

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Nd-Fe-B ESASLI SERT (KALICI) MIKNATISLARIN MELT SPİNNİNG  
YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ, YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Kürşat İCİN

HAZİRAN 2016  
TRABZON



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

**METALURJİ VE MALZEME HÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Nd-Fe-B ESASLI KALICI (SERT) MIKNATISLARIN MELT SPİNNİNG YÖNTEMİYLE  
ÜRETİMİ, YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kürşat İCİN**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce**  
**"METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ"**  
**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17 / 05 / 2016**

**Tezin Savunma Tarihi : 07 / 06 / 2016**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK**

**Trabzon 2016**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında  
Kürşat İCİN Tarafından Hazırlanan**

**Nd-Fe-B ESASLI SERT (KALICI) MIKNATISLARIN MELT SPİNNİNG YÖNTEMİYLE  
ÜRETİMİ, YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 17/ 05/2016 gün ve 1653 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

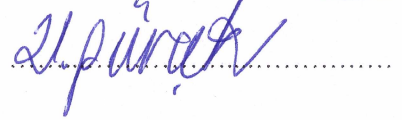
**Başkan : Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK**



**Üye : Prof. Dr. Fazlı ARSLAN**



**Üye : Prof. Dr. Genççağ PÜRÇEK**



**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Son yıllarda, sert mıknatıslar, uygulamalarda sağladıkları yüksek manyetik akı yoğunluğundan dolayı, günlük yaşamımızda kullandığımız elektronik eşyalarda, sağlık alanında, otomotiv endüstrisinde ve daha birçok alanda ihtiyaç duyulan malzemeler sınıfına girmektedir. Bu mıknatıslar sahip oldukları yüksek performans özelliğinin yanında, düşük maliyetli ve uzun kullanım ömrüne sahip olduklarından, yüksek güce sahip elektrikli motor ve jeneratör uygulamalarının kullanıldığı yenilenebilir enerji sistemlerinde enerji dönüşümlerini gerçekleştirmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada melt-spinning yöntemi ile hızlı katılaştırılarak üretilen yüksek performanslı Nd-Fe-B esaslı manyetik alaşım tozlarının üretilerek yapısal, termal ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışma boyunca değerli fikirleriyle ve tecrübesiyle bana yol gösteren, çalışmaların sonuçlanması için benimle yakından ilgilenen, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK'e, bu çalışmalarım sırasında elinden gelen tüm olanakları sağlayan ve yardımını esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Bülent ÖZTÜRK'e ve Yrd. Doç. Dr. Hülya KAFTELEN'e, Ulusal Metroloji Enstitüsünde çalışan Sayın Doç. Dr. Uğur TOPAL'a ve Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Şadan ÖZCAN'a ve Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliğinden Dr. Burak KAYNAR'a teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarım esnasından teknik anlamda her türlü desteği benden hiçbir vakit esirgemeyen Yılmazlar Makine çalışanları Sayın Ahmet Salih TONBUL'a, Sayın Süleyman TONBUL'a ve Sayın Abdullah TONBUL'a canı gönülden teşekkür ederim. Çalışmalarımnda bana destek olan Sayın Arş. Gör. Raşit SEZER'e, Arş. Gör. Zafer GÖLBAŞI'na Arş. Gör. Sefa Emre SÜNBÜL'e ve Arş. Gör. Murat EROĞLU'na, çalışma arkadaşlarım Deha Emre KANAR'a, Abdurrahim METOĞLU'na, Ömer ŞAHİN'e canı gönülden teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında desteklerini her daim yanımda hissettiğim canımdan çok sevdiğim kıymetli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmam 114M501 nolu TÜBİTAK 1001 ve 115M113 nolu TÜBİTAK 1002 projeleri ile desteklenmektedir. Bu desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a sağladıkları maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

Kürşat İCİN  
Trabzon 2016



## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Nd-Fe-B Esaslı Kalıcı (Sert) Mıknatısların Melt Spinning Yöntemiyle Üretimi, Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK‘ün sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 17/05/2016

Kürşat İCİN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XVII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Manyetizma.....	11
1.3. Manyetik Moment.....	12
1.3. Malzemelerin Manyetik Özelliklerinin Sınıflandırılması.....	14
1.3.1. Diyamanyetizma.....	15
1.3.2. Paramanyetizma.....	15
1.3.3. Ferromanyetizma.....	16
1.3.4. Ferrimanyetizma.....	17
1.3.5. Antiferromanyetizma.....	18
1.4. Değiş-Tokuş (Exchange) Enerjisi.....	19
1.5. Manyetik Anizotropi.....	21
1.5.1. Kristal Anizotropisi.....	21
1.5.2. Şekil Anizotropisi.....	24
1.5.3. Stres Anizotropisi.....	26
1.6. Sıcaklığın Manyetik Davranış Üzerindeki Etkisi.....	27

1.6.1. Tek (Single) Domen .....	29
1.7.3. Domen Duvarının Yapısı ve Özellikleri.....	30
1.8. Histerezis Çevrimi .....	32
1.9. Koersivite Mekanizmaları .....	34
1.10. Manyetik Malzemeler.....	36
1.10.1. Yumuşak Manyetik Malzemeler .....	37
1.10.2. Sert Manyetik Malzemeler .....	38
1.11. Nd-Fe-B Esaslı Miknatısların Yapısal ve Manyetik Özellikleri .....	41
1.11.1. Nd-Fe-B Alaşımının Denge Diyagramları .....	42
1.11.2. Nd-Fe-B Miknatısların Mikro yapısal Özellikleri .....	45
1.11.3. Nd-Fe-B Esaslı Miknatısların Üretim Yöntemleri .....	47
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	55
2.1. Kullanılan Alaşım.....	55
2.2. Kullanılan Melt Spinning Düzeneği .....	55
2.1. Melt Spinning Yöntemiyle Toz Üretimi.....	59
2.4. Mekanik Öğütme İşlemi .....	60
2.5. Ortalama Toz Boyutu Hesaplama.....	61
2.6. Metalografik İşlemler .....	62
2.7. Üretilen Şerit ve Tozların Morfoloji ve Mikro yapı İncelemeleri .....	63
2.8. X-Işını Kırınımı Ölçümleri.....	65
2.9. Termal Analizler (DSC/DTA).....	65
2.10. Titreşimli Örnek Manyetometresi .....	66
3. BULGULAR VE İRDELEME.....	68
3.1. Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Tozların Morfolojileri.....	68
3.1.1. Düz Disk ile Üretilen Şeritlerin Morfolojik İncelemeleri .....	68

3.1.2. Üretilen Tozların Yüzey İncelemeleri .....	74
3.1.2. Dokulu Disk ile Üretilen Tozların Morfolojik İncelemeleri .....	76
3.2. Disk Yüzey Profilinin Toz Boyutu Üzerinde Etkisi.....	82
3.3. Öğütülen Tozların Morfolojik İncelemeleri .....	86
3.3.1. Pulsu Tozların Öğütme İşlemi Sonrası Morfolojileri .....	87
3.3.2. Küresel Tozların Öğütme İşlemi Sonrası Morfolojileri .....	95
3.3.3. Öğütme Süresinin Parçacık Boyutu Üzerindeki Etkisi .....	100
3.4. Farklı Koşullarda Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri.....	102
3.4.1. İngot Alaşımın Mikroyapı İncelemeleri .....	103
3.4.2. Soğutmasız Düz Disk ile Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri.....	108
3.4.3. Soğutmalı Düz Disk Kullanılarak Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri .....	116
3.4.4. Soğutmasız Dokulu Disk ile Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri .....	123
3.4.5. Soğutmalı Dokulu Disk ile Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri.....	128
3.5. Farklı Koşullarda Üretilen Tozların Termal Davranışlarının Belirlenmesi.....	132
3.6. Farklı Koşullarda Üretilen Tozların Manyetik Özelliklerin Belirlenmesi.....	138
4. SONUÇLAR.....	149
5. ÖNERİLER .....	151
6. KAYNAKLAR.....	152

ÖZGEÇMİŞ

## Yüksek Lisans Tezi

### ÖZET

#### Nd-Fe-B ESASLI SERT (KALICI) MIKNATISLARIN MELT SPINNING YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ, YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kürşat İCİN

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK  
2016, 161 Sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmada,  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  esaslı sert (kalıcı) mıknatısların en önemli üretim yöntemlerinden biri olan melt spinning yöntemiyle üretilen ve daha sonra yüzey etken maddeli bilyeli öğütme işlemiyle vakum altında öğütülen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  esaslı sert manyetik tozların morfolojik, mikroyapısal, termal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında farklı yüzey özelliklerinde (dokulu ve düz) ve yüzey sıcaklığında (oda sıcaklığı ve  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bakır diskler kullanılarak  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  manyetik alaşım tozları üretilmiştir ve 90-390 dakika arasında değişen sürelerde koyucu ortam altında öğütülmüştür. Düz disk ile lifsi ve pulsu tozlar üretilirken dokulu disk kullanılarak küresel tozlar üretilmiştir. Oda sıcaklığında ve  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de düz disk ile üretilen ve en düşük kalınlığa sahip ( $5\text{ }\mu\text{m}$ ) pulsu tozlar için soğuma hızları sırasıyla  $4,3 \times 10^6$  ve  $5,95 \times 10^6$  K/s olarak hesaplanmıştır. Çalışma kapsamında yapılan SEM, TEM, EDS ve XRD analizlerinde mikroyapının  $Nd_2Fe_{14}B$  sert manyetik fazı ve yumuşak manyetik faz olan  $\alpha$ -Fe ve Nd'ca zengin fazlarından oluştuğu görülmüştür. Melt spinning yöntemiyle üretilen pulsu ve küresel tozlar için azalan tane boyutu ile birlikte Curie sıcaklığı artmış ve maksimum Curie sıcaklığı ( $346,32\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  yüzey sıcaklığına sahip düz disk ile üretilen ve 390 dk koruyucu ortam altında öğütülen tozlardan elde edilmiştir. VSM cihazında gerçekleştirilen ölçümler neticesinde en yüksek koersivite değeri  $4,375\text{ kOe}$  bulunmuş, bu ölçüm soğutulmuş düz disk kullanılarak üretilen ve 390 dk öğütülen tozlardan alınmıştır.

**Anahtar Kelimeler:**  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  manyetik alaşım, Melt spinning, Yüzey etken maddeli öğütme

Master Thesis

SUMMARY

PRODUCTION OF Nd-Fe-B PERMANENT MAGNET WITH MELT SPINNING METHOD AND INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES

Kürşat İCİN

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Metallurgy and Materials Engineering Program  
Supervisor: Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK  
2016, 161 Pages

In this study, Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> hard magnetic alloy powders were produced with melt spinning method and the produced powders were milled with high energy ball milling method under vacuum atmosphere with addition of surface reactant material. The morphologic, microstructural, thermal and magnetic properties of produced powders were investigated. The Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> magnetic alloy powders were produced by the copper wheel having different surface properties (smooth and texture) and surface temperatures (20 °C and -5 °C) and the produced powders were milled with various milling times ranging from 90 to 390 minutes. The shapes of produced powders changed with wheel properties. Fiber and flaky shaped powders were produced with smooth surface wheel and spherical shaped powders were produced with the surface textured wheel. The cooling rates of produced powders changed with powder size and with wheel surface temperature. The cooling rate of 5 µm thick flaky shaped powders produced with smooth surface wheel at room temperature and -5 °C surface temperatures were calculated as 4,3x10<sup>6</sup> and 5,95x10<sup>6</sup> K/s, respectively. The microstructure of produced powders consisted with different phases such as Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B hard magnetic phase, soft magnetic α-Fe phase and Nd-rich phase. The Curie temperatures and coercivities of produced powders significantly changed with high energy ball milling and the values increased with decreasing powder size. The maximum Curie temperature and coercivity values were obtained as 346 °C and 4,375 kOe for smooth surface wheel with -5 °C surface temperature and with 390 minutes milling time, respectively.

**Key Words:** Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> hard magnetic alloy, Melt spinning method, Surfactant-assistant ball milling

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.1. Sert mıknatısların manyetik özelliklerinin boyutlarına göre karşılaştırılması ...	4
Şekil 1.2. Endüstriyel kullanılan mıknatısların çalışma sıcaklıklarının karşılaştırılması ..	6
Şekil 1.3. Yörüngesel ve spin momentlerinin şematik gösterimi .....	13
Şekil 1.4. Çiftleşmiş elektronlar üzerinde oluşan manyetik momentler.....	14
Şekil 1.5. Diyamanyetik davranışın şematik olarak gösterimi .....	15
Şekil 1.6. Paramanyetik davranışın şematik olarak gösterimi.....	16
Şekil 1.7. Ferromanyetik davranışın şematik olarak gösterilmesi.....	17
Şekil 1.8. Ferrimanyetik davranışın şematik olarak gösterimi .....	18
Şekil 1.9. Antiferromanyetik davranışın şematik olarak gösterimi .....	19
Şekil 1.10. Bazı elementlerde, atom yarıçapı ile 3d enerji seviyesinin çapına oranına göre, değiş-tokuş enerjisindeki değişim. ....	21
Şekil 1.11. Demir elementinin manyetik anizotropisi .....	22
Şekil 1.12. Kobalt elementinin manyetik anizotropisi .....	22
Şekil 1.13. Kristal yüzeyinde oluşan manyetik kutuplar ve kristal içerisinde oluşan demanyetizasyon alanı.....	25
Şekil 1.14. Kalem şeklinde uzamış biçimli elips.....	26
Şekil 1.15. Pozitif stress anizotropisi .....	27
Şekil 1.16. Sıcaklığın manyetik malzeme üzerindeki etkisi.....	28
Şekil 1.17. Birden fazla domen içeren malzemede, manyetik alan etkisi altında domenlerin yönlenmesinin şematik olarak gösterimi .....	29
Şekil 1.18. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde domen yapısının şematik gösterimi .....	29
Şekil 1.19. Domen duvarının 180°'lik hareketi.....	32
Şekil 1.20. Manyetizasyon sırasında domen duvarlarının ve domenlerin manyetik alan etkisi altında dönme hareketleri.....	33
Şekil 1.21. Tipik bir histerezis çevrimi.....	34

Şekil 1.22. Yumuşak ve sert manyetik malzemelere ait histerezis eğrileri .....	37
Şekil 1.23. Sert mıknatıs malzemedeki maksimum enerji ürününün gösterimi. ....	38
Şekil 1.24. Nd-Fe ikili denge diyagramı .....	43
Şekil 1.25. Nd-Fe-B alaşımının üçlü faz diyagramı .....	44
Şekil 1.26. Nd:B=2:1 olan Nd-Fe-B alaşımının ikili (presobinary) faz diyagramı. ....	45
Şekil 1.27. a) Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B fazının kristal yapısı, b) bor içeren üçgen prizma. ....	47
Şekil 1.28. Melt spinning sisteminin şematik görünümü. ....	50
Şekil 2.1. Kullanılan melt spinning ünitesinin şematik resmi.....	58
Şekil 2.2. Melt spinning ünitesi fotoğraf görüntüsü. ....	58
Şekil 2.3. Kullanılan diskler. a) Düz disk, b) dokulu disk.....	59
Şekil 2.4. Öğütme işleminin yapıldığı, tek hazneli gezegen tip öğütme cihazı.....	61
Şekil 2.5. Retch marka elek analizi cihazı.....	62
Şekil 2.6. Lazer saçınımlı parçacık boyutu ölçüm cihazı. ....	62
Şekil 2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM). ....	64
Şekil 2.8. FEI Tecnai G2 F30 model geçirimli elektron mikroskobu (TEM). ....	64
Şekil 2.9. X'pert Powder <sup>3</sup> model X-ışını difraktometresi.....	65
Şekil 2.10. Linseis marka PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı.....	66
Şekil 2.11. LDJ Electronics 9600 model VSM cihazı.....	67
Şekil 2.12. Titreşimli örnek manyetometresinin şematik çalışma prensibi. ....	67
Şekil 3.1. Üretilen Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -25 µm/tava.....	69
Şekil 3.2. Üretilen Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -36/+25 µm.....	70
Şekil 3.3. Üretilen Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -45/+36 µm.....	70
Şekil 3.4. Üretilen Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -63/+45 µm.....	71
Şekil 3.5. Üretilen Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -90/+63 µm.....	71



Şekil 3.6. Üretilen Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -125/+90 µm.....	72
Şekil 3.7. Üretilen Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -180/+125 µm.....	72
Şekil 3.8. Üretilen Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -250/+180 µm.....	73
Şekil 3.9. Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşım tozlarının EDS analiz sonuçları. ....	73
Şekil 3.10. Düz disk kullanılarak üretilen tozların serbest yüzeyleri ve bu yüzeylerde oluşan metal akış çizgileri. ....	74
Şekil 3.11. Düz disk ile üretilen şeritlerin disk ile temas eden yüzeyleri ve bu yüzeylerde oluşan gaz boşlukları.....	75
Şekil 3.12. Geçirimli elektron mikroskobunda (TEM) alınan SEAD görüntüsü .....	76
Şekil 3.13. Üretilen Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -25/tava µm. ....	78
Şekil 3.14. Üretilen Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -36/+25 µm.....	78
Şekil 3.15. Üretilen Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -45/+36 µm.....	79
Şekil 3.16. Üretilen Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -63/+45 µm.....	79
Şekil 3.17. Üretilen Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -90/+63 µm.....	80
Şekil 3.18. Üretilen Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -125/+90 µm.....	80
Şekil 3.19. Üretilen Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -180/+125 µm.....	81
Şekil 3.20. Üretilen Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -250/+180 µm.....	81
Şekil 3.21. Farklı yüzey profiline sahip diskler kullanılarak üretilen tozların elek analiz sonuçları, a) düz disk, b) dokulu disk.....	83
Şekil 3.22. Düz disk ve dokulu disk kullanılarak üretilen tozların farklı elek aralıklarına ait normal dağılım eğrileri. ....	85
Şekil 3. 23. Yüzeyi düz ve dokulu diskler kullanılarak üretilen tozların ortalama toz boyutlarının (d <sub>50</sub> ) karşılaştırılması.....	86
Şekil 3.24. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 90 dk.....	88
Şekil 3.25. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 150 dk.....	88

Şekil 3.26. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 210 dk. ....	89
Şekil 3.27. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 270 dk. ....	89
Şekil 3. 28. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 330 dk. ....	90
Şekil 3.29. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 390 dk. ....	90
Şekil 3.30. Düz disk ile üretilen Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımına ait pulsu tozların 330 dk'lık öğütme işlemi sonrası SEM'de elde edilen EDS analiz sonuçları.....	91
Şekil 3. 31. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 90 dk. ....	92
Şekil 3.32. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 150 dk. ....	92
Şekil 3.33. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 210 dk. ....	93
Şekil 3.34. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 270 dk. ....	93
Şekil 3.35. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 330 dk. ....	94
Şekil 3.36. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 390 dk. ....	94
Şekil 3.37. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 90 dk. ....	95
Şekil 3.38. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 150 dk. ....	96
Şekil 3. 39. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 210 dk. ....	96
Şekil 3.40. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 270 dk. ....	97
Şekil 3.41. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 330 dk. ....	97
Şekil 3.42. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 390 dk. ....	98
Şekil 3.43. Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımına ait küresel tozların 330 dk'lık öğütme işlemi sonrası elde edilen EDS analiz sonuçları. ....	99
Şekil 3.44. Aynı öğütme süresi için geçirimli elektron mikroskobundan elde edilen aydınlık alan görüntüsü.....	100
Şekil 3.45. Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımına ait pulsu tozların bilyeli öğütme işlemi sonucu ortalama parçacık boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi.....	101

Şekil 3.46. $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alaşımına ait küresel tozların bilyeli öğütme işleminde parçacık boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi .....	102
Şekil 3.47. a) $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ ingot alaşımının SEM’de çekilen mikroyapısı, b) büyük büyütmede fazların dağılımı. ....	104
Şekil 3.48. $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ ingot alaşımının EDS analizi.....	105
Şekil 3.49. a) $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ ingot alaşımında fazların dağılımı, b) büyük büyütmedeki görünüm. ....	106
Şekil 3.50. $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ ingot alaşımının EDS analiz sonuçları, a) $\alpha$ -Fe, b) Nd’ca zengin, c) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fazı.....	107
Şekil 3.51. $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ ingot alaşımının X-ışınları kırınım deseni.....	108
Şekil 3.52. Üretilen $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 $\mu\text{m}$ . ....	109
Şekil 3.53. Üretilen $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 19 $\mu\text{m}$ . ....	110
Şekil 3.54. Üretilen $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 24 $\mu\text{m}$ . ....	110
Şekil 3.55. Üretilen $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 45 $\mu\text{m}$ . ....	111
Şekil 3.56. Üretilen $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 48 $\mu\text{m}$ . ....	111
Şekil 3.57. Melt spinning yöntemiyle soğutmasız düz disk ile üretilen $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alaşım tozlarının farklı büyütmelerdeki mikroyapıları. ....	112
Şekil 3.58. $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alaşımı pulsu tozların EDS analizi sonuçları. ....	113
Şekil 3.59. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen tozların X-ışınları kırınım deseni. ...	114
Şekil 3.60. Üretilen $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alaşımı pulsu tozların ortalama mikroyapı tane boyutu-toz kalınlığı ile soğuma hızı değişimi.....	115
Şekil 3.61. Üretilen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı 15 $\mu\text{m}$ .....	117
Şekil 3.62. Üretilen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı 24 $\mu\text{m}$ .....	117
Şekil 3.63. Üretilen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı 28 $\mu\text{m}$ .....	118
Şekil 3.64. Üretilen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı 34 $\mu\text{m}$ .....	118
Şekil 3.65. Üretilen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı 40 $\mu\text{m}$ .....	119
Şekil 3.66. Üretilen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı 52 $\mu\text{m}$ . ....	119

Şekil 3.67. Soğutmalı düz disk kullanılarak melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşım tozlarının mikroyapısı. ....	120
Şekil 3. 68. Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı pulsu tozların EDS analizi sonuçları. a) $Nd_2Fe_{14}B$ , b) Nd'ca zengin faz. ....	121
Şekil 3.69. Melt spinning yöntemiyle soğutulmuş düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı pulsu tozlarda, toz kalınlığı-hücre boyutu ve soğuma hızı değişimi.....	122
Şekil 3.70. Üretilen $Nd_2Fe_{14}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 68 $\mu m$ . ....	124
Şekil 3.71. Üretilen $Nd_2Fe_{14}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 82 $\mu m$ . ....	125
Şekil 3.72. Üretilen $Nd_2Fe_{14}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 110 $\mu m$ . ....	125
Şekil 3.73. Üretilen $Nd_2Fe_{14}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 170 $\mu m$ . ....	126
Şekil 3.74. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı tozların $Nd_2Fe_{14}B$ bölgesinin EDS analiz sonuçları. ....	126
Şekil 3.75. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı tozların EDS analizi sonuçları. a) NdO, b) $\alpha$ -Fe.....	127
Şekil 3.76. Üretilen $Nd_2Fe_{14}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 36 $\mu m$ . ....	128
Şekil 3.77. Üretilen $Nd_2Fe_{14}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 166 $\mu m$ . ....	129
Şekil 3.78. Üretilen $Nd_2Fe_{14}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 272 $\mu m$ . ....	129
Şekil 3.79. Üretilen $Nd_2Fe_{14}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 360 $\mu m$ . ....	130
Şekil 3.80. Melt spinning yöntemiyle soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşım tozunun mikroyapısı.....	131
Şekil 3.81. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı tozların EDS analizi sonuçları. ....	132
Şekil 3.82. Toz üretiminde kullanılan $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımının DSC eğrisi.....	133
Şekil 3.83. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi. ....	134
Şekil 3.84. Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi. ....	134
Şekil 3. 85. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.....	135
Şekil 3. 86. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.....	135
Şekil 3.87. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi. ....	136

Şekil 3.88.	Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi. ....	137
Şekil 3.89.	Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi. ....	137
Şekil 3.90.	Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi. ....	138
Şekil 3.91.	Ergitme işlemlerinde kullanılan $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ manyetik alaşımın M-H eğrisi. ....	139
Şekil 3.92.	Farklı üretim şartlarımda üretilen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ tozların M-H eğrileri. ....	139
Şekil 3.93.	Farklı üretim şartlarımda üretilen $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ tozların ikinci bölgeden alınan demanyetizasyon eğrileri. ....	140
Şekil 3.94.	Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri. ....	141
Şekil 3.95.	Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri. ....	142
Şekil 3.96.	Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri. ....	143
Şekil 3.97.	Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri. ....	144
Şekil 3.98.	Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri. ....	145
Şekil 3.99.	Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri. ....	146
Şekil 3.100.	Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri. ....	147
Şekil 3.101.	Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri. ....	148

## TABLULAR DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1.1. Manyetizmanın gelişimi.....	2
Tablo 1.2. NdFeB esaslı sert mıknatısların kullanım alanları. ....	7
Tablo 1.3. Manyetik niceliklerin sembolleri ve birimleri.....	12
Tablo 1.4. 3d geçiş elementlerinin manyetik momentleri .....	14
Tablo 1.5. Bazı sert mıknatıs malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması .....	41
Tablo 1.6. Mıknatısların maksimum çalışma sıcaklıklarının karşılaştırılması.....	41
Tablo 1.7. Nd-Fe-B alaşımının katılma sırasında meydana gelen reaksiyonlar.....	45
Tablo 2.1. Kullanılan Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> alaşımın kimyasal bileşimi.....	55
Tablo 2.2. Melt spinning yöntemiyle yapılan farklı üretim şartları. ....	60

## SEMBOLLER DİZİNİ

Fe:	Demir
Nd:	Neodyum
B:	Bor
Sm:	Samaryum
Co:	Kobalt
Al:	Alüminyum
Ni:	Nikel
Mn:	Mangan
O:	Oksijen
Hc:	Koersivite
B <sub>r</sub> :	Kalıcı mıknatıslık
H:	Manyetik alan şiddeti
M:	Manyetizasyon
Φ:	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B
α:	Alfa
γ:	Gama
π:	Pi
θ:	Teta
μm:	Mikron metre
nm:	Nano metre
m:	Metre
mbar:	Mili bar
J:	Joule
A:	Amper
Oe:	Oersted
K:	Kelvin
°C:	Derece santigrat

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Bilim ve teknolojinin hızla geliştiği günümüz dünyasında küresel çaptaki yarış, malzeme bilimi alanında yeni üretim teknolojilerinin dolayısıyla da üstün özellikli mühendislik malzemelerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Araştırmacılar ve üretici firmalar, bu istekleri karşılamak için iki farklı yönde araştırmalarını sürdürmektedir. Bunlardan birincisi, uzun ve zahmetli bir araştırma ve geliştirme sürecini bünyesinde barındıran ve geleneksel malzemelerin yerine kullanılacak olan yeni malzemelerin üretilmesi ve özelliklerinin geliştirilmesidir. Bu yöntem, hem zaman aldığından hem de maliyetli olduğundan her zaman tercih edilmez. İkinci yöntem ise, halen kullanılmakta olan malzemelerin mevcut özelliklerinin geliştirilmesini kapsamaktadır. Firmalar ve araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarla geleneksel olarak kullanılan pek çok malzeme yeni tekniklerden ve süreçlerden geçirilerek mevcut özellikleri ve performansları geliştirilebilmektedir. Manyetik malzemeler çok eski zamanlardan beri kullanılmakta olan ve özellikleri zaman içerisinde sürekli olarak geliştirilen malzeme grubunu oluşturmaktadırlar. Bu kapsamda, manyetik malzemelerle ilgili yeni üretim metodlarının uygulanması, özelliklerinin karakterizasyonu işlemleri ve bu malzemelerin yeni mühendislik uygulamalarında kullanılması çalışmaları devam etmektedir.

