; Sriharan vd., 2007; Verma vd., 2000). Elde edilen bu sonuçlardan en uygun tavlama sıcaklığının 975°C olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.30. 950°C’de 1 saat tavlanan stronsiyum hekzaferrit tozların M-H eğrileri



Şekil 3.31. 975°C’de 1 saat tavlanan stronsiyum hekzaferrit tozların M-H eğrileri



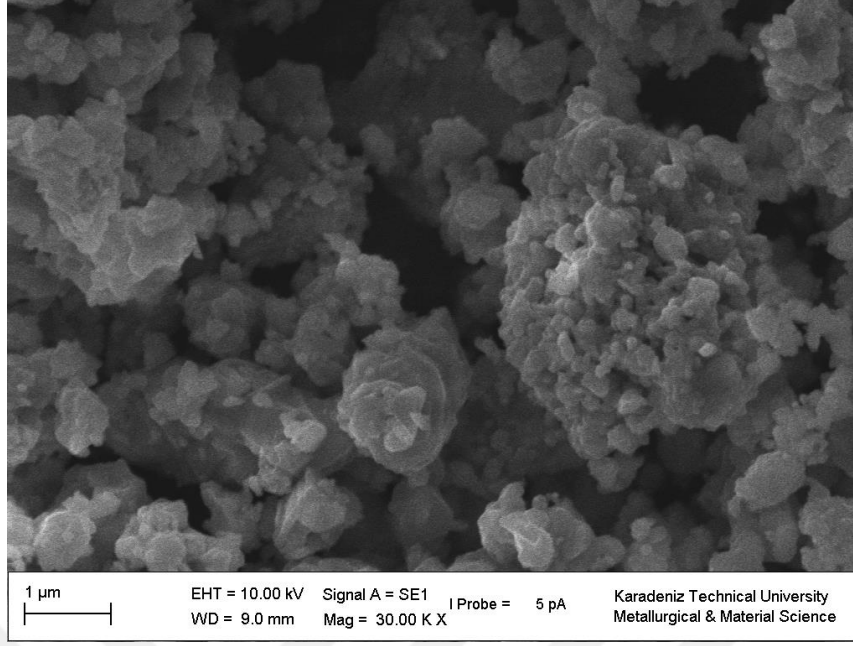
Şekil 3.32. 1000°C’de 1 saat tavlanan stronsiyum hekzaferrit tozların M-H eğrileri

### 3.3.2. Tavlama Süresinin Etkisi

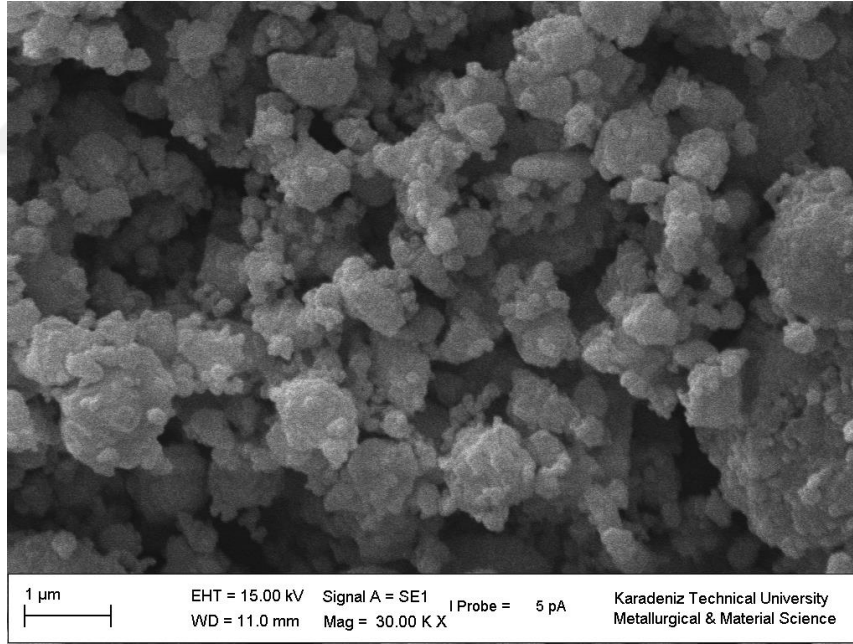
Mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile stronsiyum hekzaferrit üretimin önemli aşamalarından biri olan tavlama prosesinde en uygun tavlama süresinin belirlenmesinde 1 saat ve 2 saat süreler göz önüne alınmıştır. Tavlama sıcaklığı olarak 975 °C sıcaklığı sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar aşağıda açıklanmıştır.

#### a) Tavlama Süresinin Yapısal Özellikler Üzerine Etkisi

Tavlama süresinin mekanokimyasal sentezleme işlemi ile üretilen tozların morfolojik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopunun (SEM) morfolojik analizler için kullanılan ikincil elektron modu kullanılmıştır. 975 °C’de 1 saatlik ve 2 saatlik tavlama süreleri için stronsiyum hekzaferrit mıknatis tozların morfolojik özellikleri arasında herhangi bir fark tespit edilememiştir (Şekil 3.33, Şekil 3.34). Ayrıca, tozlar ferromanyetik karaktere sahip olduklarından, SEM görüntülerinde topaklanma olayı açıkça görülmektedir (Luo, 2012; Rashad vd., 2008; Sürig vd., 1993).



Şekil 3.33. 975 °C’de 1 saat tavlanan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozlarına ait mikro fotoğraf

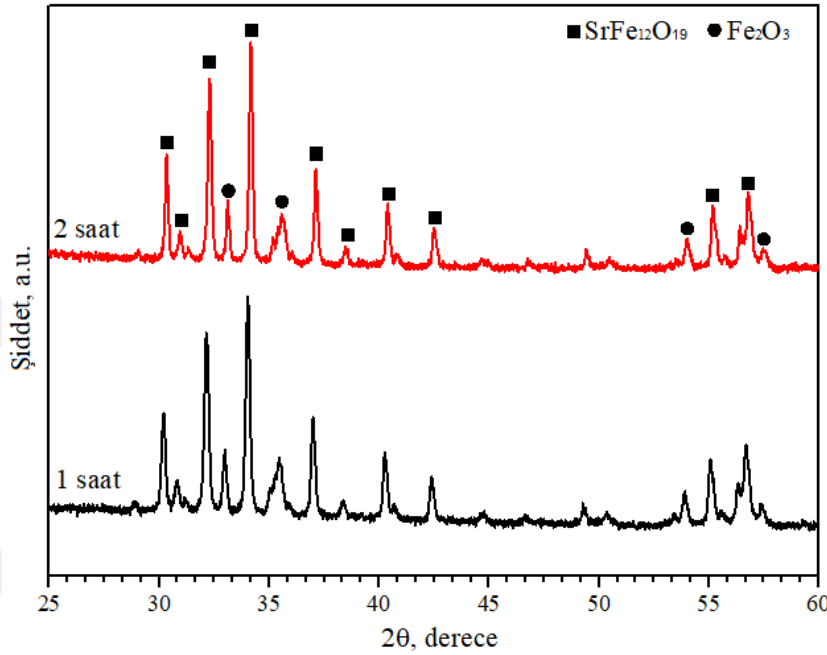


Şekil 3.34. 975 °C’de 2 saat tavlanan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozlarına ait mikro fotoğraf

Şekil 3.35’te 975 °C’de atmosferik şartlar altında 1 ve 2 saat tavllanmış stronsiyum hekzaferrit tozlara ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. Her iki kırınım deseni karşılaştırıldığı; 2 saatlik tavlama işlemi sonucunda yapıda  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fazlarının



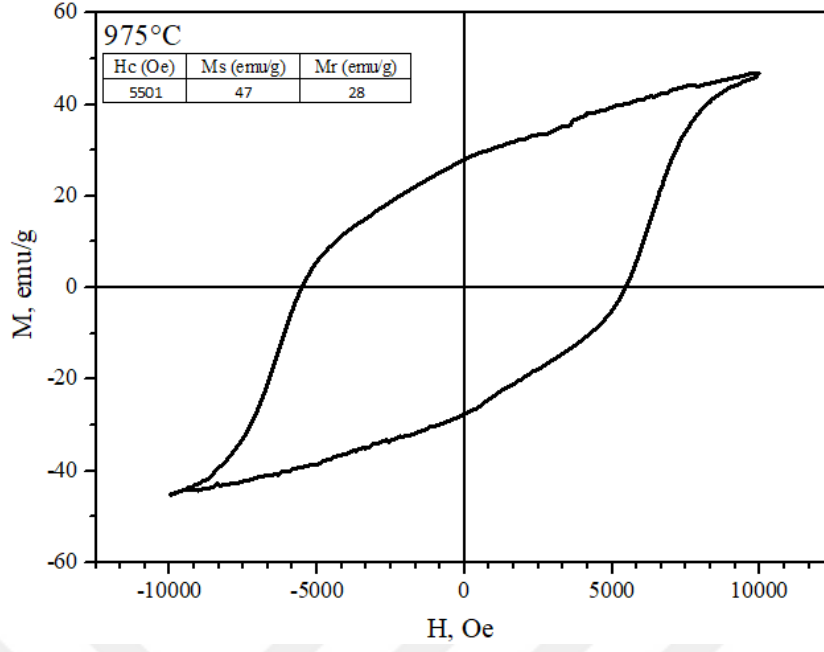
dışında herhangi bir üçüncü faz görülmemiştir (Abraime vd., 2017; Guo vd., 1997). İki kırınım deseni arasındaki en önemli farklılık, fazlara ait piklerin şiddetlerinin ve buna bağlı olarak kristal boyutlarındaki değişimdir. 1 saatlik tavlama işlemi sonrasında manyetik özellikler açısından kritik öneme sahip  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazına ait kristal boyutu 86,5 nm iken, 2 saatlik tavlama işlemi sonrası bu değer 138 nm değerine yükselmiştir.



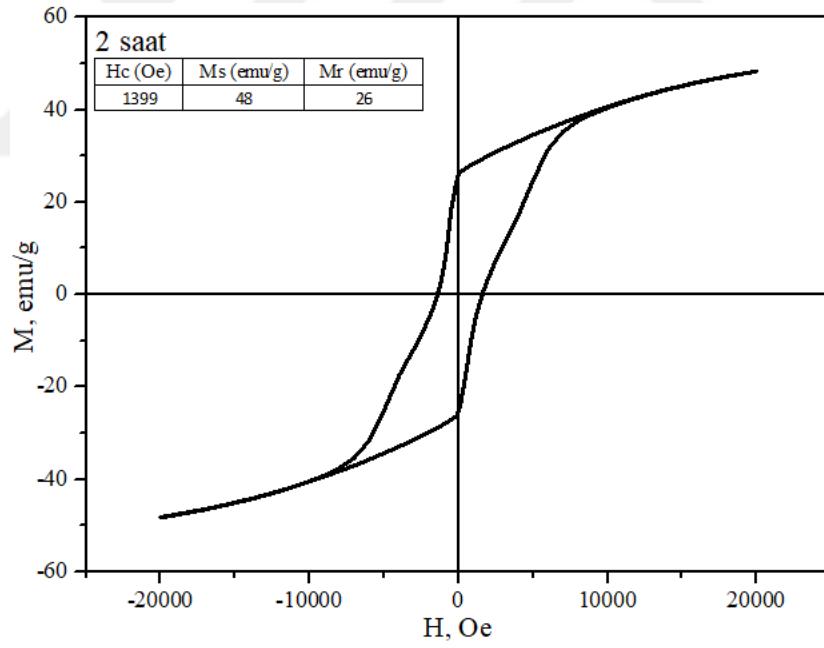
Şekil 3.35. 975 °C’de 1 saat ve 2 saat tavlanan stronsiyum hekzaferrit tozların XRD kırınım desenleri

#### b) Tavlama Süresinin Manyetik Özellikler Üzerine Etkisi

Mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrası atmosferik şartlar altında 975 °C’de 1 saat ve 2 saat tavlanan stronsiyum hekzaferrit tozların histerezis (M-H) eğrileri Şekil 3.36 ve Şekil 3.37’de sunulmuştur. Gerçekleştirilen VSM analizleri sonucunda 1 saatlik tavlama işlemine tabi tutulan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozların manyetik doygunluk ( $M_s$ ) değeri 47 emu/g, koersivite ( $H_c$ ) değeri 5,501 kOe, kalıcı manyetizasyon ( $M_r$ ) ise 28 emu/g olarak ölçülmüştür. 2 saatlik tavlama işlemi sonrası  $M_s$  değeri 48 emu/g,  $H_c$  değeri 1,399 kOe ve  $M_r$  değeri 26 emu/g olarak belirlenmiştir. Bu durum, literatürde de belirtildiği üzere, artan tavlama süresi ile tane büyümesinin oluşması sonucu koersivitenin azalması ile sonuçlanmaktadır (Ganjali vd., 2013; Nga vd., 2014).



