

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**Ni VE Cu KATKILI Nd-Fe-B MİKNATISLARININ ÜRETİMİ VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mehmet BAŞOĞLU

**MART 2013
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**Ni VE Cu KATKILI Nd-Fe-B MİKNATISLARININ ÜRETİMİ VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fizikçi Mehmet BAŞOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“DOKTOR (FİZİK)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi: 25.02.2013
Tezin Savunma Tarihi : 15.03.2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ

Trabzon 2013

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalında

Mehmet BAŞOĞLU Tarafından Hazırlanan

**Ni VE Cu KATKILI Nd-Fe-B MİKNATISLARININ ÜRETİMİ VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 26 / 02 / 2013 gün ve 1495 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ

Üye : Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ

Üye : Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

Üye : Doç. Dr. Tefik KÜÇÜKÖMEROĞLU

Üye : Doç. Dr. Kemal ÖZTÜRK

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın gerçekleşmesinde değerli görüş ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam ve danışmanım sayın Prof. Dr. Ekrem YANMAZ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora programı boyunca her türlü bilgi ve tecrbeleriyle yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Alev AYDINER'e, Doç. Dr. Ali ÖZTÜRK'e, Arş. Gör. Dr. Ezgi TAYLAN KOPARAN'a ve Arş. Gör. Salih YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Üretim ve analiz kısımlarıyla ilgili tüm deneysel alışmalar K.T.. Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarımda her türlü destek ve yardımını gördüğüm, sayın Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU'na ve Taramalı Elektron Mikroskobu görüntülerini almamda yardımlarını esirgemeyen sayın Arş. Gör. Fatih ERDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu alışma, halen devam etmekte olan Karadeniz Teknik niversitesi 2008.111.01.3 nolu Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Karadeniz Teknik niversitesine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme, çalışmalarım süresince gösterdiği sabır ve desteğinden dolayı eşim Öğr. Gör. Aysel BAŞOĞLU'na ve oğlum Murat Efe'ye en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Mehmet BAŞOĞLU

Trabzon 2013

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Ni ve Cu Katkılı Nd-Fe-B Mıknatıslarının Üretimi ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ekrem YANMAZ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ve analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdığimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.
25/02/2013

Mehmet BAŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Manyetik Nicelik Tanımları ve Birimleri.....	4
1.3. Manyetizma Çeşitleri.....	5
1.3.1. Diyamanyetizma.....	6
1.3.2. Paramanyetizma.....	7
1.3.3. Ferromanyetizma.....	9
1.3.4. Antiferromanyetizma.....	12
1.3.5. Ferrimanyetizma.....	13
1.4. Manyetik Domainler.....	13
1.5. Histerezis Çevrim.....	15
1.6. Manyetik Anizotropi.....	17
1.6.1. Manyetokristal Anizotropi.....	18
1.6.2. Şekil Anizotropisi.....	22
1.7. Manyetik Malzeme Çeşitleri.....	24
1.7.1. Yumuşak Manyetik Malzemeler.....	25
1.7.2. Sert Manyetik Malzemeler.....	27
1.8. Nd-Fe-B Kalıcı Mıknatısı.....	29
1.9. Nd-Fe-B Mıknatısının Kristal Yapısı ve Faz Diyagramı.....	29
1.10. Nd-Fe-B Mıknatıslarının Üretim Yöntemleri.....	32
1.10.1. Alaşım Hazırlama Yöntemleri.....	32

1.10.2. Toz Hazırlama Yöntemleri	34
1.10.3. Sinterleme Yöntemi	35
1.10.4. Polimer Bağlı Mıknatis Yöntemi	35
1.10.5. Sıcak Deformasyon Yöntemi	35
1.11. Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı	36
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	39
2.1. Nd-Fe-B Alaşımının Toz Haline Getirilmesi	39
2.2. Örneklerin Hazırlanması	40
2.3. Yapılan Ölçümler	43
2.3.1. Parçacık Boyutu Ölçümleri	43
2.3.2. X-ışını Kırınımı Ölçümleri	44
2.3.3. Yoğunluk Ölçümü	44
2.3.4. Optik ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri	45
2.3.5. Mıknatislanma Ölçümü	46
2.3.6. Curie Sıcaklığı Ölçümü	46
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
3.1. Parçacık Boyutu	48
3.2. X-ışını Kırınım Desenleri	49
3.3. Yoğunluk Ölçümü	57
3.4. Optik ve Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	60
3.5. Mıknatislanma Eğrileri	67
3.6. Curie Sıcaklığı	78
4. SONUÇLAR	83
5. ÖNERİLER	86
6. KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	

Doktora Tezi

ÖZET

Ni VE Cu KATKILI Nd-Fe-B MIKNATISLARININ ÜRETİMİ VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet BAŞOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ekrem YANMAZ

2013, 90 sayfa

Bu çalışmada, ticari olarak satın alınan $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ külçe halindeki alaşımdan sıcaklık, Cu, Ni ve Ni+Cu serileri olmak üzere dört seri örnek üretildi. Üretilen örneklerin yapısal özellikleri X-ışını kırınımı ve yoğunluk ölçümleri alınarak yapıldı. Mikro yapısı polarize optik ve taramalı elektron mikroskopları kullanılarak yapıldı. Manyetik özellikleri ise mıknatıs karakterizasyon cihazı ve DTA-TG cihazı kullanılarak oda sıcaklığında yapıldı.

Sıcaklık serisi örneklerde, 1050 °C sinterleme sıcaklığında üretilen mıknatısın manyetik olarak en iyi özelliğe sahip olduğu bulundu. Aynı alaşıma öğütme ile erime sıcaklığı düşük Cu ve erime sıcaklığı yüksek olan Ni elementi katkısı yapıldı. % 0,2 oranında Cu katkısı yapılan örneğin yoğunluğunun arttığı görüldü. Aynı oranda yapılan Ni katkısının manyetik özelliği geliştirdiği bulundu. Yapılan katkıların ana faz olan $Nd_2Fe_{14}B$ fazının içine girmediği taneler arası fazların arasına dağıldığı görüldü. Cu elementinin üretilen örneklerin Curie sıcaklığını değiştirmedeği, bunun yanında Ni elementinin örneklerin Curie sıcaklığını yükselttiği belirlendi. Ni ve Cu elementinin aynı anda katkı yapıldığı örneklerde, % 0,2 oranında katkının hem mekanik hem de manyetik özelliği geliştirdiği bulundu. Bu seri örneklerde katkı miktarı ile Curie sıcaklığı yükselmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kalıcı mıknatıslanma, Sinterlenmiş Nd-Fe-B mıknatısı, Tozların öğütülmesi, Manyetik toz, Isıl işlem

Phd. Thesis

SUMMARY

THE FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF
Ni AND Cu DOPED Nd-Fe-B MAGNETS

Mehmet BAŞOĞLU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Ekrem YANMAZ
2013, 90 Pages

In this study, four series of samples which are called as temperature, Cu, Ni and Ni+Cu series were produced from commercial $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ ingot. Structural properties of the produced samples were performed by X-ray diffraction and density measurements. Microstructure observations were carried out using polarized optic and scanning electron microscopes. Magnetic properties of the samples were performed by both the magnet tester and DTA-TG devices at room temperature.

For samples of temperature series, it is found that the magnet sintered at 1050 °C showed the best magnetic properties. Ni with high melting point and Cu with low melting point were doped to $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ ingot. It was seen that doping with 0.2 at.% Cu increased the density of the sample while the same amount of Ni-doping enhanced the magnetic properties of the specimen. It was also observed that Ni and Cu doping did not enter inside of main phase of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Instead, they distributed in the intergranular phases. It was found that Ni doping increased the Curie temperature of the magnet whereas Cu doping did not significantly change the Curie temperature. Both the magnetic and mechanic properties of the magnets improved after doping with 0.2 at.% Ni+Cu. For these samples, Curie temperature also increased with the increase of Ni and Cu doping.

Key Words: Permanent magnets, Sintered Nd-Fe-B magnets, Powder blending, Magnetic powder, Heat-treatment

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 1. 20. yüzyılda kalıcı mıknatısların gelişimi	2
Şekil 1. 2. a) Pirinç bağlı mıknatıs taşı, b) demir blok ve c) NdFeB mıknatıs (Her biri aynı manyetik enerjiyi depolar)	2
Şekil 1.3. Manyetik momentlerin işaretlerinin şematik gösterimi	6
Şekil 1.4. Manyetik maddelerin manyetik alınganlığının sıcaklık ile değişimi	10
Şekil 1.5. Başlangıç mıknatıslanma eğrisi ve ferromanyetik maddelerin geçirgenliği	11
Şekil 1.6. Karbonsuzlaştırılmış çeliğin bağlı geçirgenliği	11
Şekil 1.7. Mıknatıslanmış külçe örnek a) yüksek enerji durumu, b) orta seviyede enerji durumu ve c) düşük enerji durumu	14
Şekil 1.8. a) Domain duvarı, b) manyetik alanın uygulanması ile domain duvarının hareketi.....	15
Şekil 1.9. Histerezis çevrim.....	16
Şekil 1.10. Histerezis boyunca çeşitli noktalarda domain yönelimlerinin dağılımı.....	16
Şekil 1.11. Küçük histerezis çevrim.....	17
Şekil 1.12. Demirin kristal yapısı ve çeşitli eksenler boyunca mıknatıslanma eğrileri.....	18
Şekil 1.13. Tek eksenli anizotropiye sahip örnek.....	19
Şekil 1.14. Tek eksenli anizotropiye sahip bir örneğin a) $M-H$ ve b) $B-H$ mıknatıslanma eğrileri	22
Şekil 1.15. Şekil anizotropisine sahip bir örnek.....	23
Şekil 1.16. Şekil anizotropisine sahip bir örneğin $B-H$ eğrisi	24
Şekil 1.17. Yumuşak ve sert malzemelerin $B-H$ çevrimleri	25
Şekil 1.18. Silisyum çeliğinin μ_r-H eğrisi	26
Şekil 1.19. $B-H$ eğrisinin ikinci çevrimi a) demanyetizasyon eğrisi ve b) BH 'nin H 'ye göre çizimi.....	28
Şekil 1.20. $Nd_2Fe_{14}B$ birim hücresi	30
Şekil 1.21. Nd-Fe-B üçlü sistemin faz diyagramı.	31
Şekil 1.22. İndirgeme-difüzyon metodunun Nd-Fe-B alaşımı üretmek için kullanılan işlem adımları.....	33
Şekil 2.1. Öğütmede kullanılan Retsch-PM100 düzlemsel bilyeli değirmen ve öğütme kabı.....	39
Şekil 2.2. Eldivenli kutu	40
Şekil 2.3. Manyetik alanda presleme sistemi	41

Şekil 2.4. Malvern Mastersizer cihazının genel görünümü.....	44
Şekil 2.5. Taramalı elektron mikroskobu (ZEISS EVO LS10).....	45
Şekil 2.6. Miknatis karakterizasyon cihazı.....	46
Şekil 2.7. DTA-TG cihazı	47
Şekil 3.1. a) 20 mm ve 12 mm, b) 3mm çaplı topraklarla öğütülen alaşımın tanecik boyutu.....	48
Şekil 3. 2. $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımının XRD deseni	49
Şekil 3.3. Sıcaklık serisi örneklerin XRD desenleri.....	50
Şekil 3.4. Cu serisi örneklerin XRD desenleri	52
Şekil 3.5. Ni serisi örneklerin XRD desenleri	53
Şekil 3.6. Ni+Cu serisi örneklerin XRD desenleri	54
Şekil 3.7. Sıcaklık serisi örneklerinin örgü parametreleri	56
Şekil 3.8. Ni+Cu katkılı örneklerinin örgü parametreleri	56
Şekil 3.9. Sıcaklık serisi örneklerin yoğunlukları	58
Şekil 3.10. Cu serisi örneklerin yoğunlukları.....	58
Şekil 3.11. Ni serisi örneklerin yoğunlukları	59
Şekil 3.12. Ni+Cu serisi örneklerin yoğunlukları.....	59
Şekil 3.13. Sıcaklık serisi örneklerin optik fotoğrafları; (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C ve (d) 1100 °C.....	60
Şekil 3.14. Cu serisi örneklerin optik fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6	61
Şekil 3.15. Ni serisi örneklerin optik fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6	62
Şekil 3.16. Ni+Cu serisi örneklerin optik fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6.....	63
Şekil 3.17. Sıcaklık serisi örneklerin SEM fotoğrafları; (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C ve (d) 1100 °C.....	64
Şekil 3.18. Cu serisi örneklerin SEM fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6	65
Şekil 3.19. Ni serisi örneklerin SEM fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6	66
Şekil 3.20. Ni+Cu serisi örneklerin SEM fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6.....	67
Şekil 3.21. (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C ve (d) 1100 °C'de sinterlenen örneklerin B-H eğrileri.....	69
Şekil 3.22. Sıcaklık serisi örneklerin demanyetizasyon eğrileri	70
Şekil 3.23. Sıcaklık serisi örneklerin ürettiği maksimum enerji yoğunluğu değerleri	70

Şekil 3.24. (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6 Cu katkısı yapılan örneklerin B-H eğrileri	71
Şekil 3.25. Cu serisi örneklerin demanyetizasyon eğrileri	72
Şekil 3.26. Cu serisi örneklerin ürettiği maksimum enerji yoğunluğu değerleri	72
Şekil 3.27. (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6 Ni katkısı yapılan örneklerin B-H eğrileri	74
Şekil 3.28. Ni serisi örneklerin demanyetizasyon eğrileri.....	75
Şekil 3.29. Ni serisi örneklerin ürettiği maksimum enerji yoğunluğu değerleri	75
Şekil 3.30. (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6 Ni+Cu katkısı yapılan örneklerin B-H eğrileri.....	76
Şekil 3.31. Ni+Cu serisi örneklerin demanyetizasyon eğrileri.....	77
Şekil 3.32. Ni+Cu serisi örneklerin ürettiği maksimum enerji yoğunluğu değerleri	77
Şekil 3.33. Sıcaklık serisi örneklerin kütle değişimi-sıcaklık eğrileri.....	79
Şekil 3.34. Cu serisi örneklerin kütle değişimi-sıcaklık eğrileri	80
Şekil 3.35. Ni serisi örneklerin kütle değişimi-sıcaklık eğrileri.....	81
Şekil 3.36. Ni+Cu serisi örneklerin kütle değişimi-sıcaklık eğrileri.....	82

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. 1. Manyetik nicelik tanımları	4
Tablo 1. 2. Manyetik nicelik birimleri	5
Tablo 1.3. Manyetik alınganlığın işaretine göre manyetizma	6
Tablo 1.4. Diyamanyetik maddelerin manyetik alınganlığı	7
Tablo 1.5. Diyamanyetik minerallerin manyetik alınganlığı	7
Tablo 1.6. Paramanyetik maddelerin manyetik alınganlığı	8
Tablo 1.7. Ferromanyetik maddelerin mıknatıslanma değerleri ve Curie sıcaklıkları	12
Tablo 1.8. Atomların konumları, sayıları ve x, y, z koordinatları	30
Tablo 1.9. Nd-Fe-B l sisteminde sabit ve tek değişkenli reaksiyonlar	31
Tablo 2.1. Cu serisi örneklerin bileşim miktarları	41
Tablo 2.2. Ni serisi örneklerin bileşim miktarları	42
Tablo 2.3. Ni+Cu serisi için bileşen miktarları	43
Tablo 3.1. Örneklerin Curie sıcaklıkları	78

SEMBOLLER DİZİNİ

\vec{B}	: Manyetik indüksiyon
B_r	: Kalıcı mıknatıslanma
\vec{E}	: Elektrik alan
\vec{H}	: Manyetik alan
H_c	: Özden gidergenlik
m	: Manyetik moment
\vec{M}	: Mıknatıslanma
M_s	: Doyum mıknatıslanması
T_c	: Curie sıcaklığı
μ_0	: Boşluğun manyetik geçirgenlik katsayısı
ϕ	: Manyetik akı
κ	: Manyetik alınganlık
$(BH)_{maks.}$: Maksimum enerji üretimi değeri
μ	: Manyetik geçirgenlik
μ_B	: Bohr magnetonu

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Kalıcı manyetizmanın tarihi yüzyıllar öncesine dayanmaktadır. Manyetizmanın ilk araştırmaları M.Ö. 6. yüzyıldaki Yunan filozof Thales'e kadar uzanır. Buna rağmen manyetizmanın modern anlayışı 1600'lü yıllarda başlamıştır. Aşağıda manyetizmadaki önemli gelişmeler yıllara göre verildi:

1600: Dr. William Gilbert manyetizma üzerinde ilk sistematik deneylerini "De Magnete" adlı eserinde yayınladı.

1819: Oerstead kaza eseri, akım taşıyan telin pusulanın iğnesini saptırdığını keşfederek manyetizma ve elektrik arasında bağlantı kurdu.

1825: Sturgeon elektromıknatısı keşfetti.

1880: Warburg demir için ilk histerezis döngüyü üretti.

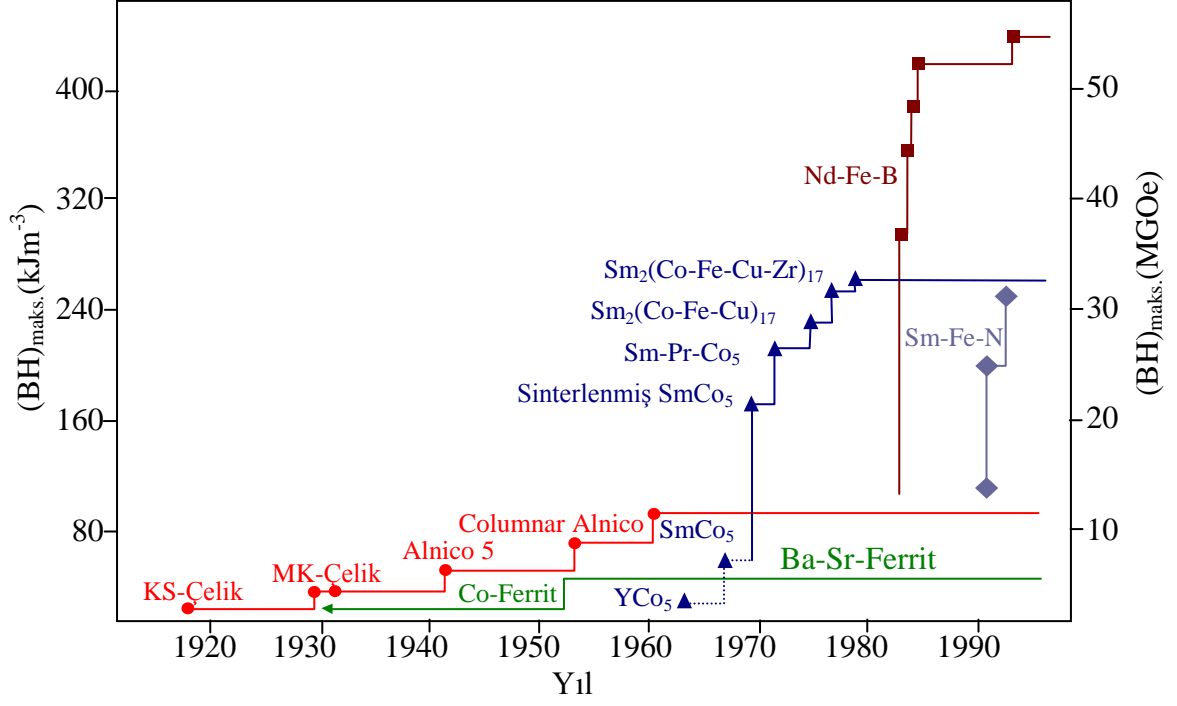
1895: Curie yasası öngörüldü.

1905: Langevin, paramanyetizma ve diamanyetizma teorilerini ilk kez açıkladı.

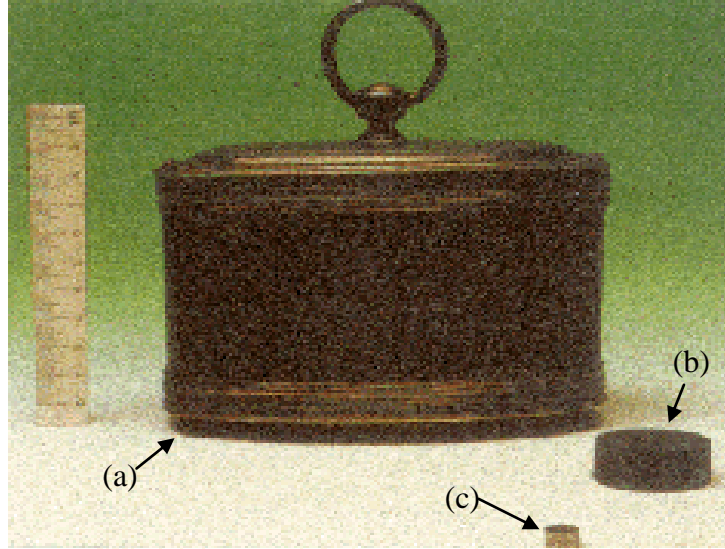
1906: Weiss ferromanyetik teoriyi öngördü.

1920: Elektron spini ve karşılıklı etkileşim teorilerini içeren manyetizma fiziği geliştirildi (kuantum mekaniğin başlangıcı).

Kalıcı manyetik maddelerin gelişimi adım adım oldu. Her madde yenisi ile yer değiştirmeden önce geliştirildi ve iyileştirildi. 20. yüzyıl boyunca kalıcı manyetik maddelerin gelişimi Şekil 1.1'de görülmektedir. Bu şekilde, yatay eksen yılları verirken dikey eksenler mıknatısların ürettiği maksimum enerjiyi göstermektedir. Aynı güçteki mıknatısların boyutundaki değişim Şekil 1.2'deki fotoğrafta görülmektedir.



Şekil 1. 1. 20. yüzyılda kalıcı mıknatısların gelişimi



Şekil 1. 2. a) Pirinç bağlı mıknatıs taşı, b) demir blok ve c) NdFeB mıknatıs (Her biri aynı manyetik enerjiyi depolar)

Mıknatıs Taşı (Lodestone): Bu bilinen ilk kalıcı mıknatıstır. Doğal olarak oluşan demir oksit (Fe_3O_4) bileşiğinden meydana gelir. Bu tip kayaların, anlık mıknatıslanmasını sağlayan manyetik alanın yıldırım çarpmalarının sonucunda ortaya çıktığı

düşünülmektedir. Burada, manyetik alan üretimi düşük, buna rağmen, mıknatıslığın bozulma direnci yüksektir.

Manyetik Karbon Çelik: Bu mıknatıslar 18. yüzyılda keşfedildi. Mıknatıs taşına göre yüksek manyetik doygunluğa sahip olmalarına rağmen, demanyetize olmaya yatkındırlar.

Alnico Mıknatıslar (Al, Co ve Ni tabanlı alaşımlar):1930'larda keşfedilen Alnico ilk modern kalıcı mıknatıstır. Bu mıknatısların özellikleri şekil anizotropisine dayanır. İki fazlı nano yapıya sahip olan bu mıknatısta manyetik olmayan Al-Ni matrisi içine dağılmış manyetik Fe-Co iğneli yapı vardır. Yüksek Curie sıcaklığından dolayı (~850 °C), bugün hala bazı uygulamalarda kullanılmaktadır.

Kobalt Platin Mıknatıslar: Bu mıknatıslar 1950'lerde keşfedildi. Alnico'lardan daha iyi olan geliştirilmiş özellikleri ve korozyon direnci, bu mıknatısları zamanında biyomedikal olaylarda kullanılmasında en uygun aday yaptı. Yüksek maliyetleri yüzünden geniş kullanım alanı edinemedi ve nadir element mıknatısları bunların yerini aldı.

Sert Demir Mıknatısları (BaFe₁₂O₁₉ veya SrFe₁₂O₁₉): Bu mıknatıslar son zamanların en önemli ticari mıknatısları oldu. Anizotropik yapıları sayesinde yüksek artık mıknatıslanmaya sahiptirler. Buna rağmen enerji üretimleri düşüktür. Ana maddesinin bol ve üretim maliyetinin düşük olması bu mıknatısların kullanım alanını genişletmiştir. Bu mıknatıslar, halen daha külçe uygulamalarda kullanılan en yaygın mıknatıslardandır.

Samaryum Kobalt: Kobalt, demir, nadir toprak elementlerinin alaşımı olan bu mıknatıs 1960'larda keşfedildi. Samaryum kobalt mıknatıslarının en önemli özelliği depoladığı enerji değerinin yüksek olmasıdır. Bu mıknatısı oluşturan bileşiklerden sadece SmCo₅ mıknatısının ticari önemi vardır. 1980'lere kadar en güçlü mıknatıs olarak bilinen Sm-Co tabanlı mıknatıslarının maliyetlerinin yüksek oluşu dezavantajıdır. Bu mıknatıslar iyi ısıl kararlılığa sahiptir ve bu sebepten dolayı yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulan uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Neodyum Demir Bor Mıknatıslar: İlk olarak 1984 yılında üretildi. Demanyetizasyona karşı iyi direnç ve yüksek manyetik doygunluğa sahiptirler. Samaryum ve kobaltın fiyatının yüksek olması bu mıknatısların kullanım alanlarını çoğalttı. Yüksek enerji üretimine rağmen bu mıknatıslar düşük Curie sıcaklığına (~312 °C) sahiptirler ki; bu onların yüksek sıcaklık isteyen uygulamalarda kullanımını kısıtlar. Bu dezavantajlara rağmen ticari olarak özellikle de küçük boyut gerektiren uygulamalarda kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

Samaryum Demir Nitrat: Bu alaşımların geliştirilmesi halen devam etmektedir. Demanyetizasyona karşı yüksek dirençleri, yüksek manyetizasyonları, korozyona karşı dirençleri ve neodyum-demir-bora kıyasla yüksek sıcaklık kararlılığı sayesinde kalıcı mıknatıs uygulamalarında gelecek vaat eden bir mıknatıstır (URL-1, 2012).

1.2. Manyetik Nicelik Tanımları ve Birimleri

Genel olarak manyetizmada iki birim sistemi vardır. Bunlardan birincisi CGS veya Gaussian sistemi, ikincisi ise MKS veya SI birim sistemidir. Bu tezde SI birim sistemi kullanıldı. Tablo 1.1’de manyetizmada kullanılan niceliklerin tanımları gösterildi. Karşılaştırma bakımından iki sistem ve dönüştürücü katsayıları da Tablo 1.2’de verildi (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).

Tablo 1. 1. Manyetik nicelik tanımları

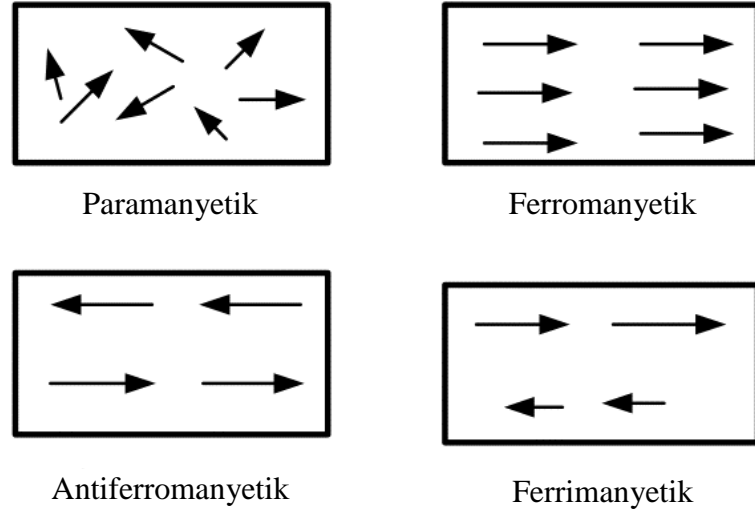
Manyetik Nicelik	Sembol	Tanım
Manyetik alan	H	Hareket eden elektrik yüküne etki eden Lorentz kuvveti.
Manyetik moment	m	$m = P\ell H \sin\theta$. (P düzgün bir H alanı ile θ açısı yapan ve ℓ uzunluğundaki bir mıknatısın ucundaki kutup şiddeti)
Mıknatıslanma	M	Mıknatıslanma yoğunluğu veya mıknatıslanma birim kesit alanı başına kutup şiddeti (p / a).
Manyetik akı	ϕ	Verilen bir alanı dik kesen kuvvet çizgi sayısı.
Manyetik indüksiyon	B	Birim yüzeydeki manyetik alan miktarı. Mıknatıslanma ve manyetik alanın vektörel toplamına eşit. $B = \mu_0 (H + M)$
Manyetik alınganlık	κ	$\kappa = \frac{M}{H}$
Manyetik geçirgenlik	μ	$\mu = \frac{B}{H}$
Bohr magnetonu	μ_B	$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m}$ e : elektron yükü h : Planck sabiti m : elektronun kütlesi c : ışığın hızı

Tablo 1. 2. Manyetik nicelik birimleri

Nicelik	Sembol	CGS&Gaussian	Dönüştürme katsayısı	SI&MKS
Manyetik indüksiyon	B	Gauss (G)	10^{-4}	Tesla (T), Wb/m ²
Manyetik akı	ϕ	Maxwell (Mx), G.cm ²	10^{-8}	Weber (Wb), volt.saniye (V.s)
Manyetik alan şiddeti	H	Oersted (Oe)	$10^3/4\pi$	A/m
Mıknatıslanma (Hacim)	M	emu/cm ³	10^{-3}	A/m
Mıknatıslanma (Kütle)	σ, M	emu/g	$4\pi \times 10^{-7}$	Wb.m/kg
Manyetik moment	m	emu, erg/G	10^{-3}	A.m ² , J/T
Manyetik dipol moment	j	Emu, erg/G	$4\pi \times 10^{-10}$	Wb.m
Alınganlık (hacim)	χ, κ	boyutsuz, emu/cm ³	$4\pi, (4\pi)^2 \times 10^{-7}$	boyutsuz, Wb(A.m)
Alınganlık (kütle)	χ_p, κ_p	cm ³ /g, emu/g	$4\pi \times 10^{-6},$ $(4\pi)^2 \times 10^{-13}$	m ³ /mol, H.m ² /mol
Geçirgenlik	μ	boyutsuz	$4\pi \times 10^{-7}$	H/m, Wb/(A.m)
Maksimum enerji üretimi	$(BH)_{maks.}$	MGOe	7,958	kJ.m ³

1.3. Manyetizma Çeşitleri

Tüm maddeler bileşimine ve durumuna bakılmasızın belirli manyetik özelliğe sahiptirler. Maddeler manyetik özelliklerine göre beş ana gruba ayrılır. Diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik. Genellikle son üç grubun manyetik alınganlığı diğerlerinden daha yüksektir. Maddelerin manyetik momentlerinin yönü ve büyüklükleri kabaca Şekil 1.3'te görülmektedir. Tablo 1.3'te de manyetik alınganlığın işaretine göre malzemelerin manyetik sınıflara ayrılması verilmiştir (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).



Şekil 1.3. Manyetik momentlerin işaretlerinin şematik gösterimi

Tablo 1.3. Manyetik alınganlığın işaretine göre manyetizma

Parametre	Diyamanyetizma	Paramanyetizma Antiferromanyetizma	Ferromanyetizma Ferrimanyetizma
Alınganlık	<0	≥ 0	$\gg 0$
Bağlı geçirgenlik	<1	≥ 1	$\gg 1$

1.3.1. Diyamanyetizma

Diyamanyetizma, dış manyetik alan tarafından oluşturulan manyetik momentin elektron yörüngelerini değiştirmesi sonucu ortaya çıkar. Böylece indüklenen akım ekstra bir manyetik moment oluşturur. Bununla birlikte Lenz kanununa göre, oluşan manyetik moment uygulanan manyetik alana zıt yöndedir. Bu nedenle, diyamanyetik madde uygulanan manyetik alanı dışarılar. Bu etkiyi sıcaklıktan bağımsız olarak her diyamanyetik madde gösterir. Diyamanyetik maddeler 10^{-5} (SI) mertebesinde çok küçük ve negatif işaretli manyetik alınganlık değerine sahiptirler.

Birkaç inorganik ve hemen hemen bütün organik moleküller diyamanyetik özellik gösterirken, birçok diyamanyetik maddenin özelliği daha güçlü olan paramanyetik ve ferromanyetik etki tarafından bastırılır. Örnek olarak, bu şekilde negatif küçük manyetik alınganlığa sahip fakat pozitif paramanyetik ve ferromanyetik katkı tarafından bastırılmış

birkaç madde Tablo 1.4'te verilmektedir. Tablo 1.5'te de çeşitli diyamanyetik minerallerin manyetik alınganlığı göstermektedir (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).

Tablo 1.4. Diyamanyetik maddelerin manyetik alınganlığı

Madde	$\kappa[\text{SI}] \times 10^{-5}$	$\chi[\text{m}^3/\text{kg}] \times 10^9$
Bakır	-1,00	-1,10
Çinko	-1,40	-1,96
Altın	-3,60	-1,86
Kurşun	-1,56	-1,38
Elmas	-2,00	-5,60
Su	-0,90	-9,00
Etilalkol	-0,73	-9,30

Tablo 1.5. Diyamanyetik minerallerin manyetik alınganlığı

Mineral	Kimyasal Formülü	Kütle manyetik alınganlığı $\chi[\text{m}^3/\text{kg}] \times 10^9$
Kuvars	SiO_2	-6,0
Kalsiyum Karbonat	CaCO_3	-4,8
Sfalerit	ZnS	-3,2
Galena	PbS	-4,4
Baddeleyit	ZrO_2	-1,4
Barit	BaSO_4	-3,8
Magnezit	MgCO_3	-6,4
Apatit	$\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F},\text{Cl})$	-3,3
Fluorit	CaF_2	-7,9
Halit	NaCl	-9,0
Kaolinit	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	-20,0

1.3.2. Paramanyetizma

Paramanyetik maddelerde, manyetik atomlar veya iyonlar kalıcı özden manyetik momente sahiptirler. Alınganlık, uygulanan manyetik alan ve ısıt titreşimler ile ilişkilidir. Manyetik alan uygulanmadığında momentlerin doğrultuları rastgeledir. Manyetik alan

uygulandığında küçük bir mıknatıslanma oluşur. Manyetik alınganlık çok küçüktür ve mutlak sıcaklıkla ters orantılıdır.

Dış manyetik alanda ve normal koşullar altında ($\mu_M H/kT \ll 1$, burada μ_M manyetik moment, k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır) paramanyetik maddenin mıknatıslanması aşağıdaki gibidir.

$$M = \frac{(c\mu_0 n \mu_M^2)H}{kT} \quad (1.1)$$

Burada c sabittir ve n manyetik dipollerin sayıdır. Paramanyetik maddelerin alınganlığı ise

$$\kappa = \frac{c\mu_0 n \mu_M^2}{kT} = \frac{C}{T} \quad (1.2)$$

ile verilir. C Curie sabitidir. Denklem 1.2 Curie yasası olarak adlandırılır.

Denklem 1.1'e göre paramanyetik maddelerde, mıknatıslanmanın alan şiddetine bağımlılığı doğrusaldır. Birçok durumda ($T=300$ K ve $B=1$ T gibi), üstteki denklemler kullanılır. Olağan dışı durumlarda (kriyojenik sıcaklık ve yüksek manyetik alan gibi) doyum etkisi görülür. Paramanyetik maddelerin alınganlığı manyetik alandan bağımsızdır. Tablo 1.6 bazı paramanyetik madde ve bileşikler için manyetik alınganlık değerini göstermektedir (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).

Tablo 1.6. Paramanyetik maddelerin manyetik alınganlığı

Maddeler	Kütle manyetik alınganlığı χ [m^3/kg] $\times 10^9$	Hacimsel manyetik alınganlık [SI] $\times 10^5$
Alüminyum	7,67	2,1
Krom	42,00	30,2
Titanyum	42,20	19,0
Vanadyum	73,00	44,5
Platin	12,30	26,4
Zirkonyum	16,70	10,8
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	76,70	17,5
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	201,00	39,8
MnO	860,00	445,5

1.3.3. Ferromanyetizma

Ferromanyetik maddelerde komşu atomlar arasında etkileşim çok güçlüdür. Bu nedenle tüm atomların manyetik momentleri ısıt titreşimlerden kaynaklanan rastgele kuvvete karşı birbirine paralel olacak şekilde hizalanırlar. Spinleri birbirine paralel hizalayan güçlü iç manyetik alana, moleküler veya Weiss alanı denir.

$$H_w = \lambda M \quad (1.3)$$

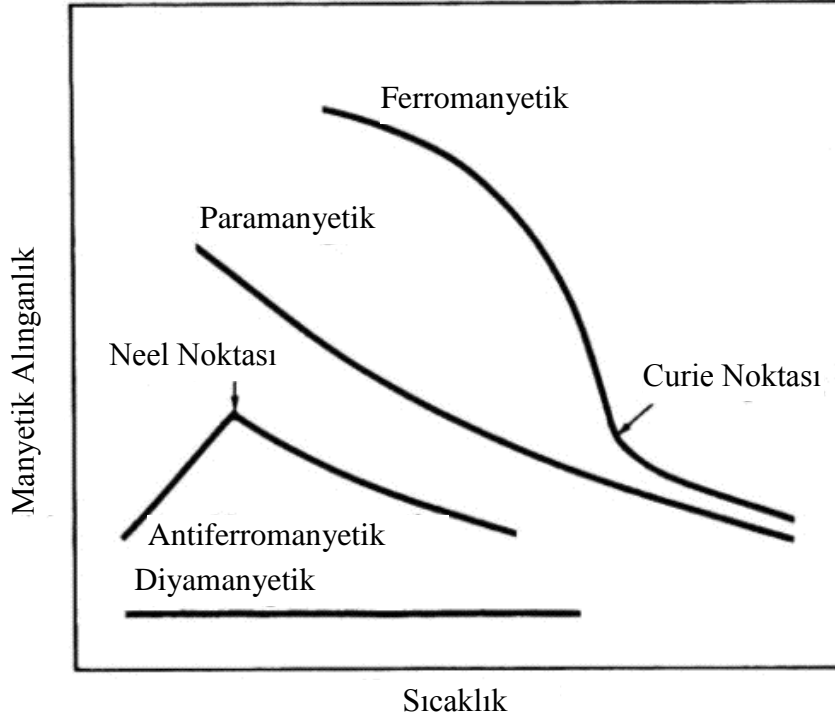
λ Weiss sabitidir. Bu alan, değiş-tokuş etkileşimi adı verilen kuantum mekaniksel işlemin sonucunda meydana gelir. Weiss'e göre moleküler alan çok büyüktür, büyüklüğü dış manyetik alandan bağımsız ve yönü sabittir. Bununla birlikte, moleküler alan daima mıknatıslanmaya paraleldir. Ferromanyetik maddeler, Curie sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta dışarıdan manyetik alan uygulanmasa bile kendiliğinden mıknatıslanırlar. Bu eğilim, doyuma ulaşmada dış manyetik alana yardım eder.