Manyetizma genel olarak, malzemelerin birbiri üzerinde uyguladıkları itme ve çekme kuvvetleri sonucu ortaya çıkan fiziksel bir özelliktir. Manyetikleşme veya mıknatıslanma olayı olarak açıklanan manyetizma, binlerce yıldan beri bilinmektedir. Manyetizma alanında eski çağlardan günümüze kadar olan gelişmeler Tablo 1.1’de gösterilmiştir. Manyetizmada modern anlayış William Gilbert’in 1600 yılında yayınladığı “De Magnet, Magneticisque Corporibus et de Magno Magnete Tellure” eseriyle başlamıştır. William Gilbert deneylerinde, dünyanın kendisinin büyük bir mıknatıs olduğu ve bunun sonucu olarak pusulanın kuzeyi gösterdiğini tespit etmiştir. 1819 yılında Oerstead, akış taşıyan telin pusula iğnesini saptırdığını keşfederek elektrik ve manyetizma arasındaki bağlantıyı kurmuştur. 1825 yılına ise Sturgeon tarafından ilk elektromıknatıs üretilmiştir. İlk manyetik malzeme olarak keşfedilen demir için ilk histerezis döngüsü Warburg tarafından 1880’de ortaya konmuştur. Manyetik özellik göstermeyen elementler ile ilgili olarak paramanyetizma ve



diamanyetizma teorileri Langevin tarafından 1895 yılında öngörülmüştür. 1906 yılında Pierre Ernst Weiss ferromanyetizma teorisini geliştirmiştir. Weiss'in bu teorisi, kalıcı mıknatis özelliği taşıyan belirli malzemeler için temel mekanizmadır. Elektronların kendi eksenleri ve çekirdek etrafında dönmeleri ve bunların arasındaki değişen etkileşimleri içeren manyetizma fiziği ise, 1920'lerde geliştirilmiştir. Manyetizma ile ilgili bu gelişmeler yaşanırken, manyetik malzemelerle ilgili çalışmalar devam etmiş ve bugün farklı özelliklerde pek çok manyetik malzeme kullanıma sunulmuştur. Bu malzemeler arasında; manyetik KS çeliği, KM çeliği, ferritler, alüminyum, nikel ve kobalt elementlerinin bir araya gelmesiyle oluşan Alnico mıknatislar, Sm-Co ve NdFeB esaslı nadir toprak elementlerini içeren mıknatislar sayılabilir [1–4].

Tablo 1.1. Manyetizmanın gelişimi [3].

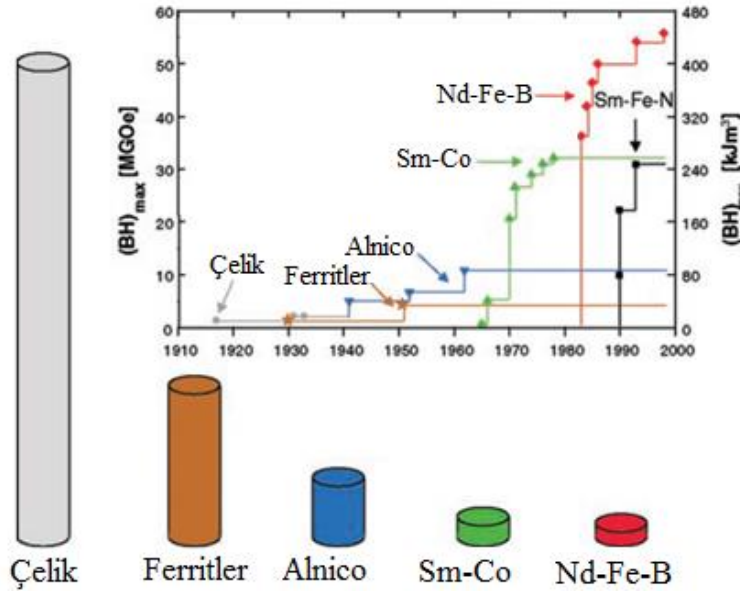
Dönemler	Tarih Aralığı	Bilimciler	Buluşlar	Malzeme	Uygulama Alanı
Eski çağ	1000-1500	Shen Kua Petrus Peregrinus	İndüklenmiş manyetizma	Demir ve mıknatis taşı	Pusulula
Erken çağ	1500-1820	Gilbert Descartes D.Bernoulli	Dünyanın manyetik alanı	Demir ve mıknatis taşı	At nalı mıknatislar
Elektromanyetik	1820-1900	Oersted, Ampère, Faraday, Maxwell, Hertz	Elektromanyetik indüksiyon, Maxwell denklemleri	Çelikler	Motor, jeneratör, telgraf, bilgi depolama
Manyetizmanın kavranması	1900-1935	Weiss, Bohr, Heisenberg, Pauli, Dirac, Landau	Spin hareketi, Değiş-tokuş enerjisi	Alnico	
Yüksek frekans	1935-1960	Bolch, Pound, Purcell	Mikrodalgalar, EPR, FMR, NMR	Ferritler	Radar, televizyon, MRI
Uygulamalar	1960-1995	-	Yeni manyetik malzemeler	Nd-Fe-B ve Sm-Co	Elektronik eşyalar
Elektron hareketleri	1995-	-	İnce filmler	Çok tabakalı malzemeler	Yüksek kapasiteli bilgi depolama, MRAM

Mühendislik uygulamalarında kullanılan manyetik malzemeler, koersivite değerlerine ( $H_c$ ) göre sert (kalıcı) ve yumuşak olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Koersivite değeri  $1 \text{ kAm}^{-1}$  in altında olan manyetik malzemeler yumuşak manyetik malzeme olarak nitelendirilirken, bu değer üzerinde koersiviteye sahip olanlar sert manyetik malzeme olarak tanımlanmaktadır. Yumuşak manyetik malzemeler düşük manyetik alan kuvvetine sahip olmakla birlikte malzeme üzerine uygulanan manyetik alan kaldırıldığında düşük artık mıknatıslığa sahiptirler. Bu tür malzemelerin koersiviteleri yaklaşık olarak  $0,16 \text{ Am}^{-1}$  ( $0,002 \text{ Oe}$ ) –  $400 \text{ Am}^{-1}$  ( $5 \text{ Oe}$ ) değerleri arasında değişmektedir. Örneğin; düşük koersivite değerine sahip nikel alaşımlarından biri olan Ni – Fe (Permalloy veya Mumetal) alaşımının koersivite değeri yaklaşık olarak  $0,4 \text{ Am}^{-1}$ 'dir [5]. Düşük koersivite değerine sahip bu malzemelerin tercih edilmesinin temel sebebi, elektrik akımı altında yüksek manyetik akı yoğunluğuna sahip olmalarıdır. Bu nedenle, elektrik enerjisi üretimi ve iletiminde, radyo sinyallerinin algılanmasında, mikrodalgaların kullanıldığı uygulamalarda, elektromagnetlerin üretiminde yumuşak manyetik malzemeler kullanılmaktadır [6,7]. Kalıcı veya sert olarak tanımlanan manyetik malzemeler ( $H_c > 10 \text{ kAm}^{-1}$ ) ise, elektrik alan uygulandıktan sonra yüksek kalıntı mıknatıslık değeri gösterirler. Birçok alanda kullanılan bu mıknatısların koersiviteleri  $10 \text{ kAm}^{-1}$  ( $125 \text{ Oe}$ ) –  $1 \text{ MA}^{-1}$  ( $12 \text{ kOe}$ ) arasında değişmektedir [5]. 1960'lı yıllardan günümüze kadar uzanan ve yüksek manyetik özelliklere sahip mıknatısların üretimi özellikle Doğu Asya ülkeleri başta olmak üzere diğer tüm ülkelerde hız kazanmıştır. Üretim yöntemlerinin ve alaşım bileşenlerinin geliştirilmesi, kaplamaların ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve tüm bunlarla birlikte manyetik özelliklerinin uzun süre korunabilmesi amacıyla araştırmalar yapılmakta ve bu çalışmalar günümüzde de devam etmektedir.

Son yıllarda, sert mıknatıslar, uygulamalarda sağladıkları yüksek manyetik akı yoğunluğundan dolayı, günlük yaşamımızda kullandığımız elektronik eşyalarda, sağlık alanında, otomotiv endüstrisinde ve daha birçok alanda ihtiyaç duyulan malzemeler sınıfına girmektedir. Bu mıknatıslar sahip oldukları yüksek performans özelliğinin yanında, düşük maliyetli ve uzun kullanım ömrüne sahip olduklarından, yüksek güce sahip elektrikli motor ve jeneratör uygulamalarının kullanıldığı yenilenebilir enerji sistemlerinde enerji dönüşümlerini gerçekleştirmek amacıyla kullanılırlar. Sert mıknatısların uygulamalardaki fonksiyonu aşağıdaki gibi sıralanabilir [8].

- Elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürmek (motorlar, röleler, hoparlörler ve mikro elektro-mekanik sistemler (MEMS) vb.).
- Mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek (jeneratörler ve alternatörler).
- Manyetik itme ve çekme kuvvetlerini mekanik işe çevirmek (separatörler, bağlantı elemanları, tork sürücüleri).
- Elektrik yüklerinin, plazmaların, iyon ve elektron demetlerini yönlendirmek (katot ışını tüpleri, klistron, magnetronlar, elektron hızlandırıcı cihazlar).
- Bilgi depolama (hard disk sürücüleri) ve bilgi toplamak (sensörler)

Modern yaşamda kullanılan sert mıknatısların kullanım alanı ve önemi giderek artmaktadır. Özellikle nadir toprak elementi içeren sert mıknatıslar sahip oldukları yüksek kalıcı manyetizasyon ve zorlayıcı alan değerlerinden dolayı çok küçük boyutlarda kullanılabilme avantajına sahiptir. Şekil 1.1’ de sert mıknatısların yıllara göre manyetik özelliklerindeki artış ve boyutsal olarak karşılaştırılması verilmektedir [9,10].



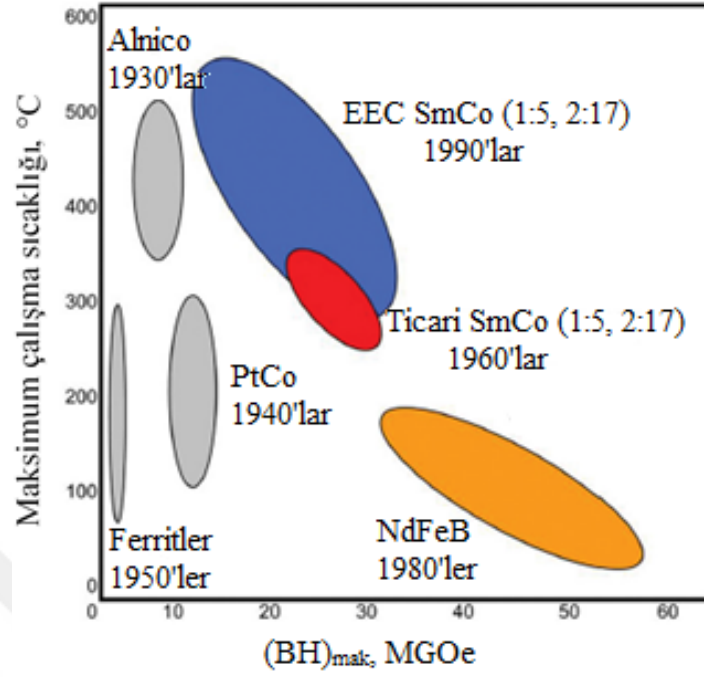
Şekil 1.1. Sert mıknatısların manyetik özelliklerinin boyutlarına göre karşılaştırılması [10].

Nadir toprak elementleri ve geçiş metalleri elementlerinin (REE-TE) bileşiminden oluşan, yeni ve üstün özelliklere sahip sert mıknatısların geliştirilebilmesi için manyetik malzemelerin fiziksel özelliklerinin tam anlamıyla anlaşılması gerekmektedir. Bu türden mıknatısları geliştirmek amacıyla yapılan araştırmalar, Curie sıcaklığı, manyetik doyumluk,

manyetik geçirgenlik ve manyetik anizotropi üzerinde odaklanmıştır. Farklı yöntemler kullanılarak üretilen mıknatısların bu manyetik özellikleri, koersivite, kalıcı manyetiklik ( $B_r$ ) ve maksimum enerji ürünü ( $(BH)_{\text{mak.}}$ ) gibi özellikler tanımlanarak değerlendirilmektedir. Manyetik malzemeler ile ilgili bu temel özellikler kristal yapıya, kimyasal bileşime ve üretim yöntemine göre farklılık gösterir [11].

Nadir toprak elementi içeren  $\text{SmCo}_5$  mıknatısları ilk olarak 1960'lı yılların sonu ile 1970'li yılların başında geliştirilmiştir. Sinterlenmiş  $\text{SmCo}_5$  mıknatıslar yüksek kristal anizotropisi gösterdiklerinden yüksek koersivite değerine sahiptirler.  $\text{SmCo}_5$  mıknatıslar, oda sıcaklığında, 18-20 MGOe arasında değişen maksimum enerji ürününe sahiptirler [12]. Bu mıknatısların ürettikleri enerji değeri düşük olmasına karşın yüksek Curie sıcaklığına sahip olmalarından dolayı uçak ve uzay teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan geliştirme çalışmaları sonucunda bu sıcaklık değeri 550 °C'ye kadar yükseltilmiştir [13,14].

$\text{SmCo}_5$  mıknatısların yaygın olarak kullanıldığı 1970'li yıllarda, bu mıknatıslar için en önemli dezavantaj Sm ve Co elementlerinin yüksek maliyetleri olmuştur. Bu nedenle 1980'li yılların başlarında araştırmalar demir esaslı manyetik malzemelerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır [2]. Yapılan çalışmalar sonucunda, nadir toprak elementlerinden biri olan Nd içeren NdFeB esaslı mıknatıslar ilk olarak 1984 yılında Sagawa ve arkadaşları tarafından üretilmiştir [15]. Sagawa ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, NdFeB mıknatısların koersivite değerini  $1512 \text{ kAm}^{-1}$  ve birim hacim başına ürettikleri enerji miktarını yaklaşık olarak  $400 \text{ kJm}^{-3}$  olarak belirtmişlerdir. Bu mıknatısların uygulamada sağladıkları yüksek manyetik özelliklerinden dolayı SmCo mıknatısların yerine kullanılmaya başlanmıştır [2,15,16]. NdFeB esaslı mıknatısların her ne kadar manyetik özellikleri yüksek olsa da kullanımlarını kısıtlayan bazı faktörler mevcuttur. Bu faktörlerin başında çalışma sıcaklıklarının nispeten düşük olması gelmektedir. Kalıcı mıknatıslığın (ferromanyetik özellik) kayb olduğu (paramanyetik özellik) sıcaklık olan Curie sıcaklığının düşük olmasından dolayı bu mıknatıslar yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilmezler. Şekil 1.2'de endüstriyel olarak kullanılan mıknatısların çalışma sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 1.2. Endüstriyel olarak kullanılan mıknatısların çalışma sıcaklıklarının karşılaştırılması [10].

Son 20 yılda NdFeB esaslı mıknatısların manyetik özellikleri ve termal kararlılıkları ile ilgili önemli gelişmeler olmuş ve bu gelişmeler, NdFeB esaslı mıknatısların kullanımını artırmıştır. 2012 yılında ARNOLD Magnetic Technologies firmasının NdFeB esaslı mıknatısların yıllık üretim miktarı üzerinde yaptığı araştırma sonucunda, 60.000 tonluk bir üretimin yapıldığı [17] ve bu üretiminin yaklaşık olarak %70'inin Çin'de, %20'lik bir kısmının Japonya'da ve geriye kalan %10'unun Avrupa ülkeleri tarafından yapıldığını ortaya koymuştur. Yapılan aynı çalışmada, bu mıknatısların üretiminin her yıl periyodik olarak artacağı ve üretilen mıknatıs miktarının 2020 yılında yaklaşık olarak 150.000 ton civarında olacağını ifade etmişlerdir [18]. NdFeB mıknatısların üretimindeki bu büyük artış bilgisayar teknolojisinin gelişmesine bağlanmakla birlikte, gelecekte elektrikli araç motorlarının geliştirilmesiyle kullanımın daha da artacağı ve yaygınlaşacağı düşünülmektedir [19].

Günümüzde geleneksel motorlar, maglev trenler, hibrit motora sahip elektrikli araçlar NdFeB esaslı sert mıknatısların kullanıldığı alanların en başında gelmektedir. NASA tarafından geliştirilen uydular için enerji depolama projesinde, radyal ve eksenel rulmanlarda bu mıknatıslar kullanılmaktadır. Tablo 1.2'de NdFeB esaslı sert mıknatısların kullanılmaları özet olarak verilmiştir [19]. Güneş enerjisiyle %97,5 verim sağlayarak çalışan yarış

otomobillerinde sinterlenmiş NdFeB kalıcı mıknatıslar kullanılmaktadır [20]. NdFeB mıknatısların en önemli kullanım alanlarından biri olan hibrit elektrikli araçlar ve jeneratörler daha az yakıt maliyeti (%10) ve daha az hava kirliliğine sebep olmaktadır. Bu tür uygulamalarda içten yanmalı motor, yüksek enerji ürününe  $((BH)_{max})$  sahip olan sert mıknatıslı jeneratörle bağlantılıdır ve aynı zamanda çalıştırıcı motor görevini yapmaktadır. Buna bağlı olarak, günümüzde hem petrol fiyatlarının yüksek olması hem de temiz enerjiye olan ihtiyacın gün geçtikçe artması nedeniyle bu tür mıknatısların kullanımının artması beklenmektedir. Örneğin; Toyota Prius ve Nissan Leaf firmaları tarafından üretilen her bir hibrit motor için 2 kg'dan fazla NdFeB esaslı mıknatıs kullanırken, BMW'nin ürettiği i3 serisi elektrikli araçlarda yaklaşık olarak 1 kg NdFeB esaslı mıknatıslar kullanılmaktadır [21,22]. Diğer taraftan, yine NdFeB sert mıknatıs içeren elektrikli scooterlar, elektrikli bisiklet ve elektrikli motosikletler, Çin'de yaygın olarak üretilmektedir. Çin'de yılda 25-30 milyon adet civarında üretilen NdFeB sert mıknatıslı elektrik motoru ile çalışan iki tekerlekli araç küresel ihtiyacın %90'ını karşılamaktadır [23].

Tablo 1.2. NdFeB esaslı sert mıknatısların kullanım alanları [12,19].

Bilgisayar ve ofis otomasyonları	Disk sürücüler
	CD-ROM sürücüler
	Yazıcı ve faz makineleri
	Fotokopi makineleri
	Sensörler
	Elektrikli yakıt pompaları
	Ölçüm sistemleri
	Fırçasız DC motorlar
	Akümülatörler
	Alternatif motorlar
Elektronik araçlar	DVD oynatıcılar
	Cep telefonları
	Mikrofonlar
	Kameralar
	Televizyonlar
Endüstriyel Uygulamalar	Pompalar
	Elektrikli motorlar
	Servo motorlar
	Jeneratörler
	Manyetik kaplinler
Medikal Uygulamalar	Manyetik rezonans görüntüleme (MRI)
	İmplantlar

NdFeB esaslı mıknatısların ticari olarak üretiminde iki farklı yöntem mevcuttur. Birinci yöntem geleneksel toz metalurjisi [15] işlemlerini içerirken; ikinci yöntem ise hızlı katılaştırma tekniklerinden biri olan melt spinning (metal eriyik döndürme) üretim yöntemidir [24–27]. Bu iki yöntemden farklı olarak mekanik alaşımlama yöntemi de bu tür mıknatısların üretiminde kullanılmaktadır ancak sürekli bir üretim yapmak söz konusu olmadığından ticari olarak kullanılmamaktadır [26]. Toz metalurjisi yönteminde, farklı teknikler kullanılarak hazırlanan tozlar manyetik alan altında presleme işlemiyle şekillendirilir ve daha sonra tozlarının birbirine bağlanmasını sağlayan sinterleme işlemine tabi tutulurlar. Sinterleme sonrasında parçalara, yüksek manyetik özelliklere sahip olmalarını sağlayacak uygun mikro yapının elde edilmesi amacıyla ısıl işlem uygulanır. Bu işlemlerin ardından manyetik yükleme işlemi yapılarak mıknatıs elde edilir [28]. Geleneksel toz metalurjisi ile üretilen mikrokristalli NdFeB esaslı sert mıknatısların  $BH_{(maks.)}$  değeri 160-400 kJm<sup>-3</sup> arasında değişmektedir [29].

NdFeB kalıcı mıknatısların diğer bir üretim yöntemi melt spinning işlemidir. Melt spinning, şerit olarak isimlendirilen ince bant formundaki metalik cam alaşımları veya amorf metal üretmek için kullanılan bir üretim yöntemidir. Bu yöntem, Duwez ve arkadaşları [30,31] tarafından 1960 yılında geliştirilmiştir ve son elli yıldır çok sayıda ikili, üçlü ve çoklu amorf ve metalik cam alaşımları sentezlenip üretilmiştir [32]. Melt spinning yöntemi, indüksiyon ısıtma sistemiyle bir potada eriyik haline getirilmiş sıvı bir alaşımın, potanın dip kısmındaki nozul aracılığıyla termal iletkenliği yüksek bir metal disk üzerine basınçlı gaz yardımıyla belirli bir basınçla püskürtülmesi sonucu, damlacık veya toz şekline dönüşmesine izin verilmeden, şerit şeklinde üretilmesidir [31,33,34]. Melt spinning yöntemiyle üretilen şeritlerin hızlı katılaşmalarından dolayı alaşımın çözünürlük sınırı artar, geleneksel yöntemlerle üretilmiş alaşımlara göre daha homojen ve daha ince mikro yapı elde edilir [35–37]. NdFeB esaslı sert manyetik malzemelerin özellikleri içyapıya oldukça duyarlı olduğundan, bu tür mıknatısların üretiminde daha çok melt spinning tekniği tercih edilmektedir [38,39]. Bu yöntemin ana değişkenlerinden disk hızı, püskürtme basıncı, nozul ile disk arasındaki mesafe vb. gibi parametrelerin kontrol edilmesiyle alaşım mikro yapısı üzerinde ayarlamalar yapılabilmektedir [40]. Marashi ve arkadaşları [41] yaptıkları çalışmada NdFeB mıknatısların manyetik özelliklerinin (maksimum enerji ürünü, artık mıknatıslanma ve koersivite) disk hızına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuşlardır. Bu yöntem kullanılarak üretilen gevrek ve kısa formlu NdFeB alaşım şeritleri kalınlıkları yaklaşık olarak 25 – 50 µm arasında değişmektedir. Manaf ve arkadaşları [42], 1 atm basınç

altında ürettikleri  $Nd_{10}Fe_{84}B_6$  alaşım şeritlerinin mikro yapı tane boyutunun 30–100 nm arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Wecker ve Schutz [43], üretmiş oldukları  $N_{15}Fe_{77}B_8$  alaşım şeritlerinin tane boyutunun 20-500 nm arasında olduğunu, şerit kalınlığı boyunca da tane boyutunun değiştiğini ifade etmişlerdir.

NdFeB esaslı sert mıknatısların üretiminde melt spinning metodunun kullanılmasındaki temel amaç, nanokristalli veya amorf bir içyapı oluşturmak, yumuşak manyetik özelliklere sahip ikinci fazların (Nd'ca zengin faz,  $\alpha$ -Fe fazı) miktarını azaltarak, sert manyetik özelliklere sahip fazın ( $Nd_2Fe_{14}B$ ) içyapıda oluşmasını sağlamaktır [33,44]. Bu mıknatısların yüksek manyetik özellikleri büyük ölçüde katılma sırasında oluşan manyetik bakımdan sert faza ( $Nd_2Fe_{14}B$ ) dayandığından, katılma prosesinin anlaşılması büyük önem arz etmektedir. Nd-Fe-B üçlü faz diyagramına göre, sert manyetik  $Nd_2Fe_{14}B$  fazı, sıvı faz ile katı  $\alpha$  demirin peritektik reaksiyonu sonucu oluşur (sıvı faz +  $\alpha$ -Fe  $\rightarrow$   $Nd_2Fe_{14}B$  fazı). Oluşan sert manyetik  $Nd_2Fe_{14}B$  fazı, hızlı katılma dolaylı  $\alpha$ -Fe etrafını sarar ve dönüşümün tam olarak gerçekleşmesini engeller. Bunun sonucu olarak, üretilen NdFeB esaslı şeritlerin mikro yapılarında her zaman belli bir miktar yumuşak manyetik özelliklere sahip  $\alpha$ -Fe fazı bulunmaktadır ve bu durum manyetik özelliklerde azalma meydana getirir. Literatürde belirtildiğine göre, hızlı katılma ile birlikte yeterli miktarda alt soğuma (aşırı soğuma) sağlayan melt spinning tekniği ile Nd-Fe-B esaslı mıknatısların üretiminde peritektik dönüşüm tam olarak gerçekleşmekte ve yapı içerisinde  $\alpha$ -Fe oluşumu engellenmektedir [39,45,46].

Nd-Fe-B esaslı manyetik malzemelerde  $Nd_2Fe_{14}B$  sert faz ile bu fazın etrafını saran ve paramanyetik özelliklere sahip Nd'ca zengin fazın yapısı bu malzemelerin manyetik özelliklerini etkileyen diğer bir konudur. [47]. Sinterleme işlemi sırasında bu iki faz arasındaki etkileşim mıknatısın özellerini etkiler. Bu işlem esnasında sıvı haldeki Nd'ca zengin faz,  $Nd_2Fe_{14}B$  fazını oluşturulan tanelerin birbirinden ayrılmasına neden olur. Bu durum demanyetizasyon işlemi sırasında her bir tane içerisindeki domenlerin ters yöndeki dönme hareketinin engellenmesini ve kalıcı magnetikliğin ( $B_r$ ) yükselmesini sağlar [48]. Öte yandan, sinterlenmiş NdFeB esaslı sert mıknatıslar için içyapıdaki ortalama tane boyutu koersiviteyi artıran önemli bir özelliktir. Küçülen tane boyutu daha fazla tane sınırı anlamına gelmektedir. Tane sınırları demagnetizasyon işlemi sırasında domenlerin geri dönüşüne engel olarak koersivite değerini yükseltmektedirler [49].