Şekil 3.36. 975°C'de 1 saat tavlanan tozların histerezis eğrisi



Şekil 3.37. 975°C'de 2 saat tavlanan tozların histerezis eğrisi

### 3.4. Sinterleme İşlemi

Mekanokimyasal sentezleme işlemi ile stronsiyum hekzaferit mıknatısların üretiminde son işlem sinterlemedir. Sinterleme işlemi için sinter sıcaklığı ve sinter süresi en önemli proses değişkenleri olup bu bölümde bu değişkenlerin stronsiyum hekzaferit mıknatısların yapısal ve manyetik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu iki parametre, sinterlenmiş mıknatısların yoğunluk ve ortalama tane boyutu üzerinde belirleyici olmakta ve dolayısıyla manyetik özellikleri de doğrudan etkilemektedir. Sinterleme işlemi sırasında tozların birbirine bağlanması sonucu ortalama parçacık boyutunun değiştiği bilinen bir gerçektir. Sinterleme işleminin ilk aşamasında birbirine temas halinde olan ve D çapına sahip iki küresel toz parçası birbirine bağlanır. Sinterlemenin ilerlemesi ile parçacıklar arasındaki bağ büyür ve sinterleme işleminin sonucunda da parçacıkların tamamen birleşmesi durumunda ortalama parçacık boyutu 1,26 D olan tek bir küresel parçacık oluşur (German, 1984). Ancak, tane boyutundaki bu büyüme uygun sinterleme sıcaklığı ve süresi seçimi ile azaltılabilir. Kalıcı mıknatısların sinterlenmesinde en önemli konulardan biri parçacık büyümesidir. Parçacık boyutunun artması ile kritik tane boyutunun üzerine (single domain boyutu) çıkılması multi (çoklu) domen yapının oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum koersiviteyi azalttığı gibi aynı zamanda mıknatısın ürettiği gücün de azalmasına yol açar. Bununla birlikte, parçacıklar arasında oluşacak tane sınırları yapıda pinning noktaları oluşturarak domen hareketini engeller ve koersivitenin artmasını sağlar (Kolhatkar vd., 2013; Stingaciu vd., 2015). Bu nedenle, sinterleme sıcaklığı ve süresi, tane boyutu büyümesini minimum düzeyde tutacak şekilde proses değişkenleri olarak seçilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonunda öncelikle taramalı elektron mikroskobu kullanılarak tozlar arasında bağlanmanın ve tane büyümesinin oluşup oluşmadığı tespit edilmiştir. Daha sonraki aşamada, sinterlenmiş numuneler üzerinde yapılan VSM ölçümleri ile optimum sinterleme sıcaklığı ve süresi tespit edilmiştir.

#### 3.4.1. Sinterleme Sıcaklığının Etkisi

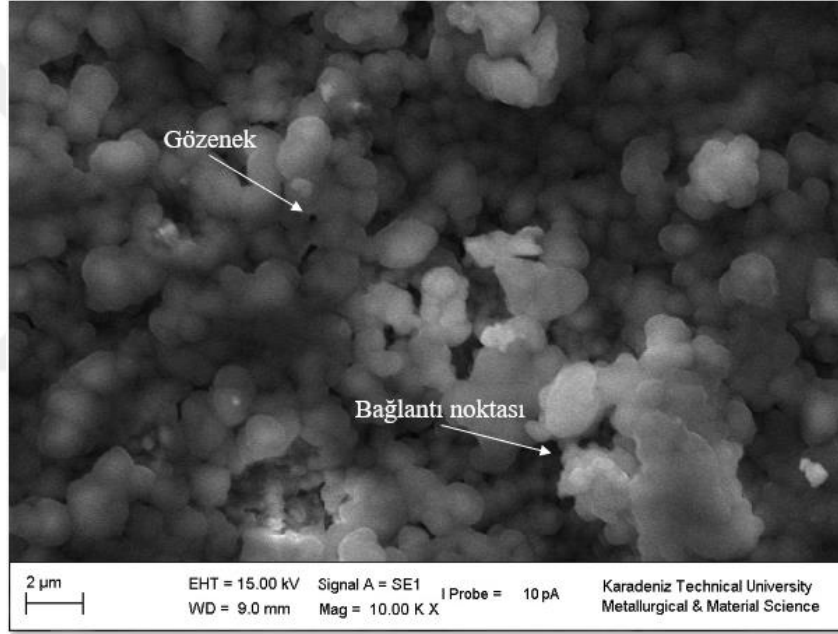
Sinterleme sıcaklığının manyetik özellikler üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C sıcaklıklarda sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sinterleme süresi 1 saat ile sabit tutulmuş ve işlem atmosferik şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işlemine oda sıcaklığında başlanmış ve sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra numuneler fırın içerisinde oda sıcaklığına yavaş soğutulmuştur. Sinterleme sıcaklığına çıkma ve oda sıcaklığına soğutmada geçen süreler sinterleme süresine dahil edilmemiş olup, sadece ilgili sıcaklıkta bekleme süresi göz önünde bulundurulmuştur. Sinterleme sıcaklığının kristal yapı üzerindeki etkisinin belirlenmesi için XRD analizleri, manyetik özellikler üzerindeki etkilerini belirlemek için her bir sinterleme sıcaklığı için VSM analizleri uygulanmıştır.

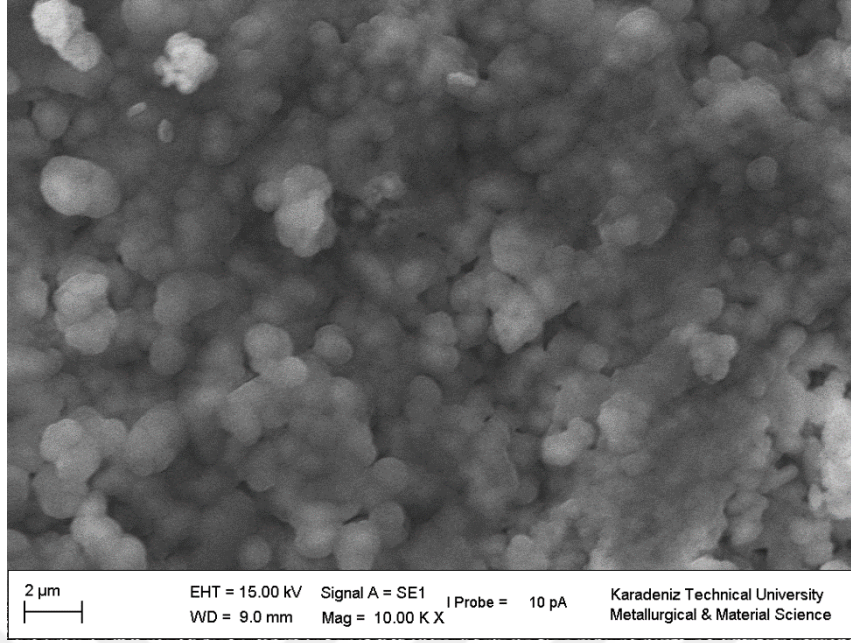
#### a) Sinter Sıcaklığının Faz Yapısı Üzerine Etkisi

Stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretmek amacıyla uygulanan mekanokimyasal sentezleme ve tavlama işlemleri sonrası atmosfer şartları altında 925, 975 ve 1050 °C sıcaklıklarda sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen stronsiyum hekzaferrit numunelere SEM görüntüleri Şekil 3.38-3.40 arasında sunulmuştur. Şekil 3.38’de 925 °C sıcaklıkta 1 saat sinterlenen stronsiyum hekzaferrit mıknatısa ait görüntüde, stronsiyum hekzaferrit tozları arasında temas noktalarının olduğu ancak tozlar arasında tam bir bağlanmanın gerçekleşmediği görülmektedir. Sinterleme sıcaklığın 975 °C’ye yükseltilmesi ile  $SrFe_{12}O_{19}$  tozları arasındaki bağ büyümüş ve daha güçlü bir bağlantı oluşmuştur (Şekil 3.39). 1050 °C’de 1 saat sinterleme sonrasında ise yapıdaki gözeneklerin kapandığı görülmektedir (Şekil 3.40). Sinterleme sıcaklığının artmasına bağlı olarak yapıda gerçekleşen değişimler şu şekilde açıklanabilir: Mekanokimyasal sentezleme işlemi ile üretilen stronsiyum hekzaferrit tozların sinterlenmesinde, sinterleme sıcaklığında yapıda herhangi bir sıvı faz oluşmadığından katı faz sinterleme mekanizma geçerlidir. 240 MPa basınçta, 20 mm çapındaki silindirik kalıp içerisinde tek eksenli ve tek tesirli preste preslenen stronsiyum hekzaferrit tozlar ilk aşamada rastgele yönlerde olmak üzere birbiriyle temas halindedir. Tozlar arasındaki bu ilk temas mekanik kuvvetlerin yanı sıra, tozların ferromanyetik özelliğe sahip olmasından dolayı oluşan zıt kutupların birbirini çekmesinden oluşur. Artan presleme basıncıyla tozlar arasındaki temas noktası ve temas alanı da artar. Bu durum sinterlemeye olumlu yönde etki eder. Ancak, stronsiyum hekzaferrit gibi seramik esaslı ve gevrek özellikteki tozların preslenmesinde yüksek basınçlar kullanılmaz. Yüksek presleme basınçlarında gevrek tozlar kömür benzeri kırılarak ufalanırlar. Bu sebeplerden dolayı tez çalışması kapsamında presleme basıncı olarak 240 MPa gibi nispeten düşük bir basınç seçilmiştir. Sinterleme işleminin ilk aşamasında, difüzyonla meydana gelen malzeme

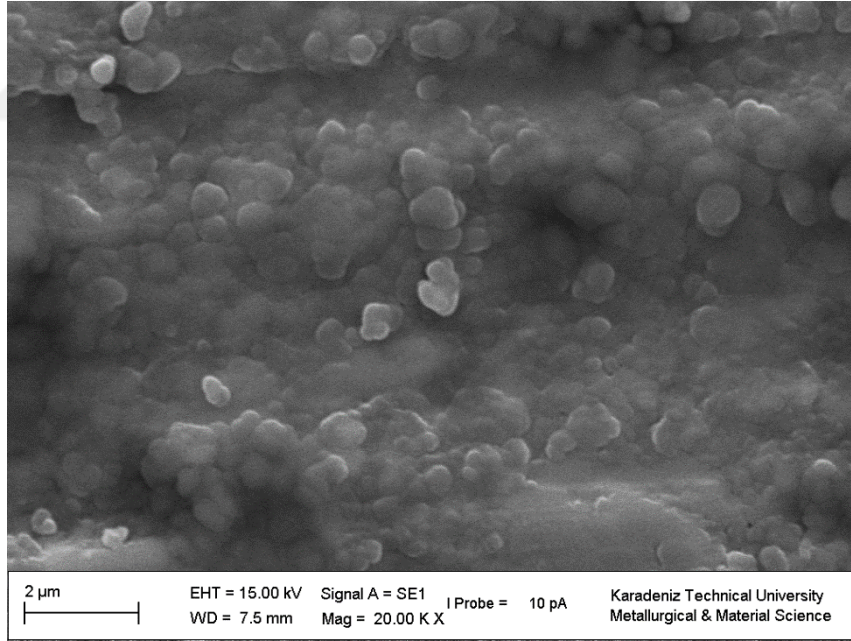
taşınımı ile tozlar arasında boyun oluşumu başlar ve süre artıkça, parçacıklar arasında oluşan boyun bölgesi zamanla ilerler. Son aşamada parçacıklar arasındaki gözenekler kapanarak kaybolur. Sinterleme işlemi sırasında stronsiyum hekzaferrit tozları arasında 925 °C’de difüzyonla malzeme taşınımı için yeterli enerji oluşturulamadığından sinterleme işlemi ile yoğunlaşma kısmen gerçekleşmiştir. Sırasıyla 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde, stronsiyum hekzaferrit parçacıkların birbirine bağlanması için enerji girdisi sürekli arttığından yoğunlaşma sürekli olarak artmış gözenekler kapanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak tozlar arasında oluşan yoğunlaşma işlemi şematik olarak Şekil 3.41’de sunulmuştur.



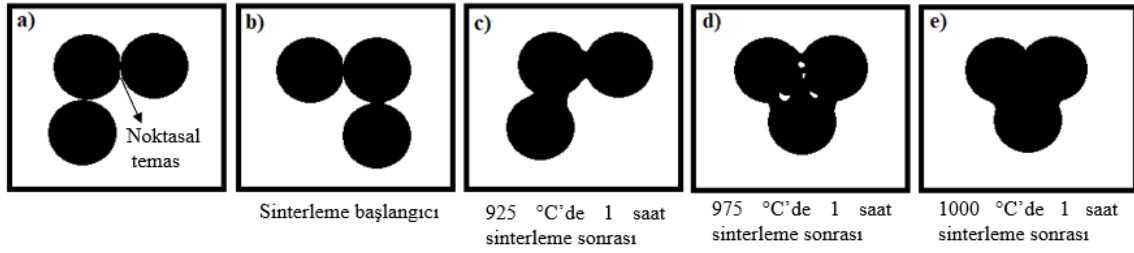
Şekil 3.38. 925 °C’de 1 saat sinterlenen  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen mikro fotoğrafı



Şekil 3.39. 975 °C’de 1 saat sinterlenen  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen mikro fotoğrafı