Dış manyetik alan yokluğunda manyetik maddelerin tamamen mıknatıslanması teori ile pratik arasında bir çelişkiye yol açar. Genelde bu şekildeki maddelerde mıknatıslanma görülmez. Aslında, teori mikroskobik açıdan doğrudur. Fakat makroskobik skalada ferromanyetik madde Weiss bölgesi adı verilen, her biri kendiliğinden mıknatıslanmış, fakat aynı yönde olmayan, alt bölümlere ayrılır. Mıknatıslanma bölgeler içinde maksimumdur, fakat bölgeler birbirini dengeler ve makroskobik skalada mıknatıslanma yok olur.

Doygunluk mıknatıslanmasının değeri sıcaklıkla değişir. $T=0$ K'de maksimum değerini, Curie sıcaklığında (T_c) ise minimum değerini alır. T_c 'in üzerinde, ferromanyetik maddenin davranışı paramanyetik maddenin davranışına benzer. Mıknatıslanma alanla doğru orantılıdır. Alınganlık, sıcaklığın artmasıyla azalmasına rağmen Denklem 1.2 ile verilmez.

$$\kappa = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.4)$$

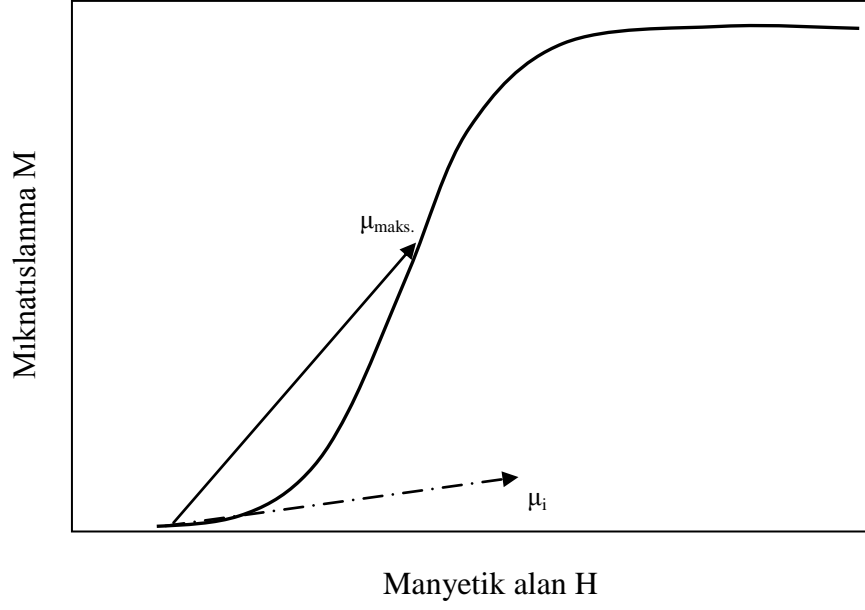
Denklem 1.4 Curie-Weiss yasası olarak adlandırılır. Manyetik alınganlığın sıcaklıkla değişimi Şekil 1.4'de görülmektedir.



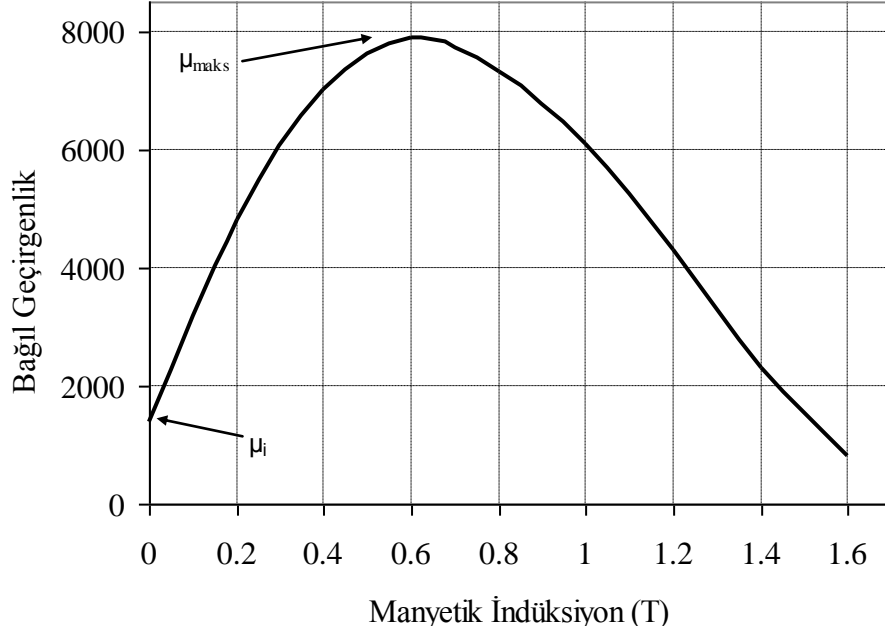
Şekil 1.4. Manyetik maddelerin manyetik alınganlığının sıcaklık ile değişimi

Paramanyetik ve diyamanyetik maddelerin aksine, ferromanyetik maddelerin mıknatıslanması sadece alan büyüklüğüne değil aynı zamanda malzemenin manyetik geçmişine ve şekline de bağlıdır. Örneğin, ferromanyetik bir maddede dışarıdan uygulanan manyetik alan kaldırıldıktan sonra artık mıknatıslanma kalabilir.

Manyetik geçirgenlik ($\mu = B/H$) uygulanan manyetik alana bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Başlangıç geçirgenliği (μ_i) ve maksimum geçirgenlik (μ_{maks}) Şekil 1.5'te görüldüğü gibi mıknatıslanma eğrisinin eğimi gibi özelliklerini tanımlamada önemli bir parametredir. Başlangıç geçirgenliği dış manyetik alan sıfıra yaklaştığındaki geçirgenliğin davranışını gösterir. Manyetik alanın artmasıyla ferromanyetik geçirgenlik artar ve maksimum değere ulaşır. Manyetik alanın daha da artmasıyla geçirgenlik azalır ve bağlı geçirgenlik asimptotik olarak 1'e yaklaşır. Bu yönelim Şekil 1.6'da görülmektedir. Manyetik alınganlık, geçirgenlik ile aynı yönelime sahiptir ve yüksek manyetik alanlarda asimptotik olarak sıfıra yaklaşır.



Şekil 1.5. Başlangıç mıknatıslanma eğrisi ve ferromanyetik maddelerin geçirgenliği



Şekil 1.6. Karbonsuzlaştırılmış çeliğin bağıl geçirgenliği

Ferromanyetizma, periyodik tabloda dokuz elementte meydana gelir. Bunların üç tanesi geçiş metali (demir, kobalt ve nikel), altı tanesi nadir toprak metali (gadolinium, terbiyum, disprosyum, holmiyum, erbiyum ve tulyum)'dir. Bu üç geçiş metalini içeren çoğu alaşımlar ferromanyetiktir. Saf durumda manganez ferromanyetik olmamasına

rağmen, manyetik olmayan element ile yaptığı alaşımlar ferromanyetik özelliğe sahip olabilir. Bahsedilen üç geçiş metali ile ferromanyetik özelliğe sahip birkaç malzeme için Curie sıcaklığı ve mıknatıslanma değerleri Tablo 1.7’de görülmektedir (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).

Tablo 1.7. Ferromanyetik maddelerin mıknatıslanma değerleri ve Curie sıcaklıkları

Madde	Mıknatıslanma $\mu_0 M_s$ [T] 0 K’de	Curie sıcaklığı T_c [°C]
Demir	2,18	770
Nikel	0,64	358
Kobalt	1,81	1120
Armco	2,11	
Si-Fe	1,97	
Permalloy 45	1,60	
Permendur	2,45	
Mumetal	0,80	

1.3.4. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik maddeler paramanyetik maddeler gibi pozitif alınganlığa sahiptirler. Fakat paramanyetik maddelerden farklı olarak, manyetik alınganlıkları sıcaklık azaldığında kararlı bir şekilde artmaz. Belirli bir sıcaklığın üzerinde alınganlık aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\kappa = \frac{C}{T + T_N} \quad (1.5)$$

Burada T_N Neel sıcaklığıdır. Bu kritik sıcaklıkta alınganlık yukarıdaki eşitliğe uymaz. Bu sıcaklığın altında alınganlık, sıcaklığın azalması ile azalır. Bu durum Şekil 1.4’te gösterilmiştir.

Neel teorisine göre, antiferromanyetik bir madde iki alt örgüden oluşur. Bunlar spinin paralel ve antiparalel olması durumlarıdır. Neel bu iki alt örgünün manyetik

momentinin eşit olduğunu varsaymıştır. Bu nedenle net manyetik moment Şekil 1.3'te görüldüğü gibi sıfırdır (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).

1.3.5. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemelerde, atomik momentler antiparalel sıralanmıştır. Fakat bir yöne yönelmiş momentlerin toplamı zıt yöne yönelmiş momentlerden fazla olduğu için bu malzemelerde net manyetik moment vardır (Şekil 1.3). Bu tip malzemeler ferromanyetik malzemelere benzer şekilde histerisize ve manyetik doyum noktasına sahiptirler. Ayrıca, ferrimanyetik malzemeler de Curie sıcaklığının üzerinde paramanyetik özelliğe sahip olurlar (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).

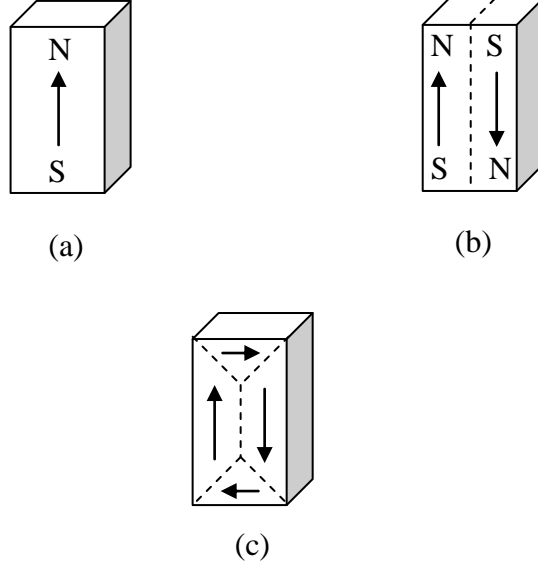
1.4. Manyetik Domainler

Ferromanyetik malzemelerde atomik momentlerin çiftlenmesi Curie sıcaklığının altında momentlerin kendiliğinden yönlenmesine neden olur. Bu nedenle, ferromanyetik malzemelerden oda sıcaklığında manyetik olarak doymun olmaları beklenir. Ancak, bu malzemelerin makroskopik ölçekte mıknatıslanmadığı gözlenir. Bu manyetik domain kavramı ile açıklanabilir.

Domainler tipik olarak 10^{12} - 10^{15} atom içerir. Domainler içindeki atomik momentler, manyetokristal anizotropiye bağlıdır ve tercih edilen kristalografik eksen boyunca kendiliğinden yönelirler. Böylece, domaindeki momentlerin biri diğerine paralel olur ve manyetik doyumlulu lokal bir bölge oluştururlar.

Makroskopik veya külçe bir örnek çok sayıda değişik boyutlarda, şekillerde ve yönlere domain içerir. Örneğin mıknatıslanması, yapının bütünü tarafından ve bütün domainlerin yönelimleriyle tanımlanır. Domainler gelişi güzel yönlenmiş ise örnek mıknatıslanmamış, düzenli bir şekilde yönlenmiş ise mıknatıslanmıştır. Bu durum, ferromanyetik malzemelerde atomik momentlerin kendiliğinden sıralanması ile makroskopik olarak malzemenin mıknatıslanmamasını açıklamaktadır.

Homojen malzemelerde, domainler malzemenin içinde toplam enerji minimum olacak şekilde yerleşirler. Örneğin, Şekil 1.7'de görülen bir blok örnek düşünülürse, bu bloğun manyetostatik enerjisi Şekil 1.7a'da daha yüksek Şekil 1.7c'de daha düşüktür.



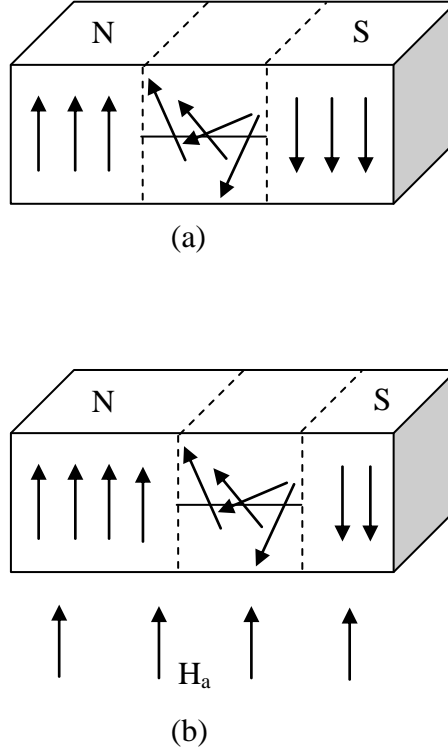
Şekil 1.7. Mıknatıslanmış külçe örnek a) yüksek enerji durumu, b) orta seviyede enerji durumu ve c) düşük enerji durumu

Homojen olmayan örneklerde domain yapısı safsızlıklar, dislokasyonlar, kristal sınırı, iç stres gibi kusurlardan etkilenir. Safsızlıklar çevrelediği bölgeden manyetik olarak farklı özelliğe sahip bir bölgedir. Dislokasyonlar kristal örgüdeki kusurlardır.

Komşu domainler domain duvarı adındaki bir geçiş tabakası ile birbirlerinden ayrılır (Şekil 1.8).

Domain duvarı ile ilgili ilk çalışmaları Bloch yaptığı için bu duvara Bloch duvarı da denir. Bir domain duvarı, kalınlığa ve bununla ilişkili olarak enerjiye sahiptir. Duvarın kalınlığı ve enerjisi birbiri ile yarışan iki etkinin analiziyle bulunur. Bu etkiler, spinlerin tercih edilen eksen boyunca yönlenmesini sağlayan manyetokristal anizotropisi (daha ince duvar) ve komşu spinlerin birbirine paralel olmasını isteyen değiş-tokuş etkisidir (daha kalın duvar). Duvar içindeki spinlerin yönleri bitişik iki domainin birinden başlar, diğerine doğru yavaşça değişir. Örneğin, iki komşu domain ters yönde yönlenmişlerse, duvarın içindeki spinler bir taraftan diğer tarafa 180° yön değiştirirler (Şekil 1.8a).

Domainler dışarıdan bir alan uygulandığında hareket edebilir. Örneğin, dış alan domain içindeki mıknatıslanmaya paralel uygulanırsa, duvar içindeki spinler alanın uyguladığı tork ile yönlerini alan yönüne çevirme eğilimindedirler. Spin yön değiştirdiği için, duvar manyetik alanla aynı yöne yönelmemiş domaine doğru hareket ederek, uygulanan manyetik alanla aynı yönlü domain genişler (Şekil 1.8b) (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).



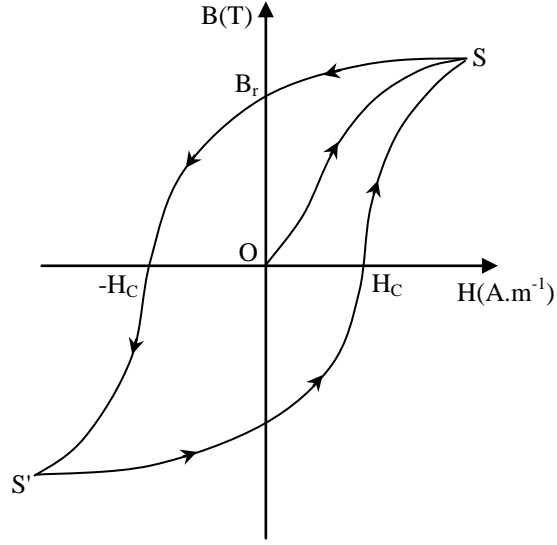
Şekil 1.8. a) Domain duvarı, b) manyetik alanın uygulanması ile domain duvarının hareketi.

1.5. Histerezis Çevrim

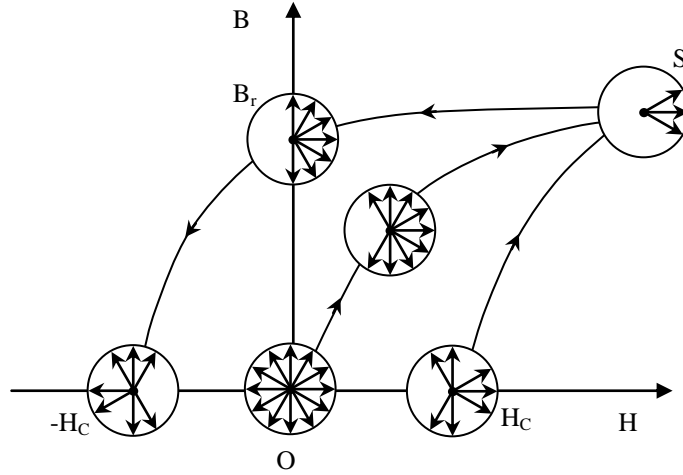
Kalıcı mıknatısların uygulamadaki tasarımı ve analizi için malzemenin makroskobik veya külçe özelliklerine ihtiyaç duyulur. Bu özellikler manyetik indüksiyonun veya mıknatıslanmanın uygulanan manyetik alana göre çizilen grafiği ile ifade edilebilir. Bu her iki grafikte $B = \mu_0(H + M)$ bağıntısıyla birbirine bağlıdır.

Tipik bir $B-H$ eğrisi Şekil 1.9'da görülmektedir. $B-H$ eğrisine histerezis çevrim denir. Bu eğri lineer değildir ve malzemenin mıknatıslanma geçmişine bağlıdır. Histerezis kelimesi Yunanca bir kelimedenden türetilmiş ve anlamı gecikmedir. Histerezis çevriminin enerjisi çevrimin alanına eşittir.

Tercihli ekseninde yönelmiş homojen dağılıma sahip bir örnek (manyetokristal anizotropi) düşünüldüğünde, başlangıçta Şekil 1.10'da, O noktasında görüldüğü gibi domainler rastgele yönelmiş ve örnek mıknatıslanmamıştır.



Şekil 1.9. Histerezis çevrim

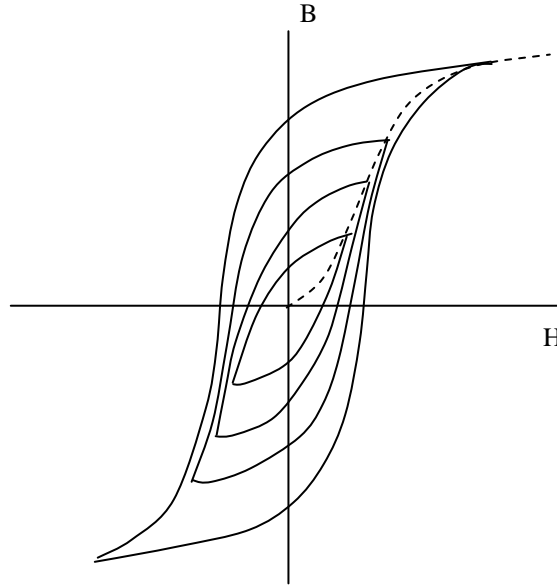


Şekil 1.10. Histerezis boyunca çeşitli noktalarda domain yönelimlerinin dağılımı

Manyetik alan pozitif yönde artırıldığında örnek OS ile belirtilmiş yolu S noktasına kadar izler. OS eğrisi başlangıç mıknatıslanma eğrisi olarak adlandırılır. Bu noktada hemen hemen tüm manyetik domainler alan yönünde yönelmiş olup artan manyetik alanla manyetik akıda az bir artış görülür (Şekil 1.10). Sonra madde manyetik doyum değerine ulaşır (S noktası). H sifıra doğru azalırken eğri yolu S noktasından B_r noktasına doğru olur. Bu noktada, manyetik alan sıfır olmasına rağmen madde içerisinde bir miktar manyetik akının hala var olduğu görülür. Bu kalıcı mıknatıslık olarak da bilinen artık

mıknatıslanmayı (B_r) ifade etmektedir. Bu nokta da, bazı manyetik domainler alan yönünden saparken bazıları hala alan yönünde sıralı haldedir. Manyetik alan kuvveti terslendirildiği zaman eğri, manyetik indüksiyonun sıfır olduğu $-H_c$ noktasına doğru hareket eder. Bu noktaya gidergenlik (zorlayıcı alan) değeri denir ve H_c ile gösterilir. Bu alan değeri madde içerisinde alan yönünde kalmış olan manyetik momentleri döndürerek manyetik indüksiyonu sıfır değerine getirir. Manyetik alan negatif yönde artarken, madde yeniden ters yönde doyum mıknatıslanma değerine yaklaşır (Şekil 1.9, S' noktası). Manyetik alanın sıfır değerine azaltılması ile yine malzemede kalıcı indüksiyon oluşur. Bu değer pozitif yöndeki değerine eşittir. Artan alanla, eğri önceki yolunu izlemeden H_c noktasından geçerek tekrar S noktasına ulaşarak döngüsünü tamamlar.

Şekil 1.9 büyük histerezis çevrim olarak adlandırılır. Aynı zamanda Şekil 1.11'de görüldüğü gibi küçük histerezis çevrim de vardır. Bu çevrim alanın $-H_c < H < H_c$ aralığında peş peşe değiştirilmesi ile oluşturulur (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).



Şekil 1.11. Küçük histerezis çevrim

1.6. Manyetik Anizotropi

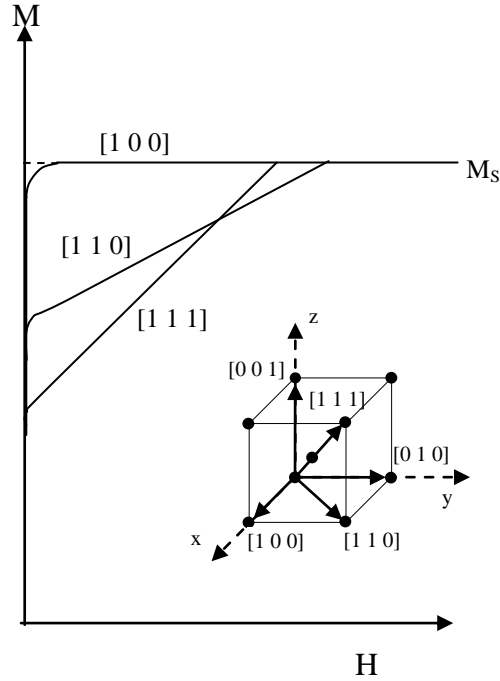
Manyetik anizotropi özelliğine sahip bir malzeme, farklı yönlerde farklı manyetik özellik gösterir. Anizotropi başlıca dört sınıfa ayrılır:

1. Manyetokristal anizotropi,
2. Şekil anizotropi,
3. Zor anizotropi,
4. Değiş tokuş anizotropi.

Burada, manyetik süreçte önemli bir rol oynadıkları için manyetokristal ve şekil anizotropisinin detayları verilecektir (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).

1.6.1. Manyetokristal Anizotropi

Manyetokristal anizotropi, mıknatıslanmanın tercih edilen bir yöne (kolay eksene) yönelmeye meyilli bir maddenin karakteristik özelliğidir. Örneğin, Demir (Fe) hacim merkezli kübik örgü yapısına sahiptir ve mıknatıslanmanın eşit olarak tercih ettiği 6 yön vardır: $[0 0 1]$, $[0 1 0]$, $[1 0 0]$, $[0 0 \bar{1}]$, $[0 \bar{1} 0]$ ve $[\bar{1} 0 0]$ (Şekil 1.12). Bir madde içindeki tercihli yönelim, düşük bir enerji düzeyi oluşturur ve bu da temelde spin-yörünge çiftleniminden kaynaklanır.



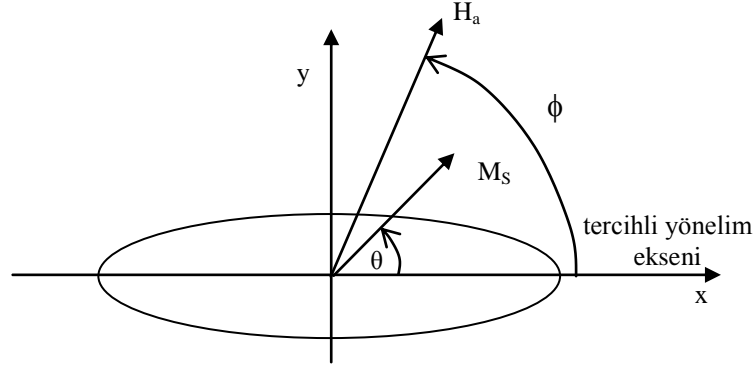
Şekil 1.12. Demirin kristal yapısı ve çeşitli eksenler boyunca mıknatıslanma eğrileri

Manyetokristal anizotropinin en temel hali tek eksenli anizotropidir. Tek eksenli anizotropiye sahip bir örnek kolay eksen ile yaptığı açı θ olacak şekilde kutuplanırsa, anizotropi enerji yoğunluğu

$$\omega_{ma} \approx K \sin^2(\theta) \quad (J/m^3) \quad (1.6)$$

şeklinde olur. $\theta = 0$ ve $\theta = 180^\circ$ açıları için bu enerji minimum olmaktadır.

Tek eksenli anizotropiye sahip tek domainli bir örneğe \vec{H}_a manyetik alanı uygulandığında, bu alanın kolay eksenle yaptığı açı ϕ olsun (Şekil 1.13). Bu örnek \vec{M} doyum mıknatıslanmasına sahip olsun ve kolay eksenle θ açısı yapsın. Örnek içindeki manyetik alan $\vec{H}_{in} = \vec{H}_a + \vec{H}_d$ şeklindedir. \vec{H}_d demanyetizasyon alanı ihmal edilirse, $\vec{H}_{in} = \vec{H}_a$ olur. Örnek tek domainden meydana geldiği için enerji yoğunluğu $\omega(\theta)$ iki bileşenden oluşur: Birincisi, \vec{M} 'nin \vec{H}_a ile çiftlenmesinden kaynaklanan manyetostatik enerji yoğunluğu, ikincisi ise Denklem 1.6 ile verilen manyetokristal anizotropi enerji yoğunluğudur.



Şekil 1.13. Tek eksenli anizotropiye sahip örnek

Toplam enerji yoğunluğu

$$\begin{aligned} \omega(\theta) &= K \sin^2(\theta) - \mu_0 M_s H_a \cos(\phi - \theta) \\ &= K \sin^2(\theta) - \mu_0 M_s [H_x \cos(\theta) + H_y \sin(\theta)] \end{aligned} \quad (1.7)$$

ile verilir. Burada $H_x = H_a \cos(\phi)$ ve $H_y = H_a \sin(\phi)$ 'dir. θ değerlerini tanımlamak için $\omega(\theta)$ 'nın ikinci türevi alınarak enerji minimize edilir. $\partial\omega(\theta)/\partial\theta = 0$ kritik noktayı tanımlar ve $\partial^2\omega(\theta)/\partial\theta^2 > 0$ minimumu doğrular. Dışarıdan uygulanan alan sadece kolay eksen boyunca uygulanırsa ($H_y = 0$)

$$\frac{\partial\omega(\theta)}{\partial\theta} = 2K \sin(\theta)\cos(\theta) + \mu_0 M_s H_x \sin(\theta) = 0 \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial^2\omega(\theta)}{\partial\theta^2} = 2K \cos(2\theta) + \mu_0 M_s H_x \cos(\theta) > 0 \quad (1.9)$$

olur. Minimum şartı, $\theta = 0$ veya $\theta = \pi$ olduğunda sağlanır. $\theta = 0$ 'da minimum sağlanırsa;

$$-\frac{2K}{\mu_0 M_s} < H_x, \quad M_x = M_s \cos(\theta) = M_s \quad (1.10)$$

olur. $\theta = \pi$ 'da minimumun sağlanırsa;

$$H_x < \frac{2K}{\mu_0 M_s}, \quad M_x = -M_s \quad (1.11)$$

olur. Denklem 1.10 ve 1.11 şartları örneğin özden gidergenliğini (H_{ci}) belirler.

$$H_{ci} \equiv \frac{2K}{\mu_0 M_s} \quad (1.12)$$

şeklinde verilir. Özden gidergenlik kalıcı mıknatısların önemli bir özelliğidir. Bir örneğin manyetize ve demanyetize olması için gerekli olan manyetik alan değerini verir.

Bu sonuçlar kolay eksen yönünde ($\theta = 0$) mıknatıslanmış tek domainli bir örneğe uygulansın ($\vec{M} = M_s \hat{x}$). $\theta = \pi$ yönünde yavaşça artan bir ters alan uygulanırsa (H_x negatif), örneğin mıknatıslanma yönü Denklem 1.10 denklemi sağlandığı sürece ($-H_{ci} < H_x < 0$) kolay eksenle aynı yönde kalır (bir enerji minimumunda). Alan

$H_x = -H_{ci}$ olana kadar artırıldığında, Denklem 1.10 artık sağlanmaz ve \vec{M} , $\theta = \pi$ 'ye yön değiştirir ($\vec{M} = -M_s \hat{x}$). Miknatıslanmanın yönü değiştiğinde Denklem 1.11 sağlanır ve örnek tekrar minimum enerji durumundadır. Örnek, H_x 'in daha küçük negatif değerlerinde bu durumda kalır.

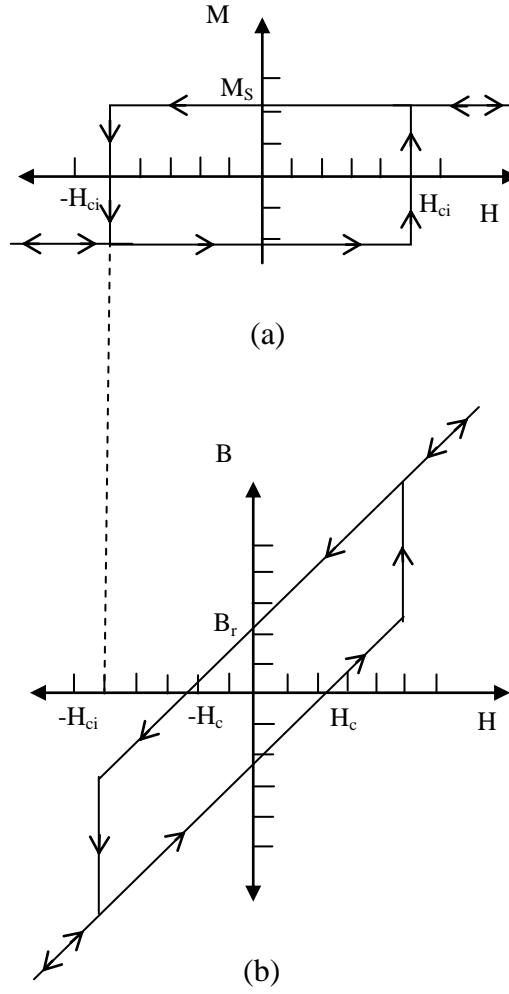
H_x alanı yavaşça azaltıldığında (alanın tüm negatif değerleri için) örneğin miknatıslanması $\vec{M} = -M_s \hat{x}$ olur. H_x 'in değeri sıfıra ve daha sonra $H_x = H_{ci}$ değerine kadar artırılır. Burada artık Denklem 1.11 sağlanmaz ve \vec{M} , $\theta = 0$ 'a yön değiştirir. Bir kez daha örnek minimum enerji durumuna gelmiştir. H_x 'in daha yüksek değerleri için örnek bu durumunu korur.

Bu olaylar dizisi miknatıslanmanın uygulanan manyetik alana göre çizilen grafiği ile (Şekil 1.14a) özetlenebilir. Bu grafik görüldüğü üzere dörtgen şeklindedir.

Manyetik indüksiyonun manyetik alana göre çizimi örnek için bilgi verici bir grafikdir (Şekil 1.14b). Elde edilen B değerleri aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$B = \mu_0 H \pm \mu_0 M_s \quad (1.13)$$

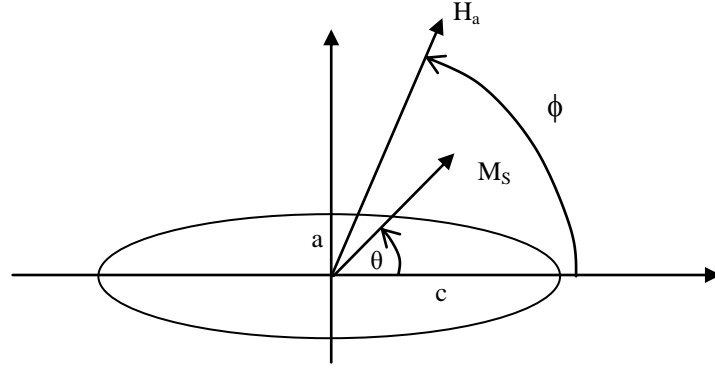
M_s sabit olduğundan B - H grafiği, eğimi μ_0 olan bir doğru şeklindedir (Denklem 1.13) ve $H = \pm H_{ci}$ noktalarında süreksizdir. Denklem 1.13'te $H = 0$ olduğunda grafikte B eksenini kestiği noktalar bulunur ($B_r = \pm \mu_0 M_s$). $B_r = \mu_0 M_s$ değerine kalıcı manyetik akı yoğunluğu veya kalıcı miknatıslanma denir. Benzer olarak doğrunun manyetik alan eksenini kestiği noktadaki ($B = 0$) alan değerine giderici kuvvet veya gidergenlik denir. Bu, manyetik indüksiyonu sıfıra azaltmak için gereken manyetik alan değeridir ve H_c ile gösterilir. Eğer $H_{ci} > M_s$ ise, Denklem 1.12'den $H_c = M_s$ olur. Bu durumda demanyetizasyon eğrisinin ikinci çevrimi Şekil 1.14b'de görüldüğü gibi lineerdir. Bunun anlamı B 'yi sıfıra azaltmak için ters M 'den daha küçük bir alan gereklidir ($H_c < H_{ci}$). Diğer taraftan $H_{ci} > M_s$ ve $H_c = H_{ci}$ ise demanyetizasyon eğrisinin ikinci çevriminin sadece bir kısmı lineer olur. Bu durum, şekil anizotropisi baskın olduğunda oluşur (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).



Şekil 1.14. Tek eksenli anizotropiye sahip bir örneğin a) $M-H$ ve b) $B-H$ mıknatıslanma eğrileri

1.6.2. Şekil Anizotropisi

Şekil anizotropisi malzemenin karakteristik bir özelliği değildir. Aksine, bu anizotropi örnek içinde demanyetizasyon alanının (H_d) yönüne bağlı olarak indüklenen geometriye bağlıdır. Örnek olarak, c -ekseni boyunca uzatılmış bir kürenin iz düşümü Şekil 1.15'te görülmektedir.



Şekil 1.15. Şekil anizotropisine sahip bir örnek

Örneğe c -ekseniyle ϕ açısı yapacak şekilde \vec{H}_a alanı uygulansın ve yine bu eksenle θ açısı yapan, değeri M_s olan düzgün mıknatıslanmaya sahip olsun. Örneğin içindeki alan $\vec{H}_{in} = \vec{H}_a + \vec{H}_d$ 'dir. Enerji yoğunluğu $\omega(\theta)$, Denklem 1.7 ile verilen ($\vec{H}_M = \vec{H}_d$) ω enerji yoğunluğundan ve Denklem 1.9 ile verilen \vec{M} 'nin \vec{H}_a ile çiftlenmesinden kaynaklanan manyetostatik enerjiden oluşur. Böylece toplam enerji aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned}
 \omega(\theta) &= -\frac{1}{2} \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_d - \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_a \\
 &= \frac{\mu_0}{2} M_s^2 [N_a \sin^2(\theta) + N_c \cos^2(\theta)] - \mu_0 M_s H_a \cos(\phi - \theta) \\
 &= \frac{\mu_0}{2} M_s^2 N_c + K_s \sin^2(\theta) - \mu_0 M_s [H_x \cos(\theta) + H_y \sin(\theta)]
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

Burada

$$K_s = \frac{\mu_0 M_s^2}{2} (N_a - N_c) \tag{1.15}$$

Denklem 1.14, sabit terimleri hariç Denklem 1.7'ye benzer yapıdadır. Denklem 1.7'ye benzer enerji minimum analizi yapılırsa özden gidergenlik bulunur.

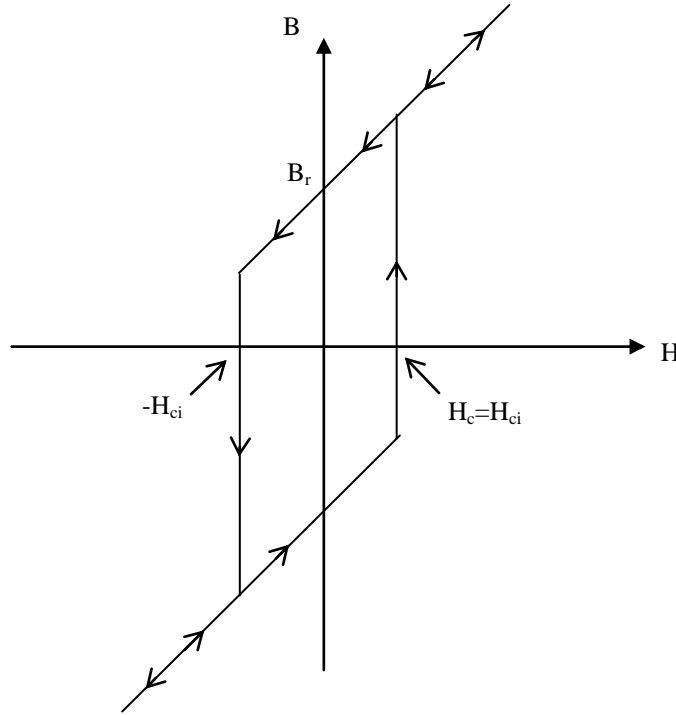
$$H_{ci} \equiv \frac{2K_s}{\mu_0 M_s}$$

$$= M_s (N_a - N_c) \quad (1.16)$$

Burada N_a ve N_c demanyetizasyon faktörüdür. Uzatılmış bir küre için $2N_a + N_c = 1$ 'dir. Böylece,

$$|H_{ci}| \leq M_s \quad (\text{Şekil anizotropisi}) \quad (1.17)$$

olur. Denklem 1.12'den sonra yapılan açıklamadan $H_c = H_{ci}$ olduğu ve Şekil 1.16'da gösterildiği gibi demanyetizasyon eğrisinin ikinci çevriminin sadece bir kısmının lineer olduğu bilinmektedir (Svoboda, 2004; Furlani, 2001).