Melt spinning yöntemiyle üretilen Nd-Fe-B esaslı şeritler presleme öncesi öğütme işlemine tabi tutularak boyutları küçültülür. En uygun toz boyutunun 2,5–5  $\mu m$  arasında



olduğu yapılan araştırmalarda belirtilmiştir [16,50–52]. NdFeB esaslı şeritlerin optimum boyuta indirilmesinde kullanılan en yaygın yöntem yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemidir. Mekanik öğütme yöntemiyle toz üretimi 1970’li yıllarda endüstriyel uygulamalar için geliştirilmiş olup, toz boyutu küçülme, yeni alaşımlar ve faz karışımlarının üretimi gibi farklı işlemler, bu teknik sayesinde başarıyla gerçekleştirilmektedir. NdFeB esaslı mıknatıs üretiminde, boyut küçültme işlemlerinde bu yöntemin tercih edilmesinin nedeni, yöntemin basit olması, ucuz ve toz boyutu küçülme işlemlerinde oldukça etkili bir yöntem olmasıdır [53,54]. Boyut küçülme amacıyla kullanılan bilyeli öğütme işlemi yüksek miktarlarda üretime izin vermesinin yanı sıra, bu yöntem kullanılarak yüksek saflıkta mikro veya nano boyuta kadar toz boyutu küçültülebilmektedir. Mekanik öğütme işleminin sağladığı bu avantajların yanında, toz boyutunun homojen olmaması, öğütme işlemi sonrası toz şeklinin düzensiz forma dönüşmesi ve topaklanma gibi dezavantajlara sahiptir. Tüm bu dezavantajların yanında, mekanik öğütme işleminin en büyük sınırlaması, öğütme sırasında koruyucu bir atmosfer oluşturulmadığından, işlem sırasında tozların oksitlenmesi söz konusudur [55]. Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar, Nd elementinin oksijene karşı afinitesinin yüksek olmasından dolayı oksitlenme eğilimi oldukça yüksektir [56]. Bu nedenle, öğütme işlemi sırasında koruyucu atmosfer oluşturularak veya koruyucu farklı bileşenleri bir arada kullanarak tozların oksitlenmesi engellenmektedir. Manyetik tozların hazırlanmasında kullanılan ve oldukça yeni bir yöntem olan yüzey etkin madde kullanılarak yapılan yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemiyle nano boyutta birim hacim başına daha yüksek enerji üreten mıknatıslar geliştirilebilmektedir [57–60].

NdFeB mıknatısların öğütme işleminde, koruyucu atmosfer oluşturmak amacıyla genellikle yüzey aktif madde ve bu maddenin çözücüleri kullanılmaktadır. Bu amaçla, organik sıvılar kullanılarak yapılan öğütme işleminde 30 nm altında ortalama toz boyutuna sahip manyetik tozlar öğütülebilmektedir [55]. Öğütme işlemi sırasında kullanılan yüzey etkin madde, yapının kimyasal olarak kararlı kalmasını sağlamanın yanında aynı zamanda, çok küçük alanlarda yerel olarak ortaya çıkan plastik deformasyonu ve ısının oluşmasını engellemektedir. NdFeB manyetik tozlarının veya şeritlerin öğütme işlemlerinde genellikle yüzey etkin madde olarak oleik asit veya oleil amin kullanılmaktadır. Bu organik bileşiklerin, öğütme işlemi sırasında çözünmesini sağlamak için hekzan ve heptan gibi organik çözücüler kullanılmaktadır [59].

Bu tez çalışması kapsamında, içerisinde ağırlıkça % 66 Fe, %33 Nd ve %1 B bulunan  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  manyetik ingot alaşımı kullanılarak melt spinning yöntemiyle şerit üretimi,

üretilem şeritlerin boyut küçültme amacıyla bilyeli öğütme işlemlle öğütülmesi, presleme ve kontrollü atmosferde sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Üretilem tozların ve sinterlenen parçaların manyetik özellikleri incelenmiştir. Melt spinning yöntemi kullanılarak yapılan üretimler, yüksek vakum altında ( $10^{-7}$  mbar) gerçekleştirilmiş, kullanılan alaşımın gevrek yapıda olmasından dolayı şerit yerine küresel, çubuksu, elyafı, yapraksı ve pulsı şekillerde kaba boyutlu tozlar üretilemiştir. Üretilem tozların soğuma hızlarını artırmak amacıyla literatürde olmayan bazı teknikler geliştirilerek ilk defa olarak bu çalışmada uygulanmıştır. Bu kapsamda, kullanılan bakır disk ilave bir aparatla soğutularak diskin sıcaklığı  $-5$  °C'ye düşürülmüştür. Diğer taraftan, yüzeyi pürüzsüz disk ile kaba boyutlu pulsı, elyafı ve yapraksı şekillerde tozlar yerine daha ince boyutlu toz üretmek amacıyla diskin yüzey profili değiştirilmiş, disk yüzeyine belli profilde dişler açılmıştır. Oda sıcaklığında ve  $-5$  °C şartlarında disk kullanılarak yapılan üretimlerin mikro yapıya olan etkisi araştırılmış ve içyapıda oluşan fazlar belirlenmiştir. Elde edilen mikro yapı tane boyutundan tozların soğuma hızları hesaplanmıştır. Üretim şartlarının değişmesine bağlı olarak malzemenin değişen termal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Mıknatıs üretiminin ikinci aşaması olan öğütme işleminde, toz ve şeritler vakum atmosferi altında yüzey aktif malzeme olan oleik asit kullanılarak farklı öğütme zamanlarında öğütülmüş, her bir öğütme zamanı için ortalama toz boyutu belirlenerek gerekli faz, termal ve manyetik özelliklerdeki değişim karakterize edilmiştir.

## 1.2. Manyetizma

Elektronların kendi eksenleri etrafında dönmesi ve atom çekirdeği etrafında yörünge hareketi yapmaları sonucu manyetik moment oluşmaktadır. Mıknatıs malzemesinin sahip olduğu toplam dipol (çift kutup) momentlerinin vektörel toplamı manyetizasyonu, diğer bir ifadeyle manyetikleşme kabiliyetini belirlemektedir. Buna bağlı olarak, bir malzemenin manyetizasyon derecesi, elektronların sahip olduğu manyetik momentlerin oluşturduğu dipollerin birbirleriyle olan etkileşimine bağlıdır. Diğer taraftan, bir manyetik malzeme tarafından oluşturulan manyetik alan (H), genellikle manyetik alan şiddeti olarak tanımlanır ve birimi Oersted'dir.

Mıknatıslığı giderilmiş bir manyetik karakterli malzeme etrafından bir sarmal (bobin) yardımıyla akım geçirdiğinde, sarmal dışında oluşan manyetik alan ve tekrar manyetizasyona uğramış malzemenin oluşturduğu manyetik alanların toplamı, manyetik akı

yoğunluğu olarak ifade edilmektedir ve B harfi ile gösterilmektedir. Malzeme üzerinde birim hacimde oluşan manyetik moment, bir başka ifade ile mıknatıslanma şiddeti, manyetizasyon (M) olarak tanımlanmaktadır. Dışardan uygulanan manyetik alan etkisi ile malzemenin manyetik akı yoğunluğunda meydana gelen artış ise, manyetik alınganlık olarak adlandırılmakta ve  $\chi$  simgesiyle ifade edilmektedir. Manyetik hassasiyet olarak da bilinen bu özellik, manyetik malzemelerin sınıflandırılması kullanılan en önemli tanımlamalardan biridir [61,62].

Manyetik büyüklükleri açıklamak üzere genel olarak iki farklı birim sistemi kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi CGS (santimetre, gram, saniye), ikincisi ise uluslararası birim sistemi olan SI birim sistemidir. Tablo 1.3’de manyetizmada kullanılan semboller ile CGS ve SI birim sistemleri arasındaki dönüşüm katsayıları verilmiştir [63].

Tablo 1.3. Manyetik niceliklerin sembolleri ve birimleri [5,63].

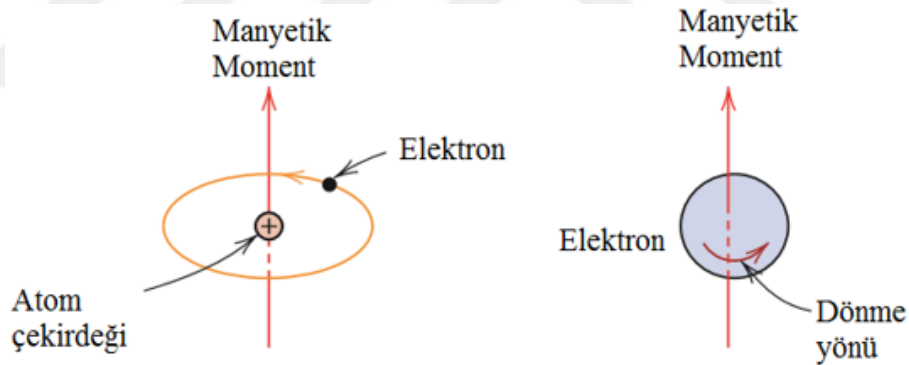
Nicelik	Sembol	CGS	Dönüşüm Katsayısı	SI
Manyetik akı yoğunluğu	$B$	Gauss (G)	$10^{-4}$	Tesla (T), Wb/m <sup>2</sup>
Manyetik akı	$\phi$	Maxwell (Mx), G.cm <sup>2</sup>	$10^{-8}$	Weber (Wb), volt.saniye (V.s)
Manyetik alan şiddeti	$H$	Oersted (Oe)	$10^3/4\pi$	A/m
Mıknatıslanma (Hacim)	$M$	emu/cm <sup>3</sup>	$10^{-3}$	A/m
Mıknatıslanma (Kütle)	$M$	emu/g	$4\pi \cdot 10^{-7}$	Wb.m/kg
Manyetik Moment	$m$	emu, erg/G	$10^{-3}$	A.m <sup>2</sup> , J/T
Manyetik dipol moment	$J$	emu, erg/G	$4\pi \cdot 10^{-10}$	Wb.m
Alınganlık (Hacim)	$\chi$	boyutsuz	$4\pi$	boyutsuz
Alınganlık (Kütle)	$\chi_p$	cm <sup>3</sup> /g, emu/g	$4\pi \cdot 10^{-6}$ , $(4\pi)^2 \cdot 10^{-13}$	M <sup>3</sup> /mol, H.m <sup>2</sup> /mol
Geçirgenlik	$\mu$	boyutsuz	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H/m, Wb/(A.m)
Maksimum enerji üretimi	$(BH)_{maks.}$	MGOe	7,958	kJ.m <sup>3</sup>

### 1.3. Manyetik Moment

Malzemenin makro ölçekteki manyetik özellikleri, her bir elektronun hareketiyle ilişkili olan manyetik momentlerin yapı içerisindeki durumlarına göre değişir. Bir atomda,

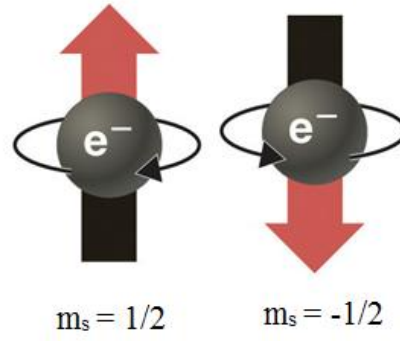
çekirdek etrafında ve kendi eksenini etrafında dönen her bir elektron iki manyetik momente sahiptir. Birincisi elektronun çekirdek etrafında yapmış olduğu yörünge hareketinden, ikincisi ise kendi eksenini etrafında dönme hareketinden oluşmaktadır. Çekirdek etrafında dönmesi sırasında, yüklü haldeki elektron çok küçük bir manyetik moment üretir. Aşağıda Şekil 1.3'te şematik olarak gösterildiği gibi, elektronun kendi eksenini etrafında dönmesiyle bir manyetik moment oluşur. Oluşan bu manyetik moment spin momentleri olarak adlandırılır ve momentin yönü yukarı veya aşağı yönde olabilir (Şekil 1.4). Elektronlar üzerinde oluşan yörüngesel ve spin momentleri, atomda bulunan her bir elektronun bir mıknatıs gibi davranmasına neden olur [64-66].

Malzeme içerisindeki her bir atomda elektron çiftlerinin oluşturdukları yörüngesel ve spin momentleri, elektron çiftlerinin zıt yönde dönmelerinden dolayı birbirlerini yok edebilirler. Örneğin, bir elektronun yukarı yöndeki spin momentini, bir başka elektronun aşağı yöndeki spin momentini yok edebilir. Bu durumda bir atom için net manyetik moment, elektronların yörüngesel ve spin momentlerinin birbirini yok etmesi sonrasında oluşan manyetik momentlerin toplamına eşit olur [64].



Şekil 1.3. Yörüngesel ve spin momentlerinin şematik gösterimi [64].

Atomların elektronik yapıları ve kuantum sayılarına göre, her bir orbitalinde iki elektron bulunmaktadır ve Pauli prensibine göre bu elektronlar birbirine zıt yönde dönmektedirler. Bu nedenle her bir enerji seviyesinde bulunan elektron çiftlerinin bir tanesi yukarı yönde spin hareketli yaparken diğer bunun tersi yönünde yani aşağı yönde spin hareketi yapar [66]. Ancak, her bir enerji seviyesindeki orbitaller tam dolu olmadığından bazı elementler net manyetik momente sahiptir [66].



Şekil 1.4. Çiftleşmiş elektronlar üzerinde oluşan manyetik momentler [64].

Periyodik tabloda bulunan bazı 3d, 4d ve 5d enerji seviyeleri kısmen doldurulmuş geçiş metalleri, 4f enerji seviyeleri kısmen doldurulmuş lantanitler ve 5f enerji seviyeleri kısmen doldurulmuş aktinitler paylaşılmamış elektronlara sahip olduğundan net manyetik momente sahiptirler (Tablo 1.4) [61,64,66].

Tablo 1.4. 3d geçiş elementlerinin manyetik momentleri [65,66].

Atom	Atom numarası	Elektron düzeni	3d enerji seviyesi elektron düzenleri	Çiftleşmemiş 3d elektronlarının sayısı	4s elektronları
V	23	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	↑ □ □ □ □ □	3	2
Cr	24	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	↑ □ □ □ □ ↑	5	1
Mn	25	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	↑ □ □ □ □ ↑	5	2
Fe	26	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	↑ ↓ □ □ □ ↑	4	2
Co	27	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	↑ ↓ □ □ □ ↑	3	2
Ni	28	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	↑ ↓ □ □ □ ↑	2	2
Cu	29	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	↑ ↓ □ □ □ ↑ ↓	0	1

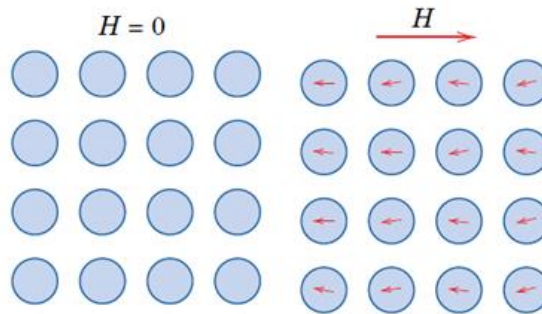
### 1.3. Malzemelerin Manyetik Özelliklerinin Sınıflandırılması

Doğada bulunan tüm elementler, sahip oldukları elektron konfigürasyonuna ve ortam sıcaklığına bağlı olarak belli bir manyetik özellik sergilerler. Malzemelerin manyetik özellikleri, bu malzemelere ait atomların elektronlarının yörüngesel ve spin hareketleri sonucu oluşan manyetik momentlerinin durumuna göre farklı gruplara ayrılmaktadır [67]. Herhangi bir manyetik alan etkisindeki bir malzemenin manyetik davranışı; ferromanyetik, ferrimanyetik, diamanyetik, paramanyetik ve antiferromanyetik olmak üzere beş farklı

şekilde olmaktadır [68]. Ferromanyetik malzemeler esas manyetik malzemeleri oluşturmaktadırlar. Manyetik malzemelerin diğer bir türü de ferrimanyetik malzemelerdir. Bu manyetik malzeme grubu, bileşik halinde bulunan ve ferrit olarak nitelendirilen oksit seramikler tarafından oluşturulmaktadır. Diamanyetik ve paramanyetik malzemeler, manyetik özellik göstermeyen malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Antiferromanyetik davranış oda sıcaklığında saf halde bulunan elementlerde görülür [69].

### 1.3.1. Diyamanyetizma

Diyamanyetizma, manyetizmanın çok zayıf bir türü olmakla beraber, malzeme üzerine dışarıdan uygulanan manyetik alan tarafından, elektronların sahip oldukları moment yönünün değiştirilmesi sonucu ortaya çıkar [63]. Uyarılmış manyetik momentin değeri oldukça düşüktür ve uygulanan alana zıt yönde oluşur (Şekil 1.5). Buna bağlı olarak diyamanyetik malzemelerin bağıl geçirgenlik değeri ( $\mu_r$ ) 1'den küçüktür ve manyetik hassasiyet değeri sıfırın altındadır [64]. Diyamanyetik malzemelere örnek olarak bakır, altın, silisyum, gümüş, çinko gibi elementler verilebilir.

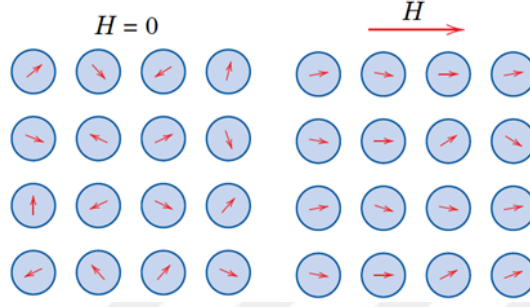


Şekil 1.5. Diyamanyetik davranışın şematik olarak gösterimi [64].

### 1.3.2. Paramanyetizma

Paramanyetik özelliğe sahip atomlarda, elektronların sahip oldukları yörüngesel ve spin momentleri birbirlerini yok etmediklerinden dolayı kalıcı bir moment oluşur. Ancak, atomsal düzeydeki momentlerin yönleri geliş güzel dağıldığından net manyetik moment değeri yoktur. Bir başka ifade ile dışarıdan bir manyetik alan uygulanmadığı sürece, malzemede manyetik özellik görülmez. Paramanyetik davranış Şekil 1.6'da verilmiştir. Manyetik alan uygulanması durumunda, dipoller dönme ve tercihli yönelmeleri sonrasında manyetik özellik kazanırlar. Malzeme içerisindeki dipoller, uygulanan manyetik alan

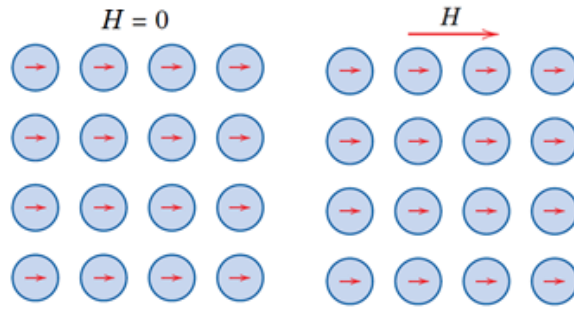
yönünde tercihli yönlenererek, malzemenin manyetik özellik göstermesini sağlarlar. Paramanyetik özellik gösteren malzemeler 1'den büyük manyetik geçirgenlik, dolayısıyla pozitif ancak çok küçük manyetik hassasiyet değerine sahiptirler [64-68]. Alüminyum, krom, molibden, titanyum gibi elementler paramanyetik özellikler gösteren elementlere örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.6. Paramanyetik davranışın şematik olarak gösterimi [64].

### 1.3.3. Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler, eşleşmemiş elektronların sahip olduğu spin momentinin yönlerinin manyetik alan olmaksızın aynı yöne yönelmeleri sonucunda, atomik düzeyde yüksek manyetik özellik sergilerler [68]. Ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu net spin momentinin değeri, atom çekirdeği etrafında dönmesi sonucu oluşan yörüngesel momentin değerinden oldukça yüksektir. Diğer taraftan, ferromanyetik malzemelerde, spinler arasındaki etkileşimler sonucunda dışarıdan bir manyetik alan uygulanmaksızın komşu atomlara ait spin momentlerinin aynı yönde yönelmesi ile net bir spin momenti ortaya çıkar. Bu olay ferromanyetizma olarak tanımlanır (Şekil 1.7). Ferromanyetik malzemeler endüstriyel anlamda kullanılan kalıcı (sert) mıknatısların temelini oluşturmaktadır. Oda sıcaklığında, demir, nikel, kobalt ve çok düşük sıcaklıklarda olmak üzere gadolinyum [70] ferromanyetik özellik sergileyen elementlerdir [64,71].

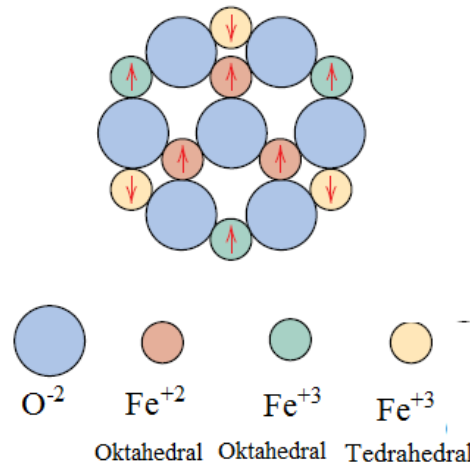


Şekil 1.7. Ferromanyetik davranışın şematik gösterimi [64].

#### 1.3.4. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemelerin manyetik özellikleri ferromanyetik malzemelerle benzerlik göstermektedir. Aralarındaki tek fark, net manyetik momenti oluşturan manyetik momentin kaynağıdır. Manyetik alan etkisi altında, ferromanyetik malzemelerin manyetik momentlerinin hepsi manyetik alan yönü ile aynı yöne dönerken, ferrimanyetik malzemelerde bazı atom elektronlarının sahip olduğu momentin yönü, uygulanan manyetik alan yönünün tam tersi yöndedir [68,71]. Ferrimanyetik malzemeler, ferromanyetik özellik gösteren malzemelerde olduğu gibi Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklık değerlerinde paramanyetik özellikler sergilerler. Ferrimanyetik malzemeler, demir ve bir başka metal katyonun oluşturduğu (MFeO) oksitli bileşiklerdir ve ferrit olarak isimlendirilirler. Yukarıda da bahsedildiği üzere, ferritler iyonik bileşiklerdir ve manyetik özellikleri, içerdikleri manyetik iyonlar tarafından belirlenir [67]. Ferrimanyetik özellik Şekil 1.8’de şematik olarak gösterilmiştir.



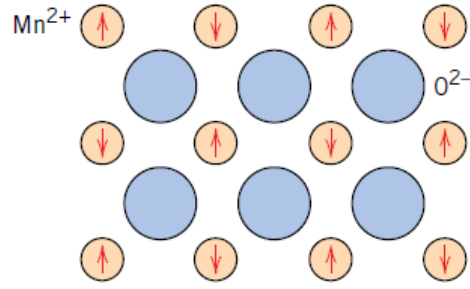


Şekil 1.8. Ferrimanyetik davranışın şematik olarak gösterimi [64].

### 1.3.5. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik malzemeler, paramanyetik malzemelerde olduğu gibi düşük manyetik duyarlılığa sahiptirler [71]. Antiferromanyetizma olayında manyetik moment, ferromanyetik elementler dışındaki elementlerin komşu atomları ve iyonları arasında oluşmaktadır. Komşu atom ve iyon çiftlerinde oluşan ve ters yöndeki manyetik moment olayı antiferromanyetizma olarak adlandırılır [64; 68]. Bu davranışı sergileyen malzemelere, yüzey merkezli kübik kristal kafes yapısına sahip ve  $Mn^{+2}$  ve  $O^{-2}$  iyonlarının oluşturduğu MnO örnek olarak verilebilir. Oksit iyonları, spin ve yörüngesel momentlerin birbirlerini sıfırlamasından dolayı net manyetik moment oluşturmazlar (Şekil 9). MnO mineralinin antiferromanyetik özellik göstermesi,  $Mn^{+2}$  iyonlarının spin hareketinden dolayı oluşan spin momentinden kaynaklanmaktadır. Kristal kafes içerisinde  $Mn^{+2}$  iyonları komşu iyonların momentleri ile birbirine zıt olacak şekilde dizilmiştir. Dolayısıyla zıt manyetik momentler birbirini yok ederek net bir manyetik momentin oluşumunu engellerler. Benzer durum NiO minerali için de geçerlidir [72].

Antiferromanyetik özellik gösteren malzemeler, düşük manyetik doyumluk değerine sahiptirler. Bu tür malzemeler, Néel sıcaklığı ( $T_N$ ) olarak adlandırılan kritik bir sıcaklık değerinde maksimum doyumluk değerine ulaşırlar. Bu sıcaklık değerinin altında antiferromanyetik özellik sergilerken, bu değerinin üzerindeki sıcaklıklarda paramanyetik özellikler gösterirler. MnO için bu kritik sıcaklık değeri  $-151\text{ }^{\circ}\text{C}$  iken, NiO için  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. [67].



Şekil 1.9. Antiferromanyetik davranışın şematik olarak gösterimi [64].

#### 1.4. Değiş-Tokuş (Exchange) Enerjisi

Birbirinden belirli bir uzaklıkta yerleşmiş özel bir atom çifti için Coulomb kanunuyla hesaplanabilen elektrostatik çekici (elektronlar ve protonlar arasında) ve itici (iki elektron, iki proton arasında) kuvvetler vardır. Ancak, oluşan bu kuvvetlerin dışında iki elektronun spin yönelimine bağlı olan bu kuvvet değiş-tokuş (exchange) kuvveti de oluşmaktadır. Değiş-tokuş kuvveti, Pauli dışlama ilkesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır ve bu ilkeye göre iki elektron ancak spinlerinin bir birine göre zıt olması koşulu ile aynı enerjiye sahip olabilirler. Bu durumda ortaya çıkan kuvvetler iki atomun bir birine çok yaklaşmasına neden olur. Bununla birlikte, iki elektron aynı hıza (enerjiye) sahip olurlar ve uzayda aynı çok küçük bölgeyi işgal ederler. Eğer atomların spinleri paralel ise ortaya çıkan Coulomb kuvvetlerinden dolayı iki elektron bir birine çok uzakta durmak isteyeceklerdir. Bu nedenle değiş-tokuş kuvvetleri Coulomb konunu ile açıklanan elektrostatik kuvvetlerin varlığının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır.