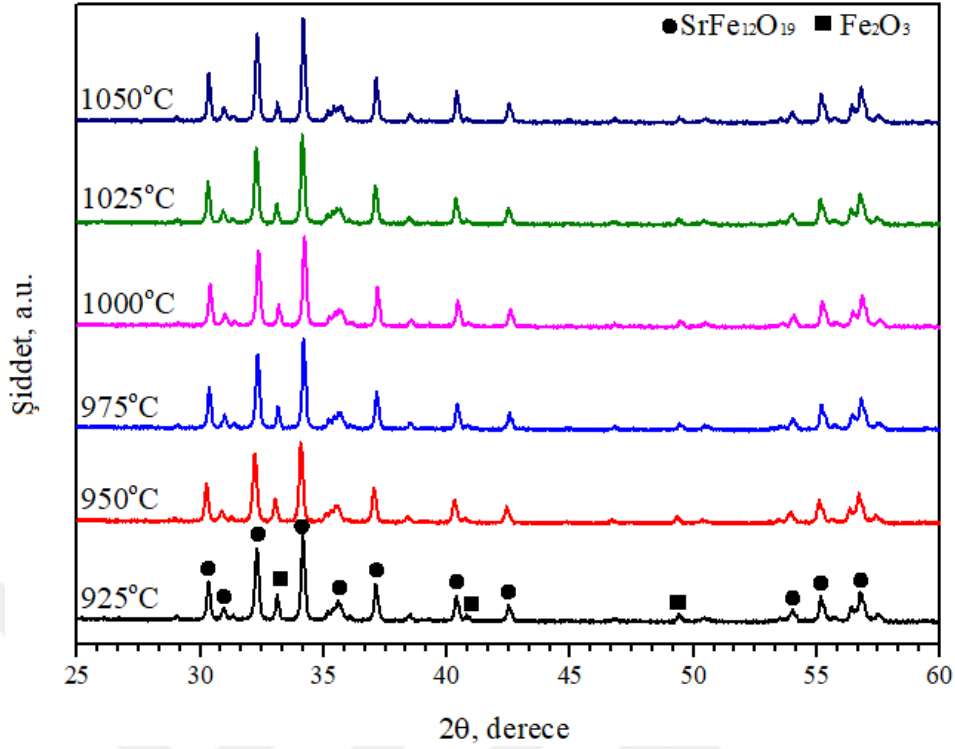


Şekil 3.40. 1050 °C’de 1 saat sinterlenen  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen mikro fotoğrafı



Şekil 3.41. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak tozlar arasında gerçekleşen bağlanma ve yoğunlaşmanın şematik gösterimi

Stronsiyum hekzaferrit tozların 925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C sıcaklıklarda 1 saat atmosferik şartlar altında sinterlenmesi sonucu elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 3.42'de gösterilmiştir. Şekil 3.29'da mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrası tavlama işlemi uygulanmış stronsiyum hekzaferrit tozlarına ait kırınım desenleri Şekil 3.42 ile karşılaştırıldığında, faz yapısında önemli bir değişikliğin oluşmadığı görülebilir. Tavlama işlemi sonrası oluşturulan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fazları sinterlemede aynen korunmuş ancak, elde edilen piklerin şiddetinde ve genişliğinde değişiklikler meydana gelmiştir.  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazına ait piklerin şiddetinde meydana gelen değişimlerden hareketle kristal boyutunda, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen kristal boyutu değişimleri Debby Scherrer formülü ile hesaplanmıştır. HighScore Plus yazılımı kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda 925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C'de 1 saat sinterleme işlemi sonrası  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazının kristal boyutu sırasıyla 143, 156, 169, 180, 197 ve 242 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.42. Farklı sinter sıcaklıklarına ait XRD kırınım desenleri

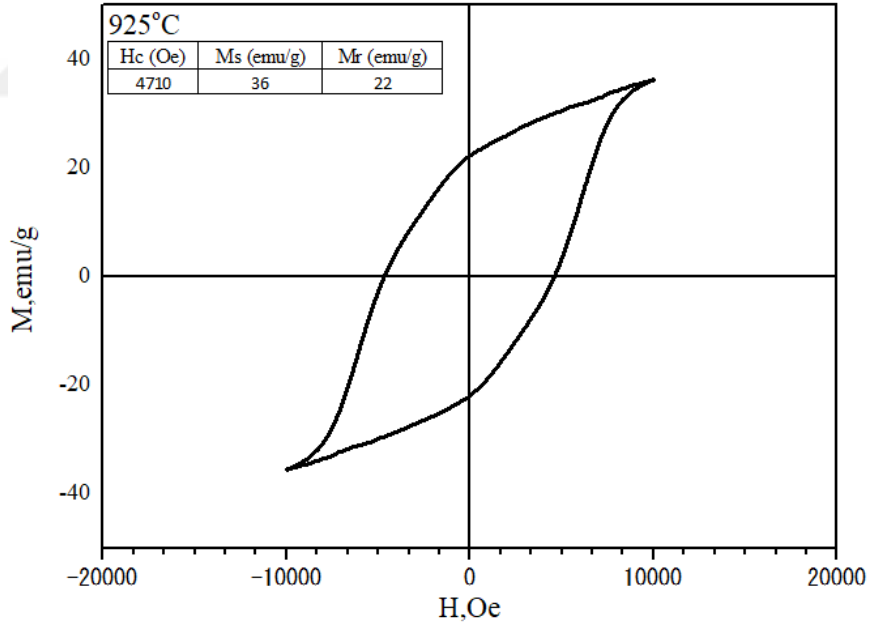
#### b) Sinterleme Sıcaklığının Manyetik Özellikler Üzerine Etkisi

Stronsiyum hekzaferrit tozların sinterlenmesinde en uygun sinterleme sıcaklığını belirlemek amacıyla 925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C sıcaklıklarda atmosferik şartlar altında 1 saat sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş ve sonrasında VSM ölçümleri yapılarak M-H eğrileri üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.43-3.48 arasında verilmiştir. Yapılan VSM ölçümlerinde 925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C sıcaklıklara ait M-H eğrileri üzerinden belirlenen koersivite değerleri sırasıyla, 4,71, 5,26, 5,34, 5,27, 4,31 ve 2,55 kOe olarak elde edilmiştir. En yüksek koersivite değeri 975 °C'de bulunmuştur. Dalgalı bir şekilde elde edilen koersivite sonuçları sinterleme işlemi esnasında meydana gelen yoğunlaşma ve sonrasında oluşan tane büyümesi ile açıklanabilir. Sinterleme işleminde 925 °C'den 975 °C'ye yükselmesi ile SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> parçacıkları arasında yeteri derecede yoğunlaşma ve bağlanma oluşturmuştur. Oluşan tane sınırları yapı içerisinde pinning noktaları meydana getirdiğinden bu durum koersivitenin yükselmesini sağlamıştır. Ancak, 975 °C'den 1000, 1025 ve 1050 °C'ye yükseltile sıcaklıkla yoğunlaşma ve bağlanma daha da artmıştır. Olumlu olarak değerlendirilebilecek bu durum aynı zamanda tane büyümesine

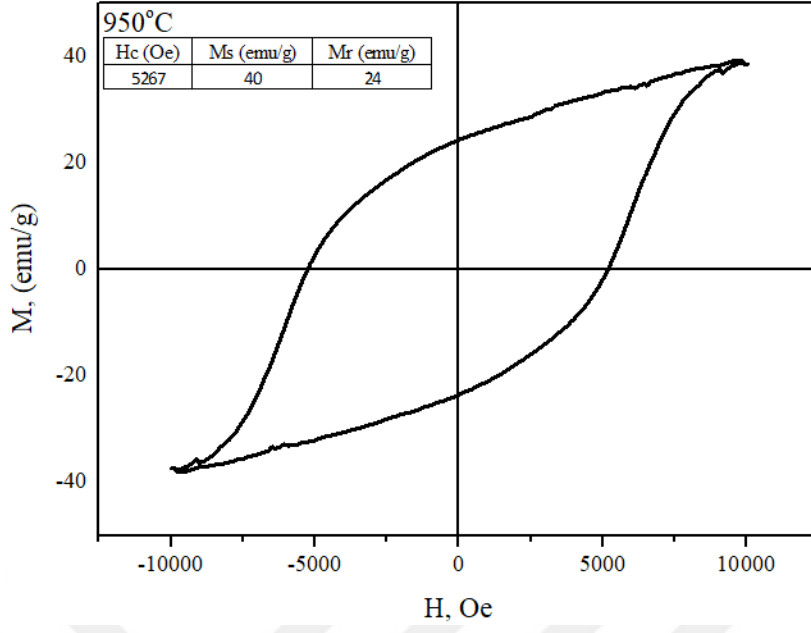


ve dolayısıyla multi domen yapısının oluşumuna yol açtığı için manyetik özellikler olumsuz yönde etkilenmiştir (FX Kools, 2004). 925 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemi için manyetik doygunluk 36 emu/g iken bu değer 950 °C’de 40 emu/g değerine ulaşmıştır. Bir sonraki sinterleme sıcaklığı olan 975 °C’de manyetik doygunluk değeri 37 emu/g olarak elde edilmiş ve bu değer 1000, 1025 ve 1050 °C’de 1 saat gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde değişmemiştir. Benzer şekilde; 925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C’de sinterlenen stronsiyum hekzaferrit mıknatısların kalıcı mıknatıslık değerleri sırasıyla, 22, 24, 22, 22, 22, 19 emu/g olarak ölçülmüştür. M-H eğrileri üzerinden elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda manyetik doygunluk ve kalıcı mıknatıslık arasında paralel bir ilişki olduğu görülmektedir. VSM analizleri ile elde edilen koersivite, manyetik doygunluk ve kalıcı mıknatıslık değerlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi Şekil 3.49’de sunulmuştur.

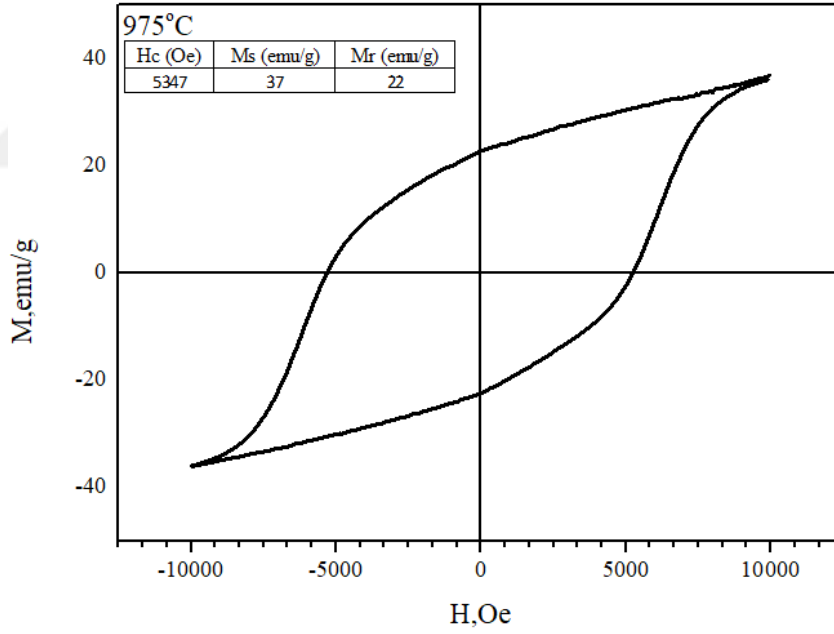
Stronsiyum hekzaferrit tozlarının 925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C olmak üzere 6 farklı sıcaklık değerinde sinterlemesi sonucu belirlenen manyetik özellikler en uygun sinterleme sıcaklığının 975°C olduğunu göstermiştir.



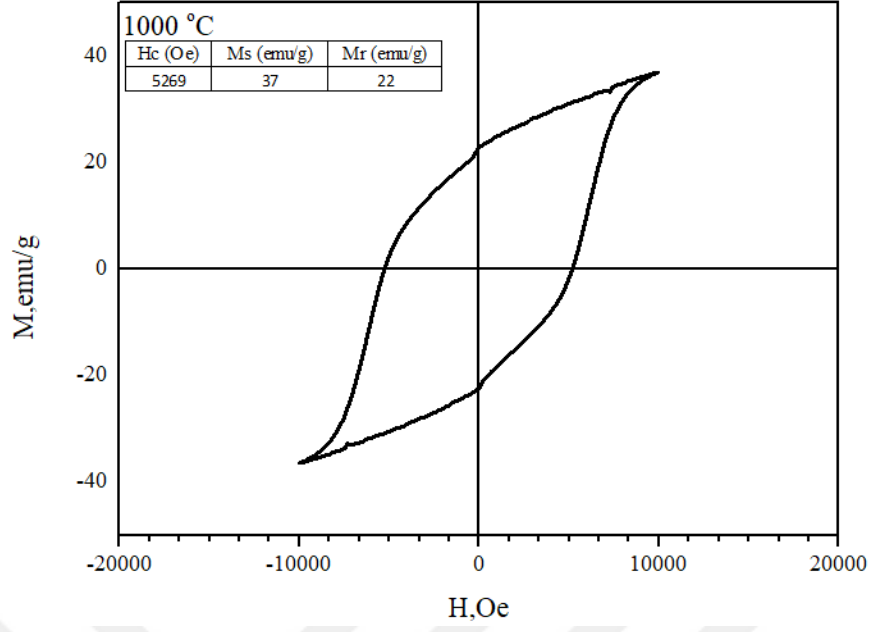
Şekil 3.43. 925 °C’de sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi



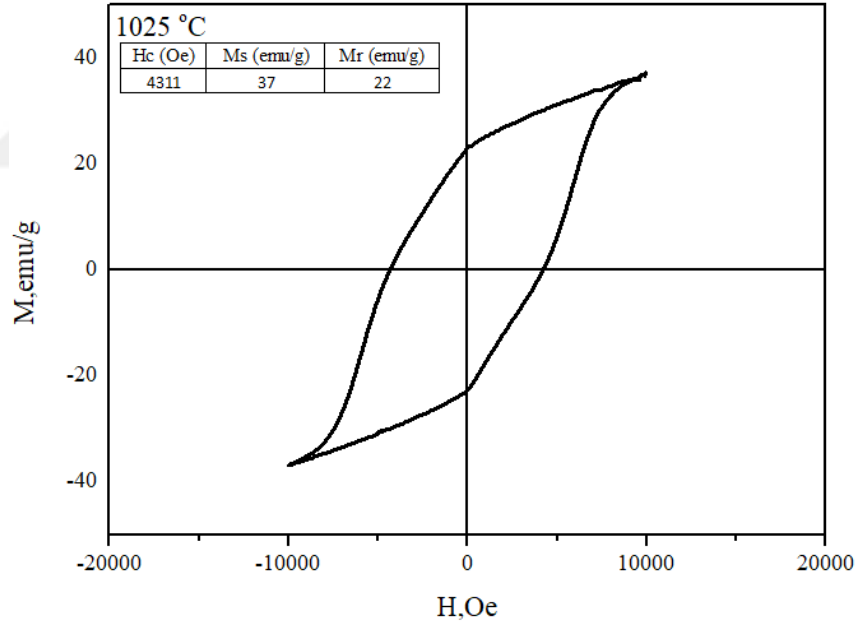
Şekil 3.44. 950 °C’de sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi