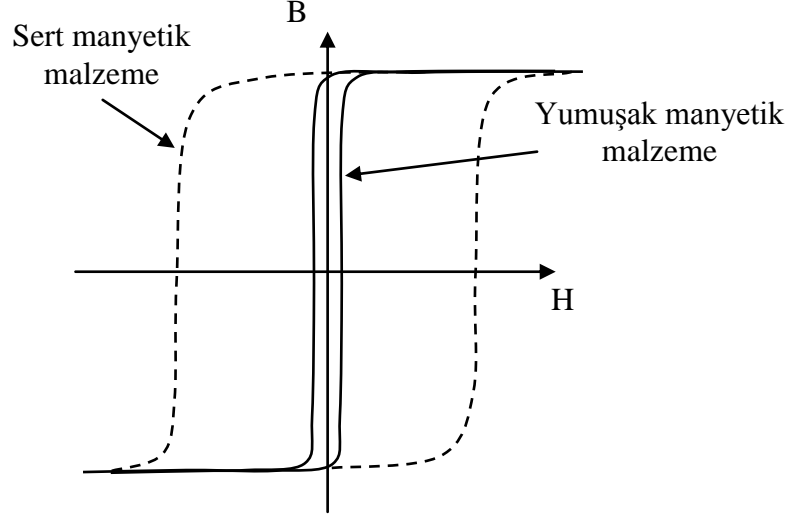


Şekil 1.16. Şekil anizotropisine sahip bir örneğin B - H eğrisi

1.7. Manyetik Malzeme Çeşitleri

Ferromanyetik malzemeler sahip oldukları gidergenliklere bağlı olarak yumuşak ve sert olarak sınıflandırılır. Yumuşak malzemeler yüksek geçirgenlik ve düşük gidergenlik ($H_c < 1000 \text{ A/m}$) ile karakterize edilirler. Yumuşak malzemeleri mıknatıslamak da

demanyetize etmek de kolaydır. Sert malzemeler nispeten düşük geçirgenliğe ve yüksek gidergenliğe sahiptirler ($H_c > 10.000 A/m$). Böyle malzemeler daha zor mıknatıslanırlar ve demanyetize olurlar. İki malzeme arasındaki fark histerezis çevrimleri karşılaştırılarak anlaşılır (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Yumuşak ve sert malzemelerin $B-H$ çevrimleri

1.7.1. Yumuşak Manyetik Malzemeler

Yumuşak malzemeler için geçirgenliğin (μ) sabit (alandan bağımsız) olduğu yerlerde $B-H$ eğrisinin bir kısmı manyetik olarak lineerdir. Geçirgenliğin H 'nin fonksiyonu olduğu yerlerde ($\mu = \mu(H)$), eğrinin diğer kısımları lineer değildir.

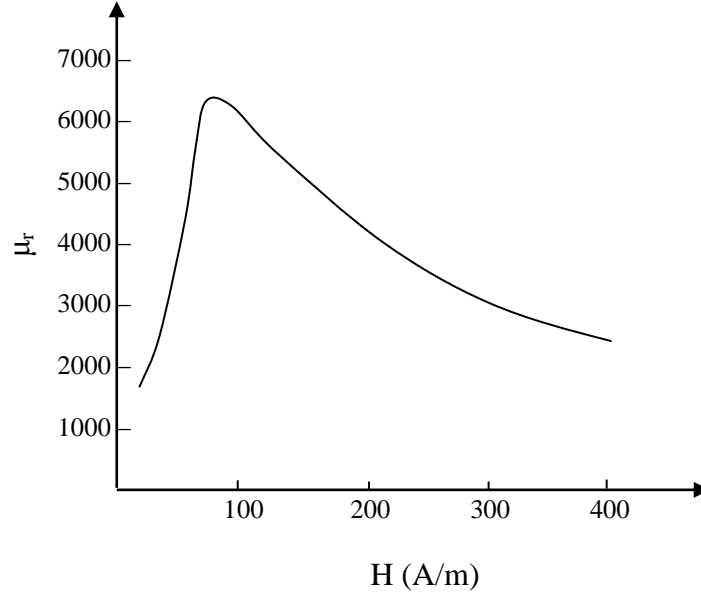
Geçirgenlik için çeşitli hesaplamalar kullanılır. Özel olarak, $B-H$ eğrisi boyunca değişen mutlak geçirgenlik aşağıdaki gibidir:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (1.17)$$

Aynı zaman bağıl geçirgenlik de vardır.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.18)$$

Buradaki $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb/A.m}$ boş uzayın geçirgenliğidir. Silisyum çeliği için μ_r 'nin H 'ye göre grafiği Şekil 1.18'de görülmektedir. Bu eğri malzemelerin lineer olmayan davranışını gösterir.



Şekil 1.18. Silisyum çeliğinin μ_r - H eğrisi

Bir de diferansiyel geçirgenlik vardır.

$$\mu_{dif} = \frac{dB}{dH} \quad (1.19)$$

Bu geçirgenlik B - H eğrisine çizilen teğetin eğimidir. Başlangıç geçirgenliği μ_i , başlangıç manyetizasyon eğrisinin orijininde hesaplanan μ_{dif} 'dir (Şekil 1.9'un OS kısmı).

$$\mu_i = \left. \frac{dB}{dH} \right|_{B=0, H=0} \quad (1.20)$$

Geçirgenliğin diğer ölçümleri başlangıç ve maksimum bağıl geçirgenliktir. Sırasıyla $\mu_{i,r}$ ve $\mu_{max,r}$ ile gösterilirler.

Benzer tanımlamalar alınganlık için de yapılabilir. Mutlak, diferansiyel ve başlangıç alınganlıkları aşağıdaki gibidir:

$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad (\text{mutlak alınganlık}) \quad (1.21)$$

$$\chi_{m,dif} = \frac{dM}{dH} \quad (\text{diferansiyel alınganlık}) \quad (1.22)$$

$$\chi_{m,i} = \left. \frac{dM}{dH} \right|_{M=0, H=0} \quad (\text{başlangıç alınganlığı}) \quad (1.23)$$

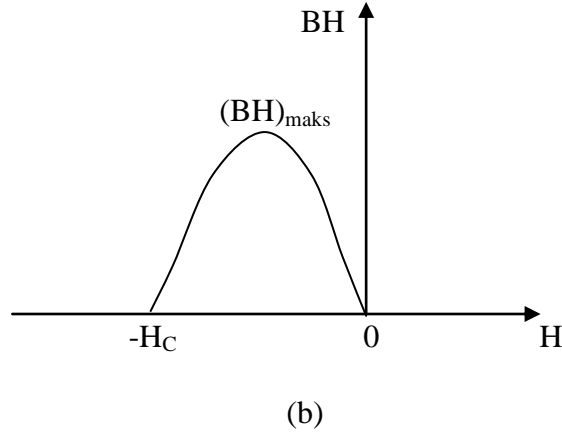
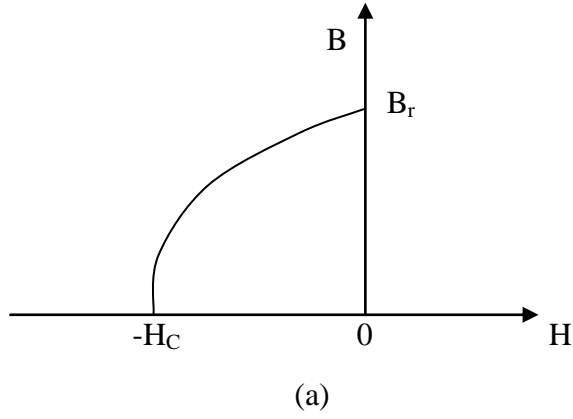
Yumuşak demir, elektromanyetik uygulamalar için seçilen ilk malzemedir ve hala DC elektromıknatıslarda çekirdek malzemesi olarak geniş bir kullanım alanı vardır. Ancak, düşük eddy akımı kaybına sahip olduğu için AC uygulamalarda daha yüksek dirençli malzemeler kullanılır. Ticari olarak tipik yumuşak demir çok düşük miktarda safsızlık içerir; örneğin % 0,02 karbon, % 0,035 mangan, % 0,015 sülfür, % 0,002 fosforlu madde ve silisyum. Böyle safsızlıklar içeren demir 80 A/m (1 Oe) mertebesinde gidergenliğe, $1,7 \times 10^6$ A/m doyum mıknatıslanmasına ve 10000 maksimum bağıl geçirgenliğe sahiptir. Fakat, demirin hidrojen ortamında tavllanmasıyla safsızlıkların yok edilmesi ile bu özellikler geliştirilebilir. Bu işlem yapılarak daha düşük gidergenlik (4 A/m (0,05 Oe)) ve daha yüksek maksimum bağıl geçirgenlik (100000) elde edilebilir. Yumuşak demirin özellikleri aynı zamanda mekanik stres ile azaltılabilir (eğmek veya bükme). Ancak bu özellikler tavlama ile iç stresin serbest kalmasıyla geri kazandırılabilir (Furlani, 2001).

1.7.2. Sert Manyetik Malzemeler

Sert manyetik malzemeler düşük geçirgenlik ve yüksek gidergenlik (tipik olarak >10000 A/m) ile karakterize olurlar. Yüksek gidergenliğe sahip oldukları için bu malzemeleri mıknatıslamak ve demanyetize etmek zordur. Böyle malzemeler bir kez mıknatıslandıklarında kalıcı mıknatıslığı koruduğu için kalıcı mıknatıs olarak adlandırılırlar. Kalıcı mıknatıslar teknolojik ürünlerde (bilgisayar, bilgi saklama depoları,

elektromekanik cihazlar, iletişim aletleri ve biomedikal cihazlar gibi) manyetik alan kaynağı olarak kullanılır.

Mıknatısların başlıca önemli özellikleri sağladıkları alanın kararlılığı ve büyüklüğüdür. Bunlar, gidergenliği, doyum mıknatıslanmasını ve artık mıknatıslanmasını içerir. Bunların yanında histerezis eğrisinin ikinci çevriminin davranışı da önemlidir (Şekil 1.19a). Eğrinin bu kısmı demanyetizasyon eğrisi olarak adlandırılır.



Şekil 1.19. B - H eğrisinin ikinci çevrimi a) demanyetizasyon eğrisi ve b) BH 'nin H 'ye göre çizimi

Demanyetizasyon eğrisi üzerindeki bir nokta enerji üretimini (BH) tanımlar. Bu eğri altında $-H_c < H < 0$ arasında maksimum enerji $(BH)_{maks}$ noktası vardır (Şekil 1.19b). Bir mıknatıs alan kaynağı olarak kullanıldığında, kullanım noktasının demanyetizasyon eğrisi üzerinde B_m , H_m noktasına yakın seçilir (Furlani, 2001).

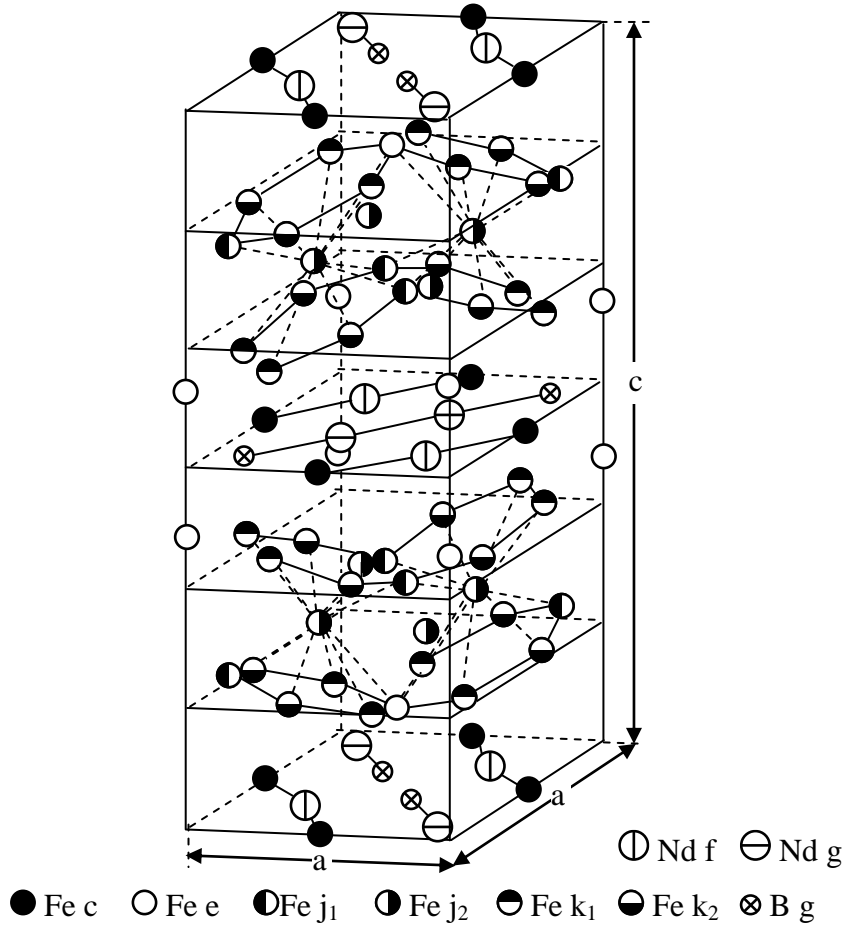
1.8. Nd-Fe-B Kalıcı Mıknatısı

Nadir toprak elementleri ile geçiş metalleri arasında oluşan bileşikler, ilgi çekici manyetik malzeme grubunu oluştururlar ve kalıcı mıknatıs yapmak için önemlidirler. Bunlara en önemli örnek 1982 yılında iki çalışma grubunun birbirinden bağımsız olarak bulunduğu Nd-Fe-B sürekli mıknatısıdır. Bu mıknatısın temel bileşeni Nd ve Fe'in tek eksenli anizotropik özelliği gösterdiği bir tetragonal fazdır. Sürekli mıknatısın manyetik özelliğinin önemli bir kısmını oluşturan bu tetragonal fazın bileşimi $Nd_2Fe_{14}B$ şeklindedir. Üç fazlı bir Nd-Fe-B mıknatısında $Nd_2Fe_{14}B$ fazından başka iki ayrı faz daha bulunur: Nd'ca zengin faz ve B'ca zengin faz. İki fazlı mıknatıslarda B'ca zengin faz bulunmaz. Ayrıca, Nd-Fe-B mıknatısı manyetik olarak α -Fe, Fe_3B yumuşak ve $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik fazından oluşmaktadır (Wnag ve Yan, 2009; Nasserı Pouryazdı, vd., 1993).

Nd-Fe-B mıknatısların mikroyapısı incelenirse, nanokristalli ve mikrokristalli olmak üzere iki ayrı yapı görülür. Nanokristalli Nd-Fe-B mıknatısları, bileşimi $Nd_2Fe_{14}B$ olan eritilmiş-yönlendirilmiş şeritler şeklinde üretilirler. Bu şerit sonradan toz haline getirilir. Bu tozdan ya polimer bağlı bir mıknatıs ya da sıcak preslenmiş tam yoğun bir mıknatıs elde edilir. Nanokristalli mıknatıs üretmenin diğer yöntemleri, atomizasyon, HDDR (hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination) ve mekanik alaşımlamadır. Mikrokristalli Nd-Fe-B mıknatısları ise geleneksel toz metalurjisi yöntemi kullanılarak sinterleme işlemi ile üretilirler (Brown vd., 2002; Croat vd., 1984).

1.9. Nd-Fe-B Mıknatısının Kristal Yapısı ve Faz Diyagramı

Nd-Fe-B mıknatıslarında sert manyetik fazı oluşturan $Nd_2Fe_{14}B$ bileşiğinin kristal yapısı düzlemsel yapıda olup, tetragonal simetriye sahiptir. Bu yapı $P4_2/mnm$ -uzay grubuna sahiptir ve birim hücresi 68 atom içerir. Bu atomların yerleri şematik olarak Şekil 1.20'de görülmektedir. $Nd_2Fe_{14}B$ yapısında birbirinden farklı altı Fe, iki Nd ve bir B konumu vardır. Bu konumlar Fe için $4c$, $4e$, $8j_1$, $8j_2$, $16k_1$ ve $16k_2$, Nd için $4f$ ve $4g$ ve B için $4g'$ 'dir. Bu konumların detayları Tablo 1.8'de görülmektedir. Buna göre bütün Nd ve B atomları ile 4 tane Fe atomu $z=0$ ve $z=0,5$ düzleminindedir. Diğer Fe atomları birbirine temas halinde hegzagonal ağ oluştururlar (Herbst vd., 1984; Sagawa vd., 1987; Burzo, 1998; Kirchmayr, 1996).



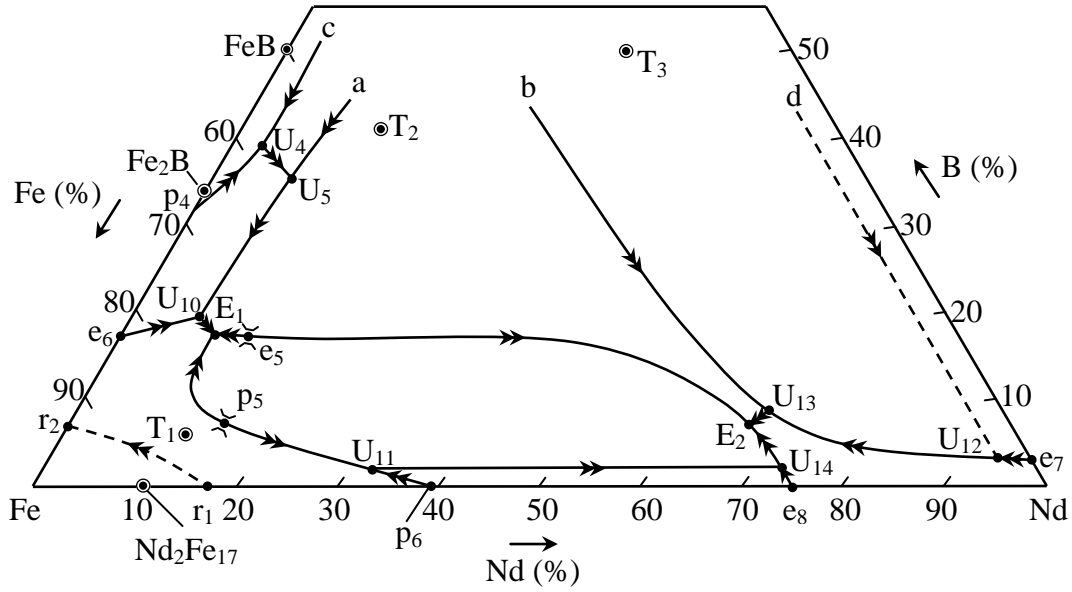
Şekil 1.20. Nd₂Fe₁₄B birim hücresi ($a=8,80 \text{ \AA}$, $c=12,19 \text{ \AA}$) (Herbst vd., 1984).

Tablo 1.8. Atomların konumları, sayıları ve x, y, z koordinatları (Herbst vd., 1984).

Atom	Konum	Sayı	x	y	z
Nd	<i>f</i>	4	0,266	0,266	0,000
Nd	<i>g</i>	4	0,139	-0,139	0,000
Fe	<i>k₁</i>	16	0,224	0,568	0,128
Fe	<i>k₂</i>	16	0,039	0,359	0,176
Fe	<i>j₁</i>	8	0,097	0,097	0,205
Fe	<i>j₂</i>	8	0,318	0,318	0,247
Fe	<i>e</i>	4	0,500	0,500	0,113
Fe	<i>c</i>	4	0,000	0,500	0,000
B	<i>g</i>	4	0,368	-0,368	0,000

Nd-Fe-B üçlü sisteminde, üç tane üçlü bileşik vardır. Bu bileşikler T₁, T₂ ve T₃ simgeleriyle gösterilmektedir. T₁ tetragonal simetriye sahip Nd₂Fe₁₄B fazını gösterir. Bu bileşik, sıvı faz ile Fe arasında bir peritektik reaksiyon sonucu oluşur. T₁ fazı sinterlenmiş

Nd-Fe-B mıknaatıslarında ana fazı oluşturur. T_2 fazının bileşimi $Nd_2Fe_7B_6$ 'ya yakın bir fazdır. T_3 fazı ise $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ oranına sahip sinterlenmiş mıknaatıslarda görülmez. Metalografikal gözlemlerden oluşturulan faz diyagramı Şekil 1.21'de görölmektedir. Sabit noktadaki reaksiyonlar ise Tablo 1.9'da gösterildi (Matsuura vd.,1985; Zang ve Luo, 1989).



Şekil 1.21. Nd-Fe-B üçlü sistemin faz diyagramı (Matsuura vd.,1985).

Tablo 1.9. Nd-Fe-B üçlü sisteminde sabit ve tek değişkenli reaksiyonlar (Matsuura vd.,1985).

Sembol	Reaksiyon çeşidi	Reaksiyon	Bileşim (%)			Sıcaklık (°C)
			Nd	Fe	B	
p4	peritektik	$L + FeB \Leftrightarrow Fe_2B$	-	68	32	
p5	peritektik	$L + \gamma \Leftrightarrow T_1$	(14)	(79)	(7)	1155
p6	peritektik	$L + \gamma \Leftrightarrow Nd_2Fe_{17}$	39	61	-	1185
r1	Yeniden erime	$\delta \Leftrightarrow \gamma + L$	17	83	-	1392
r2	Yeniden erime	$\delta \Leftrightarrow \gamma + L$	-	93	7	1381
e5	ötektik	$L \Leftrightarrow T_1 + T_2$	(12)	(71)	(17)	1095
e6	ötektik	$L \Leftrightarrow \gamma + Fe_2B$	-	83	17	1177
e7	ötektik	$(L \Leftrightarrow Nd + Nd_2B_5)$	97	-	3	1002
e8	ötektik	$L \Leftrightarrow Nd + Nd_2B_{17}$	75	25	-	690

Tablo 1.9'un devamı

Sembol	Reaksiyon çeşidi	Reaksiyon	Bileşim (%)			Sıcaklık (°C)
			Nd	Fe	B	
U ₄	değişim	$L + FeB \leftrightarrow NdB_4 + Fe_2B$	(3)	(58)	(39)	
U ₅	değişim	$L + NdB_4 \leftrightarrow Fe_2B + T_2$	(6)	(57)	(37)	
U ₁₀	değişim	$L + Fe_2B \leftrightarrow T_2 + \gamma$	(7)	(74)	(19)	1130
U ₁₁	değişim	$L + \gamma \leftrightarrow Nd_2Fe_{17} + T_1$	(32)	(66)	(2)	
U ₁₂	değişim	$(L + Nd_2B_5 \leftrightarrow T_3 + Nd)$	(94)	(3)	(3)	1120
U ₁₃	değişim	$L + T_3 \leftrightarrow Nd + T_2$	(68)	(24)	(8)	
U ₁₄	değişim	$L + Nd_2B_{17} \leftrightarrow T_1 + Nd$	(73)	(25)	(2)	985
E ₁	Üçlü ötektik	$L \leftrightarrow \gamma + T_1 + T_2$	(8)	(74)	(18)	1090
E ₂	Üçlü ötektik	$L \leftrightarrow Nd + T_1 + T_2$	(67)	(26)	(7)	665

1.10. Nd-Fe-B Miknatıslarının Üretim Yöntemleri

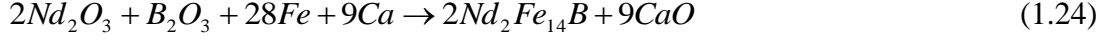
1.10.1. Alaşım Hazırlama Yöntemleri

Külçe alaşımlar başlıca döküm, eriyikten çekim veya indirgeme-difüzyon işlemi ile elde edilebilir. Mekanik alaşımlama veya borlama gibi yöntemler de alaşım elde etmek için geliştirilen diğer yöntemlerdir.

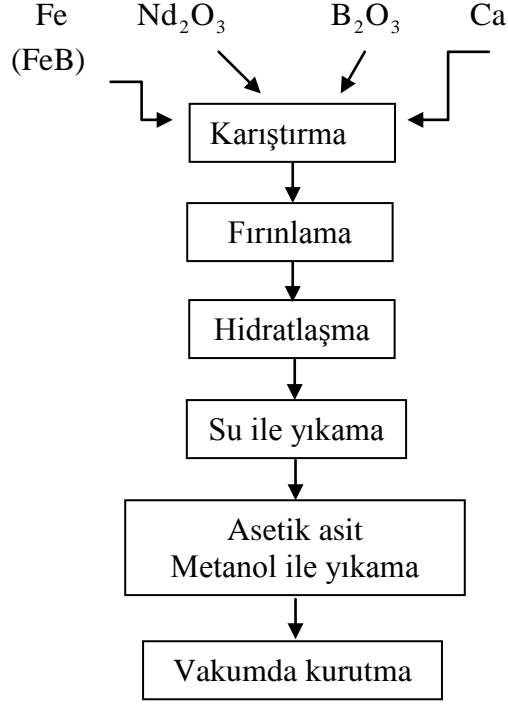
Döküm veya katı hal dönüşüm metodu: Dökme yöntemi eritilmiş bir malzemenin genellikle bir kalıp üzerine dökülmesiyle yapılır ve malzemenin katılaşması sağlanır. Bu yöntem ile Nd-Fe-B alaşımı üretirken başlangıç malzemesi olarak saf elementler veya ön alaşımlama yapılmış demir-bor kullanılır. Bu başlangıç malzemeleri indüksiyon veya arkla eritme fırınında eritilir. Eriyik istenilen şekilde ve kalınlıktaki kalıba dökülerek alaşım elde edilir (Burzo, 1998).

Eriyikten çekim metodu: Bu metot, yine eritilmiş Nd-Fe-B başlangıç malzemesinin dönen soğuk bir yüzey üzerine püskürtülerek alaşım elde edilmesidir. Bu şekilde kırılğan şeritler oluşur. İnert atmosfer veya vakum, alaşımın yüksek sıcaklıkta oksitlenmesini önler. Burada alaşımın soğuma oranı dönen yüzeyin hızına bağlı olarak 10^5 - 10^6 K.s⁻¹'dir. Bu şekilde elde edilen şeritler 30-50 µm kalınlığında, 1-3 mm genişliğinde ve dönen yüzeyin hızına bağlı olarak 10^{-2} - 10^{-3} m uzunluğundadır (Wnag ve Yan, 2009; Brown vd., 2002).

İndirgeme-difüzyon yöntemi: Miknatısı oluşturan ham maddelerin oksitlerinin Ca ile reaksiyona girmesiyle istenilen fazın oluşmasıdır.



Burada bor kaynağı olarak demir-bor da kullanılabilir. Bu yöntemin işlem adımları aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 1.22).



Şekil 1.22. İndirgeme-difüzyon metodunun Nd-Fe-B alaşımı üretmek için kullanılan işlem adımları

Bu metotla üretilen alaşım, eritme ile üretilenden daha fazla oksijen ve kalsiyum içerir (Burzo, 1998).

Mekanik alaşımlama metodu: Nd-Fe-B tozlarının yüksek enerjili bilyeli öğütme ile aşırı deformasyonu sonucu alaşımın oluşmasıdır. Öğütme argon ortamında yapılmaktadır. Öğütme süresince önce Fe ve Nd mikro yapıli tabakalar oluşur. Daha fazla öğütme ile bu tabakaların ve B tozlarının boyutları azalır. $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik fazı öğütmeden sonra ısı işlem uygulanarak elde edilir. Bu ısı işlem yaklaşık 700 °C'de 15-30 dakikadır. Oluşan fazın tane boyutu 50 nm civarındadır (Schultz vd., 1987).

Borlama metodu: Nd-Fe alaşımının yüzeyi bor ile kaplanır. Böylece yüzey üzerinde metalik borür tabakası oluşur. Yüzeydeki bor atomlarının yüksek sıcaklıklarda ana metal içine difüzyonu ile tek eksenli anizotrop Nd-Fe-B oluşur. Bu metotta önce Nd-Fe fazı

oluşturulur, sonra bu faza bor difüzyon ettirilerek Nd-Fe-B fazı elde edilir. Bor kaynağı olarak B, Fe_3B_7 ve Fe_5B_5 kullanılır. Örnek olarak manyetik olarak yönlendirilmiş Nd_2Fe_{17} alaşımına borlama işlemi yapılarak, *c*-ekseni kolay eksene paralel olacak şekilde tek eksenli anizotrop $Nd_2Fe_{14}B$ fazı elde edilir (Burzo, 1998).

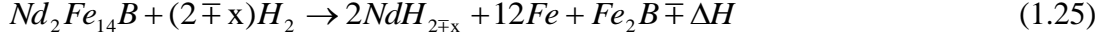
1.10.2. Toz Hazırlama Yöntemleri

Mıknatıs üretmek için hazırlanan alaşım toz haline getirilmelidir. Alaşımı toz haline getirmenin farklı yolları vardır. Mekanik öğütme, Hidrojenle parçalama (HD), Hidrojenleme-parçalama-ayrılma-yeniden birleşme (hydrogenation-decrepitation-desorption-recombination (HDDR)) ve inert gaz atomizasyonu bunlardan önemlileridir.

Mekanik öğütme: Dökme işleminden sonra oluşan külçe örnekler veya eritmeden sonra oluşan şeritler inert atmosfer ortamında öğütülürler. Bu öğütme bilyeli öğütme, değirmen veya jet mil ile yapılabilir. Öğütme işlemi inert atmosferin dışında organik sıvı içinde de yapılabilir. Öğütülen örnekler daha sonra vakum veya argon atmosferinde ısıtılarak kurutulur (Burzo, 1998).

Hidrojenle parçalama (HD): Nd-Fe-B alaşımını düşük sıcaklıkta ve yüksek basınçlı hidrojen atmosferinde tutarak kolay kırılabilen ince tozlar elde edilir. Bu metot dökme ile elde edilen Nd-Fe-B külçesinden, sinterlenmiş Nd-Fe-B mıknatısından ve eriyikten çekilmiş Nd-Fe-B şeritlerinden toz hazırlamak için kullanılır. Burada Hidrojen Nd'ca zengin fazlarla reaksiyona girerek çatlaklara sebep olur. Hidrojen bu çatlaklardan içeri nüfuz eder ve malzeme kendiliğinden kolayca kırılacak duruma gelir. Bu yöntemle başka bir öğütmeye gereksinim duymadan çok ince tozlar elde edilebilir (Burzo, 1998; Brown vd., 2002; Haris ve McGuinness, 1991).

Hidrojenleme-parçalama-ayrılma-yeniden birleşme (HDDR): Hidrojenle parçalama metodunun aksine bu metotta külçe alaşımlara hidrojen basıncında ısıl işlem uygulanır. Vakum ortamında ısıtılan alaşım yaklaşık 1 bar basınçta hidrojenlenir (HD). Daha sonra hidrojen boşaltılarak tekrar vakum ortamında ısıl işlem uygulanır (DR). Isıl işlem sıcaklığı yaklaşık 650 °C'dir. HDDR işleminin ilk aşaması hidrojenin Nd'ca zengin faz tarafından soğurulması ve NdH_{2-7} oluşturmasıdır. Daha sonra hidrojen $Nd_2Fe_{14}B$ fazıyla reaksiyona girer ve $Nd_2Fe_{14}BH_x$ 'ı oluşturur. İkinci aşama hidrojenin tamamen yapıyı terk etmesi ve yeniden $Nd_2Fe_{14}B$ fazının oluşmasıdır. HDDR reaksiyonu şu şekilde tanımlanabilir (Rybalka vd., 2003):



Gaz atomizasyon metodu: Gaz atomizasyon yöntemi, erimiş alaşım akışının yüksek hızda püskürtülen gaz ile ince parçacıklara kırılması yöntemidir. Nd-Fe-B ana alaşımı 8 MPa helyum veya argon basıncında erime sıcaklığından yaklaşık 300 K daha yüksek sıcaklıkta atomize edilir. Tozların katılaşması erimiş alaşımın serbest akışı sırasında oluşur. Soğuma oranı $>10^4 \text{ K.s}^{-1}$ 'dir (Burzo, 1998).

1.10.3. Sinterleme Yöntemi

Yüksek performans mıknatıslarının çoğu geleneksel sinterleme işlemi ile üretilir. Bu işlemde, tozlar istenilen şekildeki bir kalıba konular ve manyetik alan altında yönlendirilerek külçe yapılır. Değişik şekilde presleme metodu kullanılır. Birinci metot manyetik alan yönünün presleme yönüne paralel olması, ikinci metot ise manyetik alan yönünün presleme yönüne dik olmasıdır. İkinci metot anizotrop mıknatıs üretiminde daha etkilidir. İzostatik presleme izotrop mıknatıs üretmek için kullanılır. Sinterleme işlemi 1000-1100 °C arasında yaklaşık 1 saat yapılır. Devamında ise örnek yaklaşık 600 °C 'de 1 saat süre ile tavlınır (Brown vd., 2002; Takiishi vd., 2002).

1.10.4. Polimer Bağlı Mıknatıs Yöntemi

Toz haline getirilmiş Nd-Fe-B alaşımı bir tutucu ile karıştırılır ve preslenir. Tutucu olarak epoxy reçine veya polytetra fluorethylene kullanılabilir. Anizotrop mıknatıs üretimi için presleme manyetik alan altında yapılır. Daha sonra sertleşme için kullanılan tutucuya göre ısıl işlem seçilir. Örneğin tutucu olarak reçine kullanılmış bir mıknatısa, sertleşmesi için 100-170 °C'de ısıl işlem uygulanır (Burzo, 1998; Brown vd., 2002; Li vd., 1999).

1.10.5. Sıcak Deformasyon Yöntemi

Yüksek sıcaklıktaki Nd-Fe-B alaşım tozlarına deformasyon işlemi yapılarak mıknatıs üretme metodudur. Deformasyon sıcaklığı 600-1000 °C sıcaklığı arasındadır. Sıcak deformasyon yönteminin bir örneği sıcak presleme metodudur. Burada tozlar Nd'ca zengin

fazın erime sıcaklığına yakın bir sıcaklığa çıkarılarak preslenir (Li vd., 2000; Ragg vd., 1996).

1.11. Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı

Nd-Fe-B mıknatısların keşfedilmesinden bugüne kadar mekanik ve manyetik özelliklerini geliştirmek için birçok çalışma yapıldı. Yapılan çalışmalarda en yüksek maksimum enerji değerinin sinterleme yöntemi ile üretilen mıknatıslara ait olduğu bulundu (Brown vd., 2002; Vial vd., 2002; Davies vd., 2001; Kianvash ve Harris, 1999; Kaneko vd., 1996). Sinterleme yöntemiyle üretilen bu tip mıknatıslarda, manyetik ve mekanik özellikleri etkileyen faktörlerden biri ısıl işlemdir. Isıl işlem sıcaklığı ve bu sıcaklıktaki bekleme süresi kullanılan başlangıç bileşimine göre ayarlanmalıdır. Örnek olarak, $\text{Nd}_{14.5}\text{Fe}_{79}\text{B}_{6.5}$ bileşimine sahip mıknatıslarda, örnek $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlendiğinde gözenekli bir yapı oluşur ve bu mıknatısın bağıl yoğunluğu % 93'tür. $1070\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlendiğinde ise daha yüksek H_c değerine ve % 96 bağıl yoğunluğa sahip olur. Sıcaklık $1070\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıktığında, anormal şekilde tane büyümesi gözlenir; bu da H_c değerinde düşüşe neden olur (Kaneko vd., 1996). $\text{Nd}_{11.9}\text{MM}_{2.9}\text{Fe}_{73.9}\text{Co}_{3.3}\text{Ni}_{1.1}\text{B}_{6.9}$ (MM=% 50 wt. Ce-% 27 wt. La-% 16 wt. Nd-%7 wt. Pr) bileşimine sahip bir alaşımla yapılan çalışmada, en iyi sinterleme sıcaklığının $1060\text{-}1080\text{ }^\circ\text{C}$ arasında olduğu bulundu. Daha yüksek sıcaklıklarda ortalama tane boyutunun ve $\alpha\text{-Fe}$ fazının arttığı ve bunun da gidergenliği düşürdüğü gözlemlendi. Sinterleme sıcaklığından yavaş soğuma ve devamında $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tavlama gidergenliği artırdı (Madaah-Hosseini vd., 2001).