Değiş-tokuş teriminin ortaya çıkışı ise elektronların bir birine çok benzer olmasından dolayı ayırt edilmediği için ortaya çıkmıştır. Şöyle ki; komşu iki atom düşünelim, 1 numaralı elektron 1 numaralı proton etrafında (1. atom için), 2 numaralı elektron da 2 numaralı proton (2. atom) etrafında hareket etmektedir. Fakat elektronların özellikleri, benzer olduğundan biri diğerinin yerine geçebileceği olasılığı göz önünde bulundurulmalıdır. Yani, 1 numaralı elektron 2 numaralı proton etrafında, 2 numaralı elektron da 1 numaralı proton etrafında hareket edebilir. Bunun sonucu olarak da toplam değiş-tokuş enerjisi her iki durum için oluşan enerjilerin toplamına eşit olacaktır. Elektronların bu hareketinin sonucu olarak ortaya çıkan değiş-tokuş enerjisinin ferromanyetizma üzerindeki Heisenberg tarafından ortaya

konmuştur. Komşu iki atom arasındaki değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki denklem (1) ile hesaplanmaktadır.

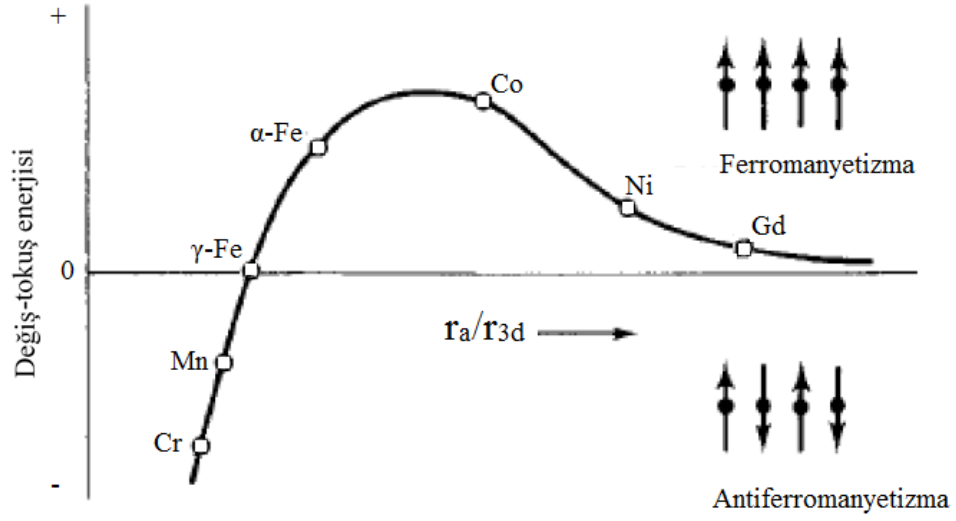
$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j = -2JS_iS_j \cos \phi \quad (1)$$

Burada; değiş-tokuş enerjisi  $E_{ex}$  ile ifade edilirken,  $J$  değiş-tokuş integralini göstermektedir ve  $i$  atomunun spin sayısı  $S_i$ ,  $j$  atomunun spin sayısı  $S_j$  ile tanımlanmıştır. Denklem 1’de yer alan  $\phi$  açısı ise, spinler arasındaki açıyı ifade etmektedir. Denklem 1’ göre;  $J_{ex}$  integrali pozitif olduğu durum için değiş-tokuş enerjisi, spinler paralel olduğunda ( $\phi=0^\circ$ ,  $\cos\phi=1$ ) minimum, zıt olduğunda ( $\phi=180^\circ$ ,  $\cos\phi=-1$ ) maksimumdur.  $J_{ex}$  integrali negatif olduğu durum için değiş-tokuş enerjisi ise, spinler paralel olduğunda ( $\phi=0^\circ$ ,  $\cos\phi=1$ ) maksimum, zıt olduğunda ( $\phi=180^\circ$ ,  $\cos\phi=-1$ ) minimumdur.

Bilindiği üzere ferromanyetik davranış, komşu iki atomun sahip olduğu manyetik momentlerin bir birine göre paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu tür özellik gösteren malzemelerin değiş-tokuş integralinin pozitif olması gerekmektedir. Diğer bir deyişle, atomların sahip olduğu momentlerin paralel hale gelmesi, değiş-tokuş enerji ile gerçekleşmektedir [61].

Ferromanyetik elementlerden olan demir nikel ve kobalt oda sıcaklığında dahi manyetik momentleri birbirlerine göre paralel olarak dizilmektedirler. Şekil 1.10’da verilen eğri genellikle Bethe-Staler eğrisi olarak tanımlanmaktadır. Elektronlar arasında meydana gelen değiş-tokuş enerjisi integralinin atomlar arası uzaklığa ( $r_a/r_{3d}$ ) göre değişimini vermektedir. Burada  $r_a$ , atom yarıçapını ifade ederken,  $r_{3d}$  ise, 3d kabuğunun yarıçapını göstermektedir. Bu grafiğe göre; eğer aynı cins atomun 3d enerji seviyeleri birbirine yaklaştırılırsa,  $r_a/r_{3d}$  oranı azalacaktır. Bu oranın azalmasına bağlı olarak, diğer bir deyişle, 3d enerji seviyeleri birbirine çok yaklaştıkça, elektronların sahip olduğu spin momentleri birbirine paralel hale gelir ve değiş-tokuş enerjisi daha güçlü hale gelir. Atomların 3d enerji seviyeleri daha da yaklaştırılırsa bu enerji sıfıra doğru yaklaşır ve belirli bir kritik değerden sonra spin momentleri birbirlerine göre zıt hale gelerek, bu enerjinin negatif olmasına neden olur. Buna göre; manyetik momentlerin aynı yönde yönlenmesi ve değiş-tokuş enerjisinin pozitif olduğu durum için malzemenin ferromanyetik davranış, aksi bir durum ise antiferromanyetik davranış göstermesine neden olur. Sonuç olarak; 3d enerjisindeki değişim ferromanyetik davranışın ortaya çıkmasında kritik rol oynar. Şekil 1.10’da gösterildiği gibi,

pozitif bölgede Bethe-Staler eğrisi üzerinde bulunan  $\alpha$ -Fe, Co, Ni ve Gd elementleri ferromanyetik özellik gösteren elementlerdir [61,66].



Şekil 1.10. Bazı elementlerde, atom yarıçapı ile 3d enerji seviyesinin çapına oranına göre, değiş-tokuş enerjisindeki değişim [64,66].

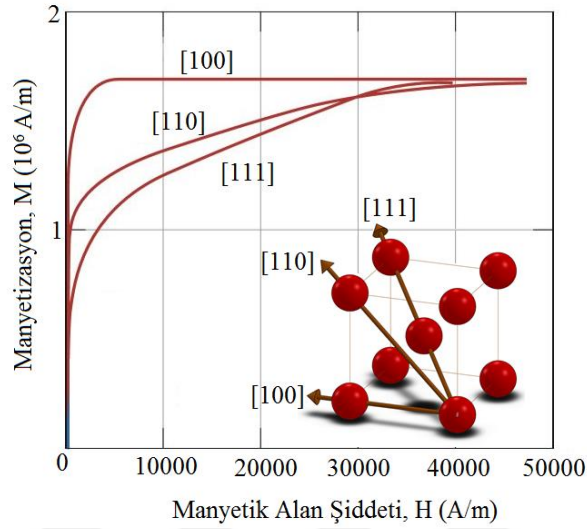
## 1.5. Manyetik Anizotropi

Genel anlamda anizotropi, malzeme özelliklerinin yöne bağımlı olarak değişmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Bu kapsamda manyetik anizotropi, manyetik bir malzemenin sahip olduğu özelliklerin kristografik yönlere, miktatısın şekline (silindirik, kübik, halka), uygulanan gerilmeye ve sıcaklığa bağlı olarak değişmesi olarak açıklanmaktadır. Bu nedenle malzemenin koersivite değeri, histerezis eğrisi gibi manyetik özellikleri yöne bağımlı olarak (anizotropik olarak) değişmektedir [73,74]. Kristal anizotropi özelliği, malzemenin kristal yapısına bağlı iken, diğer anizotropi türleri mikro yapı ve tasarıma bağlıdır [68]. Malzemelerin her biri için manyetizasyonun kolay gerçekleştiği belirli doğrultular vardır.

### 1.5.1. Kristal Anizotropisi

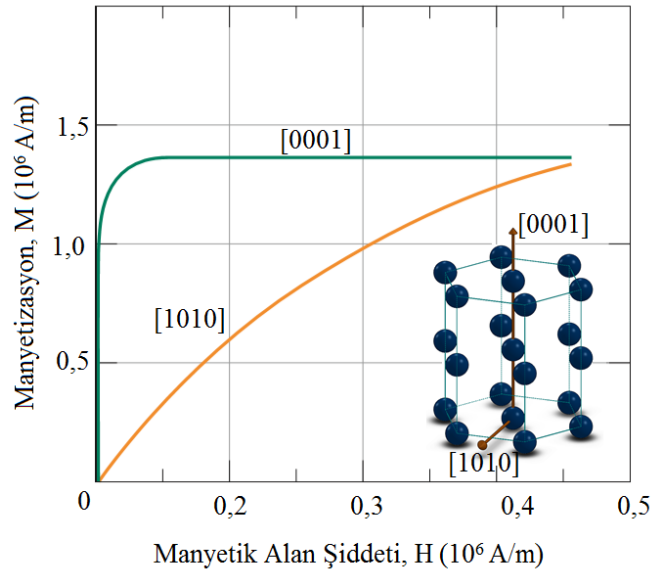
Manyetizasyon yönünün kolayca değiştiği yön, kolay manyetizasyon yönü olarak isimlendirilir. Bunun temel nedeni kristal anizotropisidir. Aşağıda Şekil 1.11 ve 1.12'de demir ve kobalt kristalleri için kolay ve zor manyetizasyon yönleri gösterilmektedir. Şekil 1.11'de görüldüğü gibi, demir elementi için kolay manyetizasyon yönünde uygulanan H manyetik alanı ile manyetik doyum noktasına ulaşmak için daha düşük bir manyetik alan uygulanmasına ihtiyaç vardır. Zor eksen yönünde ise, kristalin manyetik doyumluğa

ulaşması için uygulanması gereken manyetik alan şiddeti daha yüksektir. Bu nedenle, demir elementi için [100] yönünde kolay manyetizasyon gerçekleşirken, [111] yönünde daha zor manyetizasyon gerçekleşmektedir [9].



Şekil 1.11. Demir elementinin manyetik anizotropisi [61,64].

Anizotropik davranışı gösteren kobalt elementi için de benzer durum geçerlidir (Şekil 1.12). Hegzagonal kristal kafes yapısına sahip olan kobalt kristali için c ekseninde [0001] doğrultusunda manyetizasyon kolay gerçekleşirken, temel düzlem ile 90°'lik açı yapan [1010] doğrultusunda manyetizasyon zor gerçekleşir [68].



Şekil 1.12. Kobalt elementinin manyetik anizotropisi [61; 64].

Kristal anizotropisinin temel kaynağı, simetrik olmayan kristal yapısı ve spin-orbit etkileşimleridir. Elektronun kendi eksenini etrafında dönmesi ile oluşan spin manyetik momenti ile elektronun atom çekirdeği etrafında yapmış olduğu yörünge hareketi sonucu oluşan yörüngesel ve orbit momenti arasındaki etkileşim spin-orbit etkileşimi olarak tanımlanmaktadır. Komşu atomların elektronlarının sahip oldukları spin manyetik momentleri arasındaki değiş tokuş enerjisi kristalografik yönler değil, birbirlerine göre yönelme açısına bağlıdır. Bu nedenle kristal anizotropisine katkıları yoktur. Şöyle ki; spin momentleri aynı yönde olduğunda, diğer bir değişle aralarındaki açı değeri  $0^\circ$  olduğunda birbirine paralel, açı değeri  $180^\circ$  olduğunda ise birbirlerine zıt yönlü olurlar ve bu durum sadece toplam manyetik akı değerini etkiler, kristal anizotropisine herhangi bir etkisi yoktur.

Kristal anizotropisinin başlıca oluşma sebebi kristal alan etkisidir. Kristal yapı içerisinde birbirine çok yakın olarak bulunan atomların elektronlarının yörüngesel hareketleri, komşu atomların tetrahedral (4 yüzlü) veya oktahedral (8 yüzlü) konumlarda bulunmalarına göre kristal alana maruz kalmaktadır. Bunun sonucu olarak elektronlar üzerinde bir itme kuvveti meydana gelir. Oluşan bu itme kuvveti de elektronların spin ve yörüngesel hareketini etkileyerek, elektron bulutunun şeklinin değişmesine neden olur. Son durumunda, yörüngesi değişen elektronların yörüngesel momentleri de değişmektedir. Yörüngesel momentteki bu değişim, kristal anizotropinin oluşmasına neden olmaktadır. Elektronların spin momentleri ile yörüngesel moment arasında etkileşim oldukça güçlüdür ve yörüngesel momentin değişmesiyle birlikte spin momentlerinin yönü de yörüngesel moment yönünde değişmektedir [9,74,75].

Nadir toprak elementi içeren kalıcı mıknatıslarda (Nd-Fe-B ve Sm-Co) manyetik anizotropi, nadir toprak elementinin sahip olduğu anizotropiden kaynaklanmaktadır. Bu elementlerin 4f kabuğunda bulunan elektronlar daha iç kabuklarda bulduklarından ([Xe]  $6s^2 4f^4$ ) kristal alan etkisi, diğer bir ifade ile komşu atomların 4f elektronları arasındaki mesafe daha fazla olduğundan oldukça zayıftır. Kristal etkisinden uzak kalan elektronların lantanit çekirdeğinin ağırlığına yakın bir ağırlığa sahip olmaları ve bu nedenle çok hızlı hareket etmelerinden dolayı güçlü spin ve yörüngesel moment çifti oluştururlar. Öte yandan, nadir toprak elementi atomlarının 5d ve 6p kabuğunda valans elektronları mevcuttur. Bu elektronların neden olduğu yük bulutu, diğer atomlardan etkilenerek kristal anizotropisine neden olmaktadır. Söz konusu yük bulutları, sahip oldukları enerji seviyelerine göre farklı şekillerde olabilirler.

Ferromanyetik özellik gösteren demir, nikel ve kobalt gibi geçiş elementlerinin anizotropiye katkısı oldukça düşüktür. Bu elementler, manyetik malzemelerin Curie sıcaklığını ve manyetizasyon özelliklerin gelişmesine katkıda bulunur. Bunun nedeni ise, Curie sıcaklığının, ferromanyetik özellik sergileyen elementlerin 3d enerji seviyesindeki etkileşimlerini belirlemesidir. Demir, kobalt ve nikel elementlerinin anizotropiye katkılarının olmamasının nedeni, bu elementlerin sahip olduğu 3d elektronların manyetik momentlerinin kristal alan tarafından tamamen söğrulmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucu olarak, bu ferromanyetik metallerin manyetik momentleri ve anizotropi enerjisi yaklaşık olarak sıfırdır [76-78].

Genel olarak bir manyetik malzemede, mıknatıslanma, yani manyetizasyon kolay eksenden farklı bir yönde gerçekleştiğinde, anizotropi enerjisi artar ve manyetizasyon yönü ile kristal yapının c eksenini arasındaki açı değeri maksimuma ( $\theta=90^\circ$ ) ulaşır. Anizotropi enerjisi, manyetizasyon yönü ile kolay eksen yönü arasındaki açı değerinin  $180^\circ$  olması ile en küçük değerine ulaşır. Manyetik malzemelerin sahip olduğu anizotropi enerjisi yoğunluğu aşağıdaki denklem (1.2) hesaplanmaktadır.

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (1.2)$$

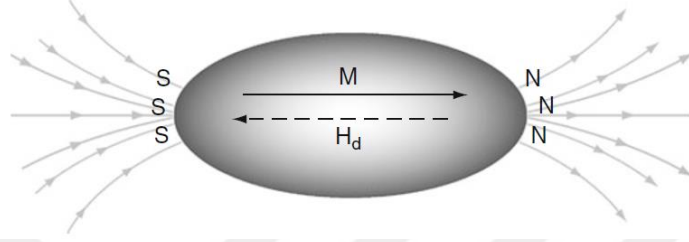
Bu denklemde anizotropi sabitleri K ile ifade edilmiştir. Denklem (1.1)'de bulunan  $K_1$  ve  $K_2$  sabitlerinin pozitif olması durumunda ( $\theta=0^\circ$  için) anizotropi enerjisi minimumdur ve bu da manyetizasyonun gerçekleştiği kolay eksenin c eksenini olduğunu göstermektedir.  $K_1$  ve  $K_2$  sabitlerinin negatif olması durumunda ise ( $\theta=90^\circ$  için) yine anizotropi enerjisi minimum değerini alır. Bu durumda manyetizasyonun kolay gerçekleştiği bir düzlem meydana gelir [61].

### 1.5.2. Şekil Anizotropisi

Şekil anizotropisi diğer bir manyetik özelliktir ve malzemenin uzun eksen yönünde manyetikleştirilmesi kısa eksen yönündekinden daha kolay olmaktadır. Çünkü malzeme içerisinde oluşan demanyetizasyon alanı ( $H_d$ ) kısa eksen boyunca daha güçlüdür. Bu eksen yönünde uygulanan manyetik alan bu yüzden daha fazla olmalıdır [9].

Şekil anizotropisi yüksek manyetik duyarlılığa sahip ve düşük kristal anizotropi özelliği gösteren ferromanyetik malzemelerde görülür. Ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu elektronların spin momentleri, dışarıdan uygulanan bir manyetik alan ile

yönlendirildiğinde, kristal yüzeylerinde güney ve kuzey olmak üzere manyetik kutuplar oluşur. Kristal yüzeyinde oluşan bu kutuplar, kristal içerisinde bir manyetik alanın oluşmasına neden olurlar. Oluşan bu manyetik alanın yönü, dışarıdan uygulanan manyetik alan yönüne paralel olarak yönlenen manyetik momentin yönüne terstir (Şekil 1.13). Kristal içerisinde oluşan ve manyetik momentin tersi yönünde oluşan bu alan demanyetizasyon alanı ( $H_d$ ) olarak adlandırılmaktadır [79].



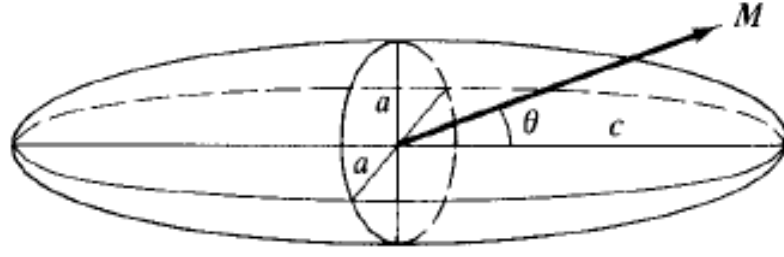
Şekil 1.13. Kristal yüzeyinde oluşan manyetik kutuplar ve kristal içerisinde oluşan demanyetizasyon alanı [79].

Kristal içerisinde oluşan bu alanın büyüklüğü, manyetizasyon enerjisine ( $M$ ) ve şekline ( $N$ ) bağlı olarak aşağıdaki denklem (1.3) ile ifade edilmektedir.

$$H_d = -N \cdot M \quad (1.3)$$

Demanyetizasyon alanının büyüklüğü, kristal yüzeyinde oluşan kutupların arasındaki mesafenin artmasına bağlı olarak azalmaktadır. Diğer bir deyişle, kısa mesafelerde demanyetizasyon alanının şekil anizotropisi üzerindeki etkisi daha güçlüdür. Küre şeklinde parçacıklar için şekil faktörü ( $N$ ) 0,333 değerine eşit olarak alınır. Eksenleri  $a$ ,  $b$  ve  $c$  olan ( $a \geq b \geq c$ ) bir elips formundaki parçacık için,  $N_a + N_b + N_c = 1$  olarak alınır. Demanyetizasyon alanı, manyetizasyon alanına paralel yönde uzanan  $a$  eksenini boyunca oldukça zayıftır ve  $N$  değeri 0,333'den daha küçüktür. Buna bağlı olarak da kısa eksen boyunca uzanan  $c$  eksenini boyunca demanyetizasyon daha güçlüdür ve dolayısıyla  $N$  değeri 0,333'den daha büyüktür. Genel olarak, demanyetizasyon faktörünün değeri, oldukça uzamış parçacıklar (kalem şeklinde) (Şekil 1.14) için minimum iken, yassı (disk şeklinde) taneler için maksimumdur [79].





Şekil 1.14. Kalem şeklinde uzamış biçimli elips [61].

### 1.5.3. Stres Anizotropisi

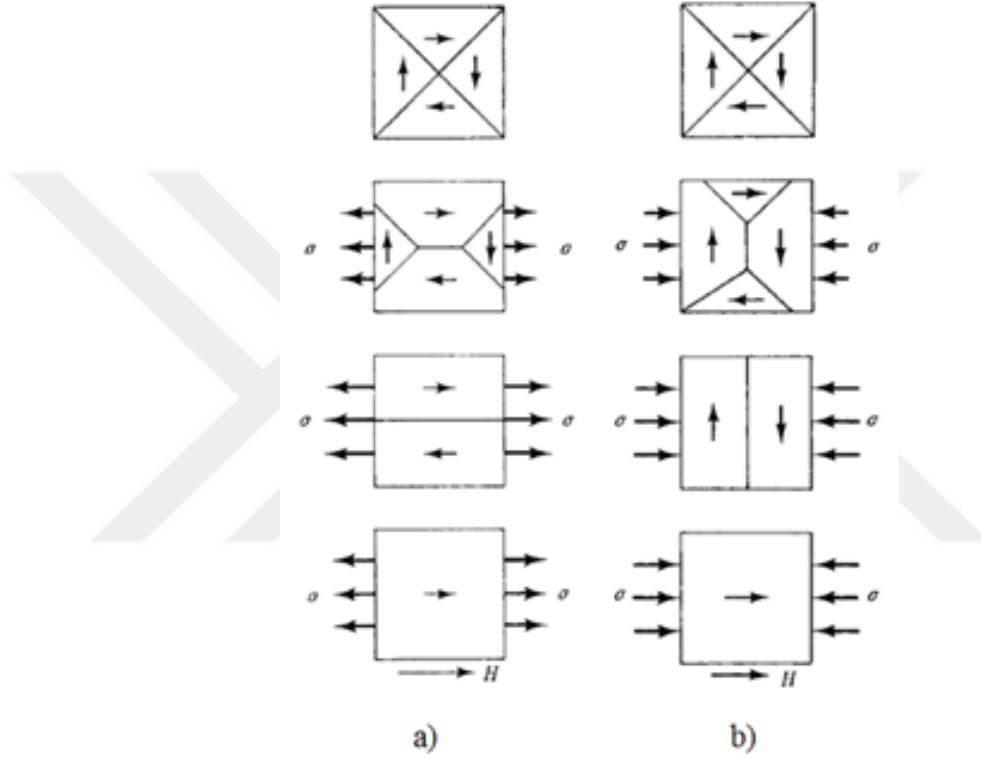
Manyetik malzemeye uygulanan mekanik sıkıştırma malzeme içerisindeki domen yapısını etkileyerek manyetik anizotropiye neden olur ve bu durum stres anizotropisi ile açıklanmaktadır. Manyetikleştirilmemiş manyetik özellikteki bir malzemeye uygulanan gerilme domen duvarlarının hareketine neden olabilir. Aynı zamanda malzeme üzerine uygulanan yük, kolay manyetizasyon yönü yaratabilir. Bu durumda, malzemeye mekanik basınç uygulandığında diğer anizotropi mekanizmalarının (şekil ve kristal) yanında, manyetik malzemeye uygulanan yük ile oluşan gerilmelere bağlı olarak stres anizotropisini oluşturmakta ve bunun sonucu olarak kolay manyetizasyon yönü, bu eksenlere paralel veya dik olabilmektedir [9]. Buradaki temel mekanizma, manyetik malzemenin kristal yapısının yük altında değişmesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin, uygulanan gerilme, kristal kafesin genişlemesine neden olması durumunda stres anizotropisi pozitif değerler alır (Şekil 1.15). Oda sıcaklığında manyetit minerali için stres anizotropisi, kristal doğrultularına bağlıdır. Stres anizotropisi, kolay manyetizasyonun gerçekleştiği [111] doğrultusunda pozitif, zor manyetizasyonun gerçekleştiği [100] doğrultusunda, negatif değer alır [79].

Manyetik anizotropi malzemeye uygulanan baskının büyüklüğüne ve manyetik küçülme sabitine ( $\lambda_s$  [hkl]) göre değişmektedir. Örneğin çok kristalli nikelde uygulanan 70 MPa basınç malzemenin manyetik geçirgenliğini 2 katına çıkarır.

Çok taneli malzemelerde toplam manyetik küçülme her bir tane içindeki deformasyonun bütün malzemedeki manyetik küçülme için ortalaması alındığı için, izotropik kabul edilmektedir. Manyetik küçülme izotropik alındığında buna karşılık gelen manyetoelastik enerjisi aşağıdaki denklem 1.4 ile verilmektedir.

$$E_{me} = 3/2 \cdot \lambda_s \cdot \sigma \cdot \sin^2 \theta \quad (1.4)$$

$\lambda_s$ , manyetik küçülme sabiti,  $\sigma$  ( $N/m^2$ ) basınç,  $\theta$  ise manyetizasyon ile  $\sigma$  arasındaki açıdır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, malzemenin manyetik küçülme sabiti  $\lambda$  ile manyetik özellikleri arasında yakın bir ilişki olduğu görülmüştür. Le Charelier [80] prensibine göre bir manyetik malzeme pozitif bir manyetik küçülme sabitine ( $\lambda$ ) sahipse manyetikleştirildiğinde manyetizasyon yönündeki eksen uzamakta ve manyetizasyon değeri artmaktadır. Malzemeye uygulanan germe (uzatma) işlemi manyetizasyonu artırırken, basınç ise düşmesine neden olmaktadır [9,74,75,79]



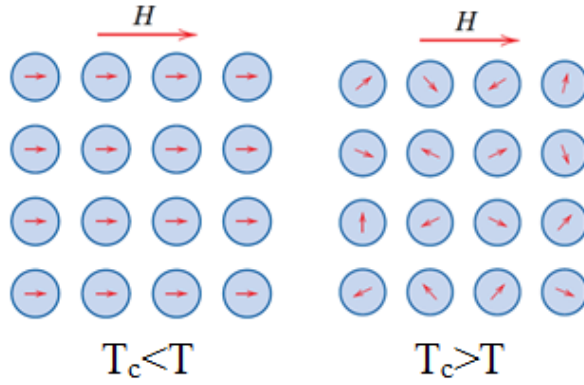
Şekil 1.15. Pozitif stress anizotropisi, a) çekme kuvvetlerinin etkisinde, b) basma kuvvetlerinin etkisinde [61].