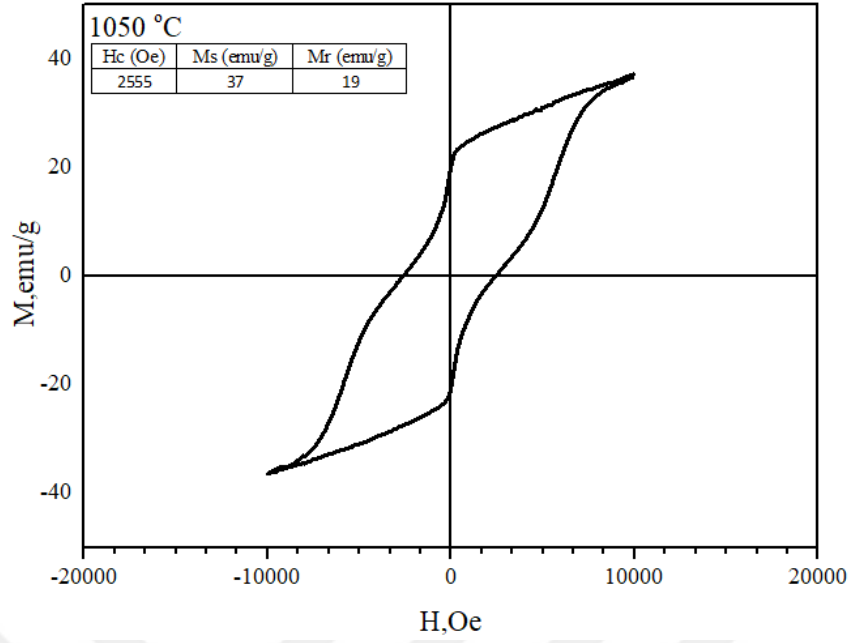
Şekil 3.45. 975 °C’de sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi



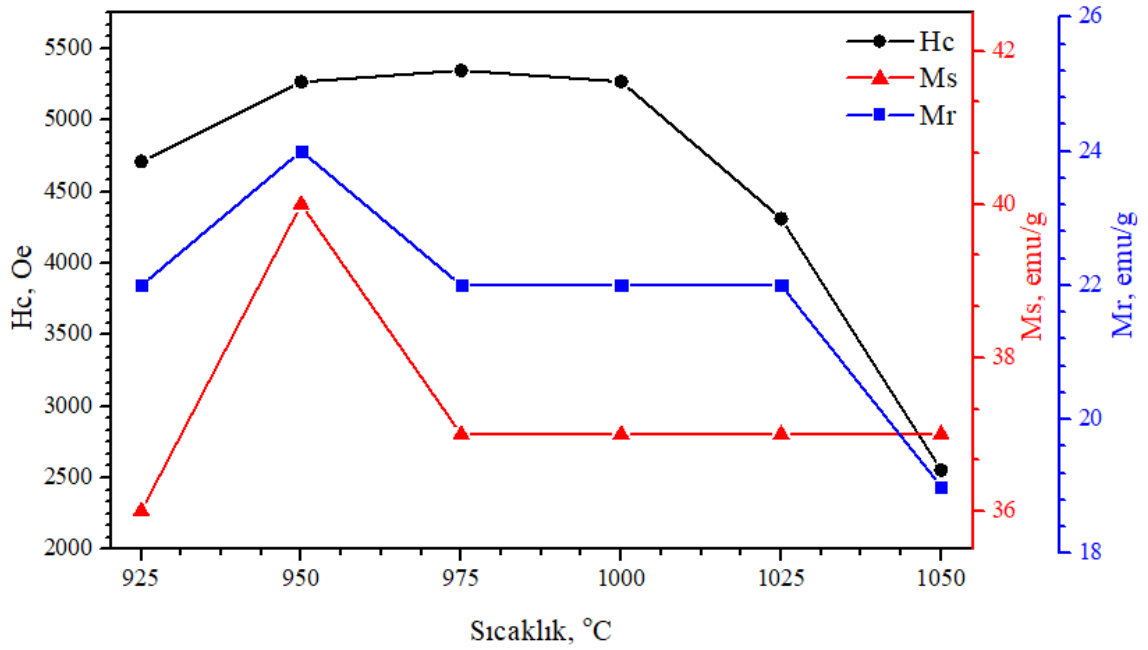
Şekil 3.46. 1000 °C’de sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi



Şekil 3.47. 1025 °C’de sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi



Şekil 3.48. 1050 °C’de sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> mıknatısına ait histerezis eğrisi



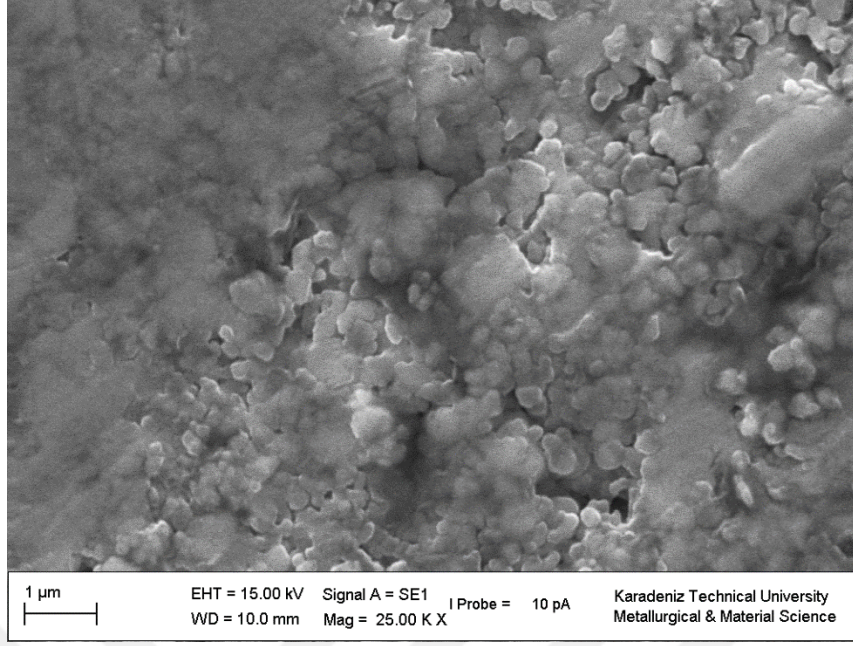
Şekil 3.49. Stronsiyum hekzaferrit mıknatıslarında manyetik özelliklerin sinterleme sıcaklığı ile değişimi

### 3.4.2. Sinterleme Süresinin Etkisi

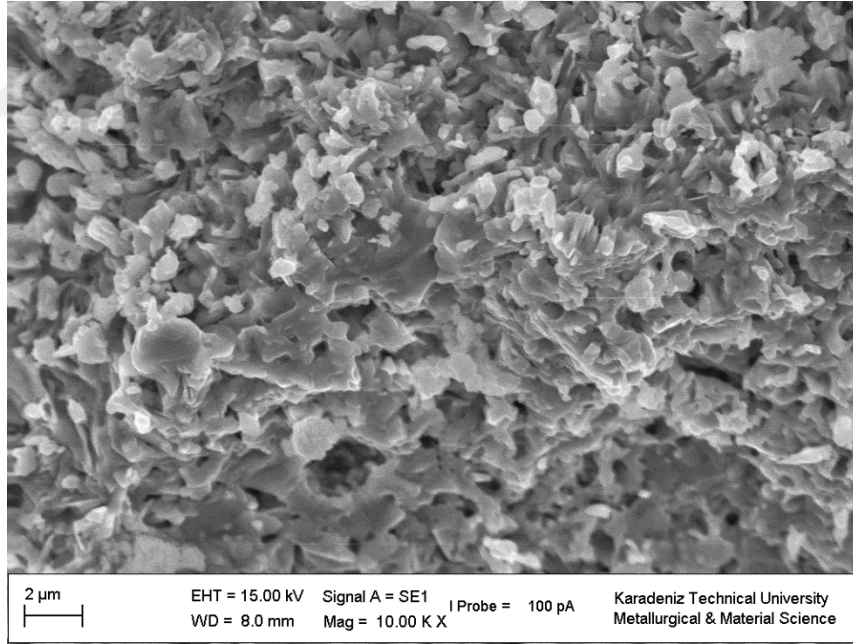
Stronsiyum hekzaferit mıknatısların üretiminde uygun sinterleme süresini belirlemek amacıyla 30 ile 120 dakika arasında 15 dakikalık aralıklarla 7 farklı sinterleme süresinin yapısal ve manyetik özellikler üzerindeki etkisi bu bölümde araştırılmıştır. Sinterleme sıcaklığı olarak tozların birbiriyle bağlandığı ve en yüksek manyetik özelliklerin elde edildiği 975 °C sıcaklığı sabit tutulmuştur.

#### a) Sinterleme Süresinin Yapısal Özellikler Üzerine Etkisi

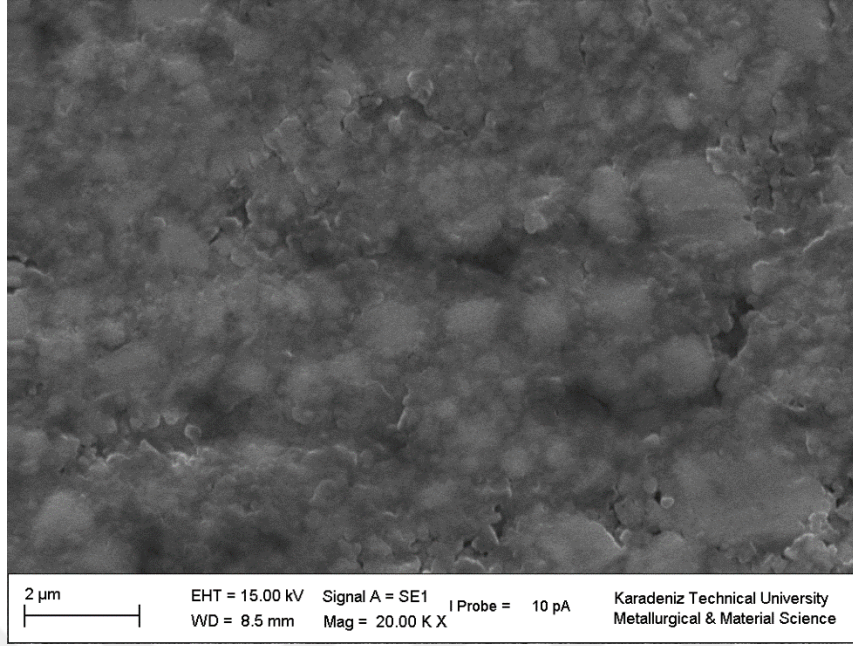
Sinterleme süresinin mekanokimyasal sentezleme işlemi ile üretilen stronsiyum hekzaferit tozların yoğunlaşması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. 975 °C’de 30, 75, ve 120 dakikalık sürelerde sinterlenen stronsiyum hekzaferit mıknatısların yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 3.50-3.52 arasında verilmiştir. Bir önceki bölümde açıklandığı üzere, sinterleme işlemi sırasında birbirine temas halinde parçacıklar arasında difüzyonla malzeme taşınımı için 30 dakikalık sinterleme süresi yetersiz olduğundan, tam yoğunlaşma işlemi kısmen gerçekleşmiştir (Şekil 3.50). Şekil 3.51 ve Şekil 3.52’de sırasıyla 75 dk. ve 120 dk. sinterlenmiş numuneler için sunulan SEM görüntülerinde, sürenin artmasıyla birlikte parçacıklar arasındaki gözenekler kapanarak yoğunlaşma artmıştır.



Şekil 3.50. 975 °C’de 30 dakika sinterlenen  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen fotoğrafı

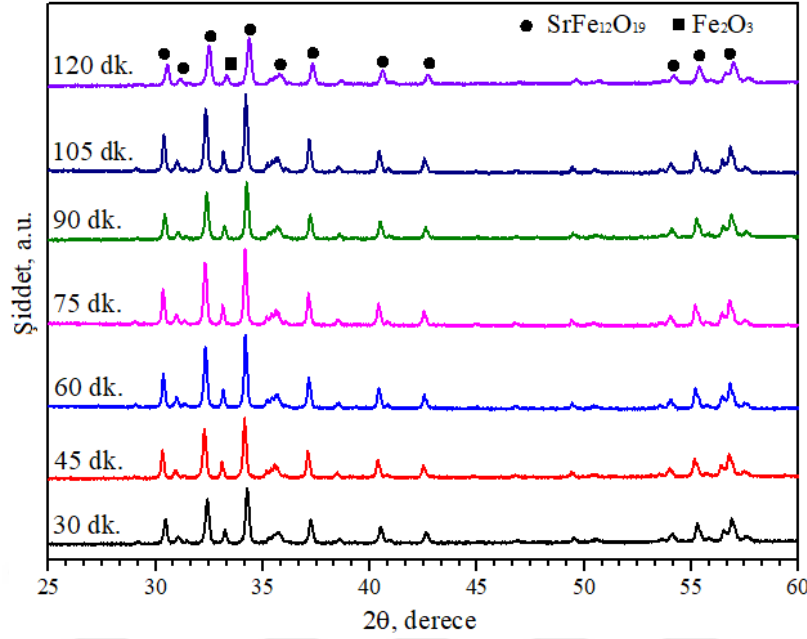


Şekil 3.51. 975 °C’de 75 dakika sinterlenen  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen fotoğrafı



Şekil 3.52. 975 °C’de 120 dakika sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tozların sinterleme sonrası yapısının SEM’den elde edilen fotoğrafı

Stronsiyum hekzaferit tozların 975 °C sıcaklıkta 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika atmosferik şartlar altında sinterlenmesi sonucu gerçekleştirilen XRD ölçümlerinden elde edilen kırınım desenleri Şekil 3.53’te gösterilmiştir. Farklı sürelerde gerçekleştirilen sinterleme sürelerinde SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazları korunmuş ancak artan sinterleme süresiyle birlikte ortalama kristal boyutunda değişiklik meydana gelmiştir. HighScore Plus yazılımı kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda 975 °C’de 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika sürelerde gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonrası SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> fazının kristal boyutu sırasıyla 90, 102, 113, 122, 129, 132 ve 146 nm olarak ölçülmüştür.