Başka elementlerin katkısı bahsedilen bu özellikleri geliştirmede diğer bir etkili yöntemdir. Genellikle Nd-Fe-B alaşımına katkı olarak erime sıcaklığı yüksek (Zr, Nb, V, Mo, Ti, Co vb.) veya erime sıcaklığı düşük (Cu, Al, Ga, In, Zn vb.) metaller kullanıldı (Ma vd., 2005; Marinescu vd., 2005; Kim vd., 2004; Kaszuwara ve Leonowicz, 2002; Yang vd., 2000; Yan vd., 1997) . Erime sıcaklığı yüksek metaller kristalleşme sürecinde çekirdek görevi yaparak çekirdeklenmeyi artırır. Böylece ilk ısıl işlem süresince tane büyümesini engeller. Sonuç olarak ince mikro yapı oluşur. Erime sıcaklığı düşük metaller, kristalleşme esnasında manyetik fazlı taneleri sararak büyümesini engeller. Bu nedenlerle, daha iyi manyetik özelliğe sahip olabilmesi için alaşımlara genellikle bu iki tür element eklenir. Diğer taraftan manyetik fazların özelliklerini artırmak için bu elementlerden başka Nd yerine nadir toprak elementleri (Pr, La, Dy, Tb, Sm gibi), Fe yerine geçiş elementleri (Co,

Mn gibi) ve B yerine C ilave edilir (Shandong vd., 2002). Yan ve arkadaşları (1997) Nd'ca zengin $Nd_{22}Fe_{71}B_7$ alaşımını W, Mo ve Nb elementleri ile katkılandırıdılar. Geleneksel toz yöntemiyle ürettikleri mıknaatıslarda, W ve Mo elementlerinin % 3'e kadar olan katkısı gidergenliği artırırken kalıcı mıknaatıslanma üzerinde herhangi bir etkisi olmadı. Bu elementlerin daha fazla katkısı hem gidergenliğin hem de kalıcı mıknaatıslanmanın azalmasına neden oldu. Nb elementinin katkısı W ve Mo elementlerinin katkısıyla benzer özellik gösterdi fakat gidergenlikteki artış miktarı W ve Mo elementlerinkinden daha azdı. Aynı alaşıma Ti+Al ve Ti+Cu elementlerinin birlikte katılmasıyla üretilen mıknaatısın gidergenliği artmıştır. Gidergenlik Ti miktarı ile önemli bir şekilde artarken çok fazla katkı gidergenliğin azalmasına neden olmuştur. Taneler arası fazların dağılımı ve ana fazın tane sınırları, Ti +Al veya Ti+Cu element miktarının artmasıyla daha iyi olmuştur. Ancak çok fazla Ti elementinin katkısı mıknaatısta ana fazın anormal bir şekilde büyümesine yol açmıştır (Yan vd., 1998).

Mottram ve arkadaşları (2001) bileşimi $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ olan alaşımı öğüttüler ve bu toz halindeki alaşıma yine toz Cu ve Co ilave ederek katıhal tepkime yöntemi ile mıknaatıs ürettiler. İlave miktarları $Co_xCu_y(Nd_{16}Fe_{76}B_8)_{(100-x-y)}$ formülüne göre yapıldı ($x=0-10$ ve $y=0-0,5$). Bu çalışmanın ortaya koyduğu sonuçlara göre sadece bakırın ($x=0$) % 0,2-% 0,4 arasındaki ilavesi gidergenliği artırdı, % 0,4'ün üzerindeki ilavelerde ise yoğunluk olumsuz etkilendi. Ayrıca bakır ilavesi ile daha ince mikro yapı gözlemlendi. Cu ve Co elementleri aynı yöntemle alaşıma birlikte ilave edildi. Sadece Co ilavesinde olduğu gibi artık mıknaatıslanma ve Curie sıcaklığı Cu+Co elementlerinin ilavesi ile arttı. Aynı çalışma grubu benzer bir çalışmayı Al ve Co için yaptı (Mottram vd., 2000). $Co_xAl_y(Nd_{16}Fe_{76}B_8)_{(100-x-y)}$ formülüne göre yapılan ilavede $x=0-10$ ve $y=0-3$ arasında değişmektedir. Sadece Al ilavesinde ($x=0$), bu elementin hem matrise hem de tane sınırlarına girdiği gözlemlendi. Al düşük erime sıcaklığına sahip olduğundan ısıl işlem sürecinde sıvı fazın ıslanabilirliğini artırır. Bu süreçte taneler arasında madde miktarı fazladır, $Nd(Fe,Al)_2$ oluşur ve gidergenlik artar. Fakat Al ilavesi arttıkça, taneler arası faz artar, matris fazı azalır ve bu da artık mıknaatıslanmanın azalmasına neden olur. Al ve Co elementleri birlikte ilave edildiğinde taneler arası faz oluşumu iyileşir ve bu Co'ın gidergenlik üzerindeki olumsuz etkisini azaltır. Taneler arasında Nd_3Co ve $Nd(Fe,Al)_2$ fazları meydana gelir. Bu elementlerin fazla ilavesi matris fazının oranını azaltacağından artık mıknaatıslanmada azalmaya neden olur.

Velicescu ve arkadaşları (1995) sinterlenmiş (NdDy)-Fe-B mıknatıslarını düşük erime sıcaklığına sahip R_3Co veya R_3Co_2 ($R=Nd$ ve/veya Dy) bileşiği ile katkılandırarak ürettiler. Ağırlıkça % 2 Dy katkılı sinterlenmiş ve tavllanmış mıknatısların kalıcı mıknatıslanması ve gidergenliği sırası ile $B_r = (1,39-1,42) T$ ve $\mu_0 H_c = (0,66-1,35) T$ 'dır. % 5 $Dy_{1,5}Nd_{1,5}Co_2$ katkısı ile mıknatısın enerji üretimi $(BH)_{maks.} = 375 \text{ kJ.m}^{-3}$ oldu. Üretilen mıknatısların mikro yapısı 50 μm büyüklüğünde $R_2Fe_{14}B$ tanelerinden oluşmaktadır. Bu tanelerdeki Dy dağılımı homojen değildir. % 5 katkılı mıknatıslarda Dy sert manyetik tanelerin sınırında iken merkezi bölgelerde bu element yoktur.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, üretilen sinterlenmiş mıknatıslardaki oksijen miktarının tane boyutuna (Corfield vd., 2008), tane boyutunun da gidergenlik üzerine etkisi (Li vd., 2009) araştırıldı. Sinterlenmiş Pr-Fe-B mıknatıslarında düşük oksijen miktarı anormal tane büyümesine sebep olurken, bu tane büyümesi Nd-Fe-B mıknatıslarında gözlenmedi. Mıknatıslardaki fazla oksijen miktarı ise Nd-Fe-B mıknatısı için tane büyümesine neden olurken, Pr-Fe-B mıknatıslarında tane küçülmesine neden oldu. Burada oksijenin tane büyümesine yavaşlatıcı bir etki yaptığı öngörüldü. Sinterlenmiş Nd-Fe-B mıknatıslarında tane boyutunun 4,5 μm altında gidergenliği arttığı, bu değer üzerinde azalmaya başladığı bulundu. Bu azalma, Nd'ca zengin fazın oksitlenmesine atfedildi.

Chen ve arkadaşları (2012), sinterlenmiş Nd-Fe-B mıknatıslarında Nd yerine Pr katkısı yaptılar. $(Nd_{1-x}Pr_x)_{29}Dy_{1,3}R_{3,1}Fe_{bal.}$ ($R = Al_{0,3}Cu_{0,2} Co_{1,5} B_1Zr_{0,1}$ % wt.) formülüne göre yapılan katkılamada x, 0 ile 1 arasında 0,2 adımlarla değişmektedir. Nd'un Pr ile yer değişmesi ile mıknatısın manyetik özelliklerinde gelişme gözlemlendi. Bu katkılamamanın Curie sıcaklığını düşürdüğü ayrıca bulundu. Yine aynı grup (Chen vd., 2012), yaptıkları benzer bir çalışmada Pr-Fe-B mıknatısını Dy elementi olmadan ürettiler. Mikro yapı araştırmaları küçük tane oluşumunu ve buna bağlı olarak gidergenliğin arttığını gösterdi.

Bu çalışmanın amacı; ticari olarak satın alınan $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımından sinterleme yöntemi kullanılarak manyetik özelliği iyi mıknatıslar üretmek, üretim aşamasında sinterleme sıcaklığının üretilen mıknatısların mekanik ve manyetik özellikleri üzerine etkisini araştırmak, bu alaşım için en iyi üretim koşulunu bularak, literatürde genelde kaplama olarak kullanılan Ni elementinin (erime sıcaklığı 1453 °C) bu kez $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımına katkısını yapmaktır. Ayrıca erime sıcaklığı düşük olan Cu (1083 °C) elementi katkısı ile birlikte kullanımlarının mikro yapı ve manyetik özelliği üzerine etkisini incelemektir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Nd-Fe-B Alaşımının Toz Haline Getirilmesi

Nd-Fe-B alaşımı “Less Common Metals” firmasından külçe halinde satın alındı. Bu alaşımın atomik oranı $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ şeklindedir. Külçe halindeki alaşım öğütme işleminden önce bir çekiç yardımıyla parçalara ayrıldı. $\sim 1 \text{ cm}^3$ hacmindeki parçalar 500 mL hacmindeki paslanmaz çelik öğütme kabına konuldu (Şekil 2.1). Her bir öğütme işleminde 50 g alaşım kullanıldı. Öğütme işlemi Retsch marka PM 100 modelinde bilyeli değirmen ile yapıldı (Şekil 2.1). Öğütmede 4 adet 20 mm çapında (32,5 g/adet) ve yine 4 adet 12 mm çapında (7,5 g/adet) çelik bilye kullanıldı. Bunlara ek olarak, alaşımın öğütme kabı duvarına yapışmasını önlemek için, kabın içine yağlayıcı olarak 1/1000 oranında Çinko Stearat konularak kabın kapağı kapatıldı. Kapakta bulunan iki vana sayesinde öğütme kabının içine yüksek saflıkta Ar püskürtülerek inert atmosfer ortamı sağlandı. Öğütme işlemi, 300 rpm hızında 3 saat süre ile yapıldı. Öğütme sırasında malzemenin ısınmasını engellemek amacıyla, öğütmeye her 5 dakika bir 5 dakika ara verilerek devam edildi. Öğütme işlemi bittikten sonra öğütme kabı eldivenli kutu (Şekil 2.2) içinde açılarak öğütülen toz bir sonraki işleme kadar saklama kabının içine kondu.



Şekil 2.1. Öğütmede kullanılan Retsch-PM100 düzlemsel bilyeli değirmen ve öğütme kabı



Şekil 2.2. Eldivenli kutu

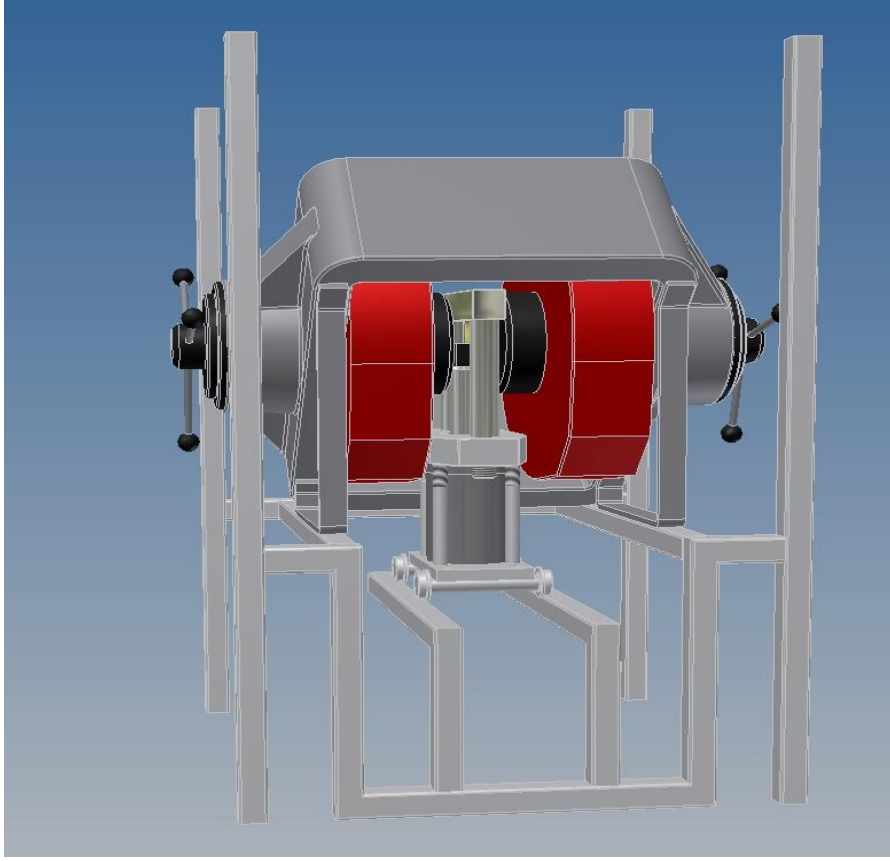
2.2. Örneklerin Hazırlanması

Toz haline getirilen Nd-Fe-B alaşımından, sıcaklık serisi, Cu serisi, Ni serisi ve Ni+Cu serisi olmak üzere 4 seri (16 adet külçe) örnek üretildi. Bu örneklerin üretim işlemleri sırasıyla aşağıda açıklandı.

Sıcaklık serisi: 7,5 gr Nd-Fe-B alaşım tozu, 1:6 oranında 3 mm çapındaki (toplam 42 g) ZrO öğütme bilyeleriyle 250 rpm hızında inert gaz ortamında 5 dakika öğütme 5 dakika bekleme olacak şekilde 15 dakika öğütüldü. Öğütülen tozlar 15×15 mm kare kalıba konularak manyetik alan altında (1200 kOe), 20 ton kuvvet uygulanarak tablet yapıldı. Bu işlem için kullanılan özel tasarlanmış sistem Şekil 2.3’de görülmektedir. Manyetik olarak yönlendirilmiş tablet paslanmaz çelik tüp içine yerleştirildi. Çelik tüp yarım saat vakuma ($\sim 10^{-2}$ bar) alındıktan sonra tüp içine yüksek saflıkta Ar verildi. Bu işlem 3 kez tekrarlanarak tüp içindeki oksijen miktarı en aza indirildi. İçine tablet yerleştirilmiş çelik tüp, önceden sıcaklığı 950 °C’ye çıkartılmış silindir fırının içine konularak 1 saat ısıl işleme tabi tutuldu. Bu işlem süresince çelik tüp içine $\sim 0,5$ bar Ar gazı sürekli olarak verildi. 1 saat sonra çelik tüp fırından dışarı çıkarılarak hava ortamında soğuması beklendi. Aynı yöntem kullanılarak 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C sinterleme sıcaklıklarında örnekler üretildi.

Cu serisi: Bu seri örneklerde “Alfa Aesar” şirketinden satın alınan saflığı % 99,9 ve boyutu 44 μ m olan metalik bakır (Cu) kullanıldı. Örnekler ağırlıkça % 0,2, 0,4, 0,6

oranında Cu katkısı yapıldı. Tablo 2.1’de bu katkı oranına karşılık gelen Cu miktarları ile Nd-Fe-B alaşım tozu miktarları verildi.



Şekil 2.3. Manyetik alanda presleme sistemi

Tablo 2.1. Cu serisi örneklerin bileşim miktarları

Katkı oranı (%)	Cu miktarı (g)	Nd-Fe-B tozu (g)	Toplam (g)
0,0	0,000	7,500	7,500
0,2	0,015	7,485	7,500
0,4	0,030	7,470	7,500
0,6	0,045	7,455	7,500

Tablo 2.1’de gösterilen miktarlardaki toz karışımları ayrı ayrı hazırlanarak öğütme kabına konulduktan sonra 3 mm çapında ZrO bilyeleriyle 250 rpm hızında 5 dakika öğütme 5 dakika bekleme olacak şekilde 15 dakika öğütüldü. Öğütülen tozlar 15×15 mm

kare kalıba koyularak manyetik alan altında (1200 kOe), 20 ton kuvvet uygulanarak tablet yapıldı. Manyetik olarak yönlendirilmiş tablet paslanmaz çelik tüp içine yerleştirildi. Çelik tüp yarım saat vakuma ($\sim 10^{-2}$ bar) alındıktan sonra tüp içine yüksek saflıkta Ar verildi. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. İçine tablet yerleştirilmiş çelik tüp önceden sıcaklığı 1050 °C'ye çıkartılmış silindir fırının içine konuldu. Sinterleme süresince paslanmaz çelik tüp içine $\sim 0,5$ bar Ar gazı sürekli olarak verildi. 1 saat sonra paslanmaz çelik tüp fırından dışarı çıkarılarak hava ortamında soğuması beklendi.

Ni serisi: Bu seri örneklerde "Alfa Aesar" şirketinden satın alınan saflığı % 99,8, boyutu 149 μm olan metalik nikel (Ni) kullanıldı. Örneklere ağırlıkça % 0,2, 0,4, 0,6 oranında Ni katkısı yapıldı. Tablo 2.2'de bu katkı oranına karşılık gelen Ni miktarları ile Nd-Fe-B alaşım tozu miktarları verildi.

Tablo 2.2. Ni serisi örneklerin bileşim miktarları

Katkı oranı (%)	Ni miktarı (g)	Nd-Fe-B tozu (g)	Toplam (g)
0,0	0,000	7,500	7,500
0,2	0,015	7,485	7,500
0,4	0,030	7,470	7,500
0,6	0,045	7,455	7,500

Tablo 2.2'de gösterilen miktarlardaki toz karışımları ayrı ayrı hazırlanarak öğütme kabına konulduktan sonra 3 mm çapında ZrO bilyeleriyle 250 rpm hızında 5 dakika öğütme 5 dakika bekleme olacak şekilde 15 dakika öğütüldü. Öğütülen tozlar 15×15 mm kare kalıba konularak manyetik alan altında (1200 kOe), 20 ton kuvvet uygulanarak tablet yapıldı. Manyetik olarak yönlendirilmiş tablet paslanmaz çelik tüp içine yerleştirildi. Çelik tüp yarım saat vakuma ($\sim 10^{-2}$ bar) alındıktan sonra tüp içine yüksek saflıkta Ar verildi. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. İçine tablet yerleştirilmiş çelik tüp önceden sıcaklığı 1050 °C'ye çıkartılmış silindir fırının içine konuldu. Sinterleme süresince çelik tüp içine $\sim 0,5$ bar Ar gazı sürekli olarak verildi. 1 saat sonra çelik tüp fırından dışarı çıkarılarak hava ortamında soğuması beklendi.

Ni+Cu serisi: Bu seri örneklere Ni ve Cu tozları Nd-Fe-B alaşımına ağırlıkça % 0,2, 0,4, 0,6 oranında aynı anda katkı yapıldı. Tablo 2.3'de gösterilen miktarlara göre

hazırlanan örnekler diğer seri örneklerde olduğu gibi 3 mm çapında ZrO bilyeleriyle 250 rpm hızında 5 dakika öğütme 5 dakika bekleme olacak şekilde 15 dakika öğütüldü. Öğütülen tozlar 15×15 mm kare kalıba konularak manyetik alan altında (1200 kOe), 20 ton kuvvet uygulanarak tablet yapıldı. Manyetik olarak yönlendirilmiş tablet paslanmaz çelik tüp içine yerleştirildi. Çelik tüp yarım saat vakuma ($\sim 10^{-2}$ bar) alındıktan sonra tüp içine yüksek saflıkta Ar verildi. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. İçine tablet yerleştirilmiş çelik tüp önceden sıcaklığı 1050 °C'ye çıkartılmış silindir fırının içine konuldu. Isıl işlem süresince çelik tüp içine $\sim 0,5$ bar Ar gazı sürekli olarak verildi. 1 saat sonra paslanmaz çelik tüp fırından dışarı çıkarılarak hava ortamında soğuması beklendi.

Tablo 2.3. Ni+Cu serisi için bileşen miktarları

Katkı oranı (%)	Katkı miktarı (Cu) (g)	Katkı miktarı (Ni) (g)	Nd-Fe-B tozu (g)	Toplam (g)
0,0	0,000	0,000	7,500	7,500
0,2	0,015	0,015	7,470	7,500
0,4	0,030	0,030	7,440	7,500
0,6	0,045	0,045	7,410	7,500

Tüm örnekler sinterleme işlemi yapıldıktan sonra 1 saat 600 °C'de tavlandı. Tavlama ucu kapatılmış kuvars tüp kullanılarak vakum ortamında yapıldı.

2.3. Yapılan Ölçümler

2.3.1. Parçacık Boyutu Ölçümleri

Parçacık boyutu ölçümleri Malvern Hydro 2000 MU model lazer tane boyut analiz cihazı ile yapıldı (Şekil 2.4). Ölçümler, 5 dakika ultrasonik karıştırma süresinden sonra ve 4 ölçüm tekrarının ortalaması alınarak yapıldı. Lazer difraktometre yöntemiyle çalışan “Malvern Mastersizer” boyut analiz cihazı helyum-neon lazer ışın kaynağından yararlanarak ölçüm yapmaktadır. Yöntem 0,1-2000 μm arası boyut belirlemede birçok endüstri alanında tercih edilen standart bir yöntem haline gelmiş olup, saçınım açısı ile tane boyutu arasındaki ters orantı prensibine göre çalışmaktadır.



Şekil 2.4. Malvern Mastersizer cihazının genel görünümü

2.3.2. X-ışını Kırınımı Ölçümleri

Üretilen 4 seri külçe örneklerinin x-ışınları kırınım desenleri Rigaku D/Max-IIIC difraktometresinde CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) ışınımı kullanılarak elde edildi. Tüm ölçümler, oda sıcaklığında, $20 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında, $0,5^\circ/\text{dak.}$ tarama hızında ve $0,02^\circ$ lik adımlar ile yapıldı. Ölçüm yapılmadan önce örneklerin yüzeyleri zımpara ile parlatıldı ve alkol ile temizlendi.

2.3.3. Yoğunluk Ölçümü

Tavlama işleminden sonra tüm örneklerin yoğunluk ölçümü Archimed yoğunluk ölçme sistemi (densitometre) ile yapıldı. Ölçümlerde yoğunluğu 20°C 'de $1,12 \text{ g/mL}$ olan Diethyl Phthalate sıvısı kullanıldı. Hava ortamında kütlesi (m_h) ölçülen örneklerin, sıvı içinde de kütlesi (m_s) ölçülerek aşağıdaki denklem kullanılarak yoğunluğu bulundu.

$$\rho = \rho_s \frac{m_h}{m_h - m_s} \quad (2.1)$$

Bu denklemde ρ örneğin yoğunluğu, ρ_s ise ölçümlerde kullanılan Diethyl Phthalate sıvısının yoğunluğudur.

2.3.4. Optik ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri

Üretilen örneklerin yüzey mikro yapıları, polarize ışıklı optik mikroskop kullanılarak incelendi. Nikon ECLIPSE ME600 model polarize ışıklı optik mikroskopta $20\times$ büyütme, $10\times$ göz büyütmesi ve Nikon Coolpix 995 model dijital fotoğraf makinesinin büyütme özelliğinden faydalanılarak optik mikro yapı çekimleri yapıldı. Örneklerin fotoğrafları çekilmeden önce yüzeyleri zımpara ve elmas çözelti yardımıyla parlatıldı. Ayrıca mikro yapı incelemesine ilave olarak örnek yüzeyinde (taneler arasında) oluşabilen yeni fazlar hakkında bilgi edinmek amacıyla, ZEISS EVO LS10 model (Şekil 2.5) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile örneklerin mikro fotoğrafları çekildi. Örneklerin atomik konsantrasyonları yine ZEISS EVO LS10 model taramalı elektron mikroskobuna bağlı BRUKER marka enerji dağılımı X-ışını spektrometresi kullanılarak yapıldı.



Şekil 2.5. Taramalı elektron mikroskobu (ZEISS EVO LS10)

2.3.5. Mıknatıslanma Ölçümü

Üretilen örneklerin uygulanan manyetik alana karşı manyetik indüksiyon ve manyetik polarizasyon (B-H ve J-H) ölçümleri oda sıcaklığında Şekil 2.6’da görülen AMT-4 modelindeki mıknatıs karakterizasyon cihazı ile yapıldı. Bu cihaz su ve hava soğutmalı elektro mıknatıs sayesinde 3 Tesla manyetik alan üretebilmektedir. Ayrıca, değişik şekillerdeki algılama bobinleri sayesinde bir çok çeşit mıknatıs ölçümü alabilmekte ve ölçümü yapılan mıknatısın ürettiği enerjiyi ($(BH)_{maks.}$), gidergenliğini ve artık mıknatıslanmasını cihazla birlikte verilen bir program sayesinde hesaplayabilmektedir.

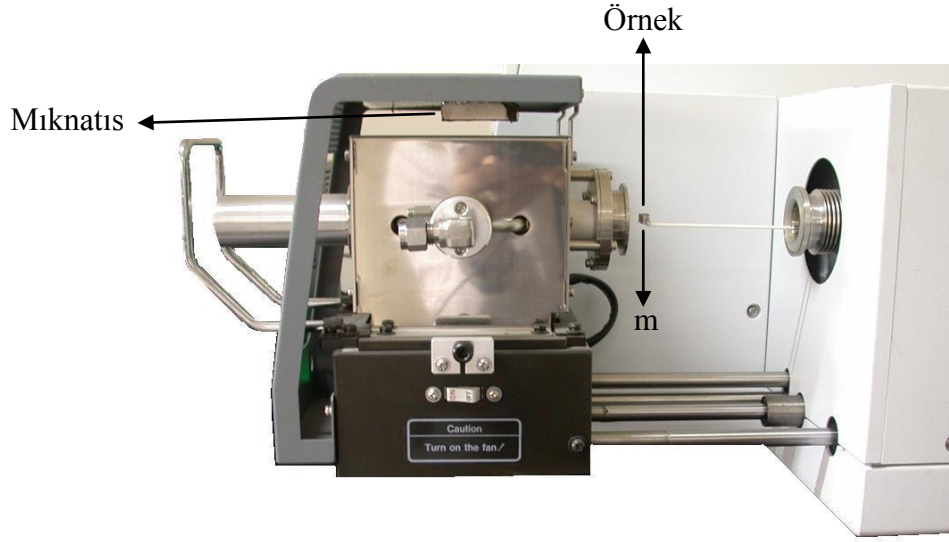


Şekil 2.6. Mıknatıs karakterizasyon cihazı

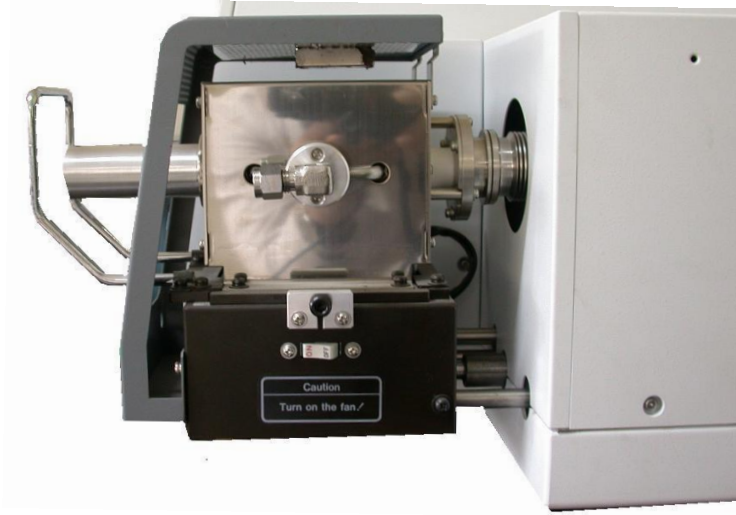
2.3.6. Curie Sıcaklığı Ölçümü

Üretilen mıknatısların Curie sıcaklığı tespiti Diferansiyel Termal Analiz-Termal Gravity (DTA-TG) cihazı ile yapıldı. DTA-TG cihazı bir örneğin termal faz geçişlerini göstermekle birlikte örneğin kütlelerinin sıcaklığa bağımlılığını 10^{-6} gram mertebesinde hassas bir şekilde ölçebilmektedir. Bu cihaza Şekil 2.7’de görüldüğü gibi N50 tipi, yüzeyindeki manyetik alanı 0,5 T olan bir mıknatıs yerleştirildi. Oda sıcaklığında ferromanyetik olan ve toplam kütlesi m olan (Şekil 2.7(a)) örneğe mıknatıs bir kuvvet uygulayarak (örneğin manyetik kutbuna göre çeker veya iter) örneğin kütlelerinde Δm kadar bir değişiklik meydana getirir (Şekil 2.7(b)). Örneğin sıcaklığı oda sıcaklığından $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye

5 °C/dak. hızla artırıldı. Örneğin ferromanyetik durumdan paramanyetik duruma geçtiği T_C (Curie sıcaklığı) sıcaklığında, mıknatısın örneğe uyguladığı itme kuvveti yok oldu ve örneğin kütlesi yeniden m oldu. Kütle değişiminin örnek sıcaklığına göre grafiği çizilerek örneklerin Curie sıcaklığı tespit edildi.



(a)



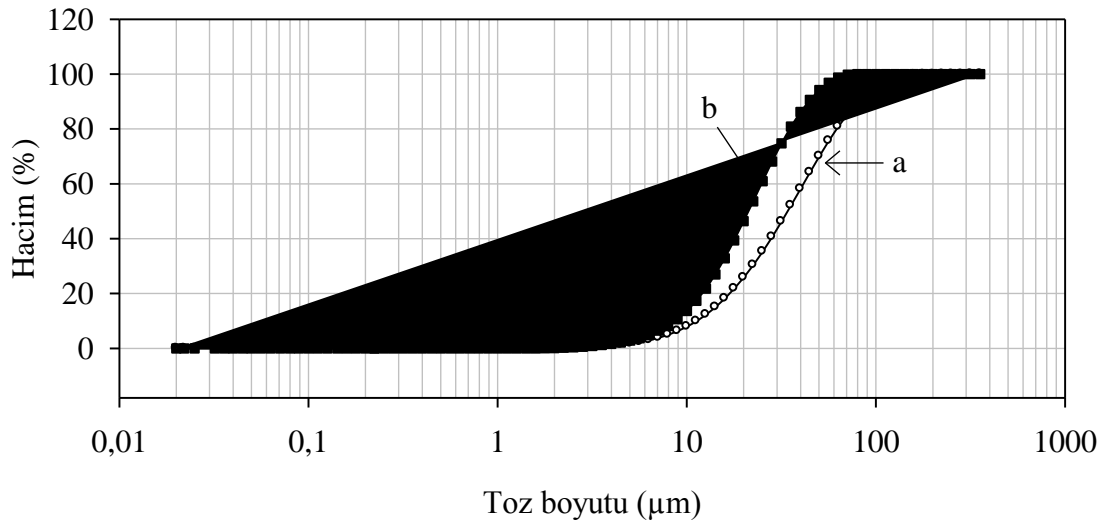
(b)

Şekil 2.7. TG/DTA cihazı

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Parçacık Boyutu

“Less Common Metals” firmasından külçe halinde satın alınan ve iki aşamada toz haline getirilen alaşımın her bir öğütme aşamasında boyutu ölçüldü. 20 mm ve 12 mm çapında çelik toplar kullanılarak 3 saat öğütülen tozun boyutu ile hacmi arasındaki ilişki Şekil 3.1a’da verildi. Şekilde hacim olarak tozların % 95’inin büyüklüğü 100 μm ’nin altındadır. Yine hacim olarak tozların yarısı 40 μm ’nin, % 25’i ise 20 μm ’nin altındadır. Bu aşamada öğütülen tozların ortalama boyutu 100 μm ’dir. 3 mm çapında ZrO toplar kullanılarak 15 dakika öğütülen alaşım tozunun boyutu ile hacmi arasındaki ilişki ise Şekil 3.1b’de verildi. Yapılan toz boyutu ölçümlerine göre tozun tamamının boyutu 90 μm ’nin altında olduğu belirlendi. Hacim olarak % 95’i 50 μm ’nin altında olan toz boyutunun % 50’si 20 μm ’nin altındadır. Ortalama toz boyutu ise yaklaşık 35 μm ’dir. Yapılan ölçümlerden de anlaşıldığı gibi külçe halindeki alaşım iki aşamalı bir öğütmeden sonra istenilen boyutta toz haline getirilebilmektedir. Böylece, miknatis yapmak üzere hazırlanmış olan tozun parçacık boyutu 20-40 μm aralığında seçildi.

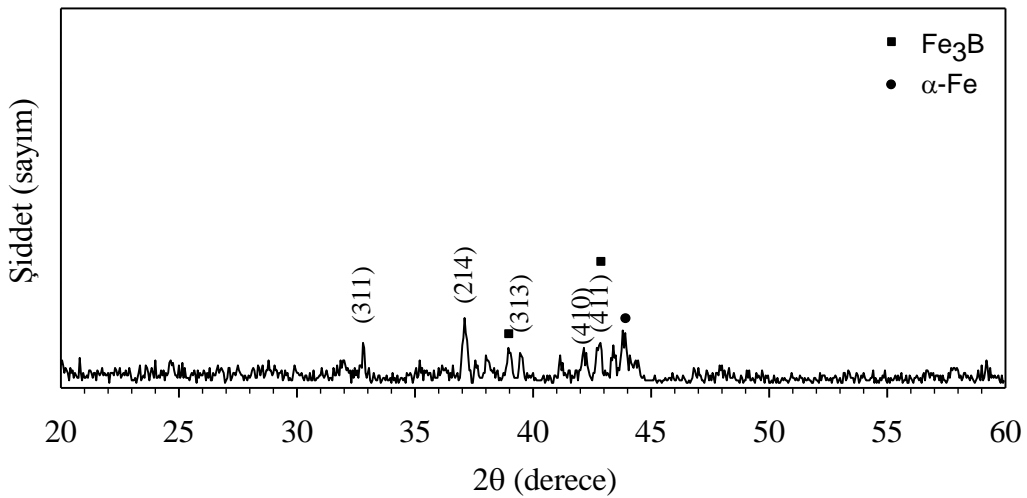


Şekil 3.1. a) 20 mm ve 12 mm, b) 3mm çaplı toplarla öğütülen alaşımın tanecik boyutu

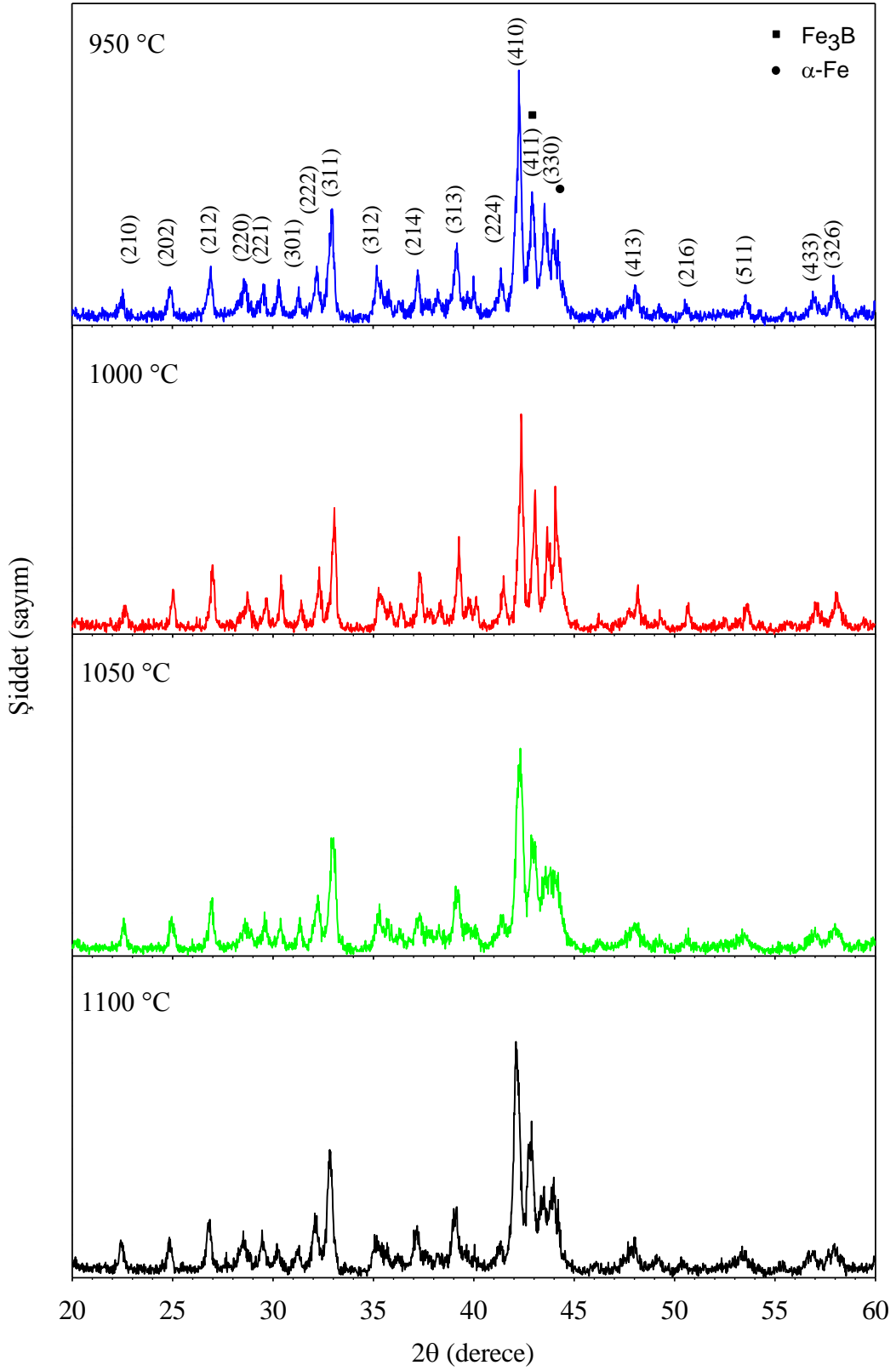
3.2. X-Işını Kırınım Desenleri

Şekil 3.2, ısıtılmış işlem görmemiş $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alaşım tozunun X-ışını desenini göstermektedir. Desen incelendiğinde $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazına ait piklerin yanı sıra Fe_3B ve $\alpha\text{-Fe}$ fazına ait pikler de vardır. Dökme yöntemi ile üretilen alaşımda erimiş tozların bir anda soğutulması nedeniyle yapıdaki fazlar yeterince oluşmamıştır.

Üretilen sıcaklık serisi örneklerin X-ışını desenleri Şekil 3.3'te görülmektedir. Desenler incelendiğinde tüm örneklerde istenilen ana fazın oluştuğu görüldü. Benzerlik gösteren tüm örneklerde elde edilen piklerin tamamına yakını manyetik faz olan tetragonal yapıdaki $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ana fazına aittir. Örneklerin X-ışınları desenlerinin geneline bakıldığında, ana fazın yanında Fe_3B ve $\alpha\text{-Fe}$ fazına ait pikler de görülmektedir. Bu piklerden $\alpha\text{-Fe}$ pik şiddetinin $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar sıcaklıkla arttığı görüldü. $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 'de üretilen örnekte ise $\alpha\text{-Fe}$ pik şiddetinin diğer örneklere göre düşük olduğu görüldü. Bilindiği üzere Fe_3B ve $\alpha\text{-Fe}$ fazı manyetik olarak yumuşak bir fazdır ve kalıcı mıknatıslığı olumsuz yönde etkilemektedir (Jeung vd., 1990; Sun vd., 1997). Bu fazların mümkünse tanelerin içine homojen bir şekilde dağılmasının, bu olumsuz etkiyi yok edeceği düşünülmektedir. Ayrıca bu fazın minimum olabilmesi için başlangıç karışımının iyi ayarlanması literatürde rapor edilmiştir (Başoğlu and Yanmaz, 2012). Buna ek olarak, X-ışınları kırınım desenlerinin indekslenmesinden elde edilen sonuçlara göre yapının herhangi bir tercihli yöne sahip olmadığı anlaşılmıştır.