## 1.6. Sıcaklığın Manyetik Davranış Üzerindeki Etkisi

Malzemelerin çalışma sıcaklıkları, manyetik özelliklerini etkilemektedir. Katı durumdaki bir malzemenin sıcaklığının yükselmesi, atomların ısıl titreşiminin artmasına neden olmaktadır. Bu durumda atomsal manyetik momentlerin dönmesi için gereken enerji daha düşük olacak ve dolayısıyla dönme serbestliği kazanacaktır. Sıcaklığın manyetik davranış üzerindeki etkisi Şekil 1.16'da gösterilmiştir.

Sıcaklığın belirli bir değerin üzerine çıkmasıyla birlikte, ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik malzemeler için atomsal ısıl titreşimler komşu iki dipol arasında

momentleri etkisiz hale getirir. Bu sıcaklık Curie sıcaklığı olarak tanımlanır ve bu sıcaklık üzerinde malzeme paramanyetik özellik kazanmaktadır. Curie sıcaklığının değeri malzeme türüne göre değişir. Fe, Co, Ni, NdFeB ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> malzemeleri için Curie sıcaklıkları sırasıyla 768, 1120, 335, 312, 585 °C'dir. Antiferromanyetik malzemeler de sıcaklıktan etkilenmektedirler ve antiferromanyetik özellik Néel sıcaklığı olarak tanımlanan bir sıcaklık değerinde ortadan kalkar [64].



Şekil 1.16. Sıcaklığın manyetik malzeme üzerindeki etkisi. a) Oda sıcaklığında, b) Curie sıcaklığının üzerinde, manyetik alan etkisi altındaki malzemenin manyetik momentlerindeki değişim [64].

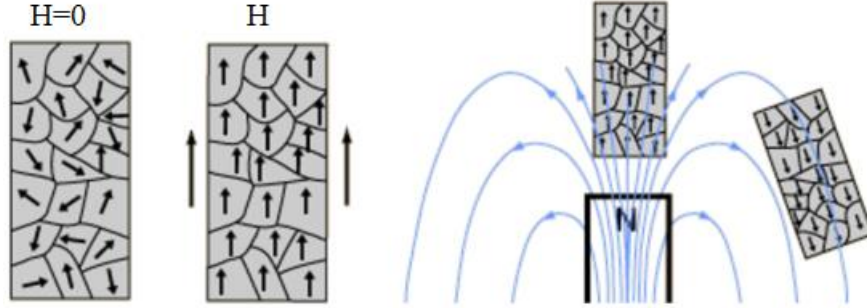
### 1.7. Manyetik Domenler

Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemeler manyetik özelliklerini, sadece elektronların spin veya yörüngesel momentlerinden değil, aynı zamanda küçük hacimli bölgelerden oluşan, manyetik dipol momentlerinin her birinin aynı yönde yönlendirilmiş olduğu ve domen (domain) olarak adlandırılan bölgelerden kazanmaktadır (Şekil 1.17) [64,81]. Manyetik domenler Weiss tarafından 1906 yılında ortaya çıkartılmıştır [68].

Domenler tipik olarak  $10^{12}$ - $10^{15}$  arasında atom içermektedir. Domenler içindeki atomik momentler, kristal anizotropisine bağlıdır ve belirli kristalografik eksen boyunca kendiliğinden yönlendirilir [63]. Ferromanyetik veya ferrimanyetik malzemeler iki veya daha fazla manyetik domenden oluşmaktadır ve bu manyetik domenler, domen duvarı olarak isimlendirilen sınırlarla birbirinden ayrılır [79].

Mikro ölçekte bir hacimli malzeme, içerisinde farklı manyetikleşme yönlerine sahip birden fazla domen içermektedir. Hacimli bir malzemede oluşan manyetizasyonun büyüklüğü, her bir domenin hacim oranı ağırlıklı olmak üzere, bütün domenlerin

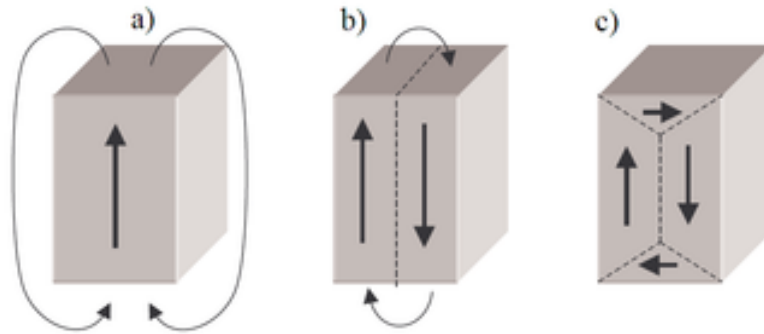
manyetikleşmeye sağladıkları katkıların toplamına eşittir. Manyetikleşmenin gerçekleşmediği bir malzeme içerisindeki tüm domenlerdeki manyetikleşmenin vektör toplamının sıfır olduğu kabul edilir [64].



Şekil 1.17. Birden fazla domen içeren malzemede, manyetik alan etkisi altında domenlerin yönlendirmesinin şematik olarak gösterimi [82].

### 1.6.1. Tek (Single) Domen

Çok kristalli malzemeler için tane sınırları yüksek enerjili bölgeleri oluştururlar ve azalan tane boyutu ile birlikte birim hacimdeki tane sınırı miktarı artmaktadır. Tane sınırları malzeme içerisindeki çizgisel kusurlardan biri olan dislokasyonların hareketini engellediğinden, tane boyutunun azalması malzemenin mukavemetinin artmasına neden olur. Manyetik malzemelerde de domen yapısı tane yapısına benzetilebilir (Şekil 1.18). Tane sınırına benzer şekilde, domen duvarları da domenleri birbirinden ayıran yüksek enerjili bölgelerdir. Bu nedenle, tane boyutu veya parçacık boyutu ne kadar azaltılırsa domen duvarının sahip olduğu enerji, manyetostatik enerjiden çok daha yüksek olur ve böyle bir enerji artışı sadece tek domenden oluşan manyetik parçacıklarda veya tanelerde görülür [83].



Şekil 1.18. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde domen yapısının şematik gösterimi. a) Tek domen, b) ikili domen, c) kapalı domen [84].

### 1.7.3. Domen Duvarının Yapısı ve Özellikleri

Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde spinler domen adı verilen küçük gruplar halinde dizilirler (Şekil 1.17). Her bir domenin birim hacim başına net manyetizasyonu doyum manyetizasyonuna eşittir. Her bir domenin net manyetizasyonunun yönü birbirinden farklı olacağından aralarında bir süreksizlik yani domen duvarı oluşacaktır. Eğer bir domenden diğer domene geçerken manyetik momentlerin değişim yönü domen duvarına paralel kalıyorsa buna Bloch duvarı adı verilir. Eğer bu değişim domen duvarına dik yönde ise buna da Néel duvarı adı verilir.

Bir domen duvarının oluşabilmesi için birim alan başına gereken enerji ( $\sigma_{bw}$ ) ancak duvarı oluşturan spin sayısı ( $N$ ) sonsuz olduğunda sıfırdır. Birim alan başına gereken enerji (1.5) nolu eşitlikle verilmektedir.

$$\sigma_{bw} = J \cdot S^2 \cdot \frac{\pi^2}{N} \cdot a^2 \quad (1.5)$$

Burada;  $J$  sabit,  $S$  spin kuantum sayısı,  $a$  ise spinler arası uzaklıktır. Böyle bir durumda başka bir etkileşim olmadığı sürece, domen duvarını oluşturan spinler dönerek domen duvarının yok olmasına neden olmaktadır. Katılarda bunu engelleyen etkileşim ise kristal anizotropisidir.

Bir manyetik domenin manyetizasyonu, daha önce de bahsedildiği üzere, kolay eksen yönünde yönelmeyi tercih etmektedir. Ancak bir domenden diğer domene geçerken, domen duvarı içerisinde bir noktada, manyetik momentlerin zor eksene paralel olması gerekecektir, bu da enerji gerektiren bir süreçtir. Basitçe, bu anizotropi enerji yoğunluğunu daha önceki bölüm 1.5.1 verildiği gibi,  $E_A = K \cdot \sin^2 \theta$  (Denklem 1.2) şeklinde alacak olursak, bir Bloch duvarı için birim alan başına anizotropi enerjisi;

$$\sigma_{ani} = a \sum_{i=1}^N (K \sin^2 \theta) d\theta \approx aN/\pi \int_0^\pi (K \sin^2 \theta) d\theta = aNK/2 \quad (1.6)$$

olacaktır. Bu durumda domen duvarının birim alan başına toplam enerjisi;

$$\sigma_{ani} + \sigma_{bw} = JS^2 \frac{\pi^2}{Na^2} + \frac{aNK}{2} \quad (1.7)$$

şeklinde bulunur ve duvar genişliği ( $\delta$ ) sonlu bir değer olacaktır. Denge durumunda bu genişlik;

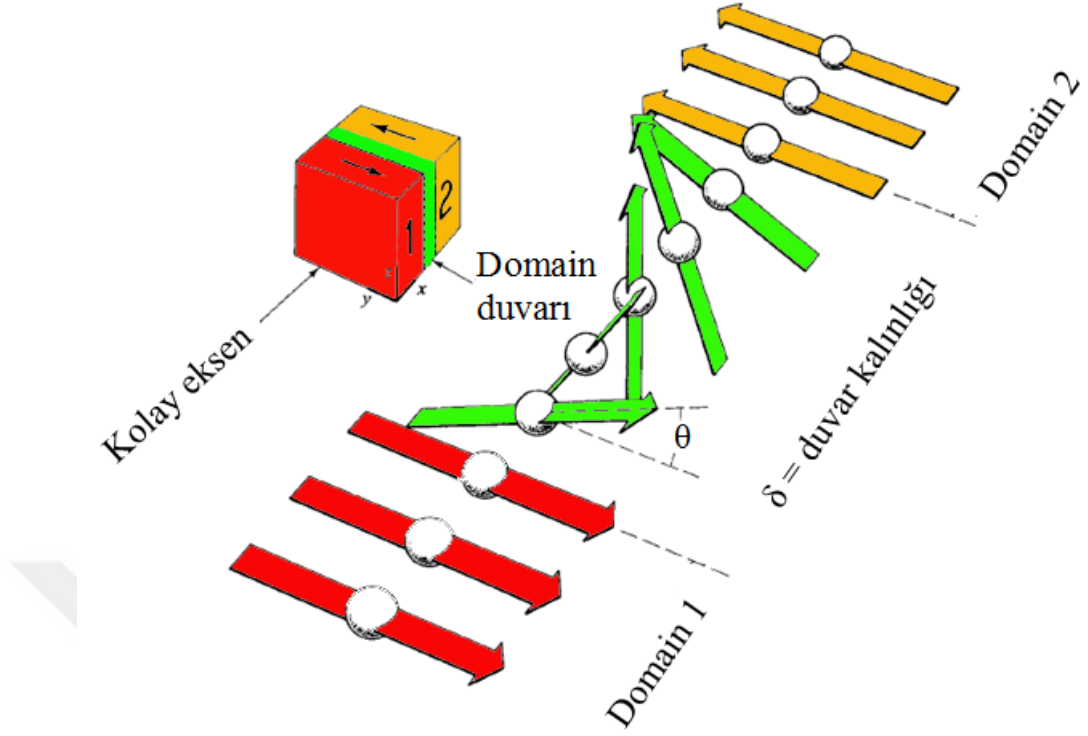
$$\delta = Na = \pi S \sqrt{2JK/a} \quad (1.8)$$

Şeklinde hesaplanır. Bu eşitliği kullanarak birim alan başına duvar enerjisi düzenlenirse, bir manyetik domen duvarını oluşturmak ya da kaldırmak için gerekli birim uzunluk başına enerji miktarı;

$$\sigma_{bw} = \pi S \sqrt{2JK/a} \quad (1.9)$$

şeklinde belirlenir. Burada kristal yapının değişmesi, anizotropi katsayısının (K) değişmesi anlamına gelir. Eğer dışarıdan gerilme uygulanarak kristal yapı parametreleri değiştirilirse, domen duvarı enerjisi de değişecektir. Benzer şekilde, domen duvarlarının hareketi için gerekli enerjiyi düşürmek için dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında da, kristal üzerinde bir gerilme oluşacaktır ve kristal deformasyonu için gerekli enerji veya gerilme, domen duvarlarının hareket ettirmek için ihtiyaç duyacağı enerjiden büyük oluncaya kadar bu işlem devam edecektir. Bu etkileşime manyetoelastik etkileşim adı verilir. Kristal içerisindeki kusurlar kristal üzerindeki gerilmeyi arttırdığından bu etkileşimi artırır.

Ferromanyetik veya ferrimanyetik bir kristal üzerine bir manyetik alan uygulandığında manyetik momentler, öncelikle manyetik alan yönüne en yakın olan kolay eksen yönünde yönelmeye başlayacaklardır. Bunun sonucu olarak domen duvarları domenlerin büyümesi yönünde hareket edecektir (Şekil 1.19). Bu hareket için gerekli enerji kristal anizotropi katsayısıyla, dolayısıyla da kristali oluşturan atomların spin-orbital etkileşimiyle doğru orantılıdır. Domen duvarlarının bu hareketi manyetoelastik etkileşim nedeniyle kristalde bir gerilme yaratacak, yani manyetik alan kaynaklı enerjinin bir kısmı kristal yapıya aktarılmış olacaktır. Eğer kristal yapı içerisinde kusurlar var ise, domen duvarlarının hareketi bu kusurlar tarafından engelleneceğinden, gerilme artacak, dolayısıyla aktarılan enerji daha da büyüyecektir. Manyetik alan daha da artırıldığında, kolay eksen yönüne yönelmiş domenler koharent olarak kolay ya da zor eksen fark etmeksizin alan yönünde döneceklerdir. Bu da manyetokristalite anizotropisine (kristal anizotropisine) karşı yapılacak bir iş olduğundan, uygulanan manyetik alandan bir miktar daha enerji alınacağı anlamına gelir. Tüm bu etkiler manyetizasyon ölçümlerinde histerezis eğrisine zorlayıcı alanda artış olarak yansıtacaktır [85].

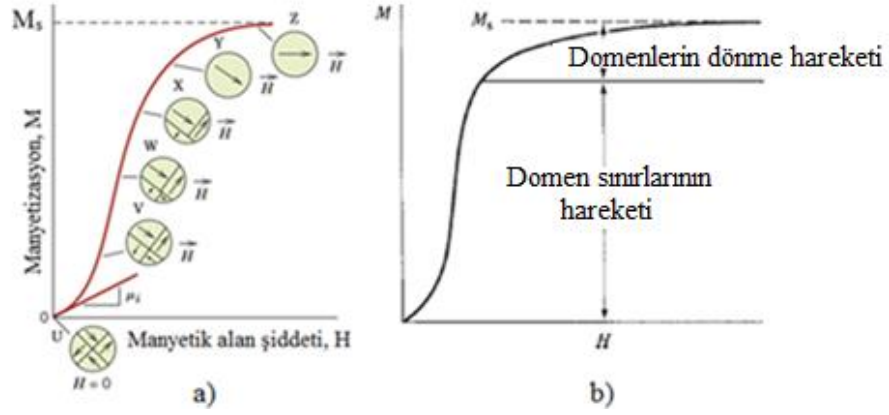


Şekil 1.19. Domen duvarının 180°'lik hareketi [61,66].

### 1.8. Histerezis Çevrimi

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

Manyetik malzeme içerisindeki domenleri birbirinden ayıran domen sınırlarının, manyetik alan etkisi altında hareketi için gereken enerji, domenin dönmesi için gerekli enerjiden daha düşüktür. Bu nedenle, aşağıda Şekil 1.20'de gösterildiği gibi, uygulanan manyetik alan etkisi altında ilk olarak domen sınırları hareket eder (X noktasına kadar). Uygulanan manyetik alanın şiddeti belirli bir değere kadar artırıldıktan sonra, domenlerde dönme hareketi başlar (Y-Z noktaları arası) ve doyma manyetizasyon değerine ulaşıldığında, manyetik malzeme içerisindeki tüm domenler aynı yönde yönelmiş olurlar [61,64,66,86].



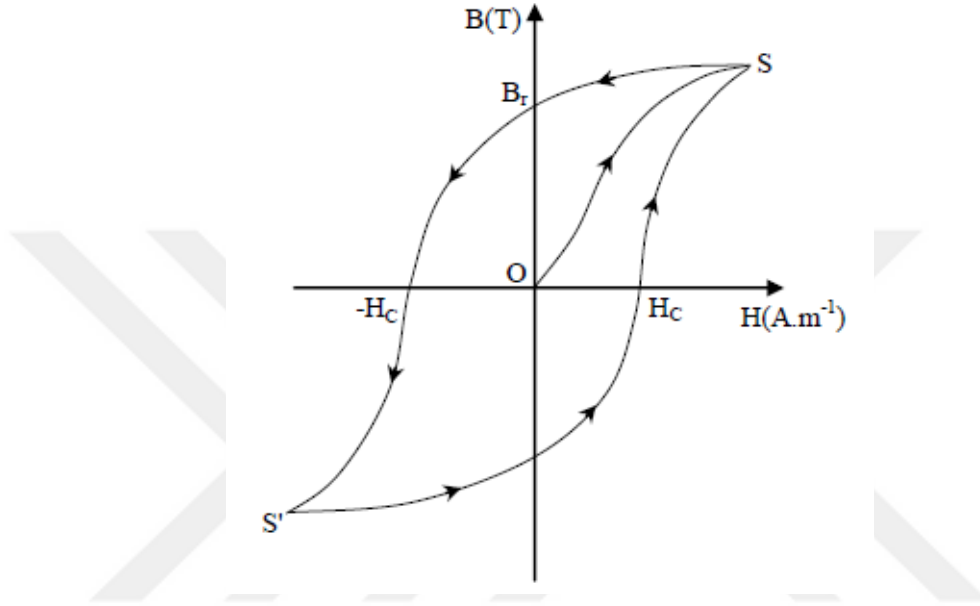
Şekil 1.20. Manyetizasyon sırasında domen duvarlarının ve domenlerin manyetik alan etkisi altında dönme hareketleri, b) gerekli olan manyetizasyonun şematik gösterimi [61,64].

Bir manyetik malzemeye ait tipik bir B-H eğrisi Şekil 1.21’de görülmektedir. B-H eğrisine histerezis çevrimi adı verilmektedir. Bu eğri lineer değildir ve malzemenin mıknatıslanma özelliğine bağlıdır. Histerezis kelimesi Yunanca bir kelimedenden türetilmiş olup gecikme anlamına gelmektedir. Histerezis çevriminin enerjisi, elde edilen çevrimin alanına eşittir.

Şekil 1.21’de görüldüğü üzere, tercihli ekseninde yönelmiş homojen dağılıma sahip bir sert manyetik malzeme alındığında, başlangıç O noktasında domenler rastgele yönelmiş ve malzemede herhangi bir mıknatıslanma bulunmamaktadır. Manyetik alan pozitif yönde artırıldığında numune OS ile belirtilmiş yolu, S noktasına kadar izler. OS eğrisi başlangıç mıknatıslanma eğrisi olarak adlandırılır. S noktasına hemen hemen tüm manyetik domenler manyetik alan yönünde yönelmiş olup, artan manyetik alanla manyetik akıda az bir artış görülür ve daha sonra manyetik alan şiddetinin (H) artmasına karşın manyetikleşmede herhangi bir artış meydana gelmez ve malzeme, manyetik doyum değerine ulaşır (S noktası). Uygulanan H manyetik alanın sıfır değerine kadar azaltılması durumunda eğri OS yolunu izlemez, S noktasından  $B_r$  noktasına doğru ilerler.  $B_r$  noktasında, manyetik alan sıfır olmasına rağmen malzeme içerisinde bir miktar manyetik akının hala var olduğu görülür. Bu manyetik akı kalıcı mıknatıslık olarak da bilinen artık mıknatıslanmayı ( $B_r$ ) ifade etmektedir. Bu noktada, bazı manyetik domenler alan yönünden saparken, bazıları hala alan yönünde sıralı haldedir. Manyetik alan kuvveti ters yönde uygulandığı zaman eğri, manyetik indüksiyonun sıfır olduğu  $-H_c$  noktasına doğru hareket eder. Bu noktaya koersivite veya zorlayıcı (koersif) kuvvet denir ve  $H_c$  ile gösterilir. Bu alan değeri malzeme içerisinde alan yönünde kalmış olan manyetik momentleri döndürerek manyetik indüksiyonu sıfır değerine



getirir. Manyetik alan negatif yönde artarken, numune yeniden ters yönde doyum mıknatıslanma değerine yaklaşır ( $S'$  noktası). Manyetik alanın sıfır değerine azaltılması ile yine malzemede kalıcı mıknatıslık oluşur. Bu değer pozitif yöndeki  $B_r$  değerine eşittir. Artan alanla, eğri önceki yolunu izlemeden  $H_c$  noktasından geçerek tekrar  $S$  noktasına ulaşarak döngüsünü tamamlar [63,86]



Şekil 1.21. Tipik bir histerezis çevrimi [61; 63; 86].

### 1.9. Koersivite Mekanizmaları

NdFeB esaslı kalıcı mıknatıslarda koersivite tek eksenli manyetokristal anizotropisinden kaynaklanmaktadır. Koersivite, B-H eğrisi üzerinde  $-H_c$  noktasına karşılık gelmektedir. Malzemenin mikro yapısı, sıcaklık, kimyasal kompozisyon ve bileşiğin manyetik anizotropisi koersiviteyi etkilemektedir. Kalıcı bir mıknatıs malzemesinin manyetik domenlerinin yönleri manyetik alan etkisiyle kolay bir şekilde dönemez veya domen duvarları kolay ilerleyemez, kolay manyetizasyon yönünden farklı olan tersinir olarak adlandırılan domenlerin çekirdeklenmeleri zordur. Malzemenin domenlerinin manyetizasyon yönlerini muhafaza etmesi için güçlü bir tek eksenli manyetokristal anizotropisi gerektirmektedir [87,88].

Manyetik malzemelerde tersinir domenler büyümesi, demanyetizasyona neden olmaktadır. Esasında, doyum manyetizasyonu çok yüksek de olsa kalıcı mıknatıslanma

değeri bundan çok daha düşük olabilir. Yani, negatif yönde demanyetizasyon alanı uygulanmasa da malzemenin içinde uygulanan manyetik alan kaldırıldığında bir tersinir manyetizasyon bulunmaktadır. Histerezis eğrisinin ikinci çeyreğinde bulunan demanyetizasyon eğrisi malzemenin geometrisine oldukça bağlıdır. Aşağıda H manyetik alanı ile mıknatıslandırılan bir malzemenin manyetik akı eşitliği verilmektedir [75,89]

$$B = J + \mu_0 H = \mu_0 B_r + \mu_0 H \quad (1.10)$$

Burada, manyetik akı değeri B, toplam manyetik moment J, vakum geçirgenliği  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$ , uygulanan manyetik alan şiddeti H ve kalıcı mıknatıslık değeri  $B_r$  ile gösterilmiştir.

Manyetik malzemelerin yapısında bulunan domenler, mikro yapı içerisindeki enerjiyi azaltarak stabil hale getirmek, diğer bir ifade ile, manyetostatik enerjiyi azaltmak amacıyla oluşmaktadır. Öte yandan, oluşan domen duvarı enerjisi de tane sınırları gibi davranarak sistemin enerjisini arttırmaktadır. Bu nedenle, manyetik malzemelerin domenlere bölünmesi ile manyetostatik enerjideki azalma domen duvarını oluşturmak için gereken enerjiden fazla olana kadar devam etmektedir.

Mikro yapıdaki tanenin boyutu kritik bir boyuta kadar azaldığı zaman, manyetostatik enerjideki azalma, oluşacak domen duvarlarının enerjisindeki artıştan daha az olduğunda domen oluşumu artık devam etmez ve parçacıklar kritik tane boyutunun altında ise bunlara tek domenli taneler denilmektedir. Küresel tek domenli bir tane için, kritik yarıçap (d) aşağıdaki denklem 1.11'de verilmektedir.

$$d \approx 36 \frac{\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad (1.11)$$

Eşitlikte yer alan  $M_s$  doyum manyetizasyonu gösterirken A kristal alan etkisini, K ise anizotropi sabitini temsil etmektedir. NdFeB mıknatısları için d değeri yaklaşık 107 nm, SmCo5 için 764 nm ve Sm2Fe17N3 için ise 190 nm'dir [90,91].

Manyetik malzemelerde yüksek koersivite, domen duvarlarının ilerlemesi sırasında tane sınırlarında bulunan safsızlıklar (impüriteler), kristal hataları ve düzensizliklerin domen hareketine karşı engel oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Malzemede en yüksek koersivite değerini elde etmek için doyum manyetizasyonunun elde edildiği H manyetik alan şiddetinin uygulanması gerekir. Ters yöndeki domenlerin çekirdeklenmesi için negatif yönde uygulanan H manyetik alanı çekirdeklenme alanına ( $H_N$ ) eşit olmalıdır. Manyetik

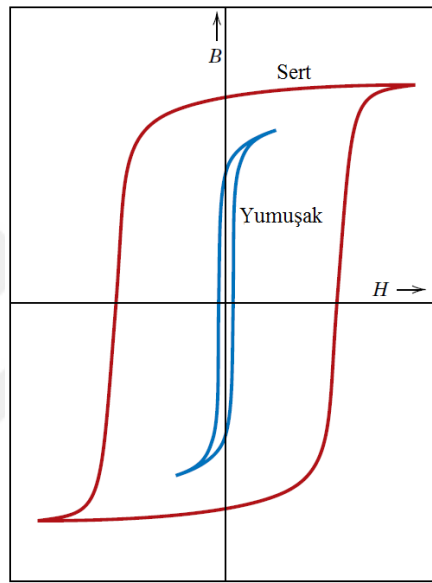
davranışı çekirdeklenme mekanizması ile belirlenen kalıcı mıknatıslar, kolayca mıknatıslandırılabilirler, fakat demanyetizasyonu oldukça zordur, çünkü bu yeni ters yöndeki domenlerin çekirdeklenmesini için gerekli olan manyetik alanın uygulanması gerektirmektedir [74]. Sinterleme yöntemiyle üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  esaslı kalıcı mıknatıslarda ferromanyetik olmayan tane sınırları ters yöndeki domenlerin çekirdeklenmesini zorlaştırmaktadır.