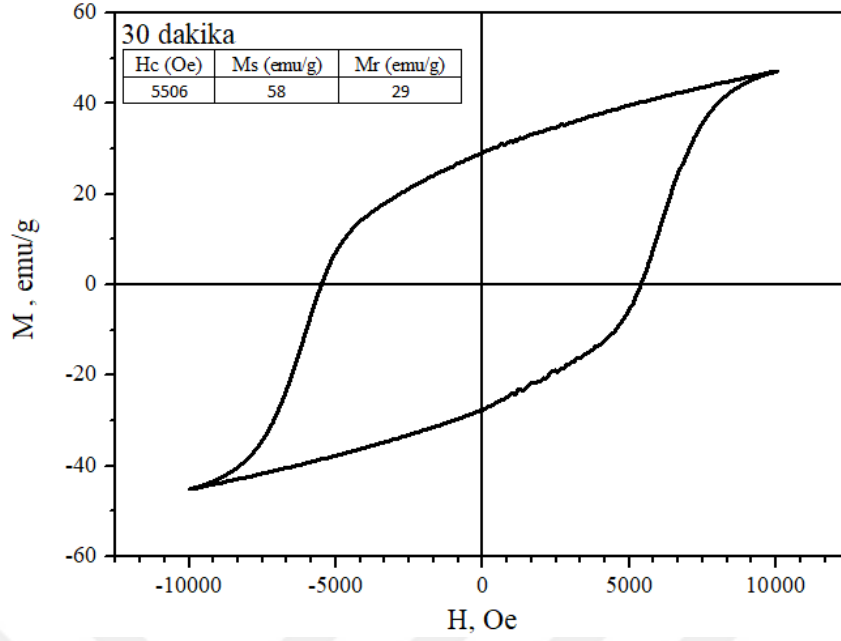


Şekil 3.53. Farklı sinterleme sürelerine ait XRD kırınım deseni

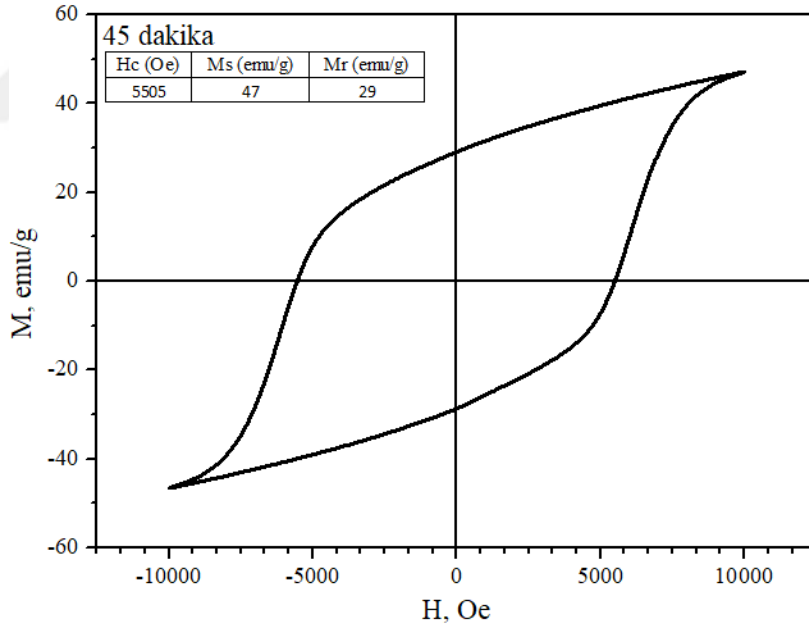
#### b) Sinterleme Süresinin Manyetik Özellikler Üzerine Etkisi

Stronsiyum hekzaferrit tozların sinterlenmesi için optimum sinterleme süresini belirlemek amacıyla 975 °C sıcaklıkta 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen numuneler üzerinde gerçekleştirilen VSM ölçümlerinden elde edilen M-H eğrileri Şekil 3.54- 3.60 arasında verilmiştir. Yapılan VSM ölçümlerinde 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika sinterlenen numunelerin koersivite değerleri sırasıyla 5,18, 5,34, 5,42, 5,50, 5,50 ve 5,51 kOe olarak elde edilmiştir. Stronsiyum hekzaferrit mıknatısların manyetik doygunluk değerleri aynı sinterleme süreleri için sırasıyla 45, 44, 44, 44, 47, 58 ve 43 emu/g olarak bulunmuştur. Benzer şekilde, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika sinterlenen stronsiyum hekzaferrit mıknatısların kalıcı mıknatıslık değerleri sırasıyla 27, 22, 27, 27, 29, 29, 26 emu/g olarak elde edilmiştir. Sinterleme süresine bağlı olarak koersivite, manyetik doygunluk ve kalıcı mıknatıslık değerlerinin değişimi Şekil 3.61’de çizgi grafiği olarak sunulmuştur. Buradan, manyetik özellikler bakımından en uygun sinterleme süresinin 105 dakika olduğu ortaya çıkmıştır.

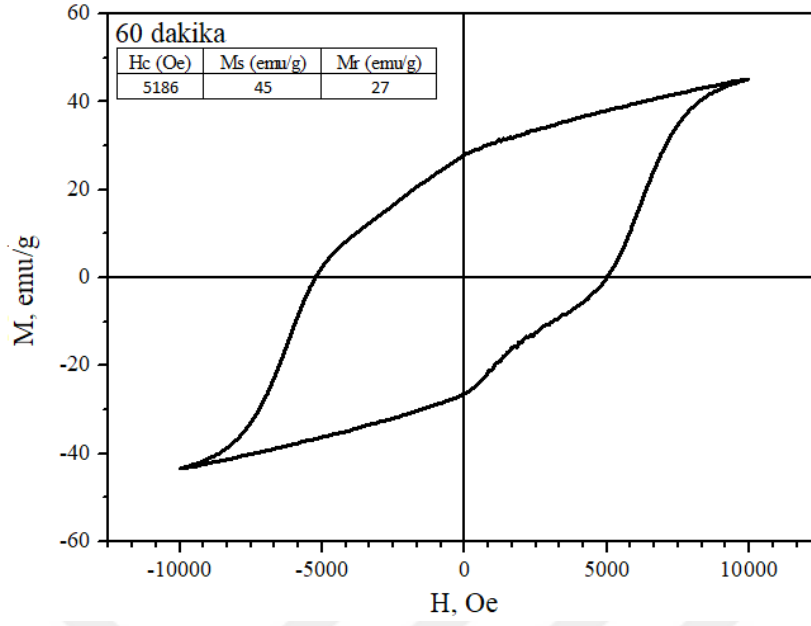




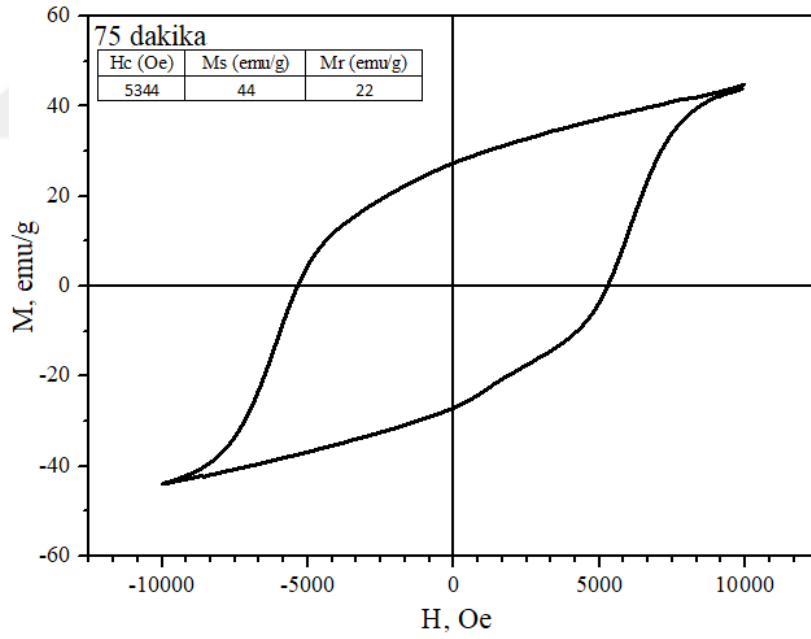
Şekil 3.54. 975 °C’de 30 dakika sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi



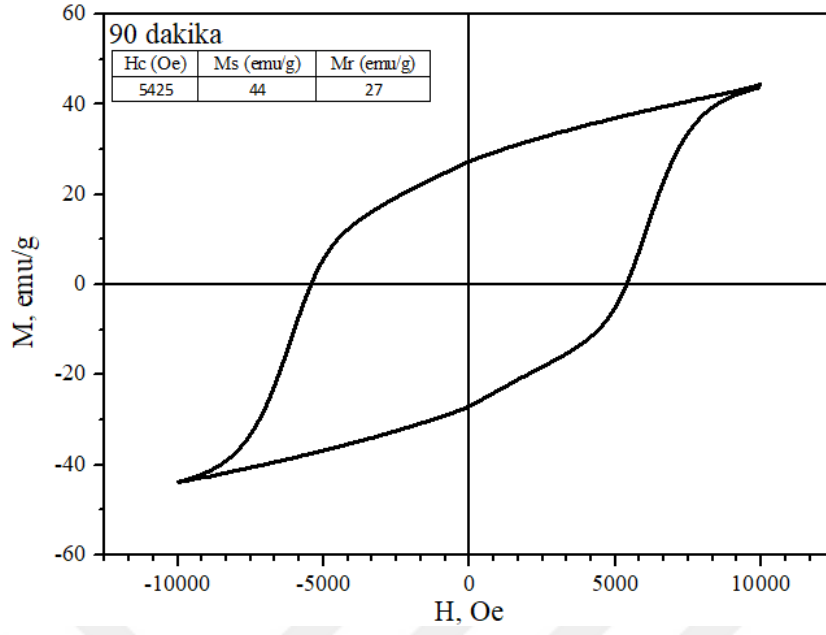
Şekil 3.55. 975 °C’de 45 dakika sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi



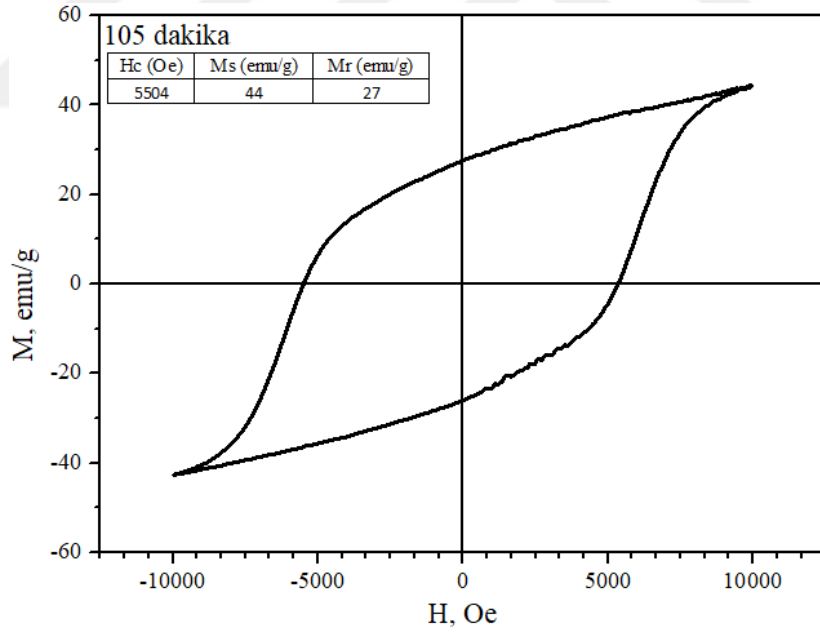
Şekil 3.56. 975 °C’de 60 dakika sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi



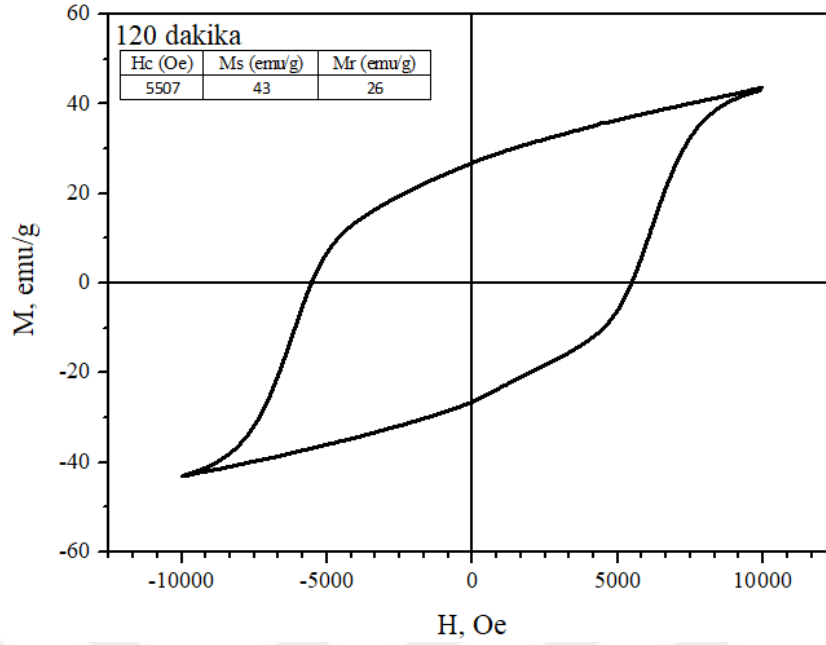
Şekil 3.57. 975 °C’de 75 dakika sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi