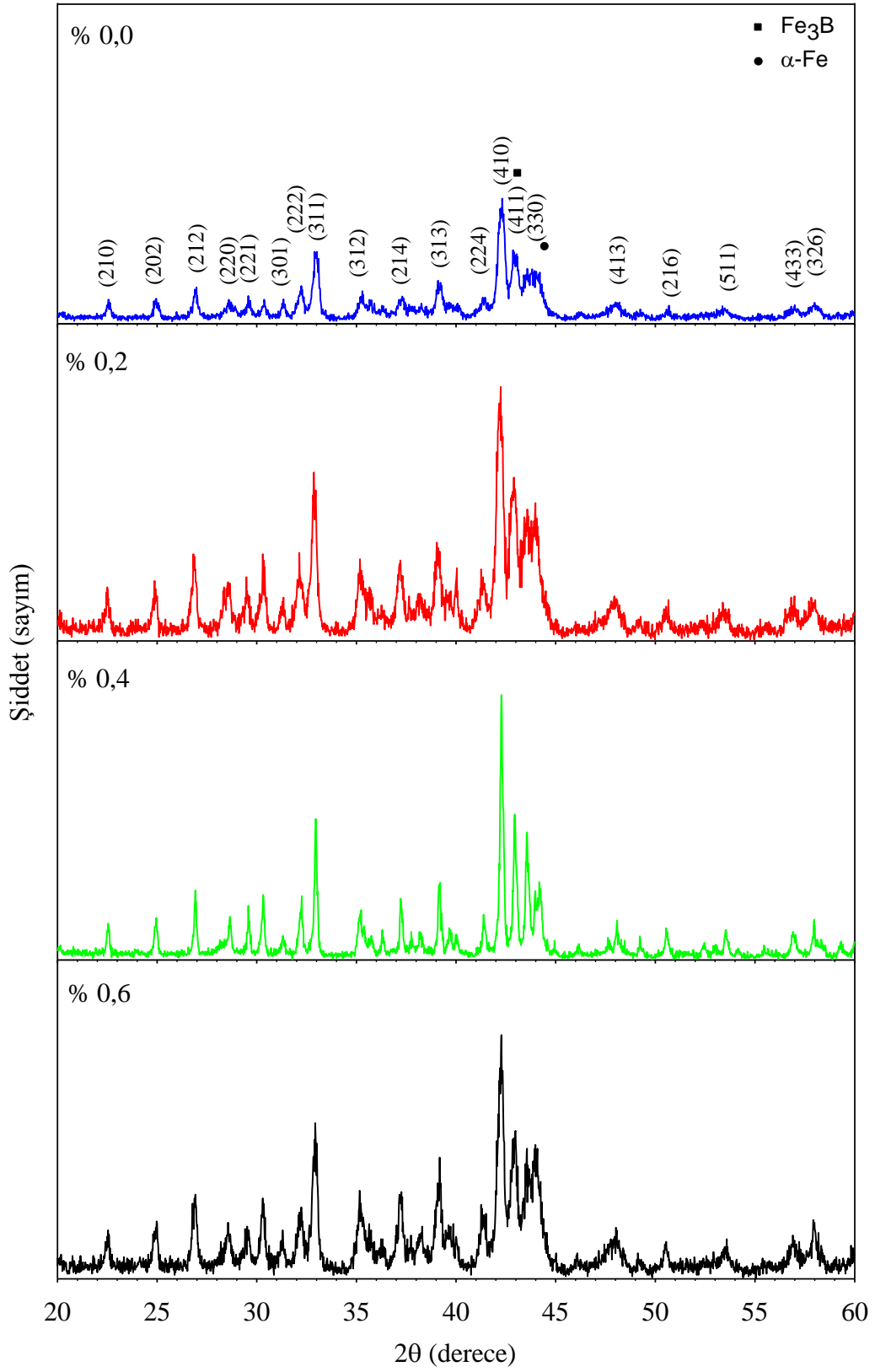


Şekil 3. 2. $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alaşımının XRD deseni

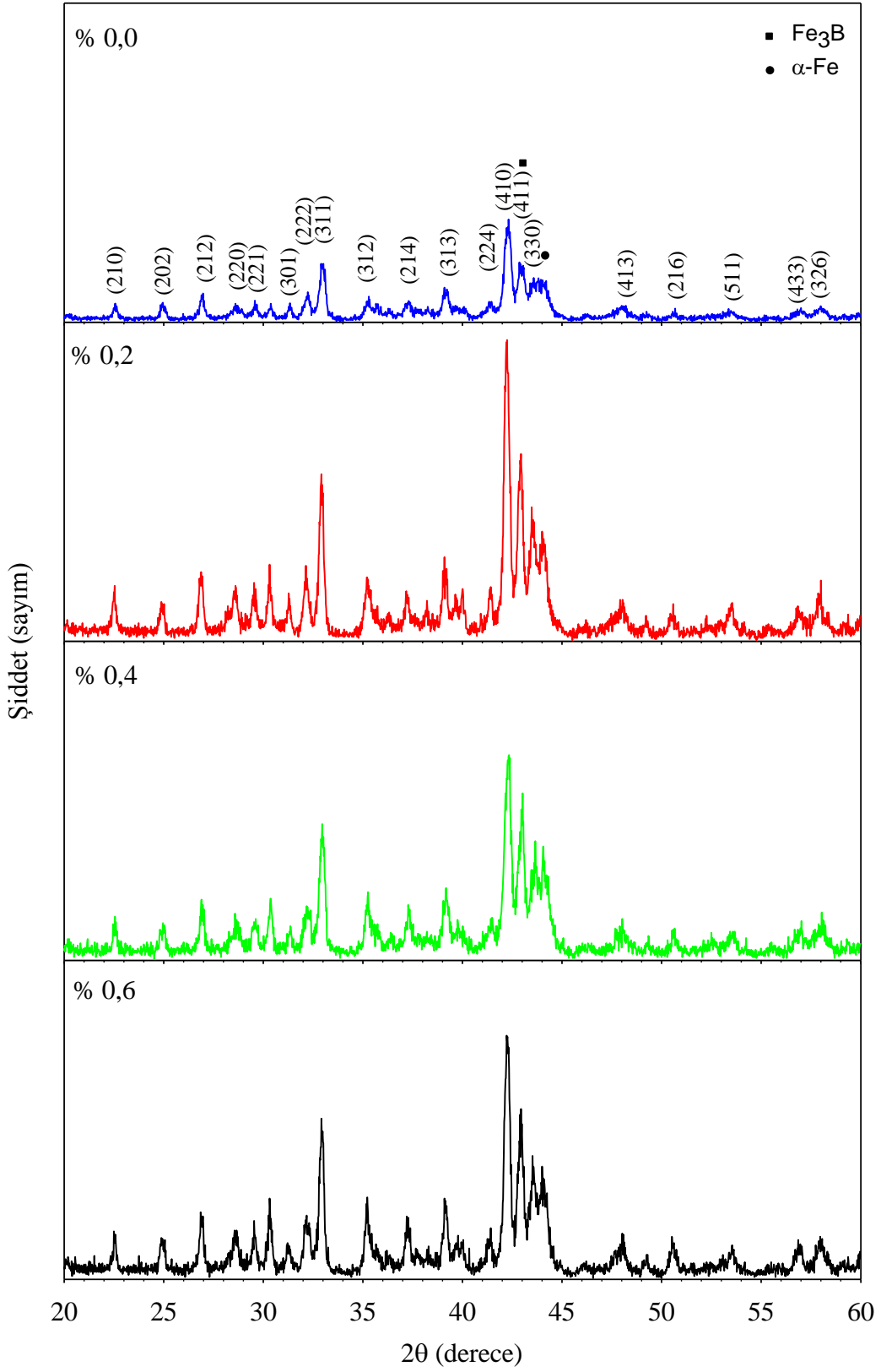


Şekil 3.3. Sıcaklık serisi örneklerin XRD desenleri

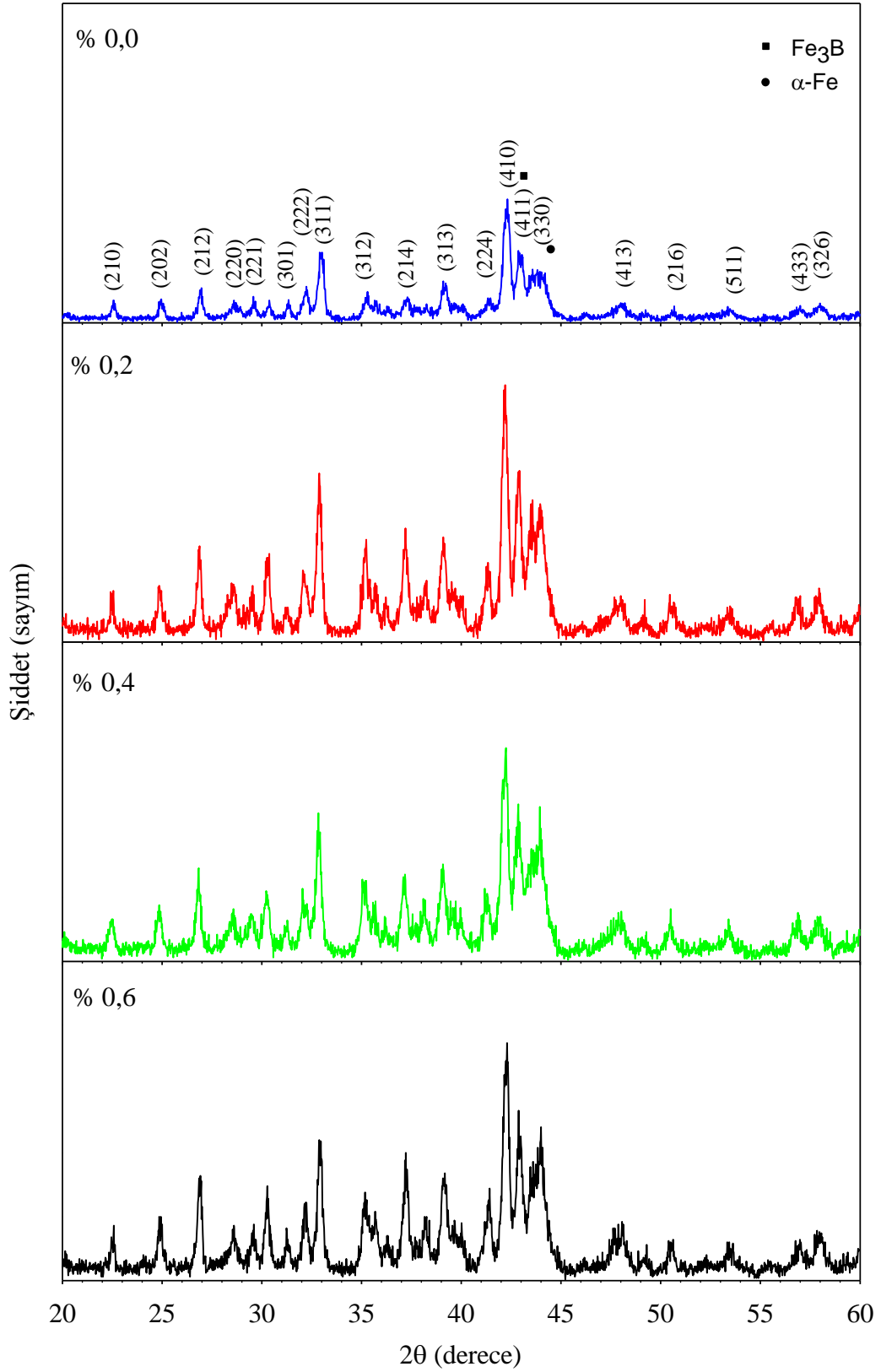
Literatürde rapor edildiği üzere uygun katkılamamanın üretilen mıknatısın gidergenlik ve kalıcı mıknatıslanma değerlerini iyileştirdiği bilinmektedir. Bu çalışmada da benzer iyileşmenin olup olmadığını gözlemek için ana kompozisyonuna ağırlıkça % 0,2, 0,4, 0,6 oranında Ni ve Cu katkısı yapılmıştır. Şekil 3.4, Cu katkısı yapılan örneklerin X-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. Desenler incelendiğinde ana fazın $Nd_2Fe_{14}B$ fazı olduğu görülür. Bunun yanında Fe_3B ve α -Fe fazına ait pikler de görülmektedir. Ağırlıkça % 0,2 oranında katkı yapılması ile pik şiddetlerinde artış görülmektedir. Özellikle Fe_3B ve α -Fe pik şiddetindeki artışın örneklerin manyetik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir. Katkı miktarının ağırlıkça % 0,4 ve % 0,6 oranında yapılması desenlerde önemli bir değişiklik yapmadı. Ni katkısı yapılan örneklerin X-ışınları kırınım desenleri Şekil 3.5’de verildi. Cu serisi örneklere benzer şekilde ağırlıkça % 0,2 oranındaki katkı pik şiddetlerini artırmıştır. Katkı miktarının artması ile pik şiddetlerinde biraz azalma görüldü. Ni ve Cu elementinin birlikte katkı yapıldığı örneklerin kırınım desenleri ise Şekil 3.6’da verilmektedir. Desenlerin geneline bakıldığında ana fazın baskın olduğu görülmektedir. Ağırlıkça % 0,2, % 0,4 ve % 0,6 oranında katkı pik şiddetlerinde artışa neden olmuştur. Pik şiddetlerindeki bu tür değişmelerin sıcaklık ve katkı miktarına önemli ölçüde bağımlı olduğu bilinmektedir (Shandong vd., 2002; Yang vd., 2003; Walker vd., 1997). Katkılı örneklerin X-ışını kırınım desenlerin geneline bakıldığında (Şekil 3.4-3,6) ne Cu ne de Ni pikleri gözlenmemiştir. Bunun sebebinin katkı miktarının çok az olmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 3.4. Cu serisi örneklerin XRD desenleri



Şekil 3.5. Ni serisi örneklerin XRD desenleri



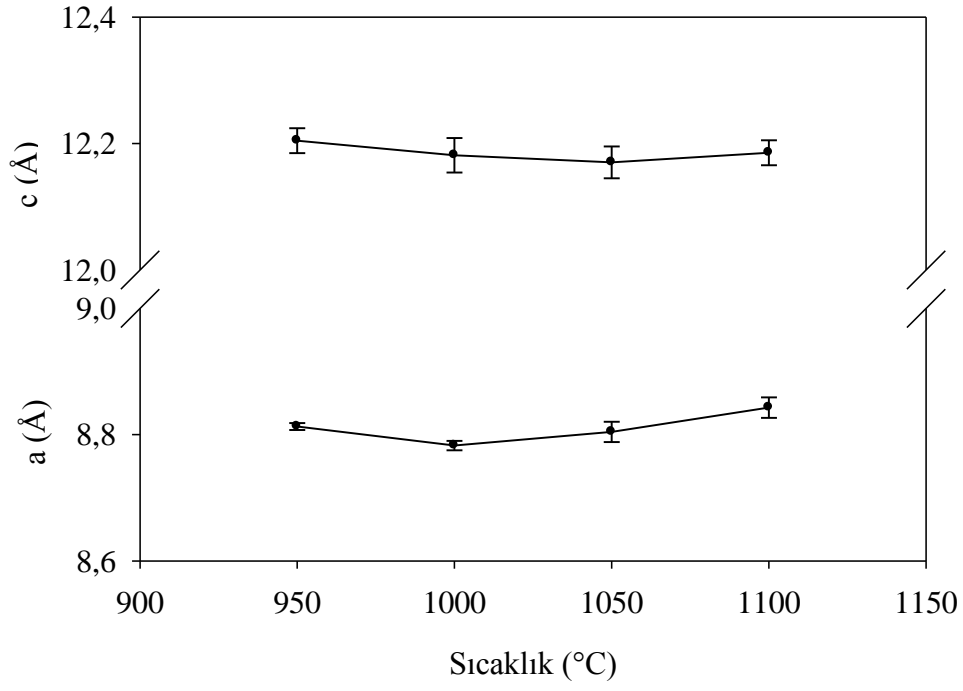
Şekil 3.6. Ni+Cu serisi örneklerin XRD desenleri

Üretilen tüm seri örneklerin X-ışını desenlerinden örneklerin örgü parametreleri hesaplandı. Tetragonal yapıdaki bir örgü için örgü parametrelerinin düzlemler arası mesafeye bağlılığı aşağıdaki gibidir:

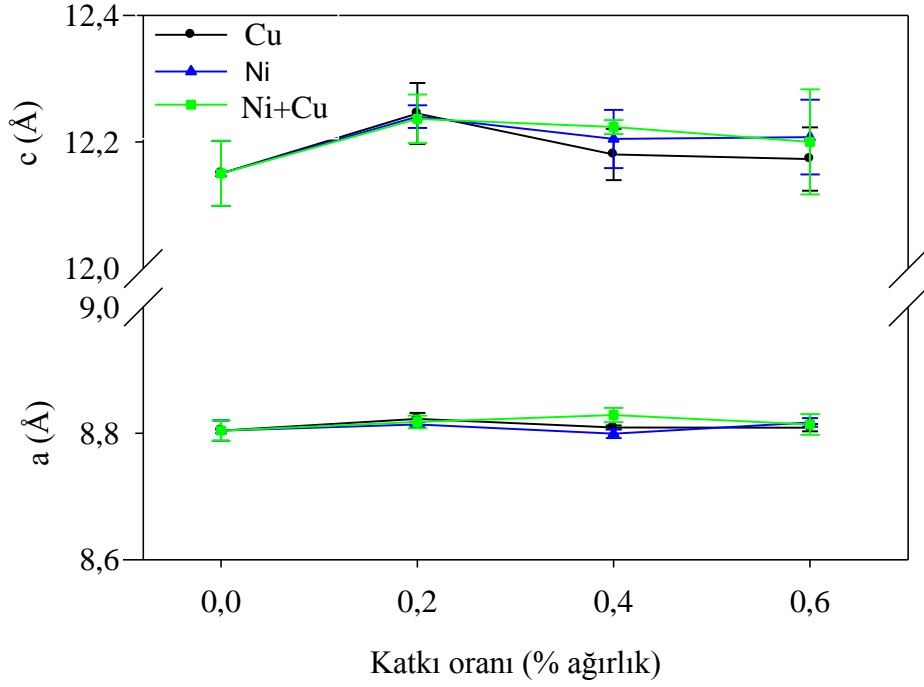
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

Örgü parametreleri hesaplanırken $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazına ait (210), (202), (212), (311), (214) (313), (410) ve (411) karakteristik pikleri kullanıldı. Değişik sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin hesaplana a ve c örgü parametreleri Şekil 3.7'de görülmektedir. Şekilde örgü parametresinin sıcaklıkla değişmediği görülmektedir. Sıcaklık serisi örneklerin a ve c örgü parametrelerinin ortalama değeri sırasıyla 8,81 Å ve 12,19 Å'dur. Bu sonuçlar, Herbst ve arkadaşları (1984) tarafından yapılan çalışma ile uyum içerisindedir. Bu çalışmada, nötron kırınımı kullanılarak belirlenen kristal yapının tetragonal yapıda olduğu ve örgü parametrelerinin $a= 8,80$ Å, $c=12,19$ Å olduğu bulunmuştur.

Şekil 3.8, Ni ve Cu katkılı örneklerin a ve c örgü parametrelerini göstermektedir. Yapılan katkı miktarının örgü parametrelerinde bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, Cu elementi katkısının tane sınırlarında bulunan fazları değiştirdiği ve tanenin içine girmediği belirlenmiştir (Davies vd., 2001; Mottram vd., 2001; Yang vd., 2003; Cui vd., 2008). Bu çalışmada da katkı yapılan Ni ve Cu elementinin $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazı içine girmeyip taneler arası boşluklara girerek yeni bir faz oluşturduğu belirlendi. İleride verilen SEM ölçüm sonuçları bunu doğrulamaktadır. Bu seri örnekler de a ve c örgü parametre değerlerine bakıldığında, literatürde yapılan çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmektedir (Herbst vd., 1984).



Şekil 3.7. Sıcaklık serisi örneklerinin örgü parametreleri

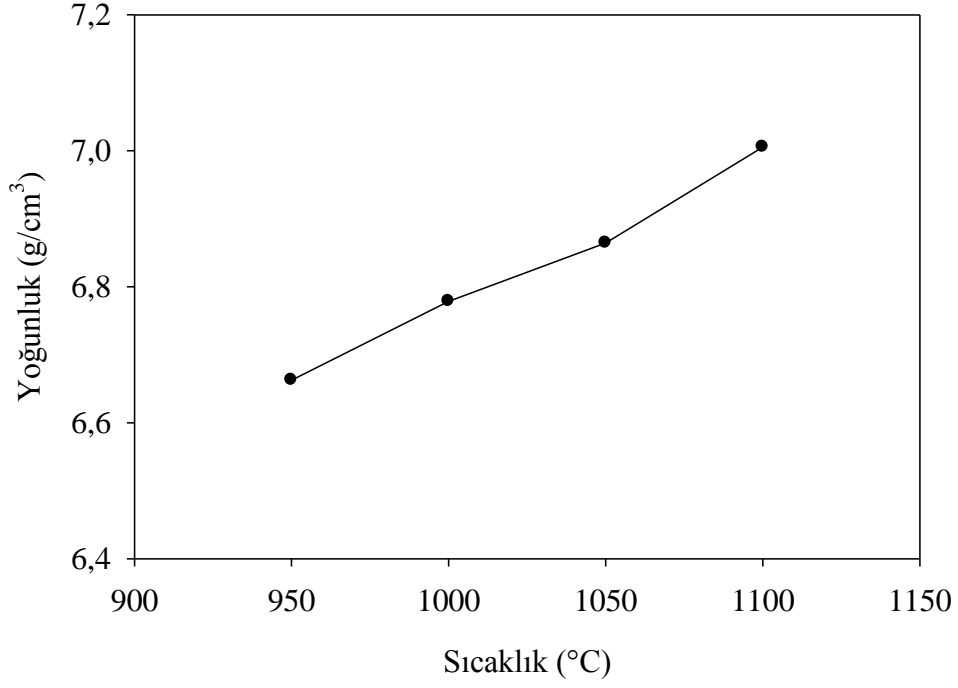


Şekil 3.8. Ni+Cu katkılı örneklerinin örgü parametreleri

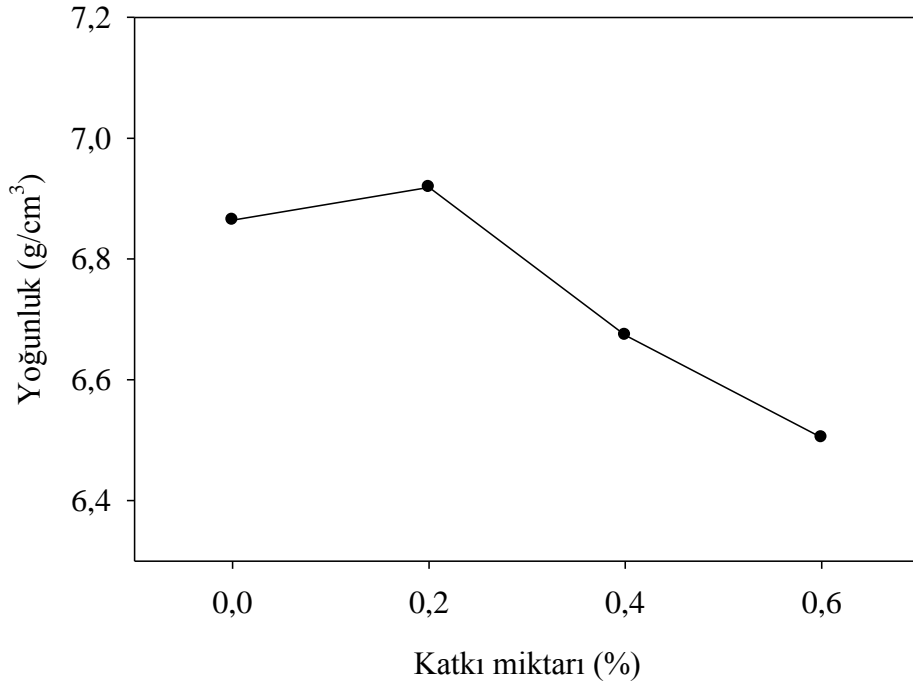
3.3. Yoğunluk Ölçümü

Bilindiği üzere yoğunluk bir malzemenin yapısal özelliği hakkında bilgi vermektedir. Birden fazla fazdan oluşmuş bir örnekte, fazların oluşum oranına göre yoğunluk değişebilir. Şekil 3.9, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C’de 1 saat süre ile sinterlenen miknatısların yoğunluklarını göstermektedir. Eğrilere bakıldığında, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C’de sinterlenen örneklerin yoğunluklarının sıcaklığın artması ile lineer olarak arttığı görülmektedir. Bu artışın sebebi sıcaklığın artması ile kristalleşme oranının artması ve taneler arası boşluk oranı miktarının azalmasıdır. Buna bağlı olarak miknatısların manyetik özelliklerinin iyileşeceği düşünülmektedir. İleride verilen manyetik ölçüm sonuçları bunu doğrulamaktadır.

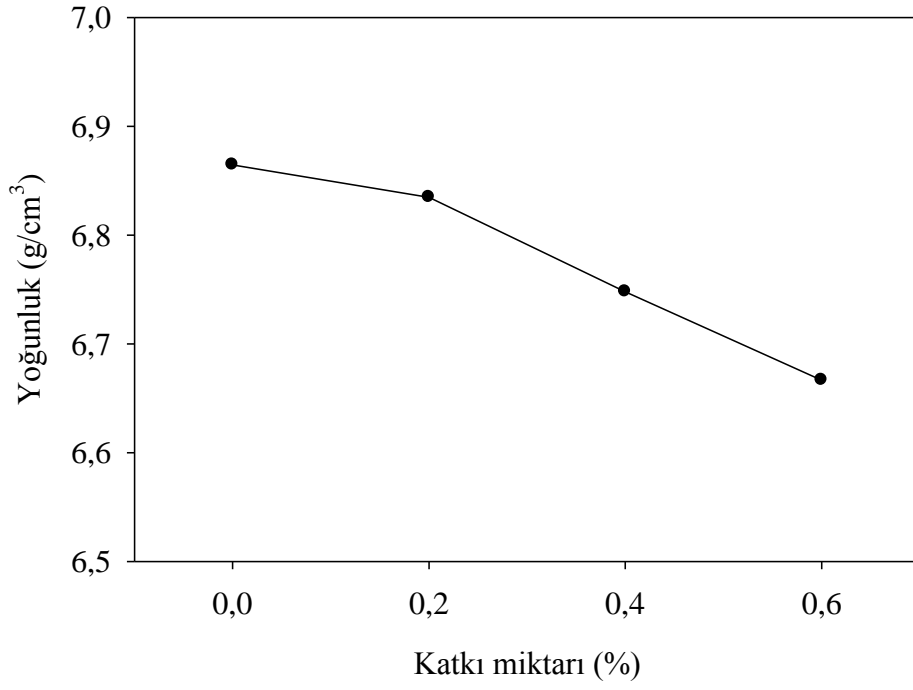
Cu katkısı yapılan örneklerin yoğunluğu ile katkı miktarı arasındaki ilişki Şekil 3.10’da verilmektedir. Ağırlıkça % 0,2 oranındaki katkı miktarının yoğunluğu artırdığı, katkı miktarının ağırlıkça % 0,4 ve % 0,6 olması ile yoğunluğun düzenli bir şekilde azaldığı görüldü. Bunun sebebinin, yüksek orandaki katkı miktarı ile birlikte örnek içerisinde lokal erime noktalarının oluşmasından dolayı örneklerin yoğunluğunun azalmasının olduğu düşünülmektedir. Sadece Ni elementi ile katkılandırılmış örneğin yoğunluk ölçüm verileri ise Şekil 3.11’de verilmektedir. Ağırlıkça % 0,2 katkılandırılan örnekte katkısız örneğe göre yoğunluk değerinin biraz düştüğü görülmektedir. Fakat daha fazla katkı miktarlarında (ağırlıkça % 0,4 ve %0,6) yoğunluk lineer olarak azalmaktadır. Ni elementinin fazla oranda katkısı taneler arası faz oranını artırmakta ve bunun sonucunda da ana faz oranı azalmaktadır. Şekil 3.12, Ni ve Cu elementinin aynı anda katkı yapıldığı örneklerin yoğunluklarını göstermektedir. Şekil 3.12’ye göre ağırlıkça % 0,2 oranında yapılan katkının örneğin yoğunluğunu artırdığı görüldü. Burada Ni ve Cu elementinin taneler arasında oluşan fazlara etki ederek daha yoğun yeni fazların oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Katkı miktarının ağırlıkça % 0,4 ve % 0,6 olması ile yoğunluğun düzenli bir şekilde azaldığı görülmektedir. Katkılı örneklerde katkı miktarının fazla olması ile yoğunluğun azalmasının nedeninin yapıdaki boşluk miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



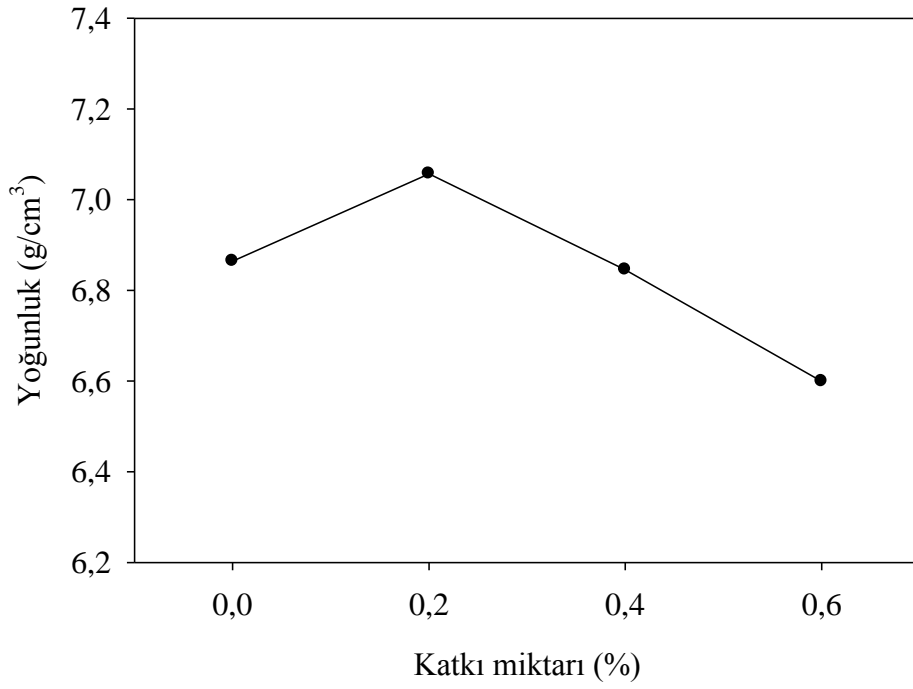
Şekil 3.9. Sıcaklık serisi örneklerin yoğunlukları



Şekil 3.10. Cu serisi örneklerin yoğunlukları



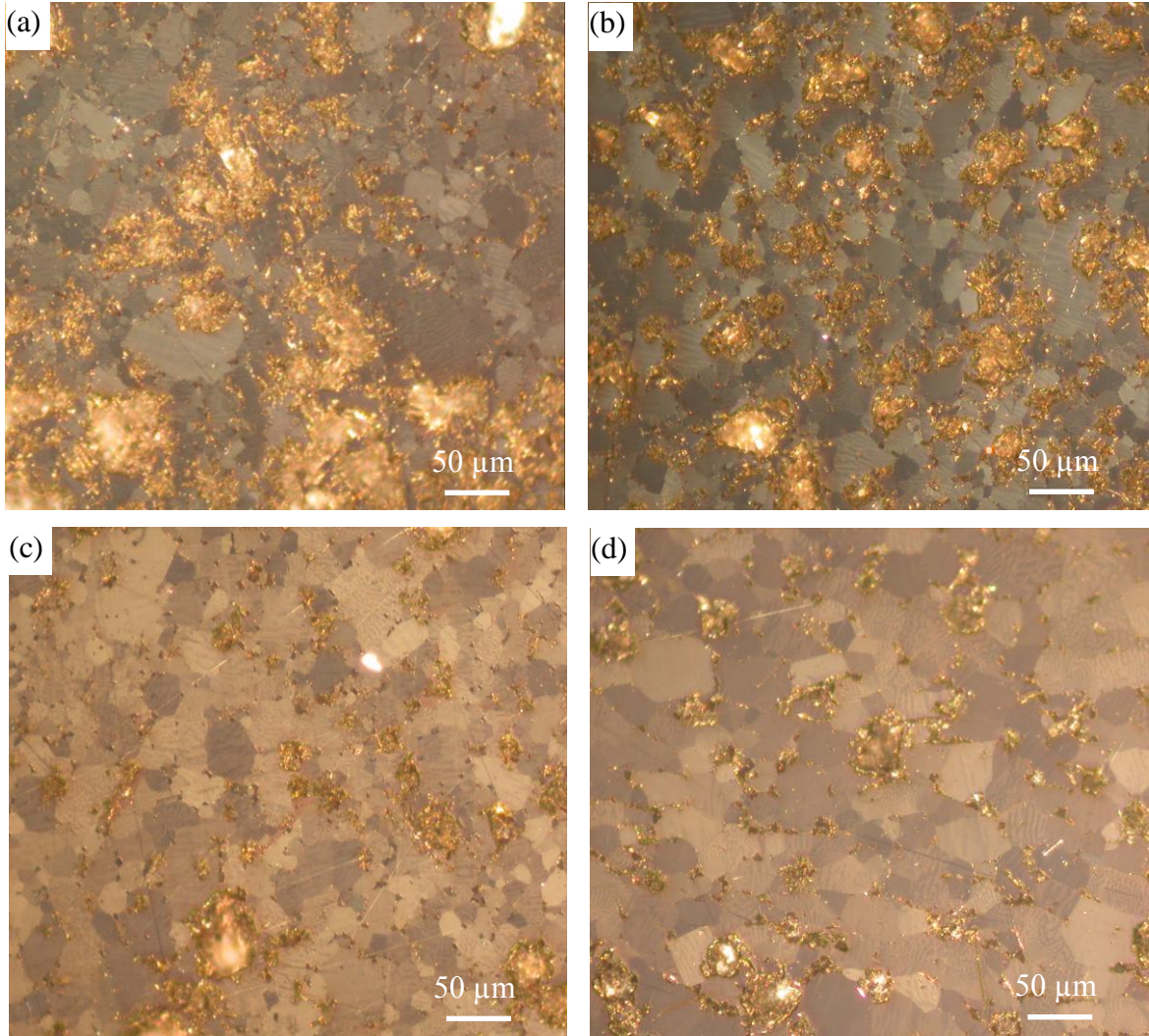
Şekil 3.11. Ni serisi örneklerin yoğunlukları



Şekil 3.12. Ni+Cu serisi örneklerin yoğunlukları

3.4. Optik ve Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

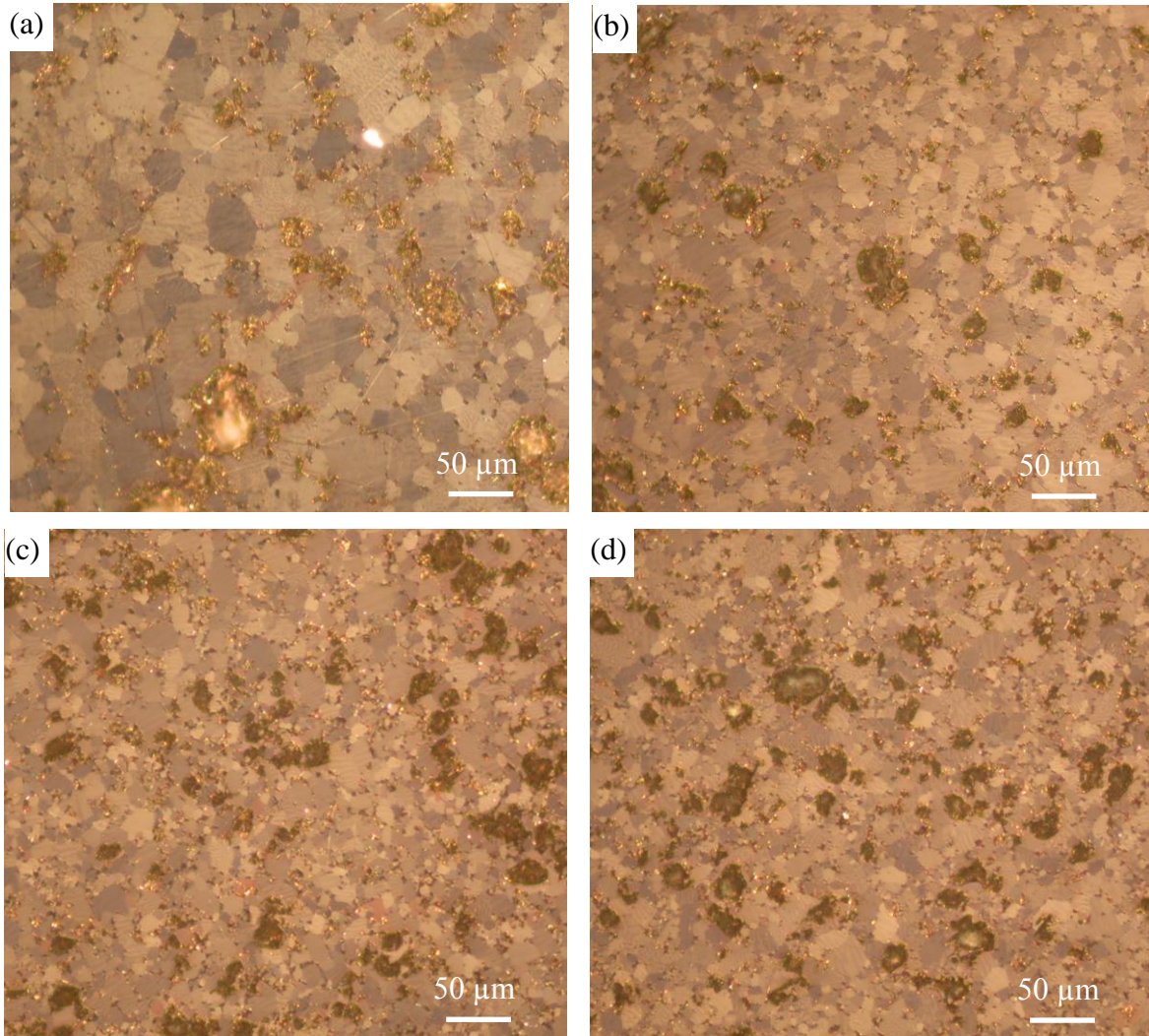
Şekil 3.13, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C’de 1 saat süre ile sinterlenen miknatisların polarize optik fotoğraflarını göstermektedir. Fotoğraflarda $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ taneleri ve ara fazlar açıkça görülmektedir. Fotoğraflarda gri ve açık gri bölgeler $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tanelerini, açık renkte parlak olan bölgeler ise taneler arası fazı göstermektedir. 950 °C’de sinterlenen örnekte (Şekil 3.13a) taneler arası fazın tanelere göre fazla olduğu, 1000 °C’de sinterlenen örnekte (Şekil 3.13b) ise bu oranın düştüğü görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı arttığında (Şekil 3.13c) kristalleşme oranı artmakta, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tanelerinin hacimce oranı, bununla birlikte tane boyutu da artmaktadır.