Pinning (domen duvarlarının safsızlık ve kusurlara takılması) mekanizmasında Bloch domen duvarları tane içerisindeki homojensizlikten dolayı bütün tane içerisinde kolaylıkla ilerleyemez. Pinning bölgeleri sert mıknatıslar için manyetik olmayan safsızlık unsurları (ikincil fazlar vb.) ve mikro yapıdaki kusurlardan (noktasal, çizgisel hacimsel vb.) oluşmaktadır. Bu bölgelerin manyetik özellikleri ana manyetik fazdan farklıdır. Burada; hatalar, tane sınırındaki enerjiyi düşürerek çekirdeklenme bölgeleri yaratabilecekleri gibi pinning merkezleri oluşturarak domen duvarlarının ilerlemesini engelleyebilirler. Büyük süreksizlikler veya hatalar çekirdeklenme için küçük hata bölgeleri pinning mekanizması için etkindir. Domenlerin ilerlemesi için pinning alanından ( $H_P$ ) daha büyük bir alan gereklidir. Bu nedenle manyetizasyon prosesi tersinir değildir, diğer bir deyişle manyetizasyondan sonra manyetik alan kaldırıldığında dahi demanyetizasyon gerçekleşmez. Böylece, tersinir manyetizasyon için çok daha fazla negatif yönde dışarıdan uygulanacak H alanı gerekmektedir, yani  $H_c$  değeri çekirdeklenme tipi manyetizasyondakinden daha yüksektir. Burada düşük manyetik alanlarda yüksek manyetizasyon elde edilemediği için düşük manyetik alan şiddetinde çekirdeklenme mekanizmasında görülen düşük manyetik alandaki yüksek manyetik duyunluğa ulaşamaz ve düşük manyetik alan altındaki manyetik doyum değeri düşüktür [9,74]. Doyum manyetizasyonuna ulaşmak için pinning merkezlerinin oluşturduğu mikro yapıdaki süreksizlikler domen duvarı enerjisi bölgeden bölgeye değişiyorsa bu enerji bariyerleri domen duvarının ilerlemesini engellemektedir [89]. Bunun sonucu olarak, yapıda bulunan hatalar, domen duvarlarının ve domenlerin ilerlemesini engelleyerek,  $H_c$  değerinin artmasını sağlar.

### 1.10. Manyetik Malzemeler

Manyetik malzemeler yumuşak ve sert olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Koersivite değeri  $1 \text{ kAm}^{-1}$  in altında olanlar yumuşak manyetik malzeme olarak nitelendirilirken, bu değer üzerinde koersiviteye sahip olanlar sert manyetik malzeme olarak tanımlanmaktadır.

Yumuşak manyetik malzemeler düşük manyetik alan kuvvetine sahip olmakla birlikte malzeme üzerine uygulanan manyetik alan kaldırıldığında düşük artık mıknatıslığa sahiptirler. Bu tür malzemelerin koersiviteyi yaklaşık olarak  $0,16 \text{ Am}^{-1}$  ( $0,002 \text{ Oe}$ ) –  $400 \text{ Am}^{-1}$  ( $5 \text{ Oe}$ ) değerleri arasında değişmektedir. Kalıcı veya sert olarak tanımlanan manyetik malzemeler ( $H_c > 10 \text{ kAm}^{-1}$ ) ise, elektrik alan uygulandıktan sonra dahi yüksek kalıntı mıknatıslık değeri gösterirler. Birçok alanda kullanılan bu mıknatısların koersiviteyi  $10 \text{ kAm}^{-1}$  ( $125 \text{ Oe}$ ) –  $1 \text{ MAm}^{-1}$  ( $12 \text{ kOe}$ ) arasında değişmektedir [5]. Şekil 1.22’de yumuşak ve sert manyetik malzemelerin histerezis döngüleri birlikte verilmiştir.



Şekil 1.22. Yumuşak ve sert manyetik malzemelere ait histerezis eğrileri [64].

### 1.10.1. Yumuşak Manyetik Malzemeler

Yumuşak manyetik malzemeler, yüksek manyetik geçirgenliğe ve düşük koersivite değerine sahip malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu tür malzemelerin histerezis eğrisi Şekil 1.22’den de görüleceği üzere, oldukça dar ve koersivite değeri düşüktür. Yumuşak manyetik özellik gösteren malzemeler, düşük bir manyetik alan altında manyetik olarak doyum noktasına ulaşmaktadır. Yumuşak karakterli manyetik malzemeler genellikle değişken manyetik alanlara maruz kalan ve enerji kayıplarının düşük olması gereken cihazlarda kullanılmaktadır [64].

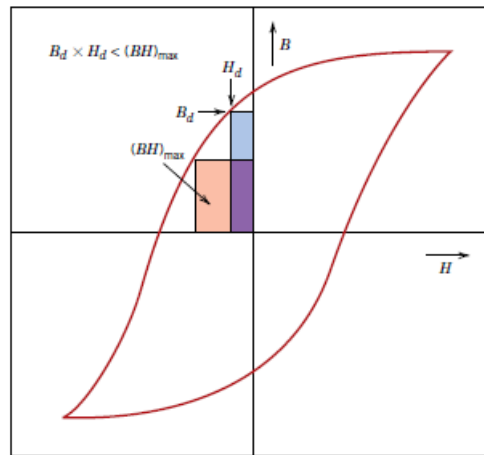
Transformatör çekirdekleri, yumuşak manyetik malzemelerin kullanım alanına verilebilecek en iyi örneklerden biridir. Bunun nedeni ise, transformatör çekirdeklerinin

manyetikleşmenin veya demanyetikleşmenin kolay ve aynı zamanda yüksek elektrik öz direncine sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle de bu tür uygulamalarda yaygın olarak demir – silisyum alaşımları tercih edilmektedir. Diğer bir yumuşak manyetik malzeme olan Fe-Ni alaşımı televizyonlarda, telefonlarda ve küçük transformatörlerde kullanılmaktadır [6].

### 1.10.2. Sert Manyetik Malzemeler

Sert manyetik malzemelerin, kalıcı mıknatıslığı, koersivite ve doyma akı yoğunluğu yüksek, bunun yanında histerezis enerji kayıpları oldukça yüksektir. Yumuşak manyetik malzemelerden farklı olarak sert manyetik malzemeler yüksek koersivite değerine sahip olduklarından histerezis eğrileri oldukça geniştir (Şekil 1.22).

Sert manyetik malzemelerin kullanımında koersivite ve birim hacimde ürettikleri enerji miktarı  $(BH)_{maks.}$  gibi özellikleri dikkate alınmaktadır (Şekil 1.23). Sert manyetik malzemelerde birim hacimdeki enerji miktarı  $(BH)_{max}$  histerezis eğrisinin ikinci çeyreğinde oluşturulan en büyük dikdörtgenin alanına karşılık gelmektedir.  $(BH)_{max}$  ile gösterilen mıknatıs enerjisinin birimi  $\text{kJ/m}^3$  olarak ifade edilmekte olup; bu aynı zamanda mıknatısı demanyetize etmek için gerekli olan enerjiyi de belirtmektedir. Bu değer artmasıyla birlikte mıknatısın demanyetizasyonu zorlaşacağından malzemenin manyetik özellikleri o derece kalıcı olacaktır.



Şekil 1.23. Sert mıknatıs malzemedeki maksimum enerji ürününün gösterimi [61][64][66].

Sert manyetik malzemeler düşük ve yüksek enerjili olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır. Düşük enerjili olanların birim hacim başına ürettikleri enerji 2–80

$\text{kJ/m}^3$  arasında değişirken,  $80 \text{ kJ/m}^3$ 'den daha fazla enerji üretenler yüksek enerjili manyetik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Alnico, kübik ferritler ve çelikler düşük enerjili manyetik malzemeler grubuna girerken, Nd-Fe-B ve Sm-Co alaşımları da yüksek enerjili manyetik malzemeler olarak nitelendirilmektedir [64].

### **i. Alnico mıknatıslar**

Kalıcı mıknatıs alanındaki ilk çalışmalar 1931 yılında Mishima [92] tarafından Japonya'da keşfedilen alüminyum-nikel ve kobalt bileşiminden oluşan Alnico manyetik alaşımıyla başlamıştır. Bu tür kalıcı mıknatıslar, %20–40 arasında kobalt içermesinden dolayı ferrit mıknatıslara göre oldukça pahalıdır. Alnico mıknatısların yüksek kalıcı mıknatıslığa (0,9-1,34 T) ve Curie sıcaklığına sahip olmalarına rağmen, koersivite değeri oldukça düşüktür (654-1515 Oe). Maksimum çalışma sıcaklıkları  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  civarında olmasına rağmen, kobalt oranının artırılmasıyla birlikte bu sıcaklık değeri  $800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar çıkabilmektedir. Uygulamalarda birim hacimde ürettikleri enerji miktarı  $(BH)_{\text{max}}$   $44\text{-}84 \text{ kJ/m}^3$  arasında değişmektedir. Bu mıknatısların korozyona karşı dirençleri paslanmaz çelikler kadar iyidir [93].

### **ii. Ferrit Mıknatıslar**

Kalıcı mıknatıs olarak ilk defa 1952 yılında Hollanda'da Philips firması tarafından ferritler geliştirilmiştir [94]. Bu mıknatıslar mıknatıs taşına benzemekle birlikte, demir oksidin kristal olarak anizotropik baryum oksit ile sentezlenmesiyle üretilmişlerdir. Bu tür mıknatıslar ferrit olarak adlandırılrsa da bazı araştırmacılar tarafından oksit veya seramik mıknatıslar olarak da isimlendirilmektedirler. Bu mıknatısları oluşturan elementlerin stratejik olarak öneminin olmaması ve doğada fazlaca bulunmasından dolayı maliyetleri oldukça düşüktür. Yüksek koersiviteye sahip olmalarından dolayı, güçlü manyetik indüksiyon oluşturmak amacıyla farklı tür araçlarda kullanılmaktadırlar. Yüksek koersiviteye (2,2-3,8 kOe) sahip olmalarına karşın, kalıcı manyetizasyon değerleri (0,38-0,43 T) alnico mıknatıslara oranla çok daha küçüktür. Birim hacim başına ürettikleri enerji ise,  $26\text{-}34 \text{ kJ/m}^3$  arasında değişmektedir. Maksimum çalışma sıcaklıkları  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiş olsa da tavsiye edilen çalışma sıcaklıkları yaklaşık olarak  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  civarındadır. Ferrit mıknatıslar oksit esaslı mıknatıslar olduklarından korozyona karşı dirençleri oldukça yüksektir.

Kimyasal formüller  $\text{MO}_6(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  şeklindedir ve buradaki M, metalik baryum veya stronsiyum olarak seçilebilmektedir. Stronsiyum esaslı ferrit mıknatısların koersivite değeri

baryum esaslı ferrit mıknatlara oranla daha yüksek olduğundan, stronsiyumlu ferrit mıknatısların üretim miktarları daha yüksektir [93].

### iii. Nadir Toprak Mıknatısları

Kobalt esaslı ilk kalıcı mıknatıslar 1960'lı yıllarda keşfedilmiştir. Velge ve Buschow [95], Philips firması için 1967 yılında reçine içerisine Sm-Co alaşım tozlarını karıştırarak, birim hacimde yaklaşık olarak  $65 \text{ kJ/m}^3$  enerji üreten mıknatısları üretmişlerdir. Sm-Co esaslı nadir toprak mıknatısları  $\text{SmCo}_5$  ve  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Bu iki mıknatıs türlerinden ilk olarak  $\text{SmCo}_5$  üretilmiş, bu mıknatısın ardından daha yüksek performansa sahip  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  mıknatısları geliştirilmiştir. Bu mıknatısların manyetik performansı  $\text{SmCo}_5$  mıknatıslara oranla daha yüksektir.  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  mıknatısın birim hacim başına ürettiği enerji miktarı  $\text{SmCo}_5$  mıknatıslarinkinin yaklaşık olarak iki katıdır. Bu mıknatıslar için Curie sıcaklığı  $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında değişmesine rağmen, maksimum çalışma sıcaklığı  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  civarındadır. Ancak, yapılan çalışmalar ile üretilen katkılı Sm-Co esaslı mıknatısların çalışma sıcaklıkları  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar yükseltilmiştir [93].

1970'li yıllarda kobalt gibi stratejik öneme sahip elementlerin fiyatlarındaki artış, kobalt içermeyen yeni kalıcı mıknatlara olan ihtiyacın artmasına neden olmuştur. Yapılan araştırmalar sonucunda 1983 yılında, iki farklı firma tarafından (General Motors ve Sumitomo) [15,24] farklı yöntemler kullanılarak (geleneksel toz metalurjisi ve melt spinning) Nd-Fe-B esaslı kalıcı mıknatıslar geliştirilmiştir.

Günümüzde NdFeB mıknatıslar sinterleme, polimer bağlı ve sıcak deformasyon olmak üzere üç farklı şekilde üretilmektedir. Bu yöntemler arasında, en başarılı ve en uygulanabilir yöntem toz metalurjisi yöntemlerini içeren sinterleme yöntemidir. Bunun sonucu olarak, sinterlenmiş mıknatıslar yüksek manyetik özelliklerinin yanı sıra, fiyat/performans oranı oldukça düşüktür. Sinterlenmiş mıknatısların en önemli dezavantajı ise, termal ve çevresel etkiler karşısında kararsız olmalarıdır. Sinterlenmiş mıknatısların manyetik özelliklerinin yüksek olması manyetik olarak sert  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazına dayanmakta olup, bu fazın birim hacimde ürettiği enerji miktarı yaklaşık olarak  $512 \text{ kJ/m}^3$ 'tür. Ancak, yapı içerisinde bulunan ve yumuşak manyetik özelliklere sahip ikincil fazların oluşması nedeniyle, sinterlenmiş NdFeB mıknatıslar yaklaşık olarak  $444 \text{ kJ/m}^3$  enerji üretmektedirler. Polimer bağlı mıknatıslar ise uygulamalarda yaklaşık olarak  $80\text{--}145 \text{ kJ/m}^3$  arasında enerji üretmektedir. Sıcak deforme edilerek üretilen mıknatısların ürettiği enerji,  $120\text{--}370 \text{ kJ/m}^3$ 'tür. Tablo 4'den

de görüleceği üzere, NdFeB mıknatısların sahip olduğu manyetik özellikler diğer kalıcı mıknatıs türlerine oranla daha yüksektir.

Tablo 1.5. Bazı sert mıknatıs malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması [93].

Malzeme	Br (T)	H <sub>c</sub> (kOe)	(BH) <sub>maks.</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
Alnico 9	1,05	1,5	84
Ferrit 8C	0,43	4,1	34
SmCo <sub>5</sub>	0,9	9	162
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	1,1	10	37,5
Sinterlenmiş NdFeB	1,31	14	444
Polimer bağlı NdFeB	0,69	9	80
Sıcak deforme edilmiş NdFeB	0,825	17,5	120

NdFeB mıknatıslar, diğer mıknatıs türlerine göre yüksek manyetik özelliklere sahip olmasına rağmen, termal olarak kararsız olması, bazı uygulamalarda tercih edilmelerini kısıtlamaktadır. Curie sıcaklığı yaklaşık olarak 310 °C olan NdFeB mıknatısların yüksek sıcaklıklarda yapılarının değişmesine bağlı olarak manyetik özelliklerini kaybetmektedirler. Yapılan araştırmalarda, 220 °C'de manyetik özelliklerinin yaklaşık olarak %80'ni kaybettikleri ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, bu mıknatıslar için maksimum çalışma sıcaklığı 150 °C olarak belirlenmiştir. Diğer mıknatıs türleri ile karşılaştırıldığında, NdFeB esaslı mıknatıs malzemelerin Curie sıcaklığının çok düşük olduğu görülmektedir (Tablo 1.6) [93].

Tablo 1.6. Farklı mıknatısların Curie sıcaklığı ile maksimum çalışma sıcaklıklarının karşılaştırılması [93].

Malzeme	Curie Sıcaklığı (°C)	Maksimum çalışma sıcaklığı (°C)
Ferritler	450	350
Alnico	900	500
SmCo <sub>5</sub>	700	250
NdFeB	310	150

### 1.11. Nd-Fe-B Esaslı Mıknatısların Yapısal ve Manyetik Özellikleri

NdFeB mıknatısları, daha önce keşfedilmiş olan kalıcı mıknatıs türlerine göre oldukça yüksek manyetik enerji ürününe sahiptir. Bu mıknatısların yüksek kalıcı mıknatıslığa (manyetizasyona) sahip olmalarının en önemli nedeni, içerdikleri Fe miktarının diğer elementlere (Nd ve B) göre yüksek olmasıdır. Fe atomu 3d enerji seviyesinde çiftlenmemiş



elektronlara sahip olduğundan (Tablo 1.4), komşu atomlar ile etkileşimi sırasında net bir manyetik moment oluşturmaktadır. Bu mıknatısların koersivitelerinin yüksek olmasının nedeni Nd elementinin 4f enerji seviyesindeki elektronlarının yüksek anizotropiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

NdFeB mıknatısın bileşimini oluşturan nadir toprak elementi (Nd) ve geçiş metali (Fe) arasında güçlü ferromanyetik bir etkileşim gerçekleşmektedir. Nd-Fe esaslı mıknatısları üretmek amacıyla, Fe oranından daha küçük oranlarda üçüncü bir katkı elementi Nd-Fe ikili sistemine ilave edilmektedir. Ferromanyetik özellik göstermeyen üçüncü katkı elementi, oluşan manyetik akının azalmasını engellemek amacıyla oldukça küçük miktarlarda ikili alaşım sistemine eklenmektedir. 1983 yılında Sumitomo Special Metals Firması [15] ve General Motors [24] tarafından birbirlerinden habersiz üretilen Nd-Fe-B üçlü alaşım sisteminin her ikisinde de çok küçük miktarlarda B elementi kullanılmıştır. Alaşımın içyapısında oluşan ve içerisinde ağırlıkça %72 Fe, %27 Nd ve %1 B içeren fazın oluşturulmasıyla birlikte yüksek manyetik özellikler elde edilmiştir. Mikro yapı içerisinde oluşan bu faz  $Nd_2Fe_{14}B$  fazı olarak tanımlanmaktadır [96].

### 1.11.1. Nd-Fe-B Alaşımının Denge Diyagramları

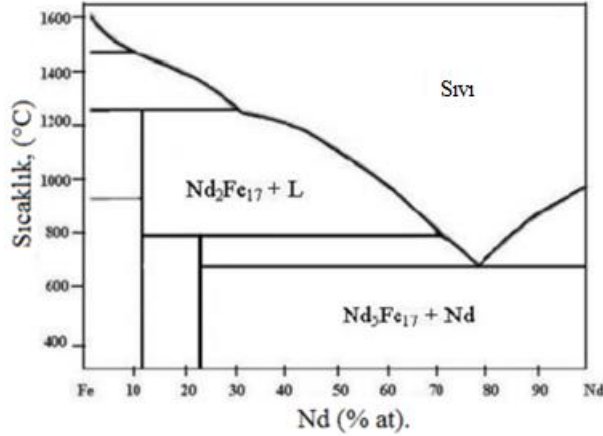
Nd-Fe-B alaşımının faz yapısıyla ilgili olarak, hem ikili alaşım sistemleri hem de üçlü alaşım sistemleri faz diyagramları üzerinde çalışmalar yapılmış, ikili ve üçlü faz diyagramları elde edilmiştir [97–101].

#### i. Nd-Fe İkili Faz Diyagramı

İkili sistemin faz diyagramları ile ilgili ayrıntılı bilgiler olmasa da yapılan çalışmalarda ikili sistemin katılma sırasında yarı kararlı veya kararlı fazlar oluşturduğu, bazı fazların ise bazı koşullar altında gözlenemedikleri belirtilmektedir. Örneğin; yapılan bazı çalışmalarda, kübik kristal kafes yapısına sahip  $NdFe_2$  metalik fazını belirlemenin oldukça zor olduğu ifade edilmiştir. Kararlı yapıya sahip intermetalik  $Nd_2Fe_{17}$  fazının olduğu Nd-Fe ikili faz diyagramı Şekil 1.24.'de gösterilmiştir. Ancak, bu faz diyagramı  $Nd_5Fe_{17}$  fazının keşfedilmesiyle revize edilmiştir.

Yukarıda verilen her iki faz diyagramına göre  $L \rightleftharpoons Nd + Nd_2Fe_{17}$  ve  $L \rightleftharpoons Nd + Nd_5Fe_{17}$  dönüşümleri gerçekleşmektedir. Katılma esnasında, reaksiyonlar sonucu oluşan Nd'ca zengin faz, taban düzlemi anizotropik olan bu iki fazın etrafını sarmaktadır. Oluşan

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  ve  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$  fazları kararlı bir yapıya sahip olmakla birlikte yumuşak manyetik özelliklere sahiptirler [98].



Şekil 1.24. Nd-Fe ikili denge diyagramı [98].

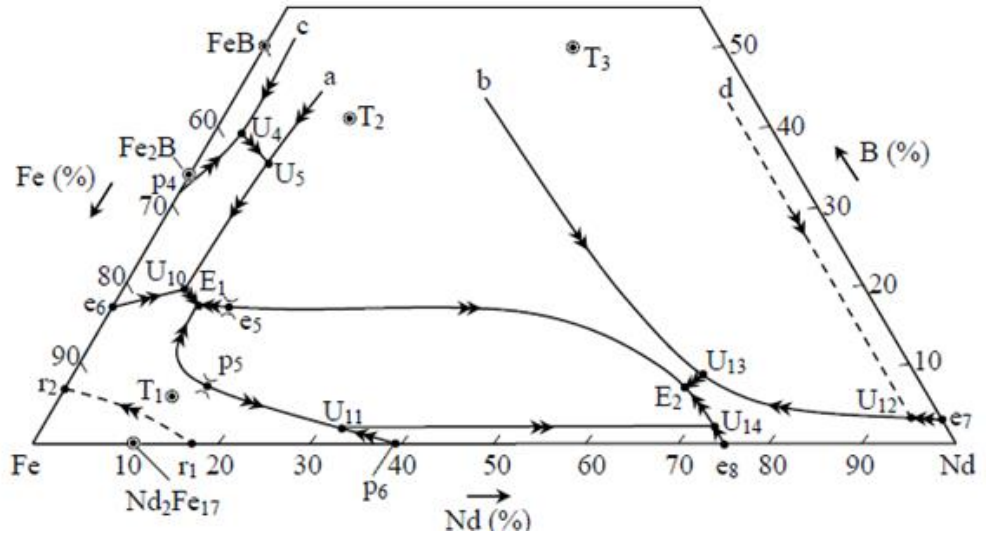
## ii. Nd-Fe-B Üçlü Denge Diyagramı

Nd-Fe-B elementlerinin oluşturduğu üçlü denge diyagramında katılaşma sırasında üç farklı intermetalik bileşik kristallenmektedir. Bunlardan birincisi, alaşıma yüksek koersivite özelliği kazandıran  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazıdır. Tetragonal kristal yapısına sahip olan bu faz, her bir birim hücrede 68 atomdan meydana gelmektedir. Katılaşma sırasında meydana gelen diğer yapılar ise  $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  ve  $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$  fazlarıdır [99].  $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  fazı tetragonal kristal yapısına sahip olmakla birlikte manyetik özellik göstermeyen faz olarak nitelendirilmektedir ve manyetizasyonu ve üretilen enerji miktarının azalmasına neden olmaktadır [102].  $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$  intermetalik fazı ise bazı alaşım bileşenlerinde ( $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ ) görülmemektedir [63]. Şekil 1.25’de Nd-Fe-B üçlü faz diyagramı ve bu faz diyagramı ile ilgili önemli fazları ifade eden semboller aşağıda verilmiştir [102].

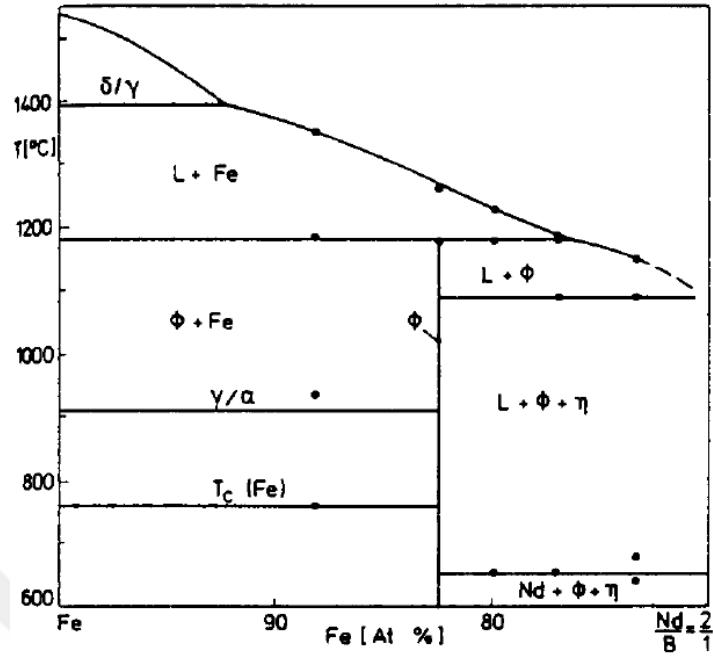
$T_1$ veya $\Phi$	=	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
$T_2$	=	$\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$
$T_3$	=	$\text{Nd}_2\text{FeB}_3$
$\eta$	=	$\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$
$\rho$	=	$\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$

Üçlü faz diyagramınının Fe yönünden zengin faz bölgesi, NdFeB kalıcı mıknatısların kompozisyonunun olduğu bölge olduğu için yoğun olarak incelenen bölgedir. NdFeB üçlü faz diyagramında, manyetik olarak sert  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazı demir oranının yüksek olduğu bölgede

katılaşmaya başlamakta olup, bu bölgede katılaşan ilk kristaller  $\gamma$ -Fe fazını oluşturmaktadır. Sıvı durumdaki alaşım içerisinde yaklaşık 1180 °C civarında,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  bileşiği katılaşmaya başlamaktadır (Şekil 1.26). Bu sıcaklık aynı zamanda  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazının ergime noktasına karşılık gelmektedir. Bu sıcaklığın altındaki sıcaklık değerlerinde demir kristalleri ve daha az oranda demir içeren sıvı faz, peritektik reaksiyon sonucu sert manyetik faz olan  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  kristallerini oluşturmaktadır. Peritektik dönüşüm sonucu oluşan  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazı, Fe kristallerinin etrafında oluşmaktadır. Hızlı katılaşma sırasında peritektik dönüşüm tam olarak tamamlanamaz ve eriyikten ilk olarak kristallenen Fe fazı,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  tanelerinin içinde kalarak homojen olmayan bir yapı oluşur [101]. Katılaşma sırasında meydana gelen tüm reaksiyonlar Tablo 1.7’de verilmiştir [9].



Şekil 1.25. Nd-Fe-B alaşımının üçlü faz diyagramı [100].



Şekil 1.26. Nd:B=2:1 olan Nd-Fe-B alaşımının ikili (presobinary) faz diyagramı [101].

Tablo 1.7. Nd-Fe-B üçlü faz sisteminde katılma sırasında meydana gelen reaksiyonlar [100].