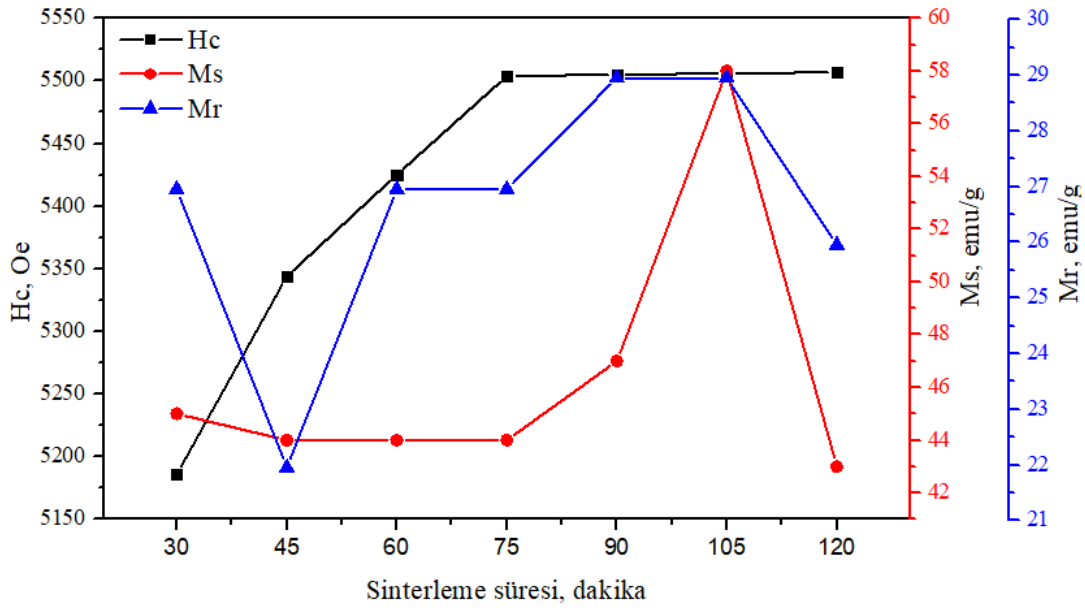
Şekil 3.58. 975 °C’de 90 dakika sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi



Şekil 3.59. 975 °C’de 105 dakika sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi



Şekil 3.60. 975 °C’de 120 dakika sinterlenen SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tozlarının sinterleme sonrası elde edilen histerezis eğrisi



Şekil 3.61. 975 °C’de değişik sürelerde sinterlenen stronsiyum hekzaferrit tozların sinterleme sonrası manyetik özelliklerinin sinterleme süresi ile değişimi

### 3.5. Tez Kapsamında Üretilen Mıknatısların Ticari Mıknatıslar ile Karşılaştırılması

Bu tez kapsamında stronsiyum karbonat ve tufal kullanılarak mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) kalıcı mıknatıslar üretilmiştir. Mekanokimyasal sentezleme sonrası stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) tozlarına tavlama, presleme ve sinterleme işlemleri uygulanmıştır. Tez kapsamında üretilen stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar ile Tokyo ferrite firması tarafından kuru ve sulu sentezleme yöntemleri ile üretilen değişik ticari stronsiyum hekzaferrit mıknatısları ile koersivite ve kalıcı mıknatıslık özellikleri bakımından karşılaştırılmıştır (Tablo 3.1). Tez kapsamında  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  1:6 stokiyometrik oranına göre hazırlanan karışımın 16 saat 400 dev/dk. hızda yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazında mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrasında  $975\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dakika tavlama sonrasında  $975\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 105 dakika sinterlenmesiyle üretilen stronsiyum hekzaferrit mıknatısına ait koersivite değeri 5,506 kOe, kalıcı mıknatıslık değeri 29 emu/g olarak bulunmuştur. Tokyo ferrite firması tarafından üretilen mıknatısların koersivite değerleri 2,800-4,649 kOe arasında, kalıcı mıknatıslık değerleri ise 38,31 ile 43,78 emu/g arasında değiştiği görülmektedir (URL-2, 1 Mayıs 2019)

Tablo 3.1. Üretilen stronsiyum hekzaferrit kalıcı mıknatısın ticari mıknatıs ile karşılaştırılması.

| Metod         | Kod                             | Kimyasal Formül | Koersivite (kOe)                | Kalıcı Mıknatıslık (emu/g) |       |
|---------------|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|----------------------------|-------|
| Tez çalışması | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ |                 | 5,507                           | 26                         |       |
| Ticari Üretim | Kuru Sentezleme                 | THD2            | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 3,300                      | 38,31 |
|               |                                 | THD3G           | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 3,200                      | 38,81 |
|               |                                 | THD3N           | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 2,950                      | 39,31 |
|               |                                 | THD4            | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 2,800                      | 40,30 |
|               | Sulu Sentezleme                 | THW5B           | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 4,146                      | 42,29 |
|               |                                 | THW5H           | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 4,649                      | 40,80 |
|               |                                 | THW6N           | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 3,895                      | 43,78 |

#### 4. SONUÇLAR

Günümüzde, günlük yaşantımızın her alanında kullanılan elektrikli araçların temel yapı taşlarını oluşturan manyetik malzemeler bu tür cihazların geliştirilmesinde ve var olan özelliklerinin iyileştirilmesinde kritik öneme sahiptir. Bu tez çalışması kapsamında bu tür manyetik malzemelerden biri olan ve kalıcı (sürekli) manyetik özelliklere sahip stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar çalışılmıştır. Ülkemiz bu tür kalıcı mıknatısların üretilmesi için gerekli ham madde kaynaklarına sahip olsa da herhangi bir ticari üretimi bulunmamaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışmada, stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar mekanokimyasal olup üretim prosesinde yer alan her bir üretim adımındaki değişkenler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda stronsiyum hekzaferrit mıknatıs başarılı bir şekilde üretilmiş olup, tez kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- Stronsiyum hekzaferrit mıknatısların ferromanyetik özellik sergilemesini sağlayan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazındaki stronsiyum kaynağı olarak kullanılan stronsiyum karbonat ve demir kaynağı olarak kullanılan tufalin ortalama parçacık boyutları mekanokimyasal sentezleme işlemi öncesi ( $d_{50}$ ) sırasıyla  $3,37 \mu\text{m}$  ve  $91,67 \mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.
- Tufalde yer alan  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fazlarını  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fazına dönüştürmek amacıyla gerçekleştirilen indirgeme işlemlerinde en uygun sıcaklık ve süre  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat olarak belirlenmiştir.
- 0,1 aralıkla  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  arasındaki stokiometrik oran 1:5,5 ile 1:6,6 arasında değiştirilerek gerçekleştirilen deneyler sırasında bilyeli değirmenin dönme hızı, mekanokimyasal sentezleme süresi, tavlama sıcaklığı ve süresi, sırasıyla 400 dev/dk., 20 dk.,  $975 \text{ }^\circ\text{C}$  ve 1 saat olarak sabit tutulmuştur. Bu şartlar altında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda maksimum  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazı  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  kimyasal oranın 1:6 olduğunda elde edilmiştir.
- Stokiometrik oranın 1:5,5'dan 1:6'ya 0,1 aralıklarla artması ile koersivite en düşük 1,9 kOe değerinden 3,5 kOe'e yükselmiştir.

- $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  arasındaki stokiyometrik oranın 1:6,1'dan 1:6,6'ya artması sonucunda sentezlenen stronsiyum hekzaferrit tozların koersivite değerleri sırasıyla 3,4, 2,9, 1,9, 1,4, 1,2, ve 0,4 kOe olarak ölçülmüştür.
- Optimum manyetik özellikler açısından  $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  arasında en uygun stokiyometrik oranın 1:6 olduğu belirlenmiştir.
- Mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasında 20 dakika ile 32 saat arasında süren sentezleme işlemi sonrası spesifik yüzey alanı, başlangıç malzemesi ile kıyaslandığında %1649 değerinde artmıştır.
- Mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasında gerçekleştirilen toz boyutu ölçümlerinde 4, 8, 16 ve 32 saatlik mekanokimyasal sentezleme sonrası ortalama parçacık boyutları sırasıyla 0,63, 0,47, 0,38, 0,29  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.
- Farklı sürelerde gerçekleştirilen mekanokimyasal sentezleme işlemi ile yapıda başarılı bir şekilde  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  fazı oluşturulmuş, ancak oluşan faz deformasyon ile kısmi olarak amorf yapıya dönüşmüştür.
- Farklı öğütme sürelerinde sentezlenen ve  $975^\circ$ 'de 1 saat tavlanan tozlara ait XRD kırınım desenlerine göre hâkim faz sert manyetik özellik gösteren stronsiyum hekzaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fazı oluşmuştur.
- Mekanokimyasal sentezleme işlemlerinde 20 dakika, 1, 2, 4, 8 ve 16 saatlik sentezleme süreleri sonucunda koersivite değerleri sırasıyla 3,5, 3,6, 3,8, 4,7, 4,9, 5,5 kOe olarak elde edilmiştir.
- 20 dakikadan başlamak üzere 1, 2, 4, 8, 16, 32 saatlik mekanokimyasal sentezleme işlemi sonrasında manyetik doygunluk değerleri 27, 22, 19, 24, 28, 47 ve 49 emu/g olarak belirlenmiştir. Manyetik doygunluğa paralel olarak kalıcı mıknatıslık değerleri aynı sentezleme süreleri için sırasıyla 16, 14, 11, 15, 17, 28 ve 30 emu/g olarak ölçülmüştür.
- $\text{SrCO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$  1:6 olan karışımın 16 saat mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulmasından sonra 950, 975 ve  $1000^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tavlama sonucu kristal boyutu sırasıyla 74, 87 ve 112 nm olarak ölçülmüştür.
- $950^\circ\text{C}$ 'de tavlanan tozlara ait manyetik doygunluk ( $M_s$ ) değeri 40 emu/g, kalıcı manyetizasyon ( $M_r$ ) değeri 23 emu/g ve koersivite ( $H_c$ ) değeri 4,7 kOe olarak bulunmuştur.  $975^\circ\text{C}$ 'ye ait manyetik doygunluk ( $M_s$ ) değeri 47 emu/g, kalıcı manyetikleşme ( $M_r$ ) değeri 28 emu/g ve koersivite ( $H_c$ ) değeri 5,5 kOe olarak

belirlenmiştir. 1000 °C’de tavlanan tozların Ms değeri 34 emu/g, Mr değeri 20 emu/g ve Hc değeri 3,98 kOe olarak tespit edilmiştir.

- SrCO<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:6 olan karışımın 16 saat mekanokimyasal sentezleme işlemine tabi tutulmasından sonra 975°C’de 1 saatlik tavlama işlemi sonrasında manyetik özellikler açısından kritik öneme sahip SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> fazına ait kristal boyutu 86,5 nm iken, 2 saatlik tavlama işlemi sonrası bu değer 138 nm değerine yükselmiştir.
- 975°C’de 1 saatlik tavlama işlemine tabi tutulan SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> tozların manyetik doygunluk (Ms) değeri 47 emu/g, koersivite (Hc) değeri 5,501 kOe, kalıcı manyetizasyon (Mr) ise 28 emu/g olarak ölçülmüştür. 2 saatlik tavlama işlemi sonrası Ms değeri 48 emu/g, Hc değeri 1,399 kOe ve Mr değeri 26 emu/g olarak belirlenmiştir.
- Sırasıyla 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde, stronsiyum hekzaferrit parçacıkların birbirine bağlanması için enerji girdisi sürekli artırıldığından yoğunlaşma sürekli olarak artmış gözenekler kapanmıştır.
- HighScore Plus yazılımı kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda 925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C’de 1 saat sinterleme işlemi sonrası SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> fazının kristal boyutu sırasıyla 143, 156, 169, 180, 197 ve 242 nm olarak ölçülmüştür.
- Sinterleme işleminin 925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C sıcaklıklarda 1 saat uygulanan işlem sonucunda stronsiyum hekzaferrit mıknatıslara ait M-H eğrileri üzerinden belirlenen koersivite değerleri sırasıyla, 4,7, 5,2, 5,3, 5,2, 4,3 ve 2,5 kOe olarak elde edilmiştir.
- Stronsiyum hekzaferrit mıknatıslar için önemli olan manyetik doygunluk değerleri 925 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemi için 36 emu/g iken bu değer 950 °C’de 40 emu/g değerine ulaşmıştır. Bir sonraki sinterleme sıcaklığı olan 975 °C’de manyetik doygunluk değeri 37 emu/g olarak elde edilmiş ve bu değer 1000, 1025 ve 1050 °C’de 1 saat gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde değişmemiştir.
- 925, 950, 975, 1000, 1025 ve 1050 °C’de 1 saat sinterlenen stronsiyum hekzaferrit mıknatısların kalıcı mıknatıslık değerleri sırasıyla, 22, 24, 22, 22, 22, 19 emu/g olarak belirlenmiştir.
- 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika 975 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonrası SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> fazının kristal boyutu sırasıyla 90, 102, 113, 122, 129, 132 ve 146 nm olarak ölçülmüştür.