Şekil 3.13. Sıcaklık serisi örneklerin optik fotoğrafları; (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C ve (d) 1100 °C

1100 °C’de sinterlenen örnekte (Şekil 3.13d) tane büyümesi daha açık görülmektedir. Manyetik özelliği iyi bir mıknatıs elde etmek için tanelerin düzenli ve boyutunun küçük olması gerekmektedir (Kianvash ve Harris, 1999; Madaah Hosseini ve Kianvash, 2004). Bu nedenle, 1100 °C’de sinterlenen örnekteki bu fazla büyüme istenen bir durum değildir (Başoğlu ve Yanmaz, 2013). Şekil 3.13’den de görüldüğü üzere sinterleme sıcaklığının artması, kristalleşmeyi artırmış, taneler arası faz oranını düşürmüştür.

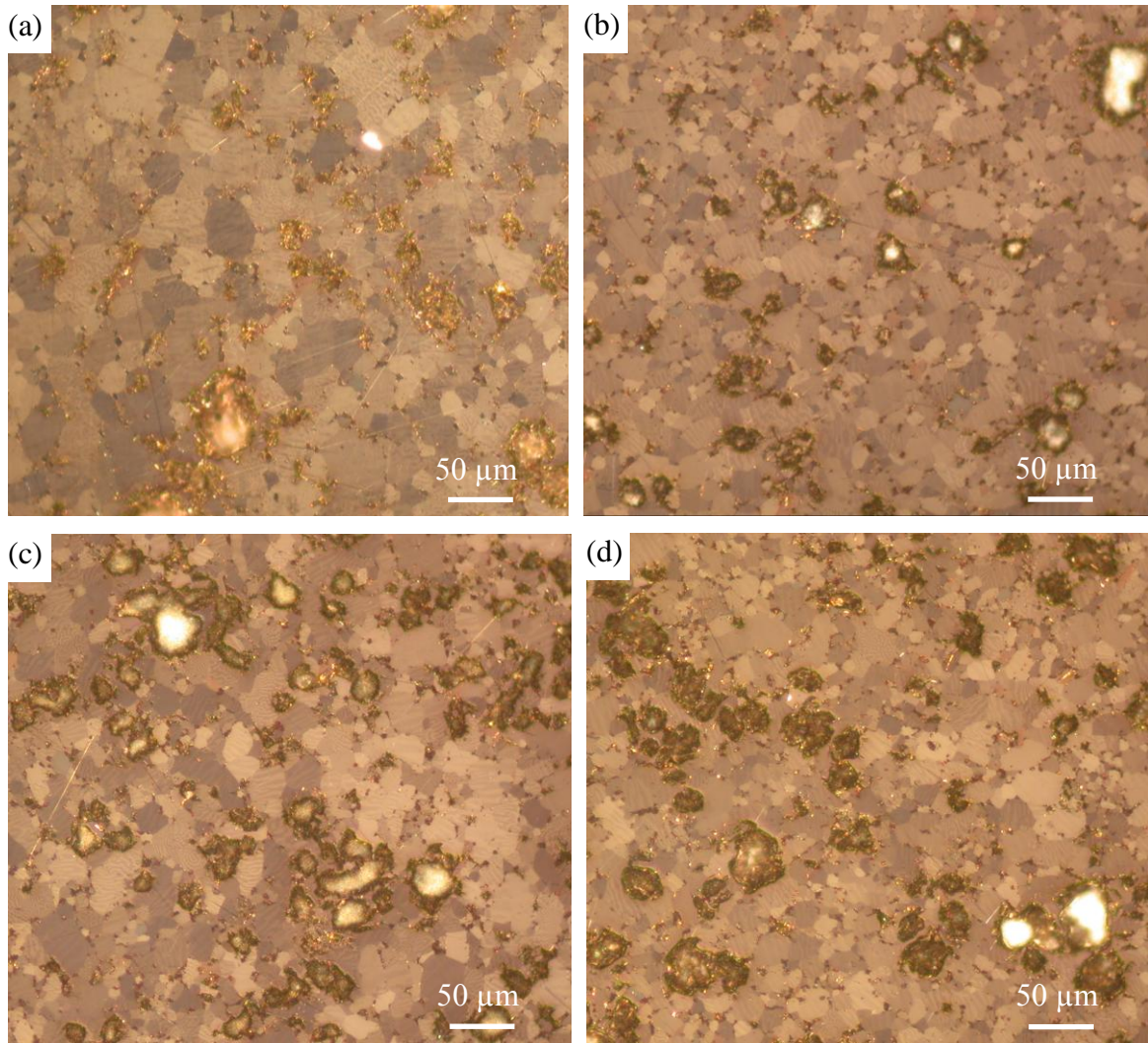
Şekil 3.14, Cu katkılı örneklerin polarize optik fotoğraflarını göstermektedir. Fotoğraflarda gri ve açık gri bölgeler $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerini, açık renkte olan bölgeler taneler arası fazı ve koyu renkte olan bölgeler ise yapıdaki boşlukları göstermektedir.



Şekil 3.14. Cu serisi örneklerin optik fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6

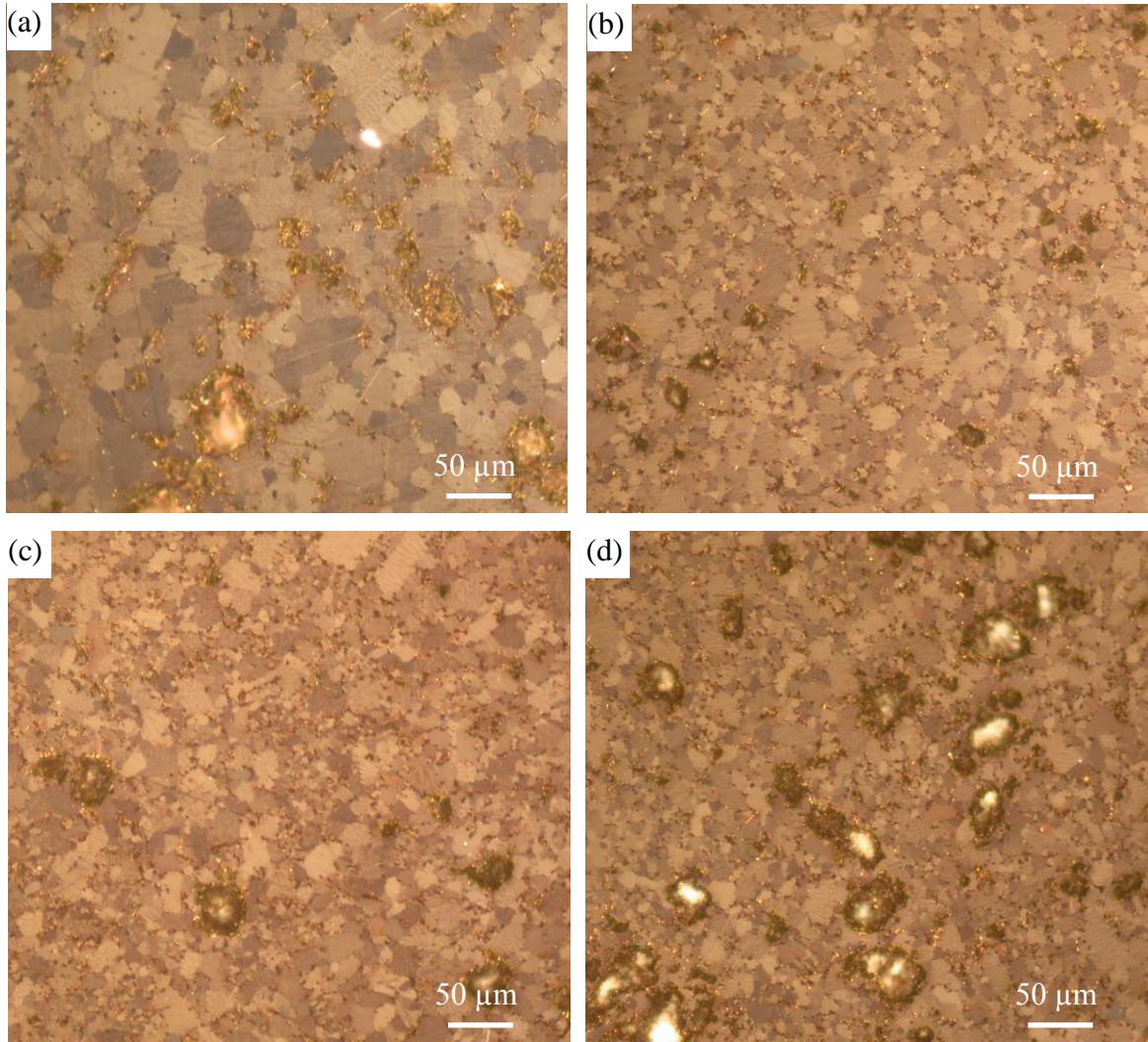
Fotoğraflar incelendiğinde ağırlıkça % 0,2 katkı yapılan örneğin tanelerinin katkısız örneğe göre boyutunun daha küçük olduğu açıkça görülmektedir. Cu elementi taneler arası oluşan fazın içine girerek erime sıcaklığını düşürmüştür ve tanelerin etrafını sararak tane büyümesini engellemiştir (Yang vd, 2003; Shandong vd., 2002). Katkı miktarının artmasıyla tane boyutunun biraz daha azaldığı ve yapıdaki boşluk oranının arttığı görülmektedir (Şekil 3.14c ve Şekil 3.14d).

Ni katkılı örneklerde de Cu katkılı örneklere benzer olarak katkı ile tane boyutu azalmaktadır (Şekil 3.15). Bunun sebebi olarak ta Ni elementinin erime sıcaklığının yüksek olması nedeniyle sinterleme sırasında çekirdek görevi yaparak tane büyümesini engellemesidir (Yang vd, 2003; Shandong vd., 2002). Bu seri örneklerde de katkı miktarına bağlı olarak mikro yapıda daha fazla boşlukların oluştuğu görülmektedir.



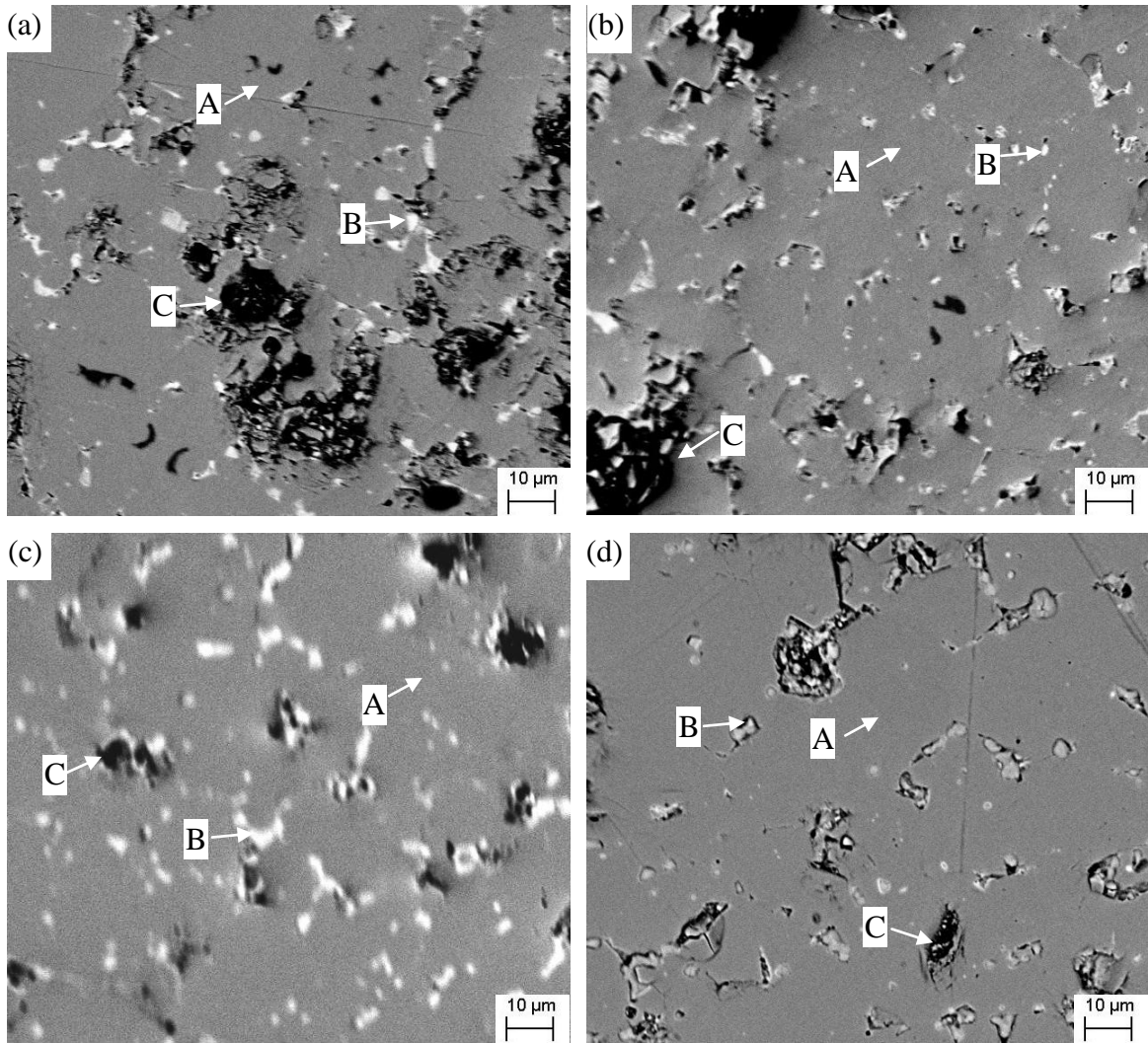
Şekil 3.15. Ni serisi örneklerin optik fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6

Her iki elementin birlikte katıldığı Ni+Cu serisi örneklerin polarize optik fotoğrafları Şekil 3.16'da verildi. Ağırlıkça % 0,2 oranında katkıının yapıldığı örnekte tane boyutunun katkısız örneğin tane boyutu dikkate alındığında önemli ölçüde düştüğü görülmektedir (Şekil 3.16b). Şekil 3.16b, sadece Cu ve sadece Ni elementinin katkı yapıldığı örneklerin polarize optik fotoğrafları ile karşılaştırıldığında (Şekil 3.14b ve Şekil 3.15b) yapının daha homojen, boşluk oranının düşük ve tane boyutunun küçük olduğu görülmektedir. Şekil 3.16c ve 3.16d incelendiğinde tane boyutunda önemli ölçüde değişikliğin olmadığı görülmektedir. Ni+Cu serisi örneklerde katkı miktarının artması ile mikro yapıdaki boşlukların miktarı artmaktadır.



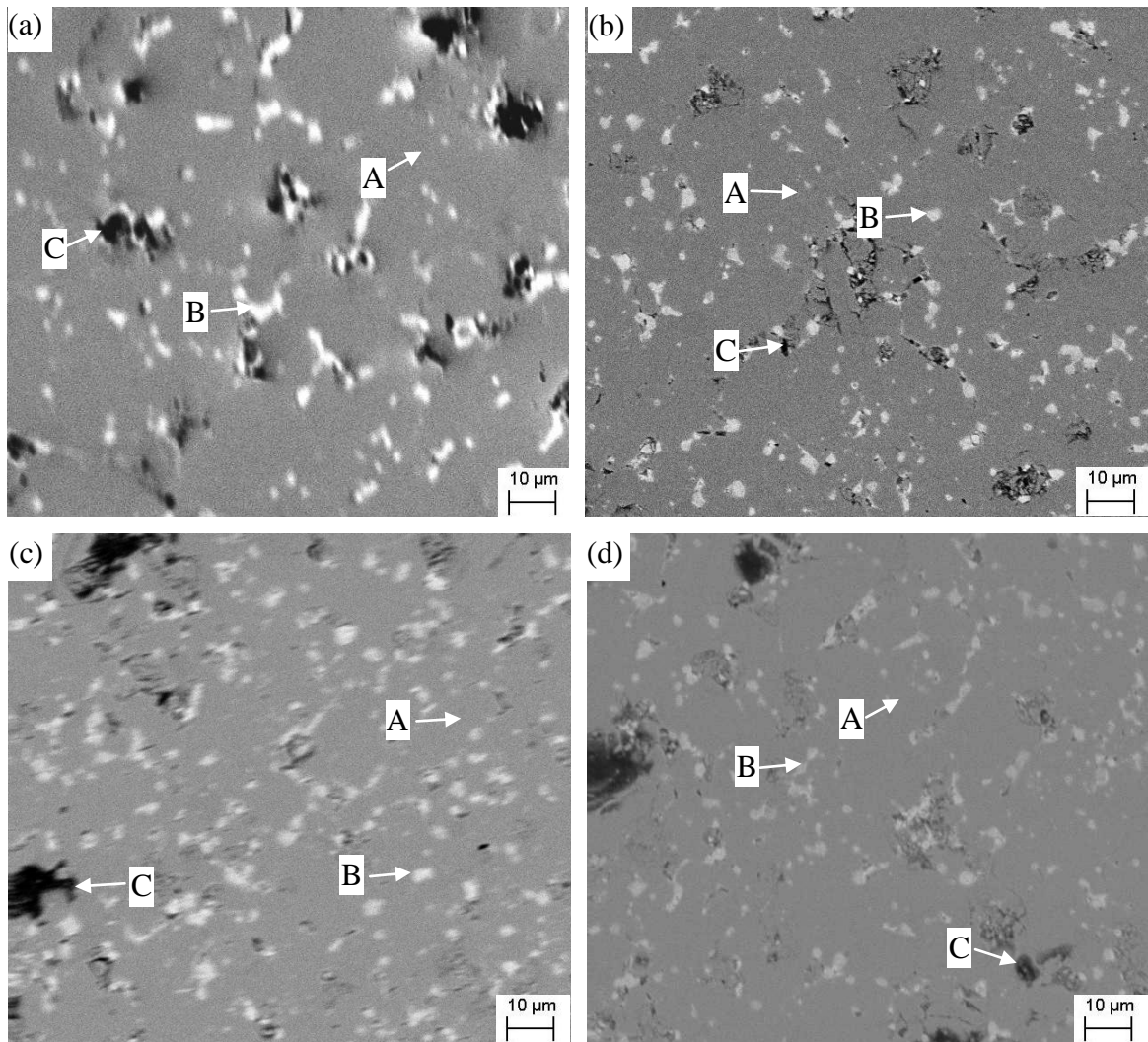
Şekil 3.16. Ni+Cu serisi örneklerin optik fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6

Polarize optik fotoğrafı çekilen örneklerin faz analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınarak yapıldı. Şekil 3.17 farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin 1500 büyütme yapılarak görüntülenen SEM fotoğraflarını göstermektedir. Fotoğraflarda (A) ile gösterilen bölgeler $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazını, (B) ile gösterilen bölgeler Nd'ca zengin fazı ve (C) ile gösterilen bölgeler ise yapıdaki boşlukları göstermektedir. Sinterleme sıcaklığı 950 °C'den 1000 °C'ye çıkarıldığında yapıda oluşan boşluk oranının azaldığı görülmektedir. Ayrıca, Nd'ca zengin fazın tane içine daha ince yapıda ve daha homojen dağıldığı söylenebilir. 1050 °C'de sinterlenen örneğin fotoğrafına bakıldığında (Şekil 3.17c) boşlukların büyüklüğü küçülerek yapı içine daha homojen dağıldığı görülmektedir. Sıcaklığın daha da yükselmesi ile yapıdaki Nd'ca zengin fazın azaldığı ve $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ faz oranının arttığı açıkça görülmektedir (Şekil 3.17d).



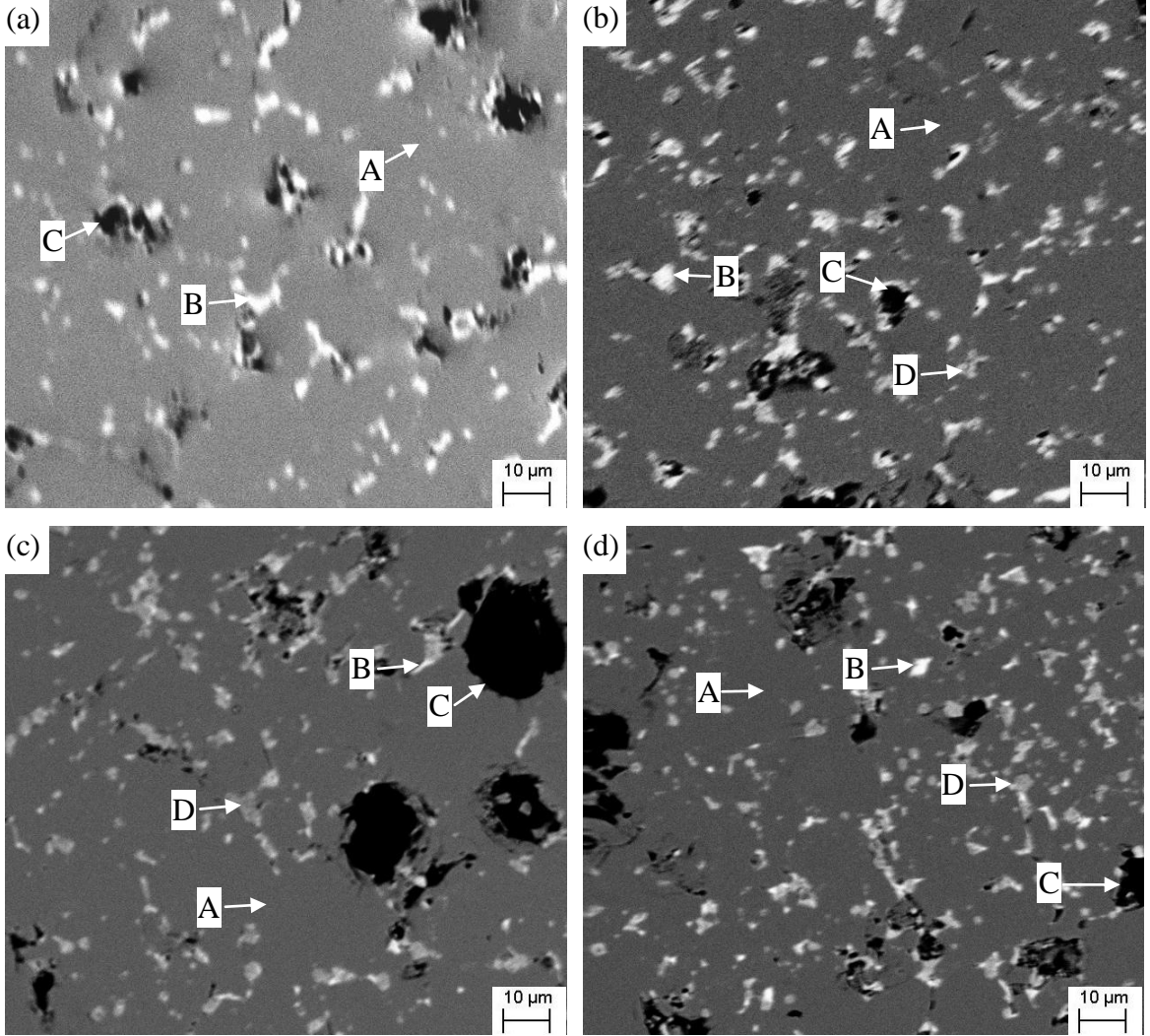
Şekil 3.17. Sıcaklık serisi örneklerin SEM fotoğrafları; (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C ve (d) 1100 °C

Şekil 3.18, Cu katkısı yapılan örneklerin SEM görüntülerini göstermektedir. Fotoğraflarda (A) ile gösterilen bölgeler $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazını, (B) ile gösterilen bölgeler Nd'ca zengin fazı ve (C) ile gösterilen bölgeler ise yapıdaki boşlukları göstermektedir. Yapılan % 0,2 katkının yapıyı etkilediği ve örnekte Nd'ca zengin fazların yapı içine daha fazla dağıldığı görülmektedir (Şekil 3.18a). Ayrıca yapılan EDX analizi sonucu Cu elementinin ana faz içine girmediği, Nd'ca zengin faz içine girdiği görüldü. Aynı örnekte boşluk miktarının da azaldığı ve dolayısıyla daha pürüzsüz bir yapı oluştuğu söylenebilir. Katkı oranının artması ile yapıda önemli bir değişiklik görülmedi.



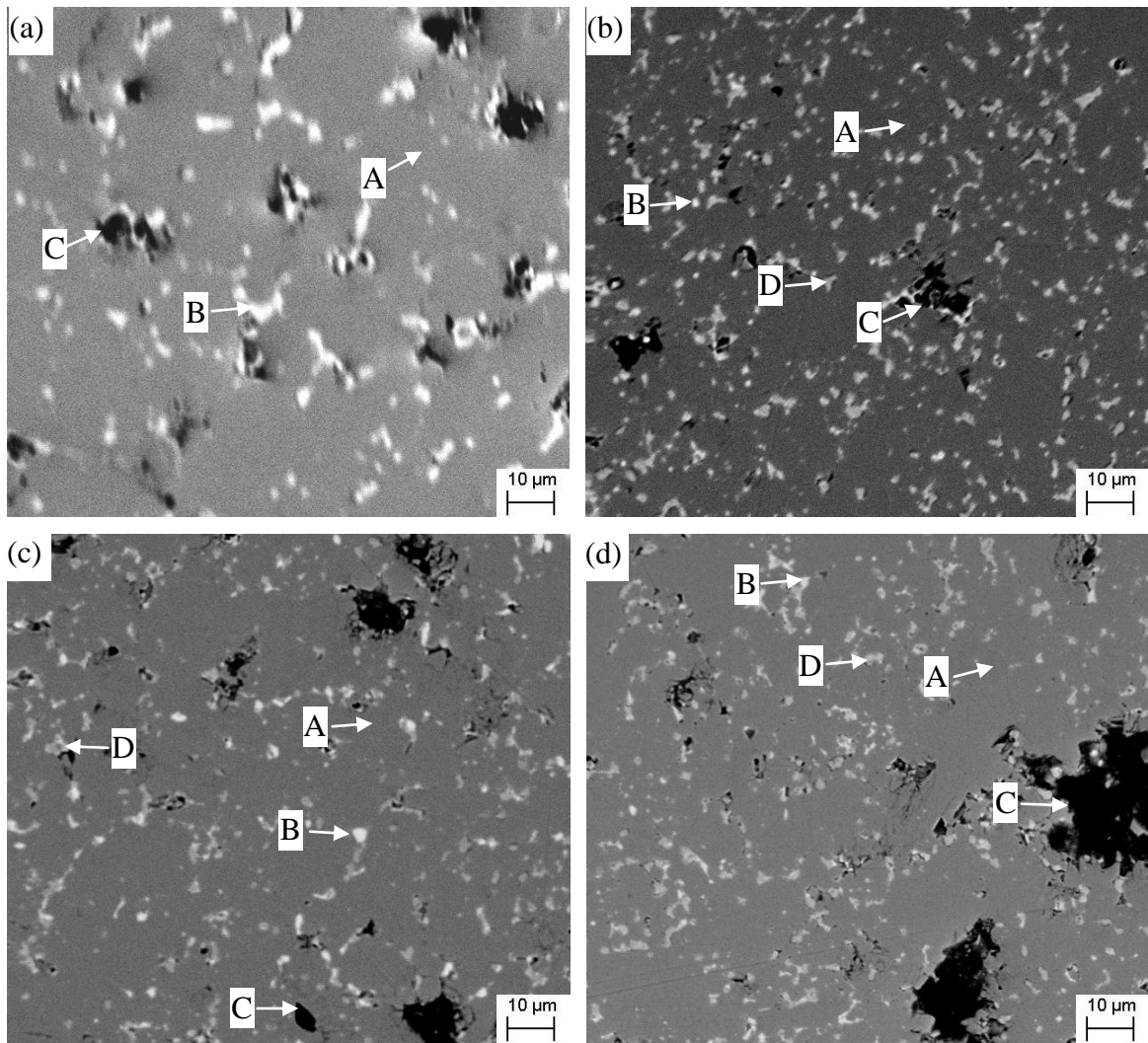
Şekil 3.18. Cu serisi örneklerin SEM fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6

Ni katkısı yapılan örneklerin SEM fotoğrafları Şekil 3.19’da görülmektedir. Fotoğraflarda (A) ile gösterilen bölgeler $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazını, (B) ile gösterilen bölgeler Nd’ca zengin fazı, (C) ile gösterilen bölgeler yapıdaki boşlukları ve (D) ile gösterilen bölgeler ise Ni elementi içeren fazı göstermektedir. Ni katkısı yapılan örneklerde Nd’ca zengin fazın, yerini Ni içeren faza bıraktığı görülmektedir. Ağırlıkça % 0,2 katkı yapılan örnekte çok az da olsa Nd’ca zengin faz bulunmaktadır ve bu faz Ni içeren fazla birlikte yapı içine daha ince ve sık şekilde dağıldığı görülmektedir. Bu örnekte boşluk miktarının azaldığı da görülmektedir. Ağırlıkça % 0,4 ve % 0,6 katkı yapılan örneklerde Ni içeren fazlar artmaktadır. Özellikle ağırlıkça % 0,6 katkı yapılan örnekte taneler arası faz oranının arttığı görülmektedir.



Şekil 3.19. Ni serisi örneklerin SEM fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6

Şekil 3.20, Ni ve Cu elementinin birlikte katıldığı örneklerin SEM fotoğraflarını göstermektedir. Fotoğraflarda (A) ile gösterilen bölgeler $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazını, (B) ile gösterilen bölgeler Nd'ca zengin fazı, (C) ile gösterilen bölgeler yapıdaki boşlukları ve (D) ile gösterilen bölgeler ise Ni ve Cu elementlerini içeren fazı göstermektedir. Ni ve Cu elementinin ağırlıkça % 0,2 oranında katkılandırıldığı örneğin mikro yapısına bakıldığında katkı ile yapının önemli derecede değiştiği görülmektedir (Şekil 3.20b) . Ayrıca taneler arası fazların daha sık ve ince yapıda olduğu görülmektedir. Katkı miktarının artması ile boşluk oranı da artmaktadır.

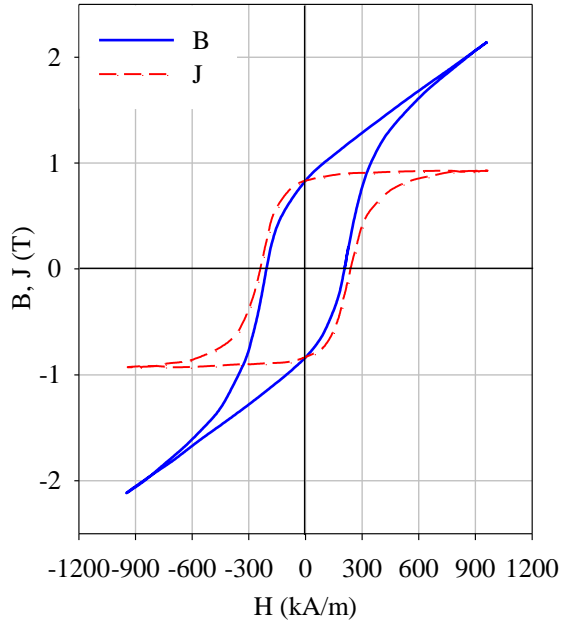


Şekil 3.20. Ni+Cu serisi örneklerin SEM fotoğrafları; (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6

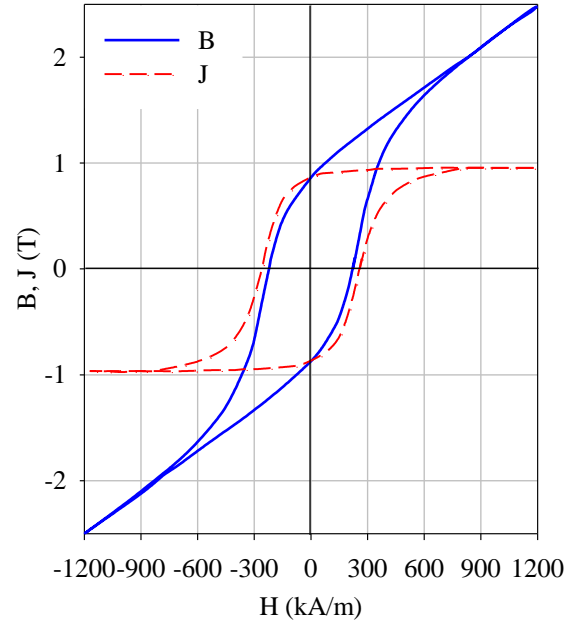
3.5. Mıknatıslanma Eğrileri

Üretilen örneklerin manyetik özelliklerini incelemek için manyetik indüksiyonun ve manyetik polarizasyonun uygulanan manyetik alana göre grafikleri çizildi. Şekil 3.21 farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin $J-H$ (kırmızı) ve $B-H$ (mavi) eğrileri göstermektedir. Bu eğrilerin 2. bölgelerinden $(BH)_{maks.}$ enerji değerleri hesaplandı (Şekil 3.22-3.23). Bir mıknatısın ürettiği maksimum enerji değeri 2. bölgede $B-H$ eğrisinin altına çizilebilecek en büyük karenin alanıdır. $B-H$ grafiğinin 2. bölgesine demanyetizasyon eğrisi de denir. Grafikler incelendiğinde, sıcaklığın yükselmesi ile kalıcı mıknatıslanma değerlerinin (B_r) 1050 °C'ye kadar arttığı, bu sıcaklığın üzerinde ise bu değer düşüğü görüldü. 950 °C ve 1000 °C'de üretilen örneklerin gidergenlik değerleri eşitken 1050 °C'de üretilen örneğin gidergenlik değeri önemli derecede arttı. 1100 °C'de üretilen örneğin gidergenliği ise üretilen diğer örneklerin gidergenlik değerinden daha düşüktür. Üretilen bütün örneklerin $B-H$ eğrilerinden hesaplanan enerji değerleri ($(BH)_{maks.}$) Şekil 3.23'de gösterildi. Sıcaklıkla birlikte kristalleşmenin ve sert manyetik faz oranının artması enerji değerini geliştirmiştir. 1050 °C'de en yüksek değerine ulaştıktan sonra sıcaklığın artmasıyla tanelerin anormal şekilde büyümesi $(BH)_{maks}$ değerini düşürdü.

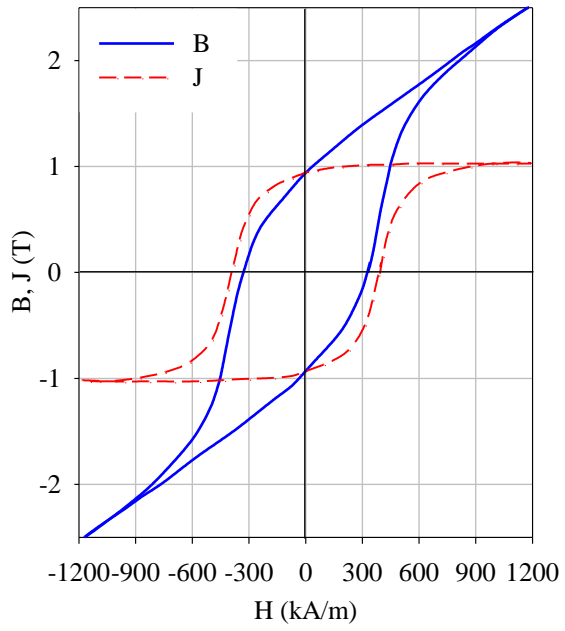
Cu katkılı örneklerin $J-H$ (kırmızı) ve $B-H$ (mavi) eğrileri Şekil 3.24'de verilmektedir. Katkı yapılmayan örneğin artık mıknatıslanma ve gidergenlik değerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 3.25). Katkı yapılan örneklerde bu değerler katkı oranı ile düşmektedir. Bunlara bağlı olarak elde edilen enerji değerleri katkı miktarına bağlı olarak azaldı (Şekil 3.26). Cu parçacıkları kristalleşme esnasında yumuşak faz kristalleri için heterojen çekirdeklenme bölgeleri oluşturur ve tane büyümesini engeller. Bunun sonucunda, küçük taneli yapı oluşsa bile yumuşak fazın, yapı içine heterojen dağılımı ve çekirdeklenme sonucunda bu fazın büyümesi, örneğin manyetik özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Yapılan çalışmalarda, Cu elementi ile erime sıcaklığı yüksek olan elementin alaşıma aynı anda katkı yapılmasının bu olumsuz etkiyi yok ettiği bulunmuştur (Yang vd., 2003; Knoch vd., 1992).