Sembol	Reaksiyon tipi	Reaksiyon	Kompozisyon (% Atom)			Sıcaklık (K)
			Nd	Fe	B	
P <sub>5</sub>	Peritektik	$L + \gamma\text{-Fe} \leftrightarrow T_1$	14	79	7	1428
e <sub>5</sub>	Ötektik	$L \leftrightarrow T_1 + T_2$	12	71	17	1368
e <sub>8</sub>	Ötektik	$L \leftrightarrow \text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$	75	25	-	963
U <sub>10</sub>	Dönüşüm	$L + \text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow T_2 + \gamma\text{-Fe}$	7	74	19	1403
U <sub>12</sub>	Dönüşüm	$L + \text{Nd}_2\text{B}_5 \leftrightarrow T_3 + \text{Nd}$	94	3	3	1393
U <sub>14</sub>	Dönüşüm	$L + \text{Nd}_2\text{B}_{17} \leftrightarrow T_1 + \text{Nd}$	73	25	2	958
E <sub>1</sub>	Üçlü ötektik	$L \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} + T_1 + T_2$	8	74	18	1363
E <sub>2</sub>	Üçlü ötektik	$L \leftrightarrow \text{Nd} + T_1 + T_2$	67	26	7	938

### 1.11.2. Nd-Fe-B Mıknatısların Mikro yapısal Özellikleri

NdFeB esaslı manyetik malzemelerin fazlar arasındaki etkileşimleri belirlemek amacıyla yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda yüksek oranda nadir toprak elementi içeren ve NEOMAX olarak tanımlanan ve atomik olarak %15 Nd, %77 Fe ve %8

B içeren  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımı kullanılmıştır. Bu alaşım oda sıcaklığında  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\Phi$ ),  $\text{NdFe}_4\text{B}_4$  ( $\eta$ ) ve tane sınırlarında oluşan Nd'ca zengin fazdan oluşmaktadır. Bu bileşime sahip alaşımın katılaşması sırasında meydana gelen peritektik reaksiyon;



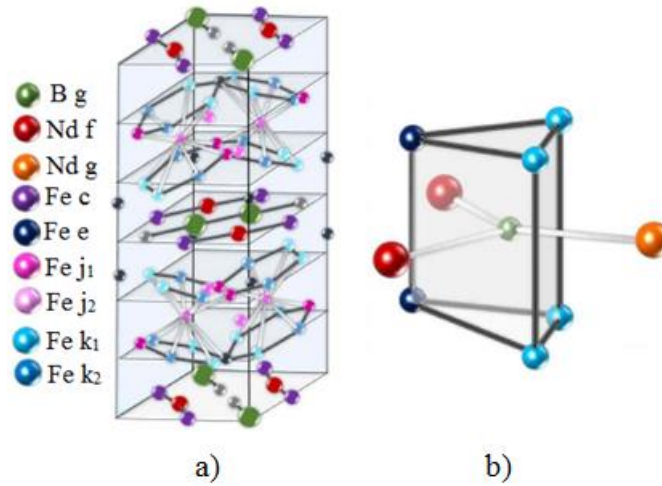
Şeklinde gerçekleşmektedir. Katılaşma sırasında tam bir dönüşüm gerçekleşmediğinden yapıda yumuşak manyetik özelliklere sahip  $\alpha$ -Fe kalmaktadır. Sıcaklığın  $1115^\circ\text{C}$ 'nin altına düşmesiyle birlikte sıvı faz içerisinde  $\Phi$  ve  $\eta$  fazları kristallenmeye başlamaktadır. Sıcaklığın  $655^\circ\text{C}$ 'ye düşmesiyle birlikte gerçekleşen üçlü ötektik reaksiyon sonucu katılaşma tamamlanır.



#### i. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Fazı

Sert manyetik faz olarak nitelendirilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazı, X-ışınları difraksiyonu kullanılarak belirlenmektedir. Bu fazın kristal yapısını belirlemek amacıyla ilk çalışma 1984 yılında Herbst ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [103]. Yapılan çalışmada, kristal yapının manyetik özelliklere olan etkisi araştırılmış ve söz konusu fazın yüksek derece manyetokristal anizotropik özellikler sergilediği tespit edilmiştir. Bu nedenle, yapısının tamamının bu fazdan oluştuğu miknatıslar yüksek koersivite değerlerine ulaşmaktadır.

Tetragonal kristal kafes yapısına sahip  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazının ve bor içeren üçgen prizma şeklindeki kristal yapının şematik görüntüsü Şekil 1.27'de verilmiştir. Bu fazın sahip olduğu birim hücresi 68 atom içermektedir. Kristal yapı içerisinde Fe atomunun altı, Nd atomun iki ve bor atomunun bir farklı konumu bulunmaktadır. Bu konumlar ile ilgili detaylar Tablo 7'de verilmiştir. Kristal yapı incelendiğinde, bütün Nd ve B atomları ile dört tane demir atomu  $z=0$  ve  $z=0,5$  düzlemlerinde bulunmaktadır. Diğer demir atomları birbirlerine temas halinde olup, hegzagonal ağ oluşturmaktadır [104,105].



Şekil 1.27. a)  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazının kristal yapısı, b) bor içeren üçgen prizma [104].

## ii. Nd'ca Zengin Faz

Nd'ca zengin faz, kütleli malzemenin yaklaşık olarak %10'luk kısmını oluşturmaktadır. Tane sınırlarında bulunan bu faz, sinterleme ve koersivite mekanizmaları açısından oldukça önemli yere sahiptir. 1000 °C üzerinde yapılan sinterleme işlemlerinde bu faz sıvı duruma geçerek sert manyetik fazın etrafını sarmaktadır. Bu fazın yapısı tam anlaşılammakla beraber, yapılan bazı çalışmalarda hacim merkezli kübik (HMK), bazı çalışmalarda ise çift sıkı paket hegzagonal yapıya sahip olduğu ileri sürülmektedir [96].

## iii. $\text{NdFe}_4\text{B}_4$

Bor elementinin büyük bir kısmı bu faz içerisinde bulunmaktadır. 25 K sıcaklık altında ferromanyetik özellikler sergileyen bu faz oda sıcaklığında paramanyetik malzemeler gibi davranmaktadır.  $\text{NdFeB}$  alaşımının mikro yapısında bulunan bu fazın manyetik özellikleri artırıcı bir etkisi bulunmamaktadır [96].

### 1.11.3. Nd-Fe-B Esaslı Miknatısların Üretim Yöntemleri

$\text{NdFeB}$  esaslı manyetik malzemelerin üretiminde kullanılan yöntemler mikro yapıyı etkilediğinden manyetik özelliklerin belirlenmesinde doğrudan etkili olmaktadır. Manyetik domenler, mikro yapıda bulunan fazlara göre oluşacağından, üretim yöntemi manyetik özelliklerin belirlenmesinde oldukça etkili bir parametredir.

NdFeB esaslı manyetik malzemeler, polimer bağı, mekanik alaşımlama, geleneksel toz metalurjisi, sıcak deformasyon, hidrojenleme-parçalama-ayırma-yeniden birleşme (HDDR), melt spinning olmak üzere farklı yöntemlerle üretilmektedir.

### **i. Polimer Bağı NdFeB Mıknatısların Üretimi**

Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen Nd-Fe-B alaşım tozları bir reçine ile karıştırılarak manyetik alanda preslenmektedir. Tozları bir arada tutan reçine olarak, epoksi, polytetra fluorentylene kullanılmaktadır. Manyetik alan altında presleme işlemi ile yapının anizotropik özellik kazanması sağlanır. Presleme işleminin ardından, reçinenin sertleştirilmesi için ısı işlemler uygulanmaktadır [106].

### **ii. Mekanik Alaşımlama**

Mekanik alaşımlama yönteminde, elementel tozlar ilk olarak karıştırma işlemine tabi tutulurlar. Homojen olarak karıştırılan tozlar yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemiyle birkaç saat öğütülür. Öğütme işleminin ilk aşamalarında elementel tozlar birbirine kaynak olmaktadır ve öğütme süresinin artmasına bağlı olarak oluşan ısı, katı durumda tozlar arasında reaksiyon oluşmasına neden olur. Uygun öğütme sürelerinde oldukça ince bir mikro yapı ve istenen fazlar oluşturulabilmektedir [107].

### **iii. Sıcak Deformasyon**

Yüksek sıcaklıkta, Nd-Fe-B alaşım tozlarına deformasyon işlemi uygulanarak yapılan mıknatıs üretimi işlemidir. Bu yöntemde, deformasyon sıcaklığı 600–1000 °C arasında uygulanmaktadır [108].

### **iv. Hidrojenleme-Parçalama-Ayırma-Yeniden Birleşme (HDDR)**

Bu üretim yönteminde katı kütle halindeki malzemeye basınçlı hidrojen altında ısı işlem uygulanmaktadır. Isıtma işlemi vakum altında yapılırken, alaşım 1 bar basınçtaki hidrojenle temas eder. Daha sonra, ortamdaki hidrojen boşatılarak tekrar bir ısı işlem uygulanır. Her iki ısı işlem yaklaşık olarak 650 °C sıcaklıkta yapılır. HDDR yönteminin ilk aşamasını oluşturan bu işlemlerde amaç, Nd'ca zengin fazın hidrojeni absorbe etmesidir. İkinci aşamada ise H'in yapıdan uzaklaştırılması amacıyla işlemler yapılmaktadır [109].

### **v. Geleneksel Toz Metalurjisi**

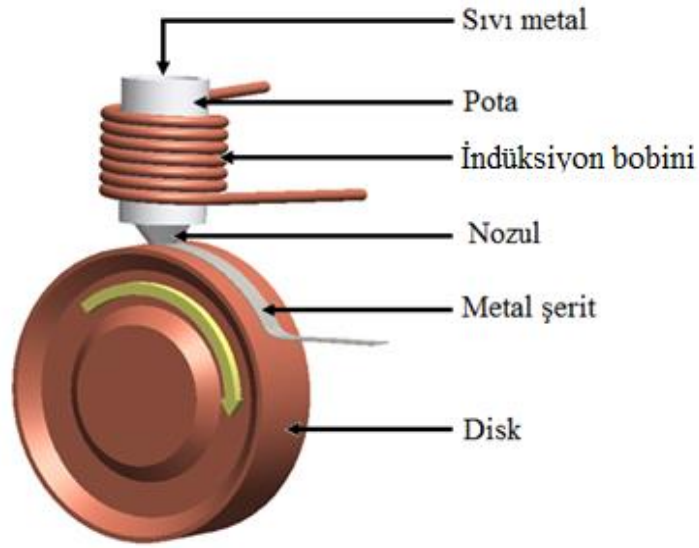
Geleneksel toz metalurji yöntemi, Nd-Fe-B manyetik alaşım tozlarının üretilmesi, preslenmesi ve sinterlenmesi işlemlerini kapsamaktadır. Yüksek performanslı mıknatısların

üretimi genellikle bu yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Bu üretim yönteminde, farklı yöntemler kullanılarak üretilen Nd-Fe-B alaşım tozları, parça üretimi için tasarlanan kalıba konularak manyetik alan altında preslenir. Presleme işlemi ile tozlar arasında gerçekleşen mekanik bağlar tozların bir arada, dağılmadan kalması sağlanır. Presleme işlemi, uygulanan manyetik alana paralel veya dik olarak yapılabilmektedir. Ancak, uygulanan manyetik alana dik yönde yapılan presleme işlemi anizotropik mıknatıs üretimine olanak sağladığından, daha etkili bir presleme yöntemidir. Presleme işleminin ardından kalıptan çıkartılan ham mukavemetli parça, belirlenen sinterleme sıcaklığında ve sinterleme atmosferinde sinterlenir. Sinterleme işleminin devamında farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler yapılmaktadır [110].

#### **vi. Melt Spinning (Eriyik Savurma) Yöntemi**

NdFeB kalıcı mıknatısların diğer bir üretim yöntemi de melt spinning yöntemidir. Melt spinning, şerit olarak isimlendirilen ince şerit formundaki metalik cam alaşımları veya amorf metal üretmek için kullanılan bir üretim yöntemidir. Bu yöntem, Duwez ve arkadaşları [30,31] tarafından 1960 yılında geliştirilmiştir ve son elli yıldır çok sayıda ikili, üçlü ve çoklu amorf ve metalik cam alaşımların sentezlenip üretilmesi amacıyla kullanılmaktadır [32]. Melt spinning işleminde, yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzemeden imal edilmiş bir pota içerisine yerleştirilen ingot alaşım, indüksiyon ısıtma sistemi gibi sistemler kullanılarak ergime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Kimyasal olarak kararlı pota içerisindeki sıvı metal, potanın dip kısmında bulunan belirli şekil ve boyutlardaki nozuldan (delikten), basınçlı inert gaz ile bakır gibi ısı iletkenliği yüksek, yüksek hızlarda dönmekte olan disk üzerine gönderilerek yüksek soğuma hızlarında ( $\approx 10^6$  K/s), çok ince şerit formunda katılaşması sağlanır (Şekil 1.28) [31,33,34]. NdFeB esaslı manyetik malzemelerin özellikleri içyapıya oldukça duyarlı olduğundan, bu tür mıknatısların üretiminde daha çok melt spinning tekniği tercih edilmektedir [38,39]. NdFeB esaslı mıknatısların soğuma hızı ve mikro yapıya bağlı olarak değişen manyetik özellikleri melt spinning üretim parametreleri (disk hızı, püskürtme basıncı, nozul ile disk arasındaki mesafe vb.) kontrol edilerek değiştirilebilir. Bu yöntem kullanılarak nanokristalli veya amorf olarak üretilen NdFeB şeritler daha sonra öğütme ve sinterleme işlemi uygulanarak Nd-Fe-B esaslı mıknatısların üretimi gerçekleştirilmektedir.





Şekil 1.28. Melt spinning sisteminin şematik görünümü.

### 1.12. Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı

Nd-Fe-B esaslı mıknatısların keşfedildiği 1983 yılından günümüze manyetik, termal, yapısal ve kimyasal özelliklerini belirlemek ve geliştirmek amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Bu alanda ilk çalışmalar Sagawa ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Yöntem olarak geleneksel toz metalurjisi yöntemini kullanmışlardır.  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  manyetik alaşımını ark ergitme sistemiyle toz halinde üretmişler, daha sonra bilyeli öğütme işlemi kullanarak ortalama toz boyutunu  $100\ \mu\text{m}$ 'dan  $3\ \mu\text{m}$ 'a kadar düşürmüşlerdir. Yapılan presleme ve sinterleme işlemleriyle birlikte ürettikleri hacimsel malzemenin birim hacim başına enerji miktarını  $290\ \text{kJ/m}^3$  olarak bulmuşlardır [15].

Nd-Fe-B esaslı mıknatısların hızlı katılaştırma yöntemlerinden biri olan melt spinning yöntemi kullanılarak üretimi Croat ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Farklı disk hızları kullanılarak yapılan üretimlerde disk hızının artmasına bağlı olarak mikro yapısal ve manyetik özelliklerin değiştiği vurgulanmıştır. Maksimum enerji, disk hızının  $19\ \text{m/s}$  olduğu deneylerde,  $14\ \text{MGOe}$  olarak kaydedilmiştir. Yapılan XRD analizlerinde kristallilik derecesinin disk hızının artmasıyla birlikte artan soğuma hızından dolayı azaldığı tespit edilmiştir [24].

J. N. Chapman ve arkadaşları, farklı bileşimdeki Nd-Fe-B esaslı manyetik alaşımı kullanarak, melt spinning yöntemiyle sabit disk hızında yaptıkları üretimlerde, şerit kalınlığının ortalama  $40\ \mu\text{m}$  civarında ve ortalama mikro yapı tane boyutunun  $20\text{--}30\ \text{nm}$

arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Ancak, yapılan TEM analizlerinde, bazı b6lgelelerde tanelerin oldukça kaba olduğu ve bunun sebebinin de ortamda bulunan argonun gaz boşluklarına neden olarak soğuma hızını dūřürmesine bağlamışlardır. Yaptıkları çalışmada, ürettikleri şeritlerin koersivitelerinin bileşime göre farklılık gösterdiğini ancak, sinterlenmiş miktanistan daha yüksek koersiviteye sahip olmasına karşın, daha dūřük enerji ürettiklerini ortaya koymuşlardır [29].

R. Coehoorn ve J. Duchateau,  $Nd_{13,5}Fe_{79,6}B_{6,9}$  alaşımını kullanarak melt spinning yöntemiyle yapmış oldukları şerit üretimi işleminde, disk hızının artmasına bağlı olarak şerit kalınlığının artığını ifade etmişlerdir. Yapılan çalışmada, disk hızı 3-30 m/s arasında değiştirilmiş ve artan disk hızı ile şerit kalınlığının 100  $\mu m$ 'dan 15  $\mu m$ 'a kadar azalmıştır. Aynı çalışmada, mikro yapısal değişim incelenmiş, disk hızının artmasına bağlı olarak azalan şerit kalınlığıyla ortalama mikro yapı tane boyutunun 10  $\mu m$ 'dan 0,3  $\mu m$ 'a kadar küçüldüğünü belirlemişlerdir. Farklı disk hızlarında üretilen şeritler için en yüksek  $(BH)_{maks}$  değerisi ise 16 m/s disk hızında 15 MGOe olarak bulunmuştur [90].

Lai Bin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, melt spinning yöntemiyle farklı disk hızları kullanılarak mikro yapısal ve manyetik özelliklerin hangi yönde değiştiği araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda  $Nd_{29,9}Fe_{64,6}Co_4G_{0,6}B_{0,9}$  manyetik alaşımı kullanılmıştır. Farklı disk hızlarında yapılan üretimlerde optimum sonuçlar 25 m/s disk hızında elde edilmiştir. Yapılan değerlendirmelerde, ortalama tane boyutunun şerit kalınlığına göre değiştiği, disk ile temas eden bölgedeki ortalama tane boyutunun diğer bölgelere oranla çok daha küçük olduğu ortaya konmuştur [33].

C. Wang ve M. Yan,  $Nd_{29,9}Fe_{64,6}Co_4G_{0,6}B_{0,9}$  alaşımı üzerinde yaptıkları mikro yapısal incelemelerde soğuma hızının artmasının, şerit kalınlığı (25-30  $\mu m$ ) boyunca homojen bir yapının oluşmasını sağladığını ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, ortamda bulunan argon gazı basıncından dolayı, şeridin disk ile temas eden yüzeyinde gaz ceplerinin oluştuğu ve bu bölgelerde soğuma hızının dūřmesinden dolayı daha kaba taneli bir yapının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Üretilen şeritlerin ortalama mikro yapı tane boyutunun 100 nm ile 150 nm arasında değiştiği ifade edilmiştir [111].

Wen-sheng Sun ve arkadaşları tarafından melt spinning yöntemi kullanarak  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı şeritleri üretilmiştir. Bu işleminde sabit disk hızı (36 m/s) kullanılmıştır. Mikro yapıda  $Nd_2Fe_{14}B$  sert manyetik fazının yanında, yumuşak manyetik özelliklere sahip  $\alpha$ -Fe ve Nd'ca zengin fazların bulunduğunu tespit etmişlerdir. Üretilen şeritlerin birim hacimde 89 kJ'lük enerji ürettiğini ifade etmişlerdir [112].

Spunpei Ozawa ve arkadaşlarının Nd-Fe-B esaslı magnet alaşımını kullandıkları çalışmada, melt spinning ve su soğutmalı bakır kalıp kullanılarak farklı soğuma hızlarında şerit ve 1-1,5 mm çapında 50 mm uzunluğunda hacimsel malzeme üretimini gerçekleştirmişlerdir. Su soğutmalı bakır kalıba yapılan döküm işlemleri sonucu dendritik, melt spinning yöntemi kullanarak farklı disk hızlarında yaptıkları üretimlerde ise eş eksenli hücrel bir yapının oluştuğu, ayrıca amorf bir yapıya rastlanmadığını ifade etmişlerdir. Yine aynı çalışmada, metalik kalıba yapılan döküm işlemlerinde elde edilen soğuma hızının  $3,3 \times 10^2 - 1,2 \times 10^3$  K/s arasında, üretilen farklı kalınlıktaki (13–55  $\mu\text{m}$ ) şeritler için soğuma hızlarının  $4,3 \times 10^5 - 1,5 \times 10^6$  K/s arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Farklı mikro yapıların oluşumunu soğuma hızlarındaki farklılığa dayandırmışlardır. Metal kalıba yapılan döküm işlemleriyle üretilen silindirik numunelerin koersivite değerlerinin kalınlığın azalmasına (soğuma hızının artmasına) bağlı olarak arttığı, ancak bu değer 100 kA/m'nin altında olduğunu ifade etmişlerdir. Bunun nedenini, soğuma hızının yavaş olmasına bağlı olarak yapıda  $\alpha\text{-Fe}$ 'in oluşması ile açıklanmıştır. Melt spinning yöntemiyle yapılan üretimlerde de silindirik numunelere benze şekilde artan şerit kalınlığıyla birlikte koersivite değeri azalmakta ancak en kalın şeridin (55.5  $\mu\text{m}$ ) dahi koersivite değeri 1 mm çapındaki silindirik numuneden daha yüksek (135 kA/m) olduğu tespit edilmiştir. Yapılan DSC analizlerinde şerit kalınlığının artmasına bağlı olarak Curie sıcaklığının azaldığını tespit etmişlerdir. Ancak 13  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki şerit için amorf bir yapı oluştuğundan dolayı Curie sıcaklığı ve koersivite değeri alınamamıştır [46].

Sinterlenmiş miktatısların üretiminde ortalama parçacık (toz) boyutu büyük önem arz etmektedir. Yukarıdaki çalışmalardan da anlaşılacağı üzere, melt spinning yöntemiyle hızlı katılaştırılarak yüksek manyetik özelliklere sahip şeritlerin ortalama boyutu, sinterleme için uygun değildir. Bu nedenle, melt spinning yöntemiyle üretilen şeritlerin boyutlarının küçültülmesi gerekmektedir. Ancak alaşım, içerdiği Nd elementinden dolayı oldukça reaktiftir ve öğütme işlemi sırasında oluşan ısı oksitlenmeyi hızlandıracağından, bu işlemin koruyucu atmosfer altında yapılması gerekir. Bu amaçla yüzey etken madde veya oksitlenmeyi engelleyici ortamlar kullanılarak öğütme işlemi yapılmaktadır.

V. Neu ve L. Schultz, nanokristalli iki fazlı (NdFeB +  $\alpha\text{-Fe}$ ) sistemin oluşturulmasında mekanik alaşımlama işlemini kullanmışlardır. Ancak öğütme işlemi sırasında oksitlenmeyi engellemek amacıyla öğütme ortamı  $10^{-4}$  mbar vakuma alınmış ve ardından argon gazı gönderilerek, argon atmosferinde öğütme işlemini yapmışlardır. Öğütme öncesi yapılan

analizlerde %0,1 olan oksijen oranı, mekanik alaşımlama işlemleri sonrasında %0,4 kadar artmıştır [54].

V. M. Chakka ve arkadaşlarının manyetik nano partiküllerin bilyeli öğütme işlemiyle üretilmesiyle ilgili olarak yaptıkları çalışmalarda, oksitlenmeyi, öğütme sırasında oluşan plastik deformasyon ve soğuk kaynağı engellemek amacıyla toz ağırlığının %10 ile %12'si arasında değişen, yüzey etkin maddeler olan oleik asit ve oleil amin kullanmışlardır. Kullandıkları maddeleri çözmek için ise %99,8 saflıkta organik bir bileşik olan heptan kullanmışlardır. 1 saat ile 50 saat arasında değişen öğütme sürelerinde parçacık şeklinde ve boyutunda olan değişimler incelenmiştir. 5 saatlik öğütme işlemi sonrası parçacık boyutu 5 nm ile 13 nm arasında değişirken 25 saatlik öğütme işlemi sonrası tozların uzadığı ve kalınlıklarının 3 ile 6 nm, uzunluklarının 7 ile 20 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir [57].

G. Akdoğan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, öğütme işleminde yüzey etken madde olan oleik asit ve organik çözücüsü olan heptanı kullanmışlardır. 6 ve 12 saatlik öğütme işlemi ile ortalama parçacık boyutu 200  $\mu\text{m}$ 'dan 25  $\mu\text{m}$ 'a kadar düşürülmüştür. Yapılan öğütme işleminde, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak yapının kristallilik derecesinin azaldığını tespit etmişlerdir. Aynı zamanda bu çalışmada, öğütme süresiyle değişen parçacık şekilleri incelenmiştir. Kısa öğütme süreleri için yapraksı olan parçacık şekli, öğütme süresinin artmasıyla birlikte küresel forma dönüşmüştür. Yapraksı tozların koersivitesi 4kOe iken, küresel parçacıkların koersivite değeri 2,5 kOe olarak bulunmuştur [60].

K.Simeonidis ve arkadaşlarının yürütmüş olduğu çalışmada, koruyucu ortamda yapılan öğütme işlemleri sırasında yapısal ve manyetik özelliklerdeki değişim incelenmiştir. Yapısal incelemelerde, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak, Akdoğan'nın yapmış olduğu çalışmaya benzer olarak kristallilik derecesinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Öğütme süresinin artmasıyla birlikte ortalama parçacık boyutu 40  $\mu\text{m}$ 'dan, 15 nm'ye kadar azaltılmıştır. 35 saatlik öğütme süresine kadar düzensiz şekilli parçacıklar, öğütme süresinin artmasıyla birlikte 20 nm uzunluğunda 4 nm genişliğinde nano çubuklara dönüşmüştür. Yapılan termal incelemelerde öğütme süresiyle Curie sıcaklığında önemli bir değişim olmamış ve Curie sıcaklığı 300 °C civarında tespit edilmiştir. Manyetik ölçümlerde, tozların koersivitelerinin, ilk 10 saate kadar olan öğütme işlemiyle arttığı, daha sonra öğütme süresinin artmasına bağlı olarak azalmıştır. 10 saatlik öğütme işlemi sonrası parçacıkların koersivite değeri 4,4 kOe olarak bulunmuştur [59].

Bu çalışmanın amacı, manyetik  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  ingot alaşımından melt spinning yöntemiyle kaba boyutlu toz üretmek, üretilen tozların boyut küçültme amacıyla bilyeli öğütme işlemiyle öğütülerek mikron ve nano boyutlarda toz elde edilmesi, bu tozlardan presleme ve kontrollü atmosferde sinterleme işlemleri ile sert manyetik malzeme elde etmek, üretilen toz ve sinterlenmiş parçaları mikro yapı, faz yapısı ve manyetik bakımlardan karakterize etmek ve üretim parametrelerini optimize etmektir.