- Farklı sürelerde (30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika) 975°C'de sinterlenen numunelerin koersivite değerleri sırasıyla 5,18, 5,34, 5,42 5,50, 5,50 ve 5,51 kOe olarak elde edilmiştir.
- Stronsiyum hekzaferit mıknatısların manyetik doygunluk değerleri aynı sinter süreleri için sırasıyla 45, 44, 44, 44, 47, 58 ve 43 emu/g olarak belirlenmiştir.
- Yukarıda sıralanan sonuçlar değerlendirildiğinde mekanokimyasal sentezleme yöntemiyle stronsiyum hekzaferit mıknatıs üretim için üretim prosesi değişkenleri sırasıyla stokiyometrik oran,  $\text{SrCO}_3\text{:Fe}_2\text{O}_3$  1:6; mekanokimyasal sentezleme süresi, 16 saat; tavlama sıcaklığı, 975°C; tavlama süresi, 60 dakika; sinterleme sıcaklığı, 975°C; sinterleme süresi, 105 dakika olarak bulunmuştur.

## 5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında yapılan  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  kalıcı mıknatıslarının üretiminde belirlenen parametreler ile piyasada bulunan ticari  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  kalıcı mıknatıslarından daha iyi manyetik özelliklerde  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  mıknatısları üretilmiştir. Yapılan bu çalışmadaki kullanılan parametrelere ait deneylerden ve elde edilen bulgulardan yola çıkılarak daha iyi manyetik özelliklerde  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  elde etmek için öneriler aşağıda sıralanmıştır.

1. Stronsiyum karbonatın kaynağı olan sülfatlı selestit cevheri kullanılarak mekanokimyasal sentezleme işlemi ile Sr-Fe-O mıknatısların üretimi araştırabilir. Böylelikle  $\text{SrCO}_3$  üretmek için ortaya çıkan maliyet, stronsiyum hekzaferrit mıknatıs üretim maliyetini azaltabilir.
2. Çalışma kapsamında kullanılan alaşımsız çelik tufalinin türü değiştirerek tufal bileşiminin manyetik özellikler üzerindeki etkisi araştırabilir.
3. Belirlenen çalışma parametreleri kullanılarak farklı elementlerin (Al, Ce, La vb.) ikamesi yapılabilir.
4. Sinterleme işleminde bağlayıcı (PVA) kullanılarak sinterleme işlemi sonrası sinter yoğunluğu artırılabilir.
5. Sinterleme işlemi manyetik alan altında yapılarak sinterleme işlemi sonrası mıknatısın manyetik özellikleri geliştirilebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abraime, B., Tamerd, M. A., Mahmoud, A., Boschini, F., Benyoussef, A., Hamedoun, M., Xiao, Y., El Kenz, A. ve Mounkachi, O., 2017. Experimental and theoretical investigation of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanopowder for permanent magnet application, Ceramics International, 43,17, 15999-16006.
- Alamolhoda, S., Ebrahimi, S. A. S. ve Badiei, A., 2006. A study on the formation of strontium hexaferrite nanopowder by a sol-gel auto-combustion method in the presence of surfactant, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 303,1, 69-72.
- Albanese, G., 1977. Recent advances in hexagonal ferrites by the use of nuclear spectroscopic methods, Journal de Physique Colloques, 81-94.
- Almessiere, M. A., Slimani, Y. ve Baykal, A., 2018. Structural and magnetic properties of Ce-doped strontium hexaferrite, Ceramics International, 44,8, 9000-9008.
- Ataie, A. ve Heshmati-Manesh, S., 2001. Synthesis of ultra-fine particles of strontium hexaferrite by a modified co-precipitation method, Journal of the European Ceramic Society, 21,10-11, 1951-1955.
- Bai, Y., Zhou, J., Gui, Z. L., Yue, Z. X. ve Li, L. T., 2003. Complex Y-type hexagonal ferrites: an ideal material for high-frequency chip magnetic components, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 264,1, 44-49.
- Bolarín-Miró, A., Sánchez-De Jesús, F., Cortes-Escobedo, C. A., Diaz-De La Torre, S. ve Valenzuela, R., 2015. Synthesis of M-type SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> by mechanochemical synthesis assisted by spark plasma sintering, Journal of Alloys Compounds, 226-230.
- Braun, P. B., 1957. The crystal structures of a new group of ferromagnetic compounds, Philips Res. Rep., 12, 491-548.
- Caffarena, V., Ogasawara, T., Pinho, M. ve Capitaneo, J., 2007. Synthesis and characterization of nanocrystalline Ba<sub>3</sub>Co<sub>0.9</sub>Cu<sub>1.1</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> powder and its application in the reduction of radar cross-section, Materials Science-Poland, 25,3, 876-884.
- Callister Jr, W. D. ve Rethwisch, D. G., 2007. Materials science and engineering: an introduction, 7, John Wiley & Sons New York.
- Callister Jr, W. D. ve Rethwisch, D. G., 2012. Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach, John Wiley & Sons, New York.
- Chen, Q., Rondinone, A. J., Chakoumakos, B. C. ve Zhang, Z., 1999. Synthesis of superparamagnetic MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by coprecipitation, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 194,1-3, 1-7.

- Cornell, R. M. ve Schwertmann, U., 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, John Wiley & Sons.
- Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. T. ve Pinkerton, F. E., 1984. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets, Journal of Applied Physics, 55,6, 2078-2082.
- Cullity, B. D. ve Graham, C. D., 2011. Introduction to magnetic materials, John Wiley & Sons.
- Dang, T. M. H., Trinh, V. D., Bui, D. H., Phan, M. H. ve Huynh, D. C. J. A. i. N. S. N., 2012. Sol-gel hydrothermal synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles and the relation between their crystal structure and high coercivity properties, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 3,2, 025015.
- Dimri, M. C., Khanduri, H., Kooskora, H., Heinmaa, I., Joon, E. ve Stern, R., 2011. Magnetic properties and  $^{57}\text{Fe}$  NMR studies of U-type hexaferrites, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 323,16, 2210-2213.
- Ding, J., Yang, H., Miao, W. F., McCormick, P. G. ve Street, R., 1995. High coercivity Ba hexaferrite prepared by mechanical alloying, Journal of Alloys Compounds, 221,1-2, 70-73.
- Dorey, R. A., 2011. Ceramic thick films for MEMS and microdevices, William Andrew.
- Drnota, A., Drofenik, M. ve Žnidaršič, A., 2012. Synthesis and characterization of nanocrystalline strontium hexaferrite using the co-precipitation and microemulsion methods with nitrate precursors, Ceramics International, 38,2, 973-979.
- Drofenik, M., Lisjak, D. ve Makovec, D., Materials Science Forum 2005, The synthesis and properties of magnetic nanoparticles, 494: 129-136.
- File, P. D. ve McClune, W. J. P., 2007. International Centre for Diffraction Data: Newtown Square.
- Fu, Y. ve Lin, C., 2005. Fe/Sr ratio effect on magnetic properties of strontium ferrite powders synthesized by microwave-induced combustion process, Journal of Alloys Compounds, 386,1-2, 222-227.
- Fuentes, A. F. ve Takacs, L., 2013. Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods, Journal of Materials Science, 48,2, 598-611.
- Ganjali, M., Ganjali, M., Eskandari, A. ve Aminzare, M., 2013. Effect of heat treatment on structural and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite synthesized by Co-precipitation method, Journal of Advanced Materials and Processing, 1,4, 41-48.
- German, R. M., 1984. Powder metallurgy science, 105, 279, Metal Powder Industries Federation, 105 College Rd. E, Princeton, N. J. 08540, U. S. A., . 279

- Ghasemi, A., Morisako, A. ve Liu, X., 2008. Magnetic properties of hexagonal strontium ferrite thick film synthesized by sol-gel processing using SrM nanoparticles, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 320,18, 2300-2304.
- Gill, B. S. ve Sharma, P. G., 2012. Effect of the particle size on the magnetic properties of barium hexaferrite bonded magnets, PhD, Thapar University, School of Physics and Material Science, Patiala.
- Gonzalez, F. N. T., Rosales, I. R. B., Serna, P. V., de Jesus, F. S., Miro, A. M. B., Hernandez, A. G. ve Kusy, M., 2019. Reducing the crystallite and particle size of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> with PVA by high energy ball milling, Journal of Alloys and Compounds, 771, 464-470.
- Graetsch, H., 2002. Zn location in the W-type hexagonal ferrite SrZnCoFe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 58,11, 152-153.
- Grindi, B., Beji, Z., Viau, G. ve BenAli, A., 2018. Microwave-assisted synthesis and magnetic properties of M-SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanoparticles, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 449, 119-126.
- Guo, Z.-B., Ding, W.-P., Zhong, W., Zhang, J.-R. ve Du, Y.-W., 1997. Preparation and magnetic properties of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> particles prepared by the salt-melt method, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 175,3, 333-336.
- Haijun, Z., Zhichao, L., Xi, Y., Liangying, Z. ve Mingzhong, W., 2003. Complex permittivity and permeability dependence of Ba<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>-ZCoZFe<sub>36</sub>O<sub>60</sub> U-type hexaferrites prepared by citrate sol-gel on composition, annealing temperature and frequency, Materials Science Engineering 97,2, 160-166.
- Hedayati, K., Behesht-Ara, Z. ve Ghanbari, D., 2017. Preparation and characterization of various morphologies of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nano-structures: investigation of magnetization and coercivity, Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 28,1, 1-9.
- Hessien, M. M., Rashad, M. M. ve El-Barawy, K., 2008. Controlling the composition and magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by co-precipitation method, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 320,3-4, 336-343.
- Hessien, M. M., Rashad, M. M., Hassan, M. S. ve El-Barawy, K., 2009. Synthesis and magnetic properties of strontium hexaferrite from celestite ore, Journal of Alloys Compounds, 476,1-2, 373-378.
- Hooda, A., Sanghi, S., Agarwal, A. ve Dahiya, R., 2015. Crystal structure refinement, dielectric and magnetic properties of Ca/Pb substituted SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrites, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 387, 46-52.
- Huang, C.-C., Jiang, A.-H., Hung, Y.-H., Liou, C.-H., Wang, Y.-C., Lee, C.-P., Hung, T.-Y., Shaw, C.-C., Kuo, M.-F. ve Cheng, C.-H., 2018. Influence of CaCO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> additives on magnetic properties of M-type Sr ferrites, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 451, 288-294.

- Izadkhah, H., Zare, S., Somu, S., Lombardi, F. ve Vittoria, C., 2017. Utilizing alternate target deposition to increase the magnetoelectric effect at room temperature in a single phase M-type hexaferrite, MRS Communications, 7,2, 97-101.
- Jalli, J., Hong, Y.-K., Gee, S.-H., Bae, S., Lee, J., Sur, J., Abo, G. S., Lyle, A., Lee, S.-I. ve Lee, H., 2008. Magnetic and Microwave Properties of Sm-Doped SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Single Crystals, IEEE Transactions on Magnetics, 44,11, 2978-2981.
- Jean, M., Nachbaur, V., Bran, J. ve Le Breton, J.-M., 2010. Synthesis and characterization of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder obtained by hydrothermal process, Journal of Alloys and Compounds, 496,1, 306-312.
- Jiang, J., Ai, L. ve Li, L., 2009. Multifunctional polypyrrole/strontium hexaferrite composite microspheres: preparation, characterization, and properties, The Journal of Physical Chemistry 113,5, 1376-1380.
- Jiles, D. C., 2003. Recent advances and future directions in magnetic materials, Acta Materialia, 51,19, 5907-5939.
- Jin, Z., Tang, W., Zhang, J., Lin, H. ve Du, Y., 1998. Magnetic properties of isotropic SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> fine particles prepared by mechanical alloying, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 182,1-2, 231-237.
- Jones, G. A., Parker, S. F. H., Booth, J. G. ve Simkin, D., 1990. Domain structure of polycrystalline powders of Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 83,1-3, 471-472.
- Kamishima, K., Tajima, R., Watanabe, K., Kakizaki, K., Fujimori, A., Sakai, M. ve Abe, H., 2015. Crystallographic and magnetic properties of Cu<sub>2</sub>U-type hexaferrite, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 375, 54-60.
- Ketov, S., Yagodkin, Y. D., Lebed, A., Chernopyatova, Y. V. ve Khlopkov, K., 2006. Structure and magnetic properties of nanocrystalline SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> alloy produced by high-energy ball milling and annealing, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 300,1, 479-481.
- Kolhatkar, A., Jamison, A., Litvinov, D., Willson, R. ve Lee, T., 2013. Tuning the magnetic properties of nanoparticles, International Journal of Molecular Sciences, 14,8, 15977-16009.
- Kong, L. B., Zhang, T., Ma, J. ve Boey, F., 2008. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique, Progress in Materials Science, 53,2, 207-322.
- Kools, F., 2004. Science and technology of ferrite magnets: Modelling of coercivity and grain growth inhibition, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands.