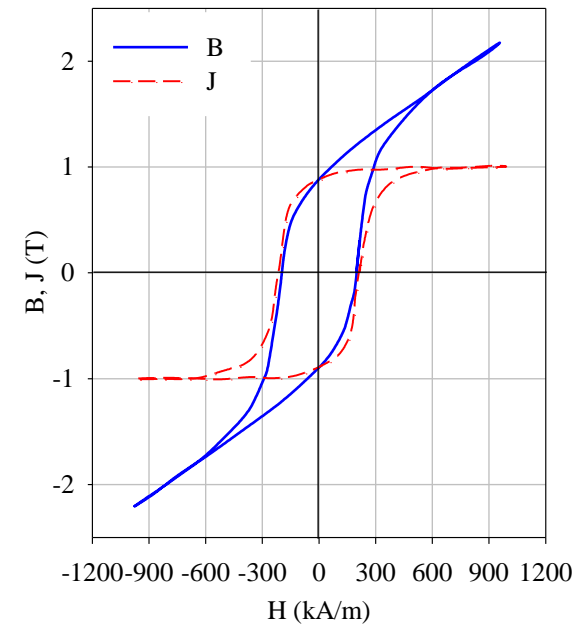
(a)



(b)

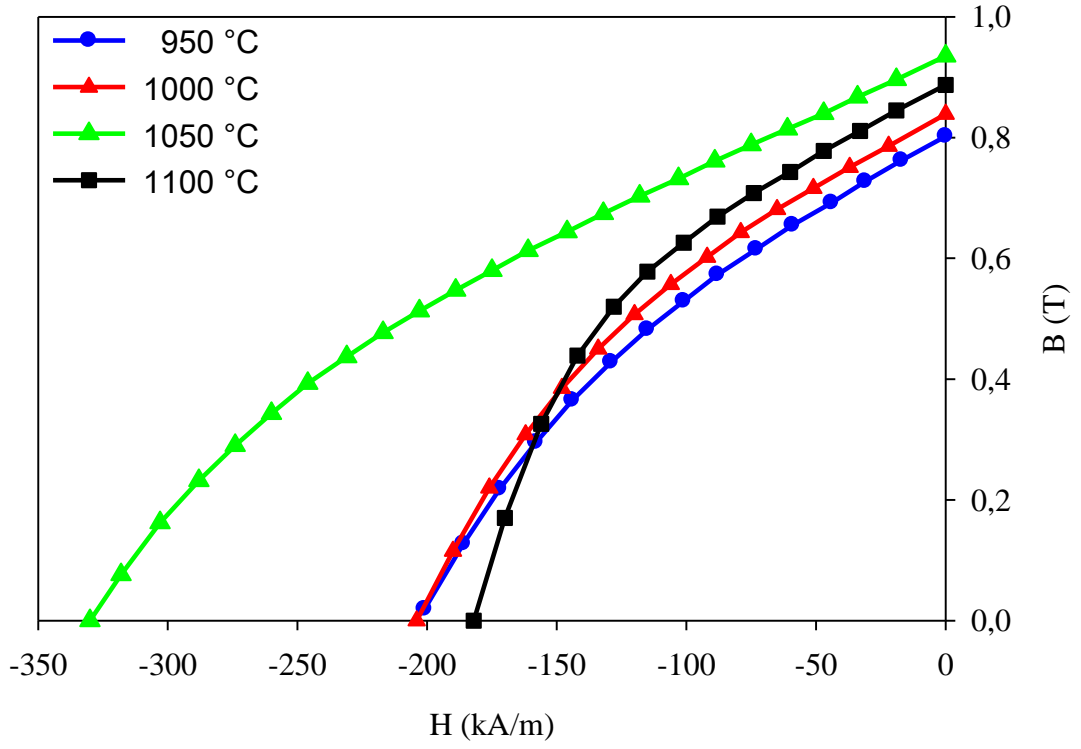


(c)

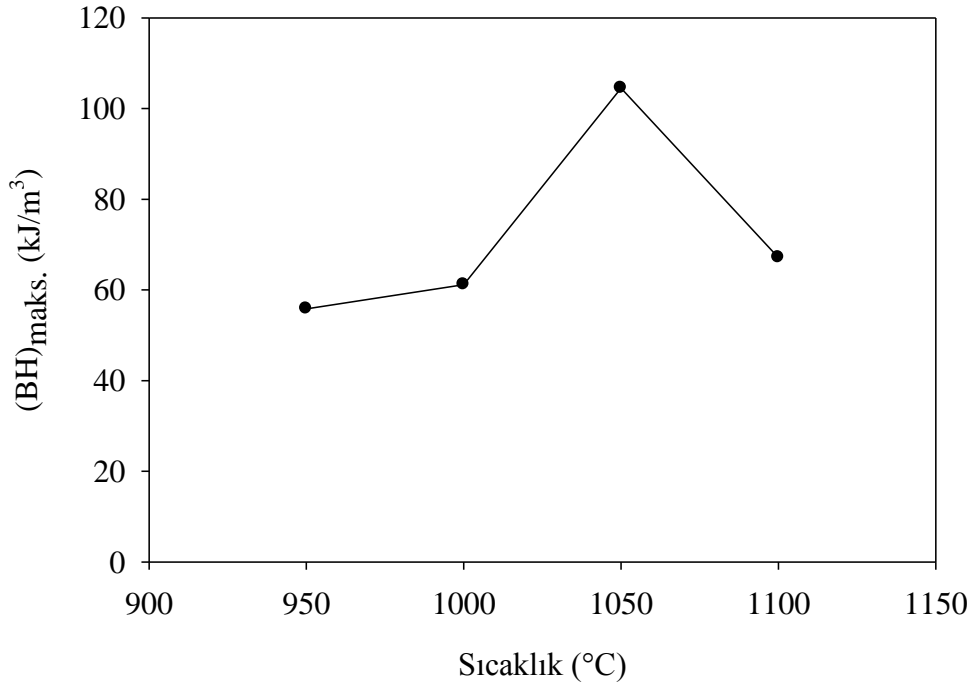


(d)

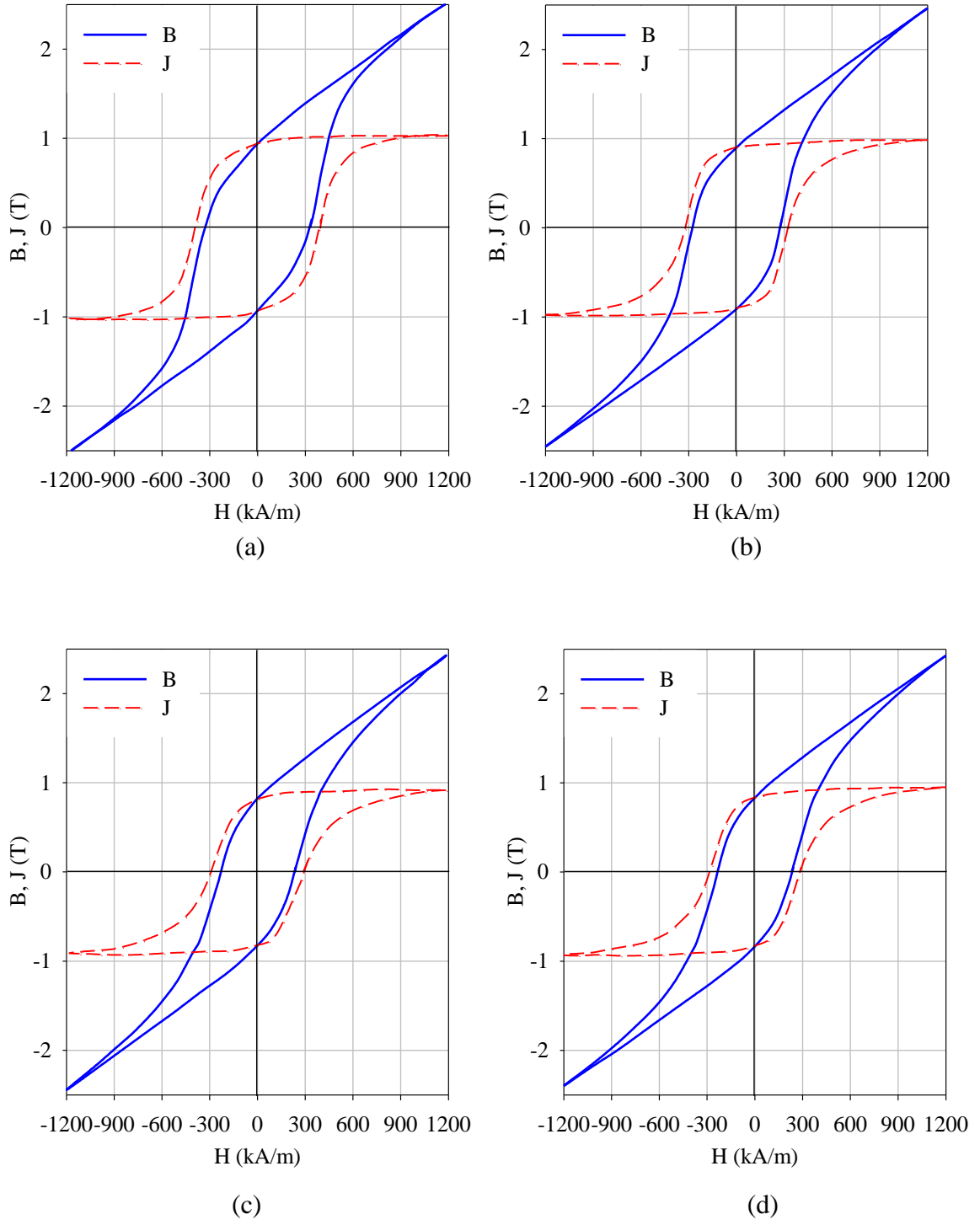
Şekil 3.21. (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C ve (d) 1100 °C’de sinterlenen örneklerin B-H eğrileri



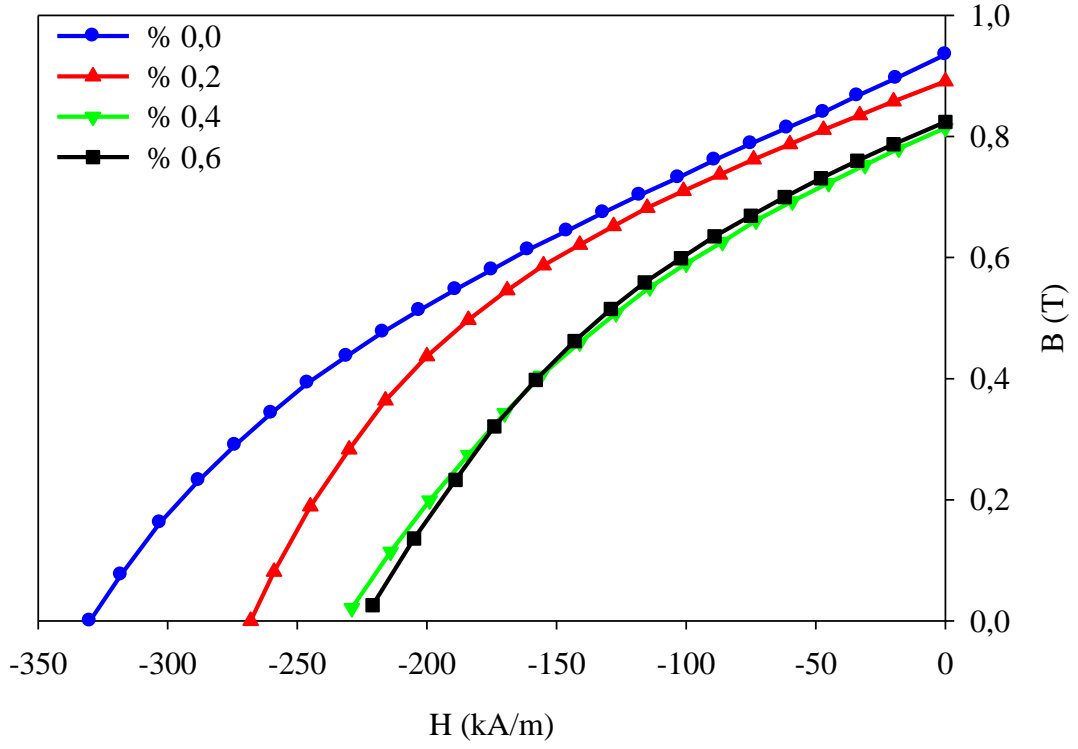
Şekil 3.22. Sıcaklık serisi örneklerin demanyetizasyon eğrileri



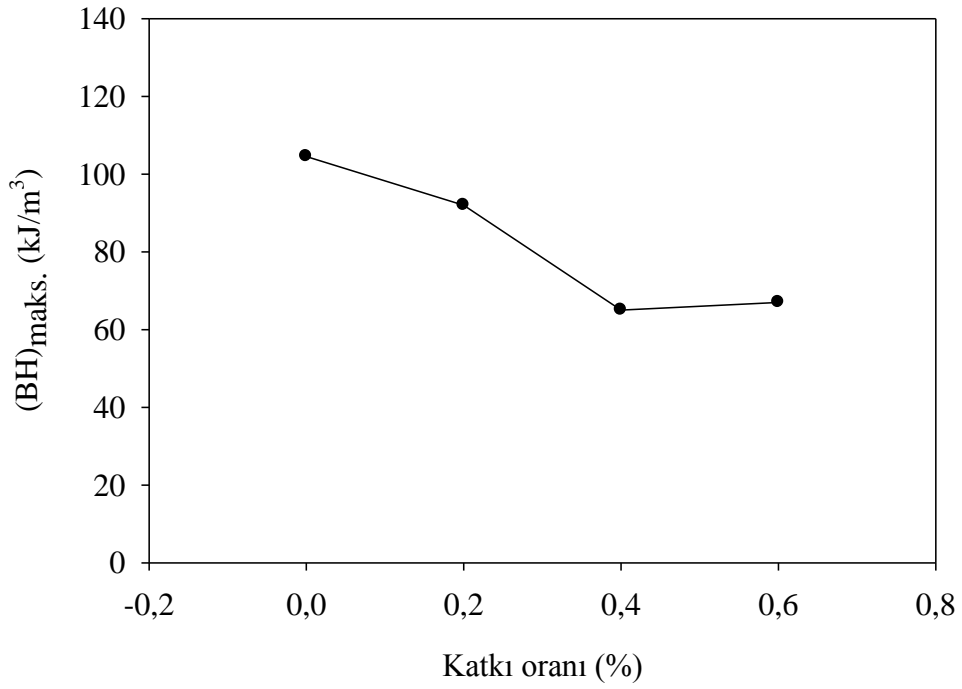
Şekil 3.23. Sıcaklık serisi örneklerin ürettiği maksimum enerji yoğunluğu değerleri



Şekil 3.24. (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6 Cu katkısı yapılan örneklerin B-H eğrileri



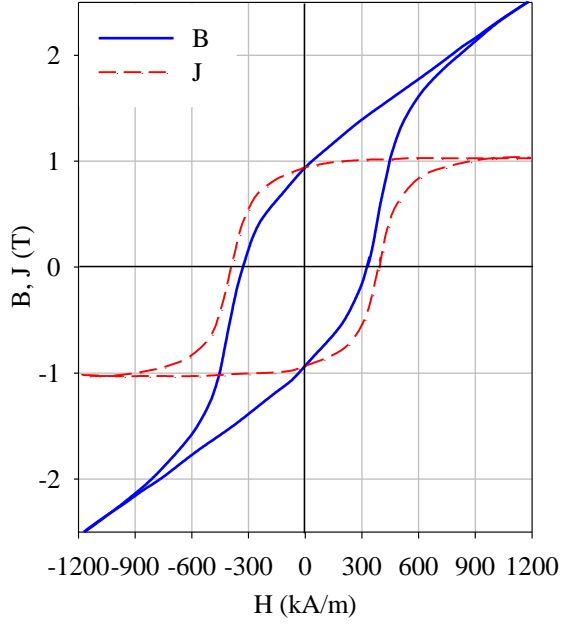
Şekil 3.25. Cu serisi örneklerin demanyetizasyon eğrileri



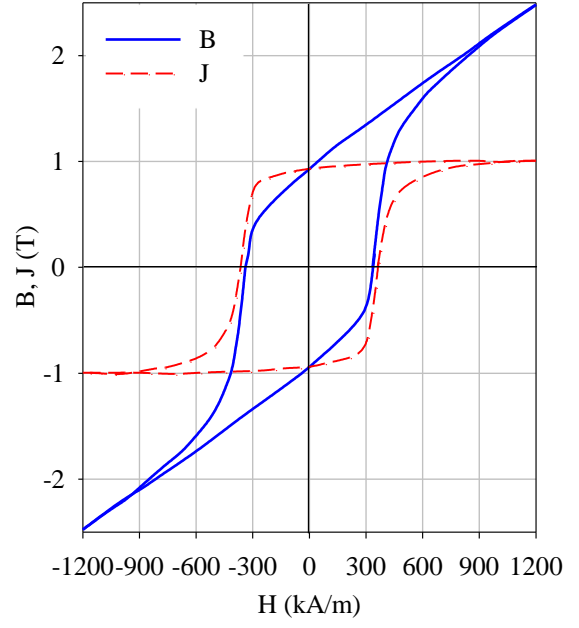
Şekil 3.26. Cu serisi örneklerin ürettiği maksimum enerji yoğunluğu değerleri

Ni katkılı örneklerin $J-H$ (kırmızı) ve $B-H$ (mavi) eğrileri Şekil 3.27'de verilmektedir. Örneklerin manyetik ölçümlerine bakıldığında (Şekil 3.28), katkı oranı ile artık mıknatıslama ve gidergenlik değerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 3.29, Ni katkılı örneklerin enerji yoğunluğu değerlerini vermektedir. Şekle göre ağırlıkça % 0,2 katkı oranı örneğin mıknatıslanma ve gidergenlik değerini düşürse de diklik faktörünü (squareness factor) artırmaktadır. Diklik faktörü demanyetizasyon eğrisinin kareye ne kadar benzerliğini veren bir orandır. Diklik faktörü yüksek olan örneklerin enerji değerleri de yüksek olur. Diklik faktörü tane boyutuna dolayısıyla mikro yapıya bağlıdır (Perigo vd., 2007; Maki ve Hirose, 2008; Perigo vd., 2009) . Bu seri örneklerde % 0,2 oranındaki katkı enerji değerini artırmış daha yüksek katkı oranlarında enerji değeri düşmüştür.

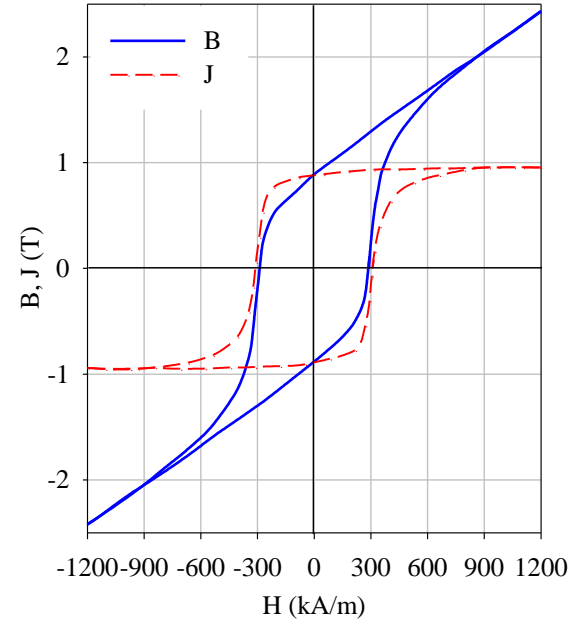
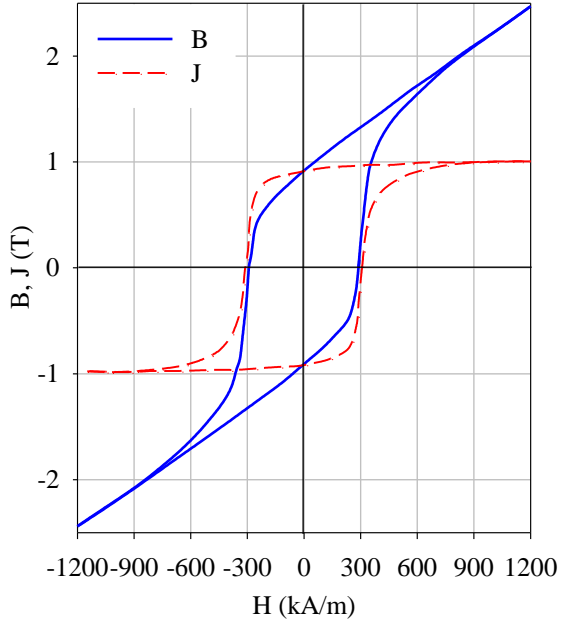
Ni ve Cu elementlerinin aynı oranda birlikte katkı yapıldığı örneklerin $J-H$ (kırmızı) ve $B-H$ (mavi) eğrileri Şekil 3.30'da verilmektedir. Bu seri örneklerde artık mıknatıslanma değerinin katkı ile azaldığı görüldü (Şekil 3.31). Burada katkı ile birlikte taneler arası fazı oluşturan malzeme miktarı artmakta dolayısıyla matris fazı oranı düşmektedir. Matris fazının oranının düşmesi de artık mıknatıslanma değerini düşürmektedir. Benzer kötüleşme Nd-Fe-B alaşımına Al ve Co elementinin katkı yapılmasında da görüldü (Mottram vd., 2000). Gidergenlik değerleri incelendiğinde ise sadece ağırlıkça % 0,2 oranındaki katkının bu değeri geliştirdiği görülür. Cu elementinin gidergenlik üzerindeki olumsuz etkisini Ni elementinin engellediği düşünülmektedir. Buna bağlı olarak Ni+Cu serisi örneklerde ağırlıkça % 0,2 oranındaki katkı $(BH)_{maks.}$ değerini artırmaktadır (Şekil 3.32). Daha fazla katkı mikro yapıyı bozmakta ve örneğin manyetik özelliklerini kötuleştirmektedir.



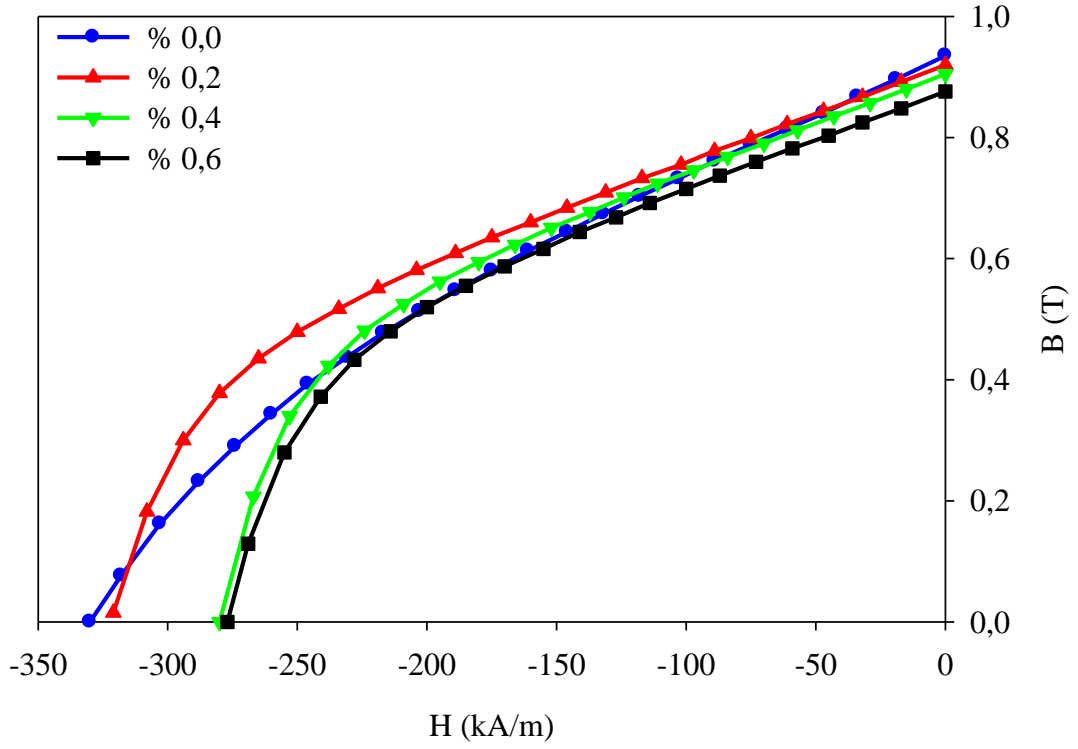
(a)



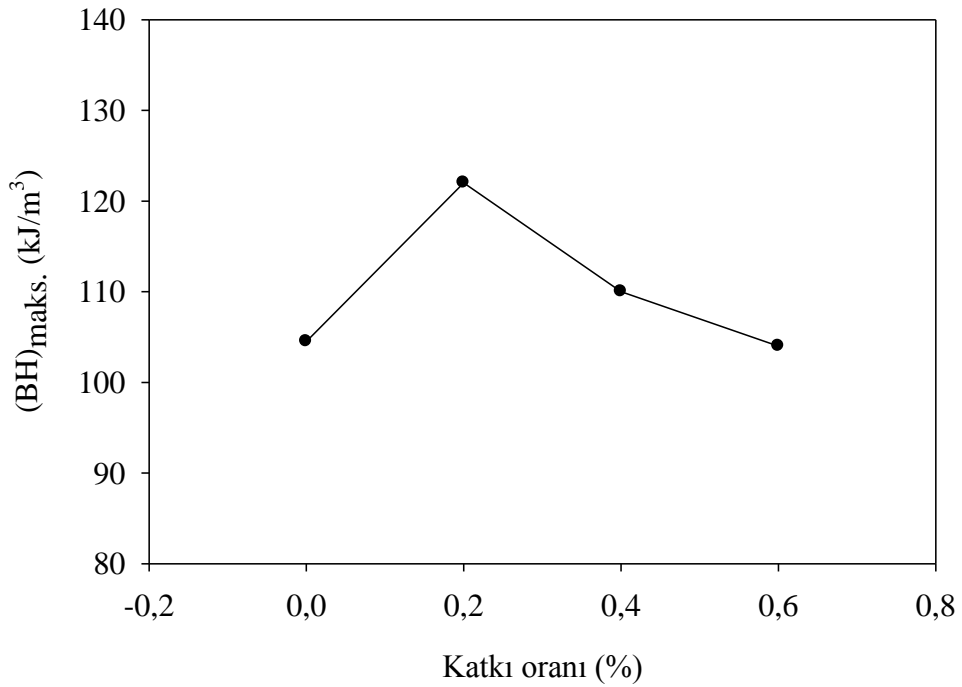
(b)



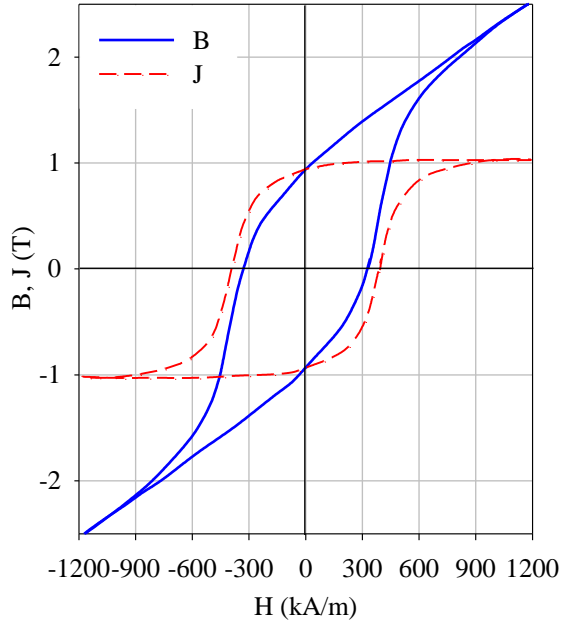
Şekil 3.27. (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6 Ni katkısı yapılan örneklerin B-H eğrileri



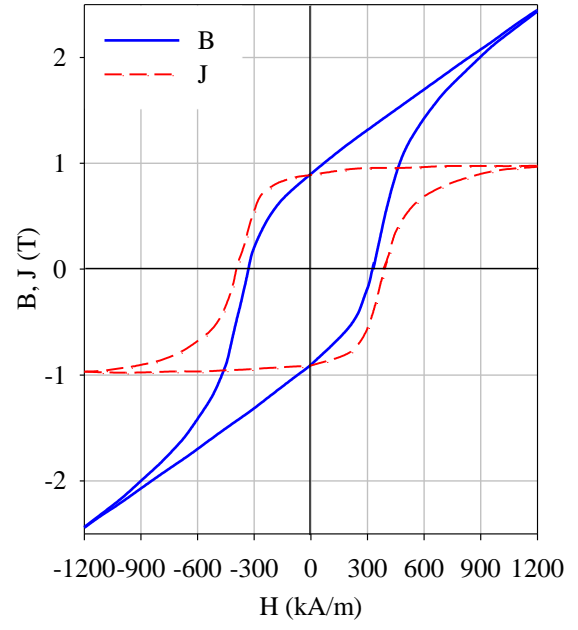
Şekil 3.28. Ni serisi örneklerin demanyetizasyon eğrileri



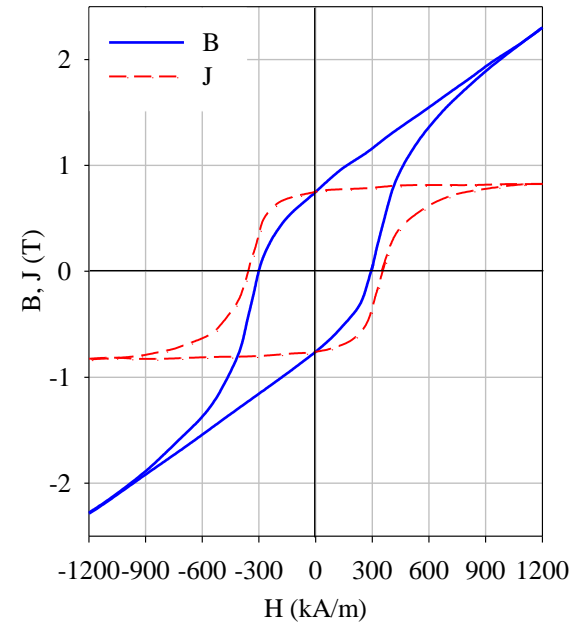
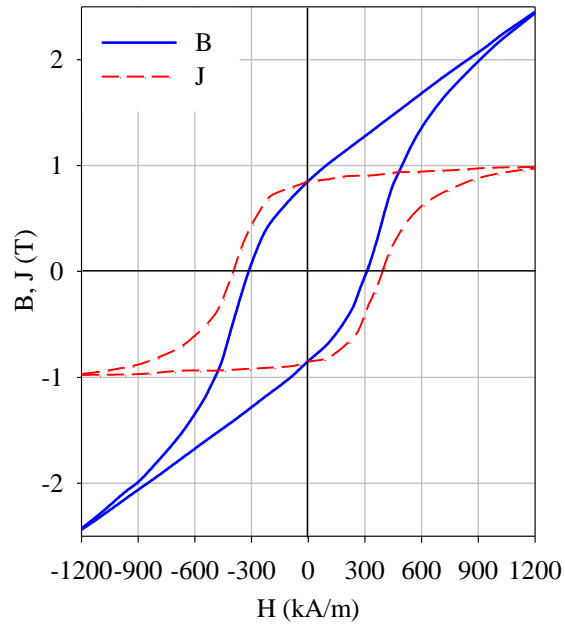
Şekil 3.29. Ni serisi örneklerin ürettiği maksimum enerji yoğunluğu değerleri



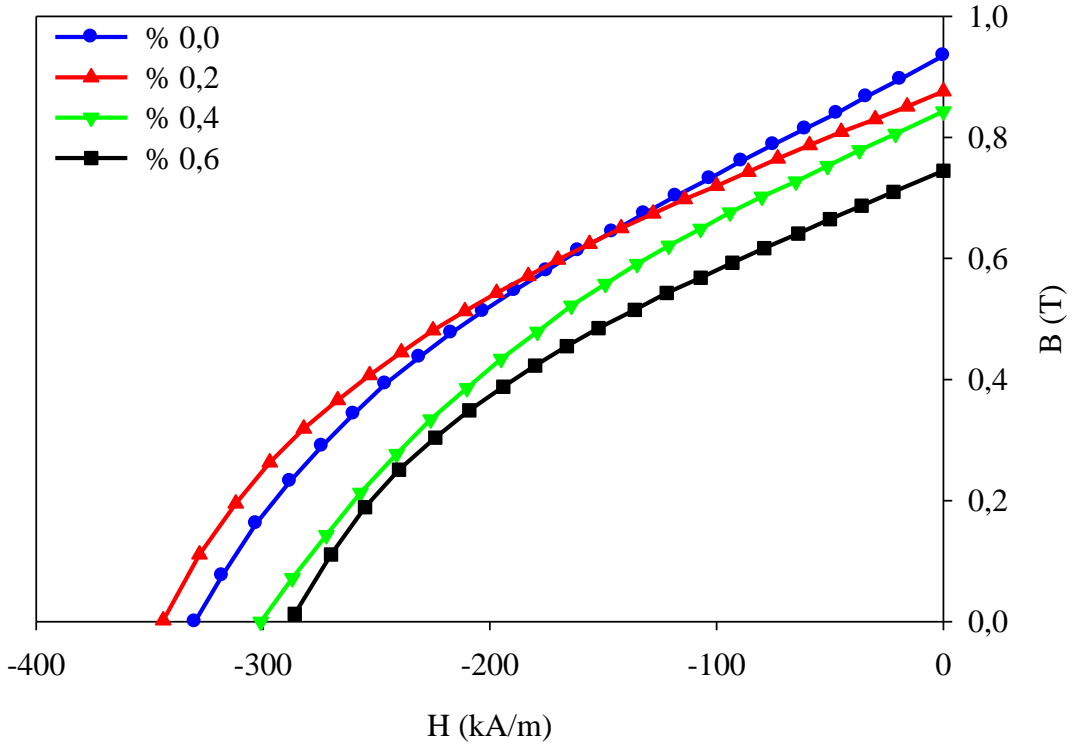
(a)



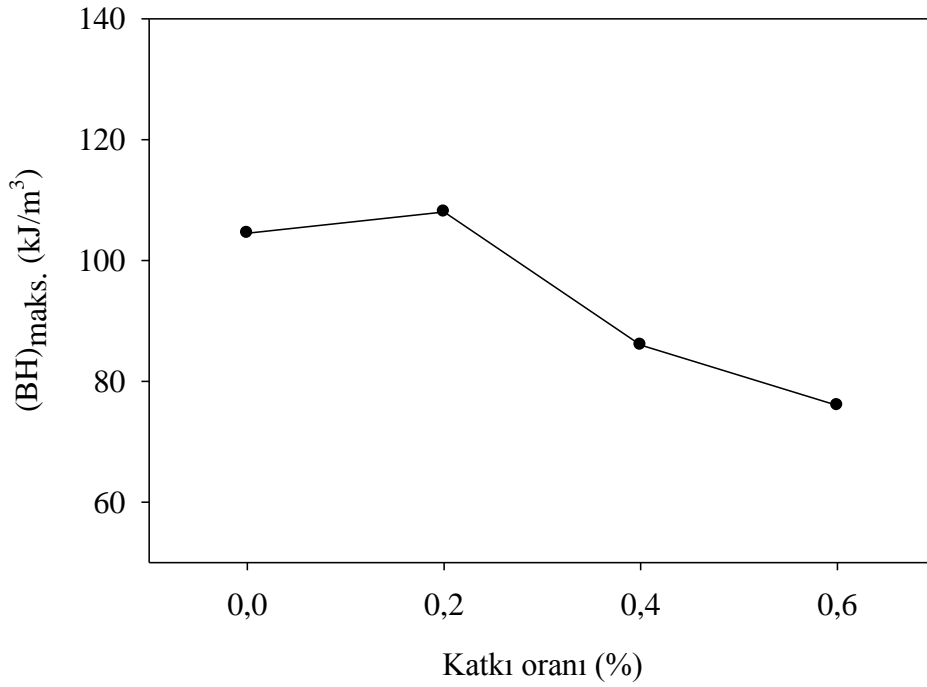
(b)



Şekil 3.30. (a) % 0,0, (b) % 0,2, (c) % 0,4 ve (d) % 0,6 Ni+Cu katkısı yapılan örneklerin B-H eğrileri



Şekil 3.31. Ni+Cu serisi örneklerin demanyetizasyon eğrileri



Şekil 3.32. Ni+Cu serisi örneklerin ürettiği maksimum enerji yoğunluğu değerleri

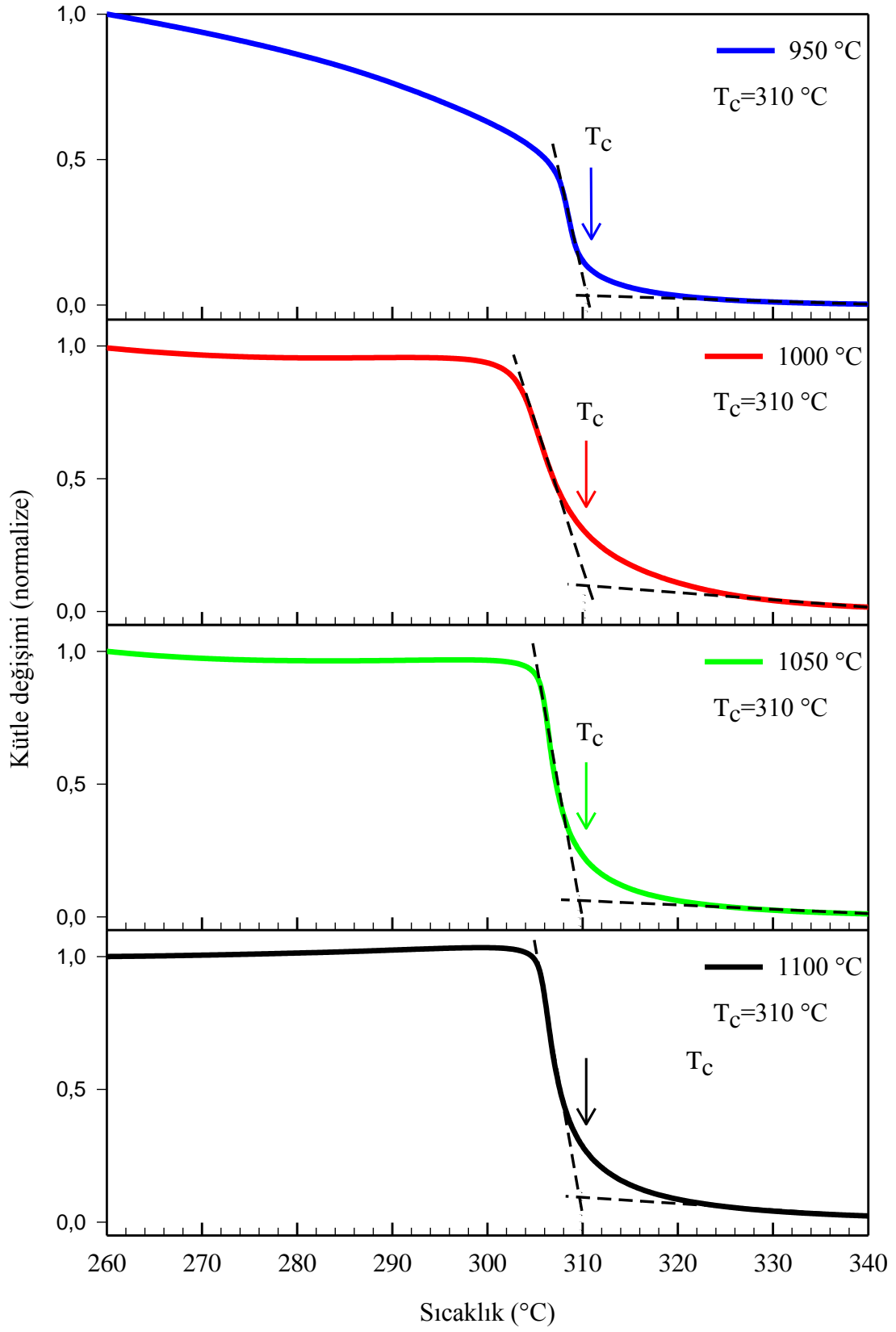
3.6. Curie Sıcaklığı

Sinterleme sıcaklığının üretilen mıknatısların Curie sıcaklığına etkisini incelemek için her bir örneğin kurulan deney düzeneği yardımıyla Curie sıcaklıkları ölçüldü. Şekil 3.33 sıcaklık serisi mıknatısların kütle değişimini-sıcaklık eğrilerini göstermektedir. 950 °C, 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C’de 1 saat süre ile sinterlenen mıknatıslarda sert manyetik faz olan Nd₂Fe₁₄B fazının oluştuğu X-ışınları desenlerinden görülmüştü. Bahsedilen bu fazın Curie sıcaklığının 310 °C olduğu ve her bir örnek için bu değer değişmediği görüldü.

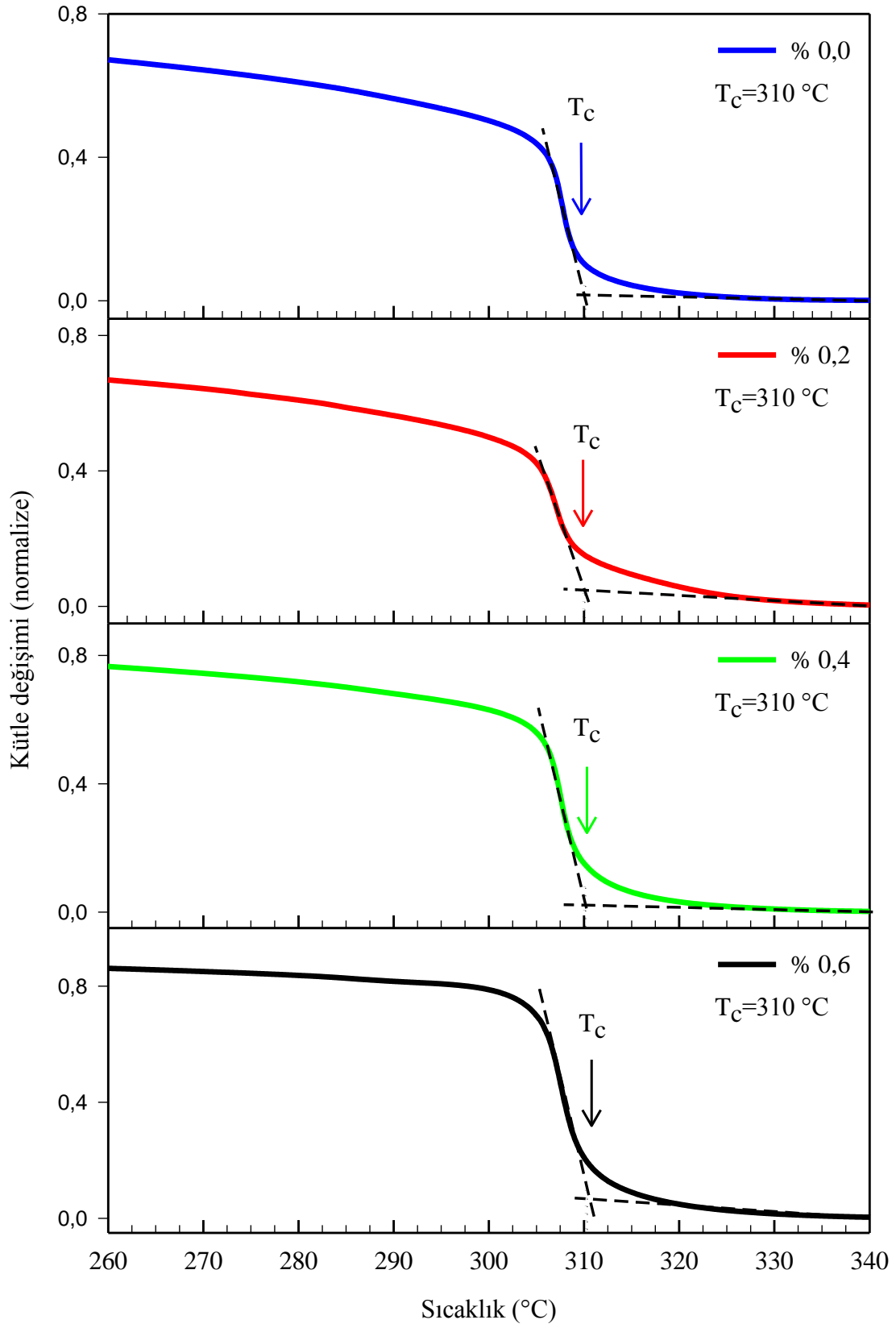
Cu katkısı yapılan mıknatısların Curie sıcaklığı ölçümü sonucu ise Şekil 3.34’de gösterildi. Cu elementinin diyamanyetik özelliğe sahip olması (SEM fotoğraflarından da anlaşıldığı üzere) ve Nd₂Fe₁₄B ana fazının içine girmemesi; bu seri örneklerde katkılamamanın Curie sıcaklığını etkilemediği görüldü. Grafiğe bakıldığında bu seri örnekler için de Curie sıcaklığının 310 °C olduğu bulundu. Ni katkısı yapılan örneklerin Curie sıcaklığı ölçümü Şekil 3.35’de gösterildi. Ferromanyetik özelliğe sahip olan Ni ($T_c=358$ °C), Curie sıcaklığını az da olsa artırdı. Bu iki elementin birlikte katkı yapıldığı Ni+Cu serisi örneklerin Curie sıcaklığı sadece Ni ile katkılanana göre daha fazla artış gösterdi (Şekil 3.36). Katkı yapılmayan bir mıknatıs için Curie sıcaklığı 310 °C iken, ağırlıkça % 0,2 Ni+Cu katkı yapılan örnekte bu değer 312 °C, ağırlıkça % 0,4 ’de 314 °C ve ağırlıkça % 0,6 katkı yapılan örnekte ise 322 °C’dir. Tüm örneklerin Curie sıcaklıkları Tablo 3.1’de bir arada gösterildi.

Tablo 3.1. Örneklerin Curie sıcaklıkları

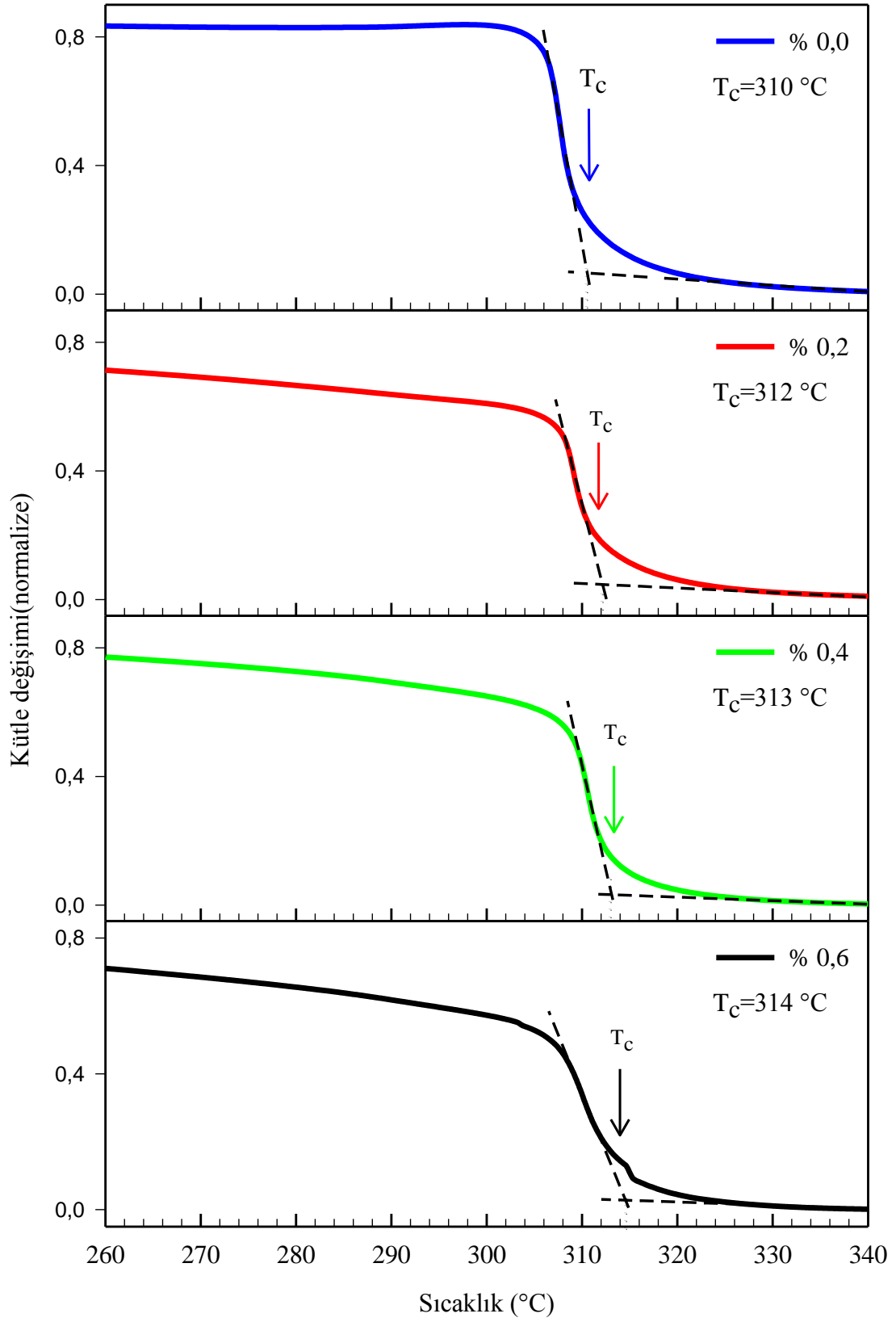
Sıcaklık (°C)	Sıcaklık serisi T _C (°C)	Katkı Miktarı (% ağırlık)	Cu Serisi T _C (°C)	Ni Serisi T _C (°C)	Ni+Cu Serisi T _C (°C)
950	310	0,0	310	310	310
1000	310	0,2	310	312	312
1050	310	0,4	310	313	315
1100	310	0,6	310	314	322



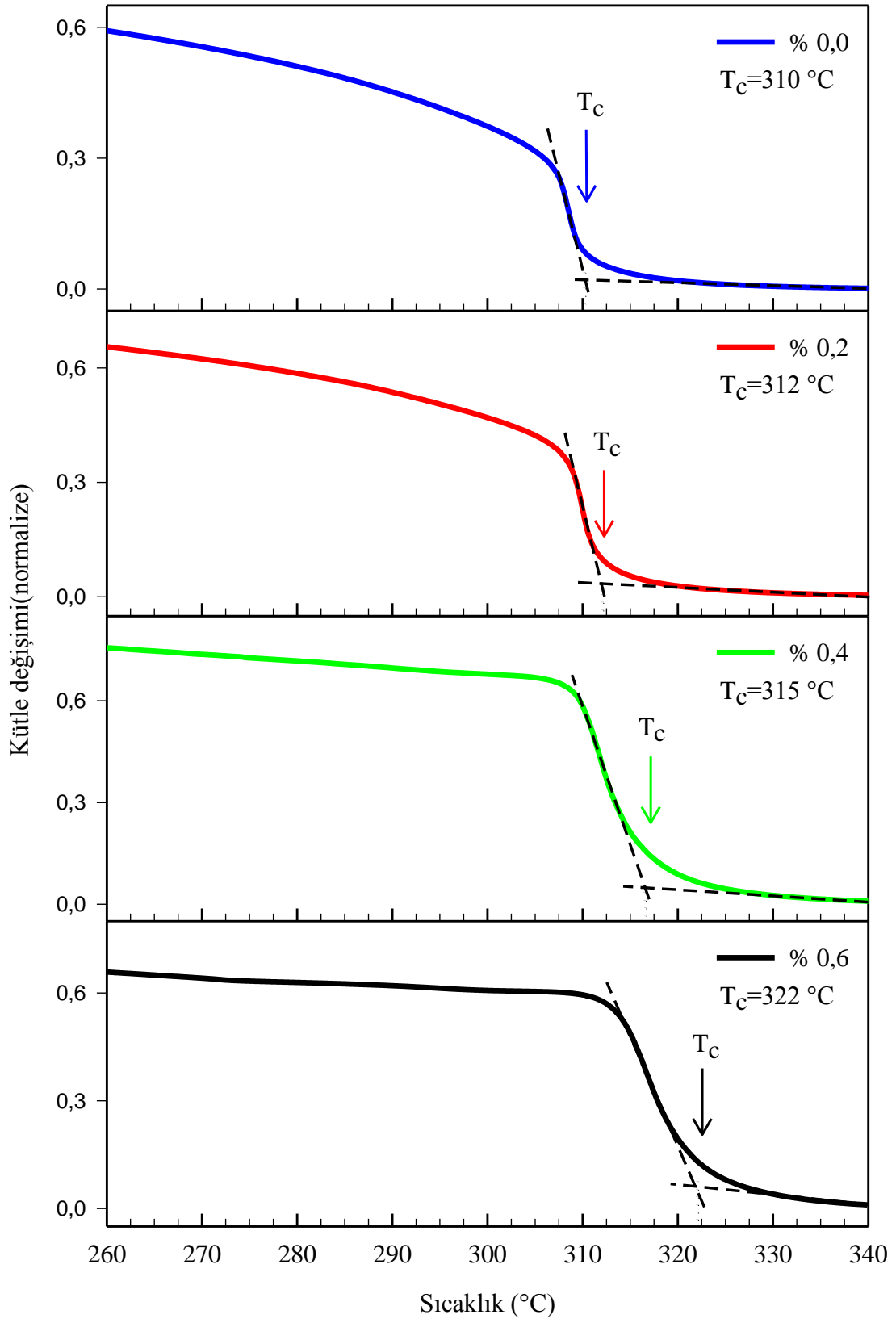
Şekil 3.33. Sıcaklık serisi örneklerin kütle değişimi-sıcaklık eğrileri



Şekil 3.34. Cu serisi örneklerin kütle değişimi-sıcaklık eğrileri



Şekil 3.35. Ni serisi örneklerin kütle değişimi-sıcaklık eğrileri



Şekil 3.36. Ni+Cu serisi örneklerin kütle değişimi-sıcaklık eğrileri

4. SONUÇLAR

- Sıcaklık serisi örnekleri için;
1. 900 °C, 1000 °C, 1050 °C ve 1100 °C sinterleme sıcaklığında üretilen örneklerin X-ışınları desenlerinden ana fazın tetragonal yapıdaki Nd₂Fe₁₄B olduğu bunun yanında Fe₃B ve α-Fe fazlarına ait piklerin de olduğu görüldü. 1050 °C'de sinterlenen örnekte α-Fe fazına ait pik şiddetinin minimum olduğu tespit edildi. Manyetik olarak yumuşak olan bu fazın manyetik özellikleri etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle, 1050 °C'de sinterlenen örneğin manyetik özelliğinin daha iyi olduğu belirlendi.
 2. Sinterleme sıcaklığının 950 °C'den 1100 °C'ye artması ile örneklerin yoğunluğunun arttığı tespit edildi. Yapılan benzer bir çalışmada, sıcaklığın artması ile yapıdaki sıvı fazın arttığı ve bu fazın artması ile Nd₂Fe₁₄B tanelerinin büyümeye başladığı rapor edildi (Davies vd., 2001). Örneklerin yoğunluk artışının nedeni, sıcaklık artışı ile kristalleşme oranının artmasına atfedildi.
 3. Sıcaklık serisi örneklerin polarize optik ve SEM fotoğraflarından 950 °C sinterleme sıcaklığında kristalleşmenin başladığı, 1000 °C sinterleme sıcaklığında ise sıvı faz oranının artmasıyla Nd₂Fe₁₄B taneleri büyümeye başladığı görüldü. Sıcaklığın 1050 °C'ye artırılması ile tane büyümesinin devam ettiği ve daha homojen bir mikro yapı oluştuğu görüldü. Manyetik özelliği etkileyen önemli etkenlerden biri mikro yapıdır. Tanelerin düzenli, boyutunun küçük olması manyetik özelliği geliştirmektedir (Kianvash ve Harris, 1999; Madaah Hosseini ve Kianvash, 2004). 1100 °C'de sinterlenen örneğin tanelerinin diğerlerinden büyük olduğu görülmektedir. Her ne kadar düzenli bir yapı oluşsa bile anormal tane büyümesinin manyetik özelliği kötüleştirdiği tespit edildi.
 4. 950 °C, 1000 °C ve 1050 °C'de sinterlenen örneklerde kalıcı mıknatıslanmanın sıcaklık ile arttığı görüldü. Sıcaklık 1100 °C'ye yükseltildiğinde kalıcı mıknatıslanma değerinin azaldığı belirlendi. 950 °C ve 1000 °C'de sinterlenen örneklerin gidergenlik değerleri eşitken 1050 °C'de sinterlenen örneğin gidergenlik değerinin önemli ölçüde arttığı görüldü. 1100 °C'de sinterlenen örneğin gidergenlik değeri ise azaldı. *B-H* eğrilerinden hesaplanan enerji yoğunluğu değerlerine göre, en yüksek değerin 1050 °C'de sinterlenen örneğe ait olduğu bulundu. Mikro yapı sonuçlarından da belirlendiği üzere, 1050 °C'de sinterlenen örnekte yapı 950 °C ve 1000 °C'de sinterlenen

örneklere göre daha homojendir. 1050 °C’de sinterlenen örneğin enerji yoğunluğunun yüksek olması bu homojen yapıya atfedildi. 1100 °C’de sinterlenen örnekteki tane boyutundaki fazla büyümenin manyetik özellik üzerine olumsuz etki yaptığı belirlendi. Kaneko ve arkadaşları tarafından (1996) $Nd_{14.5}Fe_{79}B_{6.5}$ alaşımı üzerine yapılan çalışmada sinterleme sıcaklığı 1040 °C’den 1070 °C’ye çıkarıldığında örneklerin yoğunluklarının ve manyetik özelliklerinin iyileştiği, 1070 °C’den daha yüksek sıcaklıklarda manyetik özelliğin kötüleştiği bulundu. Bu sonuçlar elde edilen sonuçlar ile uyum içerisindedir.

5. Örneklerin Curie sıcaklıklarının sinterleme sıcaklığı ile değişmediği görüldü.
6. Üretilen sıcaklık serisi örneklerden, manyetik özelliklerine göre en ideal sinterleme sıcaklığının 1050 °C olduğu sonucuna varıldı.

- Katkılı örnekler için;

1. $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımına ağırlıkça % 0,2, 0,4 ve 0,6 oranında Cu, Ni ve Ni+Cu katkısı yapılan örneklerin tümünde ana fazın tetragonal yapıdaki $Nd_2Fe_{14}B$ olduğu görüldü. Bunun yanında kırınım desenlerinde Fe_3B ve α -Fe fazına ait pikler de görüldü. Ağırlıkça % 0,2 oranında katkı yapılması ile pik şiddetlerinde artış belirlendi. Katkı oranının ağırlıkça % 0,4 ve 0,6 olduğu örneklerde pik şiddetlerinde önemli bir değişiklik görülmedi. Pik şiddetlerindeki bu artışların, katkı ile birlikte kristalleşme mekanizmasının değişmesinden ve yapıdaki oluşan tane oranının artmasından kaynaklandığı sonucuna varıldı. Katkılı örneklerin X-ışını kırınım desenlerinin geneline bakıldığında Ni ve Cu elementine ait pikler görülmemektedir. Bu piklerin görülmemesi, Ni ve Cu elementlerinin katkı miktarının çok düşük olmasındandır.
2. Ağırlıkça % 0,2 oranındaki Cu ve Ni+Cu katkı miktarının yoğunluğu artırdığı görüldü. Ni ve Cu elementinin taneler arasında oluşan fazın mekanik özelliği geliştirdiği, ayrıca kristalleşme süresinde daha homojen tane oluşumuna neden olmasının yoğunluğun artmasına neden olduğu sonucuna varıldı. Cu ve Ni+Cu serisi örneklerde katkı miktarının ağırlıkça % 0,4 ve % 0,6 olması ile yoğunluğun düzenli bir şekilde azaldığı görüldü. Bunun sebebinin, yüksek orandaki katkı miktarı ile birlikte örnek içerisinde lokal erime noktalarının oluşmasından dolayı örneklerin yoğunluğunun azalmasına atfedildi. Sadece Ni elementinin ağırlıkça % 0,2, 0,4 ve 0,6 oranında katkı yapıldığı örneklerde yoğunluğun katkı miktarı ile azaldığı görüldü. Ni elementinin fazla oranda katkısı taneler arası faz oranını artırmakta ve bunun sonucunda da ana faz oranı

azaltmaktadır. Katkılı örneklerde katkı miktarının fazla olması ile yoğunluğun azalmasının başka bir nedeninin, yapıdaki boşluk miktarının artmasından kaynaklanmaktadır .

3. Polarize optik ve SEM fotoğraflarından Cu, Ni ve Ni+Cu serisi örneklerde ağırlıkça % 0,2 oranında katkının tane boyutunda azalmaya neden olduğu görüldü. Cu elementi taneler arası faz içine girerek erime sıcaklığını düşürmüş ve tanelerin etrafını sararak tane büyümesini engellemiştir (Yang vd, 2003; Shandong vd., 2002). Ni elementi ise sinterleme esnasında çekirdeklenme görevi yaparak daha küçük tanelerin oluşmasına neden olmaktadır. Katkılı örneklerin EDX analizlerine göre Ni ve Cu elementinin $Nd_2Fe_{14}B$ fazının içine girmediği, taneler arası fazın içine dağıldığı görüldü. Bu sonuç, Yan vd., (2003) ve Davies vd., (2001) tarafında yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir. Ağırlıkça % 0,4 ve % 0,6 katkının yapıdaki boşluk oranını artırdığı belirlendi.
4. Cu katkısı yapılan örneklerde katkı miktarı ile manyetik özelliklerin kötüleştiği belirlendi. Cu parçacıkları kristalleşme esnasında yumuşak faz kristalleri için heterojen çekirdeklenme bölgeleri oluşturarak tane büyümesini engellemiştir. Bunun sonucunda, küçük taneli yapı oluşsa bile yumuşak fazın, yapı içine heterojen dağılımı ve çekirdeklenme sonucunda bu fazın büyümesi manyetik özelliği kötüleştirdiği bulundu Ni ve Ni+Cu katkısı yapılan örneklerde ağırlıkça % 0,2 oranında katkının manyetik özelliği iyileştirdiği bulundu. Ni ve Ni+Cu elementleri taneler arasındaki oluşan faza etki ederek daha homojen ve ince yapı oluşturduğundan manyetik özelliği iyileştirdi bulundu. Bu sonuç Yan ve arkadaşlarının (1998) yaptığı çalışma ile uyum içerisindedir. Ayrıca Ni katkısının Cu elementinin manyetik özelliği üzerine olumsuz etkisini ortadan kaldırdığı tespit edildi. Katkı miktarının ağırlıkça % 0,2 ve 0,6 olması ile yapıdaki boşluk oranının artması ile manyetik özelliğin kötüleştiği bulundu.
5. Cu serisi örneklerde katkının Curie sıcaklığını değiştirmediği bulundu. Ağırlıkça % 0,2, 0,4 ve 0,6 oranında Ni ve Ni+Cu katkısı yapılan örneklerde Curie sıcaklığının arttığı görüldü. Bu sonuçlara göre Ni katkılı örneklerde en yüksek Curie sıcaklığı 314 °C, Ni+Cu serisi örneklerde ise 322 °C'dir.

5. ÖNERİLER

1. Sinterleme sıcaklığının Nd-Fe-B örnekleri üzerine etkisi 950-1100°C sıcaklık aralığında 50 °C aralıklarla incelendi. Bu sıcaklık aralığı daha küçük adımlarla yapılarak örnek üzerindeki etkileri araştırılabilir.
2. Bu çalışmada, erime sıcaklığı düşük Cu elementi kullanıldı. Bu element yerine erime sıcaklığı daha düşük diyamanyetik veya ferromanyetik element katkı yapılabilir.
3. Nd-Fe-B alaşımı öğütülerek toz haline getirildi. En son öğütmeden sonraki tozun ortalama boyutu 20-40 µm'dir. Tozlar daha fazla öğütülerek daha ince tozlar elde edilebilir. Toz boyutunun Nd-Fe-B örnekleri üzerindeki etkisi incelenebilir.
4. Öğütme ile yapılan katkılama mekanik alaşımlama, eriyikten çekme gibi değişik yöntemlerle de katkı yapılabilir.
5. Bu çalışmada örneklerin manyetik ölçümleri oda sıcaklığında alındı. Farklı sıcaklıklarda manyetik ölçüm alınarak örneğin manyetik olarak sıcaklık direnci ölçülebilir.

6. KAYNAKLAR

- Başoğlu, M. ve Yanmaz, E., 2012. Effects of Sintering Temperature on Microstructure and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Magnets, J. Supercond. Nov. Magn., DOI 10.1007/s10948-012-1865-x.
- Brown, D., Ma, B. M. ve Chen, A., 2002. Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets, J. Magn. Magn. Mater., 248, 432-440.
- Burzo, E., 1998. Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys, Rep. Prog. Phys., 61, 1099-1266.
- Corfield, M. R., Harris, I. R. ve Williams, A. J., 2008. Influence of oxygen content on grain growth in Pr-Fe-B/Nd-Fe-B sintered magnets, J. Alloy. Compd., 463, 180-188.
- Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W. ve Pinkerton, F. E., 1984. Pr-Fe and Nd-Fe-based Materials: A New Class of High Performance Permanent Magnets, J. Appl. Phys., 55, 2078-2085.
- Cui, X. G., Yan, M., Ma, T. Y. ve Yu, L.Q., 2008. Effects of Cu nanopowders addition on magnetic properties and corrosion resistance of sintered Nd-Fe-B magnets, Physica B, 403, 4182-4185.
- Davies, B. E., Mottram, R. S. ve Haris, I.R., 2001. Recent developments in the sintering of NdFeB, Materials Chemistry and Physics, 67, 272-281.
- Furlani, E. P., Permanent Magnet and Electromechanical Devices, Academic Press, Newyork, 2001.
- Harris, I. R. ve McGuinness, P. J., 1991, Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets, Journal of the Less-Common Metals, 172-174, 1273-1284.
- Herbst, J. F., Croat, J. J. ve Pinkerton, F. E., 1984. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄, Phys. Rev. B., 29, 7, 4176-4178.
- Jeung, W. Y., Kang, I. K., Choi, J. O. ve Lee, J. J., 1990. The effects of the α -Fe precipitation on the coercive force of the rapidly quenched Pr-Fe-B-Zr alloys, IEEE Trans. Magn., 26, 1733-1735.
- Kaneko, Y., Tokuhara, K. ve Ishigaki, N., 1996. Research on high performance Nd-Fe-B sintered magnets, Vacuum, 47,6-8, 907-910.
- Kaszuwar, W. ve Leonowicz, M., 2002. NdFeB- α Fe nanocomposites containing small additions of Pb, J. Magn. Magn. Mater., 242-245, 1366-1368.

- Kianvash, A. ve Harris, I. R., 1999. The production of a $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ sintered magnet by the hydrogen decrepitation hydrogen vibration milling route, J. Alloy. Compd., 282, 213-219.
- Kim, H. T. ve Kim, Y. B., 2004. Additive blending effects on the magnetic properties of nanocrystalline NdFeB magnets, phys. stat. sol. (a), 201, 8, 1938-1941.
- Kirchmayr, H. R., 1996. Permanent magnets and hard magnetic materials, J. Phys. D: Appl. Phys., 29, 2763-2778.
- Knoch, K. G., Kianvash, A. ve Harris, I. R., 1992. Nd-Fe-B-Cu HD-processed sintered magnets properties and microstructure, IEEE Trans. Magn., 28, 5, 2142-2144.
- Li, D., Gaiffi, S., Kirk, D., Young, K. ve Herchenroeder, J., 1999. Liquid coated melt-spun Nd-Fe-B powders for bonded magnets, J. Appl. Phys., 85, 8, 4871-4873.
- Li, W. F., Ohkubo, T., Hono, K. ve Sagawa, M., 2009. The origin of coercivity decrease in fine grained Nd-Fe-B sintered magnets, J. Magn. Magn. Mater., 321, 1100-1105.
- Li, Y., Kim, Y. B., Kim, M. J., Suhr, D. S., Kim, T. K. ve Kim, O. C., 2000. Simple hot deformation process for fabrication of anisotropic NdFeB magnet, IEEE Trans. Magn., 36, 3309-3311.
- Ma, Y. G., Li, R. S., Yang, Z., Matsumoto, M., Morisako, A. ve Takei, S., 2005. Effects of additive elements (Cu, Zr, Al) on morphological and magnetic properties of NdFeB thin films with perpendicular magnetic anisotropy, Mat. Sci. Eng. B, 117, 287-291.
- Madaah Hosseini, H. R. ve Kianvash, A., 2004. The role of milling atmosphere on microstructure and magnetic properties of a $\text{Nd}_{12.8}\text{Fe}_{79.8}\text{B}_{7.4}$ -type sintered magnet, J. Magn. Magn. Mater., 281, 92-96.
- Madaah-Hosseini, H.R., Kianvash, A., Yoozbashi-Zadeh, H. ve Seyyed-Reihani, M., 2001. A correlation between intrinsic coercivity–electrical conductivity–thermal treatment in a $\text{Nd}_{11.9}\text{MM}_{2.9}\text{Fe}_{73.9}\text{Co}_{3.3}\text{Ni}_{1.1}\text{B}_{6.9}$ - type magnet, J. Alloy. Compd., 314, 251–256.
- Maki, T. ve Hirosawa, S., 2008. Analysis of squareness in demagnetization curve of Nd-Fe-B magnet produced by the hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination process, J. Appl. Phys., 103, 1-4.
- Marinescu, M., Chiriac, H. ve Grigoras, M., 2005. Magnetic properties of bulk nanocomposite permanent magnets based on NdDyFeB alloys with additions, J. Magn. Magn. Mater., 290-291, 1267-1269.
- Matsuura, Y., Hirosawa, S., Yamamoto, H, Fujimura, S., Sagawa, M. ve Osamura, K., 1985. Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system, Jpn. J. Appl. Phys., 24, 8, L635.
- Mottram, R. S., Williams, A. J. ve Haris, I. R., 2000. Blending addition of aluminium and cobalt to $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ milled powder to produce sintered magnets, J. Magn. Magn. Mater., 222, 305-313.

- Mottram, R. S., Williams, A. J. Ve Haris, I. R., 2001. The effects of blending additions of copper and cobalt to $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ milled powder to produce sintered magnets, J. Magn. Magn. Mater., 234, 80-89.
- Nasseri Pouryazdi, M. R., Jhanson, G. W., ve Moulson A. J., 1993. Microstructural development and sintering of NdFeB alloys, J. Mater. Sci., 28, 5237-5239.
- Prigo, E. A., Takiishi, H., Motta, C. C. ve Faria, R. N., 2007. Microstructure and squareness factor: A quantitative correlation in (Nd, Pr)FeB sintered magnets, J. Appl. Phys., 102, 1-3.
- Prigo, E. A., Takiishi, H., Motta, C. C. ve Faria, R. N., 2007. On the Squareness Factor Behavior of RE-FeB (RE = Nd or Pr) Magnets Above Room Temperature, IEEE Trans. Magn., 45, 10, 4431-4434.
- Ragg, O. M., Harris, I. R., Nagel, H. ve Böhm, P., 1996. Hot pressing Nd-Fe-B HDDR powders, IEEE Trans. Magn., 32, 4395-4398.
- Rybalka, S. B, Goltsov, V. A., Didus, V. A ve Fruchart, D., 2003. Fundamental of the HDDR treatment of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ type alloys, J. Alloy. Compd., 356-357, 390-394.
- Sagawa, M., Hirosawa, S., Yamamoto, H., Fujimura, S. ve Matsuura, Y., 1987. Nd-Fe-B permanent manet materials, Jpn. J. Appl. Phys., 26, 6, 785.
- Schultz, L., Wecker, J. ve Hellstern, E., 1987. Formation and properties of NdFeB prepared by mechanical alloying and solid-state reaction, J. Appl. Phys., 61, 3583-3585.
- Shandong, L., Gu, B. X., Sen, Y., Hong, B., Yaodong, D., Zongjun, T., Guozhi, X., Yuwei, D. ve Zuanru, Y., 2002. Thermal behaviour and magnetic properties of B-rich NdFeB nanocomposite hard magnetic alloys with partial substitution of Dy for Nd, J. Phys. D: Appl. Phys., 35, 732-737.
- Sun, W., Li, S. ve Q, M., 1997. The effect of phase constituent on the magnetic properties for melt-spun $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ ribbons, J. Magn. Magn. Mater., 176, 307-312.
- Svoboda, J., Magnetic Techniques for the Treatment of Materials, First edition, Kluwer Academic, Netherlands, 2004.
- Takiishi, H., Lima, L. F. C. P. ve Faria, R. N., 2002. The production of rare-earth-sintered magnets by a low-cost powder technique, Powder Technol., 127, 223-225.
- URL-1, <http://www.birmingham.ac.uk/research/activity/metallurgy-materials/magnets/background/index.aspx>, Mıknatıslığın tarihçesi. 2 Eylül 2012.
- Velicescu, M., Schrey, P. ve Rodewald, W., 1995. Dy-Distribution in the grains of high-energy (Nd,Dy)-Fe-B magnets, IEEE Trans. Magn., 31, 6, 3623-3625.
- Vial, F., Joly, F., Nevalainen, E., Sagawa, M., Hiraga, K. ve Park, K.T., 2002. Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment, J. Magn. Magn. Mater., 242-245, 1329-1334.

- Walker, T., Wirth, S., Schlafer, D., Mattern, N., Müller, K. H. ve Handstein, A., 1997. Evaluation of Texture Parameters in NdFeB Magnets by Means of X-Ray and Magnetic Measurements, Mikrochim. Acta, 125, 355-360.
- Wnag, C. ve Yan, M., 2009. Surface quality, microstructure and magnetic properties of Nd₂(Fe-Zr-Co)₁₄B/alpha-Fe alloys prepared by different melt-spinning equipments, Mater. Sci. Eng. B, 164,71-75.
- Yan, A., Song, X. ve Wang, X., 1997. Effect of minor intergranular additives on microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B based magnets, J. Magn. Magn. Mater., 169, 193-198.
- Yan, A., Song, X., Chen, Z. ve Wang, X., 1998. Characterization of microstructure and coercivity of Nd-Fe-B magnets with Ti and Al or Cu addition, J. Magn. Magn. Mater., 185, 369-374.
- Yan, A., Song, X., Song, M. ve Wang, X., 1997. Magnetic and microstructural properties of sintered FeNdB-based magnets with W, Mo and Nb additions, J. Alloy. Compd., 257, 273-277.
- Yang, C. J., Park, E. B., Hwang, Y. S. ve Kim, E. C., 2000. The effect of Co on the enhanced magnetic properties of Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B magnets, J. Magn. Magn. Mater., 212, 168-174.
- Yang, S., Song, X. P., Wang, X. H., Sun, Z. B. ve Sun, J., 2000. Effect of Al and Al/Mo addition on microstructure and magnetic properties of sintered Nd₂₂Fe₇₁B₇ magnets, T. Nonferr. Metal. Soc., 10, 5, 606-609.
- Yang, S., Song, X., Li, S., Liu, X., Tian, Z., Gu, B. ve Du, Y., 2003. Effect of Cu and Ti additions on the microstructures and magnetic properties of Nd₈Fe₈₆B₆ nanocomposite magnets, J. Magn. Magn. Mater., 263, 134-140.
- Zang, N. ve Luo, Y., 1989. Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system-I. Isothermal section at room temperature, Acta Metall. Sin., 2, 5, 329.
- Zang, N. ve Luo, Y., 1989. Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system-II. Two vertical sections with constant Nd and B respectively, passing through Nd₂Fe₁₄B, Acta Metall. Sin., 2, 5, 333.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Düzce’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Düzce’nin Kaynaşlı ilçesinde tamamladı. Lise 1. ve 2. sınıfları Düzce’de tamamladıktan sonra geri kalan eğitimini Trabzon’un Sürmene ilçesinde tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nü kazandı. 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2005 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü’ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2007 yılında yüksek lisansını bitirdi ve aynı yıl içinde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü’nde doktora eğitimine başladı. Evli ve bir çocuk babası olan Mehmet BAŞOĞLU halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır ve İngilizce bilmektedir.