- Kools, F., Morel, A., Grössinger, R., Le Breton, J. M. ve Tenaud, P., 2002. LaCo-substituted ferrite magnets, a new class of high-grade ceramic magnets; intrinsic and microstructural aspects, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 242, 1270-1276.
- Kuruva, P., Matli, P. R., Mohammad, B., Reddigari, S. ve Katlakunta, S., 2015. Effect of Ni-Zr codoping on dielectric and magnetic properties of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> via sol-gel route, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 382, 172-178.
- Kwon, H. W. ve Bae, J. W., 2003. Magnetic Properties of Sr-ferrite Powder Prepared by Intensive Mechanical Milling Technique, Journal of Magnetism, 8,3, 118-120.
- Langhof, N., Seifert, D., Göbbels, M. ve Töpfer, J., 2009. Reinvestigation of the Fe-rich part of the pseudo-binary system SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of Solid State Chemistry, 182,9, 2409-2416.
- Li, J., Zhang, H. F., Shao, G. Q., Chen, D., Zhao, G. G., Gao, Z. S., Liu, J. H., Lu, J. S. ve Li, X. B. 2015. Synthesis and properties of new multifunctional hexaferrite powders, *New Paradigm of Particle Science and Technology, Proceedings of the 7th World Congress on Particle Technology*, 102: 1885-1889.
- Li, S., Zhang, H., Xu, J. ve Yang, D., 2005. Hydrothermal synthesis of flower-like SrCO<sub>3</sub> nanostructures, Materials Letters, 59,4, 420-422.
- Lisjak, D., Makovec, D. ve Drogenik, M., 2004. Formation of U-type hexaferrites, Journal of Materials Research, 19,8, 2462-2470.
- Luo, J. H., *Applied Mechanics and Materials* 2012, Preparation of strontium ferrite powders by mechanochemical process, 110: 1736-1740.
- Marino-Castellanos, P., Anglada-Rivera, J., Cruz-Fuentes, A. ve Lora-Serrano, R., 2004. Magnetic and microstructural properties of the Ti<sup>4+</sup>-doped Barium hexaferrite, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 280,2-3, 214-220.
- Masoudpanah, S. M. ve Ebrahimi, S. A. S., 2011. Fe/Sr ratio and calcination temperature effects on processing of nanostructured strontium hexaferrite thin films by a sol-gel method, Research on Chemical Intermediates, 37,2-5, 259-266.
- Matsumoto, M., Morisako, A. ve Takei, S., 2001. Characteristics of Ba-ferrite thin films for magnetic disk media application, Journal of Alloys Compounds, 326,1-2, 215-220.
- McCormick, P., Miao, W., Smith, P., Ding, J. ve Street, R., 1998. Mechanically alloyed nanocomposite magnets, Journal of Applied Physics, 83,11, 6256-6261.
- McHenry, M. E. ve Laughlin, D. E., 2000. Nano-scale materials development for future magnetic applications, Acta Materialia, 48,1, 223-238.
- Mehboob, N., 2012. Hysteresis properties of soft magnetic materials, University of Vienna, Physics.

- Mendoza-Suarez, G., Matutes-Aquino, J., Escalante-García, J., Mancha-Molinar, H., Ríos-Jara, D. ve Johal, K. K., 2001. Magnetic properties and microstructure of Ba-ferrite powders prepared by ball milling, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 223,1, 55-62.
- Menushenkov, V., Yagodkin, Y., Shubakov, V., SAVCHENKO, A. ve BULATOV, T. 2012. Improvement of the strontium ferrite coercivity in using nano-structured and submicron-sized SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powders, Proc. 22nd Int. Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Applications (REPM'12), 2–5 Sept. 2012, Nagasaki, Japan, 348-351.
- Miclea, C., Tanasoiu, C., Miclea, C. F., Spanulescu, I., Gheorghiu, A. ve Cioanher, M., 2006. Structure and Magnetic Properties of Strontium Hexaferrite Nanopowders Prepared by Mechanochemical Synthesis, Advances in Science and Technology, 45, 321-326.
- Moitra, A., Kim, S., Kim, S.-G., Erwin, S., Hong, Y.-K. ve Park, J., 2014. Defect formation energy and magnetic properties of aluminum-substituted M-type barium hexaferrite, Computational Condensed Matter, 1, 45-50.
- Mosleh, Z., Kameli, P., Ranjbar, M. ve Salamati, H. J. C. I., 2014. Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrite nanoparticles, Ceramics International, 40,5, 7279-7284.
- Mozafari, M. ve Amigian, J., Annual Condensed Matter Conference 2001, Tehran, Iran, Preparation of Strontium Ferrite by mechanochemical method, 33.
- Mozaffari, M. ve Amighian, J., 2002. Direct use of celestite to prepare presintered SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powders, Physica B: Condensed Matter, 321,1-4, 45-47.
- Nga, T. T. V., Duong, N. P., Loan, T. T. ve Hien, T. D., 2014. Key step in the synthesis of ultrafine strontium ferrite powders (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) by sol–gel method, Journal of Alloys Compounds, 610, 630-634.
- Pan, Y., Wu, M. ve Su, Q., 2003. Synthesis of Eu<sup>3+</sup>-doped calcium and strontium carbonate phosphors at room temperature, Materials Research Bulletin, 38,9-10, 1537-1544.
- Pankov, V., Pernet, M., Germi, P. ve Mollard, P., 1993. Fine hexaferrite particles for perpendicular recording prepared by the coprecipitation method in the presence of an inert component, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 120,1-3, 69-72.
- Park, J. H., Lee, D. H., Shin, H. S. ve Lee, B. K., 1996. Transition of the Particle-Growth Mechanism with Temperature Variation in the Molten-Salt Method, Journal of the American Ceramic Society, 79,4, 1130-1132.
- Plusa, D., Dospial, M., Slusarek, B., Kotlarczyk, U. ve Mydlarz, T., 2008. On the magnetic properties of bonded magnets made from a mixture of Nd (Fe, Co) B and strontium ferrite or alnico powder, Reviews on Advanced Materials Science 18, 541-544.



- Pullar, R. C., 2012. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, Progress in Materials Science, 57,7, 1191-1334.
- Rashad, M. M. ve Ibrahim, I. A., 2011. Improvement of the magnetic properties of barium hexaferrite nanopowders using modified co-precipitation method, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 323,16, 2158-2164.
- Rashad, M. M., Radwan, M. ve Hessien, M. M., 2008. Effect of Fe/Ba mole ratios and surface-active agents on the formation and magnetic properties of co-precipitated barium hexaferrite, Journal of Alloys Compounds, 453,1-2, 304-308.
- Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H. ve Matsuura, Y., 1984. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe, Journal of Applied Physics, 55,6, 2083-2087.
- Sahu, P., Tripathy, S. N., Pattanayak, R., Muduli, R., Mohapatra, N. ve Panigrahi, S., 2016. Effect of grain size on electric transport and magnetic behavior of strontium hexaferrite (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>), Applied Physics A, 123,1, 3.
- Sánchez-De Jesús, F., Bolarín-Miró, A., Cortés-Escobedo, C. A., Valenzuela, R. ve Ammar, S., 2014. Mechanochemical synthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Ceramics International, 40,3, 4033-4038.
- Shackelford, J. F. ve Muralidhara, M. K., 2005. Introduction to materials science for engineers, Pearson.
- Shenoy, S. D., Joy, P. A. ve Anantharaman, M. R., 2004. Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 269,2, 217-226.
- Shinde, S. R., Kulkarni, S. D., Banpurkar, A. G., Nawathey-Dixit, R., Date, S. K. ve Ogale, S. B., 2000. Magnetic properties of nanosized powders of magnetic oxides synthesized by pulsed laser ablation, Journal of Applied Physics, 88,3, 1566-1575.
- Sivakumar, P., Shani, L., Yeshurun, Y., Shaulov, A. ve Gedanken, A., 2016. Facile sonochemical preparation and magnetic properties of strontium hexaferrite (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) nanoparticles, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27,6, 5707-5714.
- Smit, J. ve Wijn, H., 1959. Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications., Philips technical library, 278.
- Sritharan, T., Boey, F. ve Srinivas, A., 2007. Synthesis of complex ceramics by mechanochemical activation, Journal of Materials Processing Technology, 192, 255-258.
- Stanek, M. ve Leonowicz, M., 2010. Investigations of thermo-magnetic treatment of Alnico 8 alloy, Archives of Metallurgy Materials, 55,2, 571-577.

- Stingaciu, M., Topole, M., McGuinness, P. ve Christensen, M., 2015. Magnetic properties of ball-milled SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> particles consolidated by Spark-Plasma Sintering, Scientific reports, 5, 14112.
- Sugimoto, M., 1982. Handbook of Ferromagnetic Materials, Properties of ferroplana-type hexagonal ferrites, E. P. Wohlfarth editor, 3, Elsevier, 393-440.
- Surig, C., Hempel, K. ve Bonnenberg, D., 1994. Hexaferrite particles prepared by sol-gel technique, IEEE Transactions on Magnetics, 30,6, 4092-4094.
- Sürig, C., Hempel, K. ve Bonnenberg, D., 1993. Formation and microwave absorption of barium and strontium ferrite prepared by sol-gel technique, Applied physics letters, 63,20, 2836-2838.
- Svoboda, J., 2004. Principles of Material Treatment by Magnetic Means, Magnetic Techniques for The Treatment of Materials, 1-66.
- Szafraniak-Wiza, I., Hilczer, B., Talik, E., Pietraszko, A. ve Malic, B., 2010. Ferroelectric perovskite nanopowders obtained by mechanochemical synthesis, Processing Application of Ceramics, 4, 99-106.
- Tang, R., Jiang, C., Zhou, H. ve Yang, H., 2016. Effects of composition and temperature on the magnetic properties of (Ba, Sr) 3Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> Z type hexaferrites, Journal of Alloys Compounds, 658, 132-138.
- Tenorio-Gonzalez, F., Bolarín-Miro, A., Sánchez-De Jesús, F., Vera-Serna, P., Menendez-Gonzalez, N. ve Sanchez-Marcos, J., 2017. Crystal structure and magnetic properties of high Mn-doped strontium hexaferrite, Journal of Alloys Compounds, 695, 2083-2090.
- Thompson, N., 2013. An approach to the synthesis of strontium aluminate based nanophosphors, PhD, RMIT University, School of Applied Science.
- Tiwary, R. K., Narayan, S. P. ve Pandey, O. P., 2009. Preparation of strontium hexaferrite magnets from celestite and iron ore fines by mechanochemical route, Mineral Processing Extractive Metallurgy, 118,4, 201-204.
- Tsuzuki, T. ve McCormick, P. G., 2004. Mechanochemical synthesis of nanoparticles, Journal of Materials Science, 39,16-17, 5143-5146.
- Ullah, Z., Atiq, S. ve Naseem, S., 2013. Influence of Pb doping on structural, electrical and magnetic properties of Sr-hexaferrites, Journal of Alloys and Compounds, 555, 263-267.
- Unan, U., 2015. Yerli Hammaddelerden Üretilen M Tipi Stronsiyum Hekzaferit (sro. 6fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub>) Mıknatısın Özelliklerine Empürite Elementlerin Etkisi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

URL-2, [http://www.tokyoferrite-ho.co.jp/en/product/sinter/sinter\\_property\\_list.html](http://www.tokyoferrite-ho.co.jp/en/product/sinter/sinter_property_list.html).1  
Mayıs 2019.

Ünal, M. S., 2011. Doğal Kaynaklardan ve Atık Malzemelerden Stronsiyum Ferrit Miknatıs Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Verma, A., Pandey, O. ve Sharma, P., 2000. Strontium ferrite permanent magnet-An overview, Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 7, 364-369.

Wang, H. Z., Hai, Y. N., Yao, B., Xu, Y., Shan, L., Xu, L., Tang, J. L. ve Wang, Q. H., 2017. Tailoring structure and magnetic characteristics of strontium hexaferrite via Al doping engineering, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 422, 204-208.

Xia, A., Zuo, C., Chen, L., Jin, C. ve Lv, Y., 2013. Hexagonal SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ferrites: hydrothermal synthesis and their sintering properties, Journal of Magnetism Magnetic Materials, 332, 186-191.

Xu, Y., Ma, Y., Zhang, X., Zheng, G., Dai, Z., Ma, Q., Zan, F., Li, G. ve Wu, M., 2013. Effects of the Fe<sup>3+</sup>/Sr<sup>2+</sup> molar ratio on the exchange-coupling of the composite and single-phase SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Materials Research Bulletin, 57, 13-18.

Yang, Y., Liu, X., Jin, D. ve Ma, Y., 2014. Structural and magnetic properties of La-Co substituted Sr-Ca hexaferrites synthesized by the solid state reaction method, Materials Research Bulletin, 59, 37-41.

Yang, Y., Wang, F., Shao, J., Huang, D. ve Cao, Q., 2018. Investigating the influence of Cr-Zn substitution on magnetic and structural properties of M-type SrBaSm hexaferrites Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.1</sub>Sm<sub>0.3</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19-x</sub> (Cr<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>)<sub>x</sub>O<sub>19</sub>, Chinese Journal of Physics 56,1, 67-74.

You, J.-H., Kim, H.-J. ve Yoo, S.-I., 2017. Preparation of strontium W-type hexaferrites in a low oxygen pressure and their magnetic properties, Journal of Alloys Compounds, 695, 3011-3017.

Zink Eikeland, A., Stingaciu, M., Mamakhel, A. H., Saura-Múzquiz, M. ve Christensen, M., 2018. Enhancement of magnetic properties through morphology control of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanocrystallites, Scientific Reports 8, 1-9.

## ÖZGEÇMİŞ

Damla Dilara ÇAKIL 1990 yılında Niğde’de doğdu. 2008 yılında Niğde Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümüne başladı. 2014 yılı bahar döneminde Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden “Metalurji ve Malzeme Mühendisi” unvanı ile mezun oldu. 2014-2016 yılları arasında Doğan Holding’e bağlı Ditaş Doğan Yedek Parça Ticaret ve Anonim Şirketi bünyesinde Kalite ve Süreç Geliştirme Mühendisi olarak çalıştı. 2016 yılı bahar döneminde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2019 yılında başlayan TÜBİTAK araştırma ve geliştirme projesinde burslu yüksek lisans öğrencisi olarak yer almaktadır.