Melt spinning yöntemi kullanılarak yapılan üretimler, yüksek vakum altında ( $10^{-7}$  mbar) gerçekleştirilmiş, kullanılan alaşımın gevrek yapıda olmasından dolayı şerit yerine küresel, çubuksu, elyafı, yapraksı ve pulsu şekillerde kaba boyutlu tozlar üretilmiştir. Üretilen tozların soğuma hızlarını artırmak amacıyla literatürde olmayan teknikler geliştirilerek ilk defa olarak bu çalışmada uygulanmıştır. Bu kapsamda, kullanılan bakır disk ilave bir aparatla soğutulurken diskin sıcaklığı  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülmüştür. Diğer taraftan, yüzeyi pürüzsüz disk ile kaba boyutlu pulsu, elyafı ve yapraksı şekillerde tozlar yerine daha ince boyutlu toz üretmek amacıyla diskin yüzey profili değiştirilmiş, disk yüzeyine belli profilde dişler açılmıştır. Oda sıcaklığında ve  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  şartlarında disk kullanılarak yapılan üretimlerin mikro yapıya olan etkisi araştırılmış ve içyapıda oluşan fazlar belirlenmiştir. Elde edilen mikro yapı tane boyutundan tozların soğuma hızları hesaplanmıştır. Üretim şartlarının değişmesine bağlı olarak malzemenin değişen termal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Mıknatıs üretiminin ikinci aşaması olan öğütme işleminde, toz ve şeritler vakum atmosferi altında yüzey aktif malzeme olan oleik asit kullanılarak farklı öğütme zamanlarında öğütülmüş, her bir öğütme zamanı için ortalama toz boyutu belirlenerek gerekli faz, termal ve manyetik özelliklerdeki değişim karakterize edilmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Alaşım

Bu çalışma kapsamında, melt spinning yöntemi kullanılarak  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  esaslı sert manyetik malzeme üretimi hedeflenmiştir. Kullanılan  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı ingot halinde Alfa Aesar firmasından temin edilmiş olup, alaşımın yüzde ağırlık ve yüzde atomsal bakımdan kimyasal bileşimi Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Manyetik malzeme üretiminde kullanılan  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  ingot alaşımın kimyasal bileşimi.

Elementler	Fe	Nd	B
Ağırlık oranı (%)	66	33	1
Atomsal oran (%)	77	18	8

### 2.2. Kullanılan Melt Spinning Düzeneği

$Nd_{15}Fe_{77}B_8$  esaslı sert manyetik malzeme üretimi farklı işlem adımlarıyla gerçekleştirilen bir prostestir. Birinci adım,  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımından melt spinning yöntemiyle yüksek vakum altında kaba boyutlu toz üretimini kapsamaktadır. İkinci adımda, tozların vakum altında ve koruyucu özellikteki yüzey aktif madde ortamında, yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemi ile boyutlarının küçültülmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Son işlem adımı olarak, boyutu küçültülen tozlardan hacimsel parça üretmek amacıyla bir kalıp içerisinde presleme ve yine koruyucu atmosfer altında sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Belirtilen her bir üretim adımı sonunda üretilen toz ve hacimsel parçaların karakterizasyonu kapsamında DSC analizi ile alaşımın dönüşüm sıcaklıklarının ortaya çıkartılması, SEM ve TEM incelemeleri ile oluşan mikro yapıların belirlenmesi, X-ışını analizi (XRD) ile faz yapısının anlaşılması ve VSM yöntemi ile manyetik özelliklerin belirlenmesi gibi karakterizasyon çalışmaları yapılmış; bu analizlerden elde edilen bulgulara göre çalışmalar yönlendirilerek en optimum değerlere ulaşılmaya çalışılmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasında  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  manyetik ingot alaşımından kaba boyutlu toz üretme işlemi Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde bulunan ve Şekil 2.1’de şematik resmi verilen melt spinning cihazında

gerçekleştirilmiştir. İlgili cihazın fotoğraf görüntüsü ise Şekil 2.2’de sunulmuştur. Melt spinning tekniği bir hızlı katılaştırma prosesi olup, bu yöntemde indüksiyon ısıtma ile eritilen sıvı metal basınçlı gaz yardımıyla (argon gazı) yüksek hızda dönmekte olan ve yüksek ısıl iletkenliğe sahip bakır malzemedeki disk üzerine püskürtülerek şerit halinde malzeme üretilir.

Şekil 2.2’de görülen melt spinning ünitesi genel itibarıyla 5 ana bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler şunlardır:

- Potanın ve diskin bulunduğu ve aynı zamanda metal eritme ve şerit üretiminin gerçekleştirildiği vakum odası
- İndüksiyonun ısıtma ve soğutma ünitesi
- Basınçlı gaz gönderme ünitesi
- Metal eritme potasını hareket ettiren ve pota-disk arası mesafeyi ayarlayan pota hareket mekanizması
- Kontrol paneli

Vakum odası, ingot halindeki alaşımın, bakır indüksiyon bobini içerisine yerleştirilmiş hegzagonal bor nitrür malzemedeki pota içerisinde eritildiği ve dönmekte olan bakır disk üzerine basınçlı gaz ile gönderilerek şerit halinde katılaştırma işleminin yapıldığı bölümdür. Ergitme işleminin yapıldığı potanın iç çapı 26 mm, dış çapı 40 mm ve boyu ise 110 mm’dir. Potanın dip kısmında bulunan ve dikdörtgen şeklindeki nozulun boyutları ise, 0,5x8 mm’dir. Eritilen metalin sıcaklığı optik sistem esasına göre çalışan sıcaklık kontrol cihazı ile kontrol edilmekte, cihaza ait lazer ışını sürekli olarak pota içerisindeki metale yönelmiş durumdadır. Toz ve şerit üretme işlemlerinde farklı bakır diskler kullanılmış olup, her iki diskin çapı da 27 cm’dir. Şerit üretimlerinde kullanılan diskin yüzeyi pürüzsüzdür ve her deney öncesi disk yüzeyi ince zımpara ile temizlenmektedir. Literatürde bulunmayan ve şerit yerine doğrudan toz üretmek amacıyla tasarlanıp üretilen dokulu diskin yüzeyinde dişler bulunmaktadır. Bir dişli çarkı andıran bu diskin tüm yüzeyinde tek ekseninde 55° açılı ve 2 mm derinliğinde dişler açılmıştır. Diskin yüzeyine basınçlı gazla gönderilen sıvı metal dişler aracılığıyla dağıtılarak toz halinde katılaşması sağlanmaktadır. Şekil 2.3’te bu çalışmada kullanılan düz ve dokulu disklerin katı model şekilleri gösterilmiştir.

İndüksiyon sistemi, indüksiyon cihazı ve bakır boruları soğutmada kullanılan soğutma ünitesinden oluşmaktadır. İndüksiyon cihazı 30 kW gücünde ve 80 KHz frekansındadır.

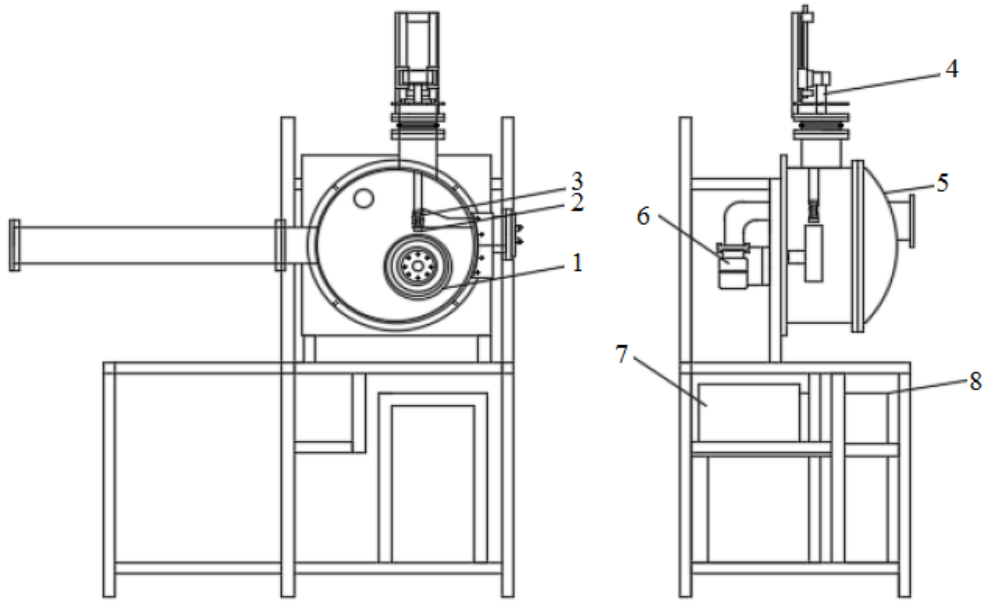
İndüksiyon ısıtmada kullanılan bakır borunun dış çapı 8 mm olup, yay şeklinde oluşturulan bobinin iç çapı 45 mm, dış çapı ise 57 mm'dir.

Basınçlı gaz gönderme sisteminde %99,999 saflıkta argon gazı kullanılmaktadır. Sistemde paslanmaz çelik malzemeden üretilmiş iki adet gaz depolama tüpü bulunmakta, deney öncesi yüksek saflıktaki argon gazı ana tüpten bu iki adet tüpe doldurulmakta, valfler ve basınç ayar mekanizmasıyla istenilen basınçta argon gazı pota içerisine gönderilerek erimiş metal bakır disk üzerine sevk edilmektedir. Vakum odası iki adet vakum pompası ile (bir adet genel vakum pompası ve bir adet turbo moleküler vakum pompası) vakumlanarak  $10^{-7}$  mbar vakum değerine çıkılmaktadır. Maksimum vakum değerine ulaşıldıktan sonra vakum odasına yüksek saflıktaki argon gazı gönderilerek tekrar vakum işlemi yapılarak içerisinde atmosfer havasından temizlenmesi sağlanmaktadır.

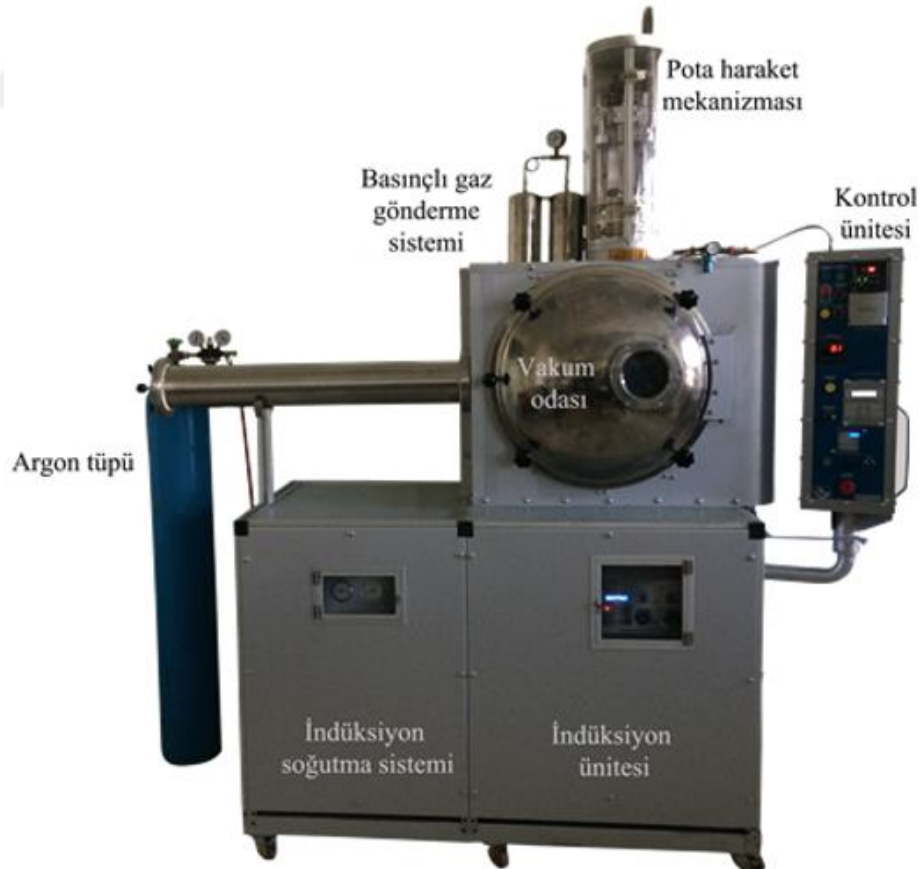
Pota hareket mekanizması potanın aşağı-yukarı hareketini sağlayarak potanın istenilen mesafede diske yaklaşmasını temin etmektedir. Bu mekanizma üzerinde bulunan bir mikrometre yardımıyla istenilen mesafe hassas şekilde ayarlanmaktadır. Ayrıca, kontrol panelinde bulunan elektronik aparata sayısal değer girilerek pota-disk arası mesafe sayısal olarak da ayarlanabilmektedir.

Cihaz üzerindeki tüm kontrol ve ayarlar kontrol paneli aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Bu panel üzerinde bakır diskle ilgili hız kontrol cihazı, vakum kontrol cihazları, sıcaklık kontrol cihazı ile indüksiyon sisteminin açılıp kapanmasını ve potanın aşağı-yukarı yöndeki hareketlerini sağlayan butonlar bulunmaktadır.

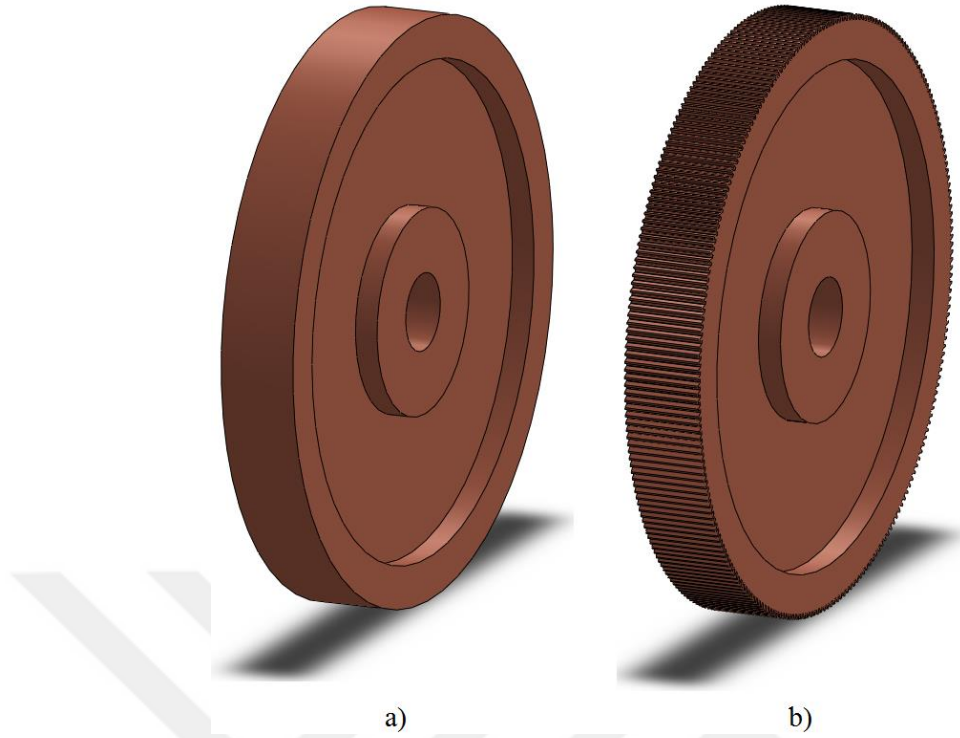




Şekil 2.1. Kullanılan melt spinning ünitesinin şematik resmi. 1-Bakır disk, 2-metal eritme potası, 3-İndüksiyon bobini, 4-Pota-disk arası mesafe ayar mekanizması, 5-Vakum odası kapağı, 6-Turbomoleküler vakum pompası, 7-Genel vakum pompası, 8-İndüksiyon ısıtma ünitesi.



Şekil 2.2. Melt spinning ünitesi fotoğraf görüntüsü.



Şekil 2.3. Kullanılan diskler. a) Düz disk, b) dokulu disk.

## 2.1. Melt Spinning Yöntemiyle Toz Üretimi

Yüksek vakum altında, melt spinning yöntemiyle  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  esaslı manyetik malzemenin üretildiği bu çalışmada, farklı disk yüzey profilleri ve farklı disk yüzey sıcaklıkları kullanılmış; bu değişkenlerin üretilen malzemelerin mikro yapı, termal ve manyetik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

$Nd_{15}Fe_{77}B_8$  esaslı manyetik malzeme üretme işleminin birinci aşaması  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  ingot alaşımından yüksek vakum ortamında ( $10^{-7}$  mbar) kaba boyutlu toz üretme işlemidir. Bu işlem için Şekil 2.3'te gösterilen düz yüzeyli ve dokulu diskler kullanılmıştır. Alaşım tozları yukarıda detaylarıyla açıklanan ve Şekil 2.2'de gösterilen laboratuvar tipi melt spinning cihazı kullanılarak üretilmiştir. Toz üretim işlemi, hegzagonal bor nitrürden imal edilmiş pota içerisine konan  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  ingot alaşımının, indüksiyon sistemi ile yüksek vakum altında ergitilerek, potanın dip kısmındaki dikdörtgen kesitli nozul yardımıyla bakır disk üzerine yüksek basınçlı ve yüksek saflıktaki (%99,999) argon gazı ile püskürtülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Toz üretme işlemleri 0,5x8 mm boyutlarında dikdörtgen kesitli nozul, 52 m.s<sup>-1</sup>'lik disk hızı, 0,5 bar'lık püskürtme gaz basıncı ve 1300-1350 °C sıvı metal sıcaklığı (alaşımın likidüs sıcaklığı yaklaşık 1250 °C'dir) üretim parametreleri kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan, toz üretimi esnasında metali eritmede kullanılan bakır bobinin konstrüksiyon gereği bakır diske yakın mesafede bulunmasından dolayı diskin ısınmasına sebep olduğu, bu durumun elde edilen tozların mikro yapılarının nispeten kabalaşmasına ve soğuma hızlarının azalmasına neden olduğu anlaşılmıştır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için, daha önce literatürde hiç denenmemiş olan diskin soğutulması işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, yüksek soğutma etkisi bulunan freon gazlı soğutmalı sistem kullanılmış, bu gazla soğutulan ilave bir bakır blok bakır diskin soğutulmasında kullanılmıştır. Bu işlem neticesinde bakır diskin sıcaklığı  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülerek, üretilen tozların soğuma hızları artırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan üretim parametreleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Melt spinning yöntemiyle yapılan farklı üretim şartları.

	Disk türü	Disk yüzey sıcaklığı	Disk hızı	Püskürtme basıncı	Disk ile nozul arasındaki mesafe	Püskürtme sıcaklığı	Nozul boyutları
Üretim 1	Düz	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	52 m/s	0,5 bar	1 mm	$\approx 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$	8x0,5 mm
Üretim 2	Dokulu	$-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	52 m/s	0,5 bar	1 mm	$\approx 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$	8x0,5 mm
Üretim 3	Düz	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	52 m/s	0,5 bar	1 mm	$\approx 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$	8x0,5 mm
Üretim 4	Dokulu	$-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	52 m/s	0,5 bar	1 mm	$\approx 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$	8x0,5 mm

#### 2.4. Mekanik Öğütme İşlemi

Bu çalışmada, farklı koşullar altında üretilen tozlar, optimum manyetik özellikte parça üretimi açısından oldukça kaba boyutlu olduklarından öğütülerek boyutlarının küçültülmesi ihtiyacı doğmuştur. Bu amaçla, melt spinning sonrası üretilen tozlar yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bilyeli öğütme işlemi, alaşım tozlarının yüksek oksitlenme eğilimlerinden dolayı vakum altında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, özel olarak tasarlanıp takım çeliğinden üretilen 250 ml hacmindeki öğütme kabının iç yüzeyi bor karbür ile yüzey sertleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Tek hazneli Fritsch Pulverisette 6 model (Şekil 2.4) öğütme cihazında 300 dev/dk'lık sabit hızda öğütme gerçekleştirilmiştir. Öğütme işleminde 5 mm çapında tungsten karbür bilyeler kullanılmış, bilye/toz oranı 10:1 seçilmiştir. Alaşımın bileşimde bulunan ve nadir toprak elementlerinden biri olan Nd'un oldukça reaktif element olmasından dolayı öğütme işlemi koruyucu ve yüzey aktif madde kullanılarak  $10^{-3}$  mbar vakum altında gerçekleştirilmiştir. Koruyucu yüzey aktif madde olarak toz ağırlığının %10-12 arasında değişen ve %99,99 saflıkta oleik asit ve oleik asidi çözmek amacıyla %99,99 saflıktaki hekzan ve heptan organik sıvıları kullanılmıştır. Toz

boyutunun termal ve manyetik özelliklere etkisini incelemek amacıyla 90, 150, 210, 270, 330, 390 ve 450 dk'lık öğütme sürelerinde öğütme işlemleri yapılmıştır. Öğütme sonrasında tozların oleik asitten temizlenerek kurutulmuşlardır. Boyutu küçültülen tozların oksitlenmesi ve yanmasını engellemek amacıyla temizleme ve kurutma işlemlerinin tamamı eldivenli kutu (glove box) içerisinde yapılmış ve glove box %99,999 saflıkta argon gazı aracılığıyla temizlenip vakumlanmıştır. Farklı sürelerde öğütülen tozlar, değirmen içerisinde hekzan ile yıkandıktan sonra süzme işlemiyle oleik asitten arındırılmıştır. Yıkanan ve kurutulan tozlar  $10^{-3}$  mbar vakum altında vakumlu tüplerde saklanmıştır.



Şekil 2.4. Öğütme işleminin yapıldığı, tek hazneli gezegen tip öğütme cihazı.

## 2.5. Ortalama Toz Boyutu Hesaplama

Melt spinning işlemiyle farklı üretim koşulları altında üretilen kaba boyutlu tozların toz boyutuna göre ayrılması işlemleri için Retch marka (Şekil 2.5) titreşimli eleme cihazı kullanılmıştır. Alaşım tozları 36, 45, 90, 180, 250 ve 355  $\mu\text{m}$ 'luk elek serisinde 30 dakika süresince elenmiştir.

Ortalama toz boyutunun hesaplanmasında Malvern Mastersizer 2000e model (Şekil 2.6) lazerli parçacık boyutu hesaplama cihazı kullanılmıştır. 355  $\mu\text{m}$ 'luk elek altına geçen

tozlardan konileme-dörtleme yöntemi ile alınan toz numunelerin ortalama parçacık boyutu ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ) ve boyut dağılımı hesaplanarak ilgili grafikler çizilmiştir.



Şekil 2.5. Retch marka elek analizi cihazı.



Şekil 2.6. Lazer saçınımlı parçacık boyutu ölçüm cihazı.

## 2.6. Metalografik İşlemler

Düz ve dokulu disk kullanılarak üretilen toz ve şeritler için yapılan eleme işlemleri için, her bir elek aralığından alınan numuneler, mikro yapı incelemeleri için soğuk bakalite alma işlemi uygulanmıştır. Toz ve şerit numuneler için ayrı ayrı bakalite alma işlemi yapılmıştır. Özel olarak bir yataklama işlemi yapılmamakla beraber şerit ve tozlar rasgele kalıp içerisine dökülerek yataklandırma işlemi yapılmıştır. Soğuk kalıplama işleminde, epoksi reçine ve sertleştirici 5:1 oranında karıştırılarak 20 mm çapındaki kalıplara dökülerek

oda sıcaklığında 24 saat beklenecek sertleşmesi sağlanmıştır. Bakalite alma işleminden sonra her bir bakalit için metalografik işlemler uygulanmıştır. Zımparalama işleminde 800, 1000, 1500, 2500 numaralı zımpara kâğıtları kullanılmış, alaşım tozlarının sudan etkilenmesinden dolayı zımparalama işlemi %98,9 saflıkta etil alkol kullanılarak yapılmıştır. Parlatma işlemi ise, 3 µm'lik ve 1 µm'lik elmas solüsyon kullanılarak yapılmıştır. Dağlama işleminden önce numunelere ultrasonik temizleme işlemi uygulanmıştır. Ultrasonik temizleme işlemi ise %99,99 saflıkta etil alkol içerisinde 15 dk yapılmıştır. Mikro yapıyı ortaya çıkarmak için kimyasal dağlama yapılmış, dağlama ayraç olarak %3'lük nital çözeltisi kullanılmış olup, dağlama işlemi 15 saniye süresince numune üzerine damlatma şeklinde uygulanarak yapılmıştır.

## 2.7. Üretilen Şerit ve Tozların Morfoloji ve Mikro yapı İncelemeleri

Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  esaslı manyetik alaşımı tozların morfoloji ve mikro yapı incelemeleri Zeiss EVO LS10 model taramalı elektron mikroskobun (SEM) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7). Tozların ve sinterlenmiş parçaların EDX analizleri yine bu SEM cihazına bağlantılı Bruker EDX (123 eV) aparatı ile yapılmıştır. Tozların morfoloji incelemeleri, eleme sonrası 25, 36, 45, 63, 90, 125, 180, 250 µm'lik elekler üzerinde kalan tozlardan alınan numunelerden, topografik incelemeler için kullanılan ikincil elektron (SE) modu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Morfoloji incelemeleri için tozlar çift taraflı karbon bandı üzerine yapıştırılmıştır. Üretilen tozların yüksek çözünürlükte ve büyütme oranında mikro yapılarının incelenmesi amacıyla, taramalı elektron mikroskobuna göre çok daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilebilen geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında İhsan Doğramacı Bilkent Üniversitesi Ulusal Nano Teknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'da bulunan, Şekil 2.8.'da görülen ve hızlandırma gerilimi 300 kV olan FEI Tecnai G2 F30 model geçirimli elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).



Şekil 2.8. FEI Tecnai G2 F30 model geçirimli elektron mikroskobu (TEM).



## 2.8. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

Melt spinning yöntemiyle üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların faz yapısını incelemek ve öğütme sonrasında mevcut fazlarda meydana gelen değişimleri belirlemek amacıyla XRD incelemeleri yapılmıştır. Bu işlemler, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan PANalytical X'pert Powder<sup>3</sup> model XRD cihazında (Şekil 2.9)  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) ışınımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm kırınım desenleri oda sıcaklığından  $20 \leq 2\theta \leq 90$  aralığında  $0,02^\circ$ 'lik adımlar ile tek kristal silikon numune tutucu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2.9. X'pert Powder<sup>3</sup> model X-ışını difraktometresi.

## 2.9. Termal Analizler (DSC/DTA)

Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozlarda sıcaklığa bağlı değişimleri ortaya çıkarmak amacıyla DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) analizleri yapılmıştır. Bu amaçla, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Linseis PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.10). Termal analizlerin gerçekleştirildiği



bu yöntemde, numune ve termal olarak kararlı referans numuneyle aynı sıcaklık programı uygulanarak numunedeki sıcaklığa bağlı değişimler incelenmiş ve değişim grafikleri elde edilmiştir. İncelenen numune ve referans örnek aynı anda ısıtıldığında, numunede gerçekleşen kimyasal tepkimeler, faz değişimleri veya yapıda meydana gelen bozulmalar sonucu numune ile referans arasında termal farklar oluşmakta ve bu farklar sürekli olarak kaydedilmektedir. Numune ile referans arasındaki pozitif termal fark ekzotermik, negatif termal fark ise endotermik reaksiyonları göstermektedir. DSC/DTA analizleri 5 °C/dk ısıtma hızında ve %99,99 saf argon gazı atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.



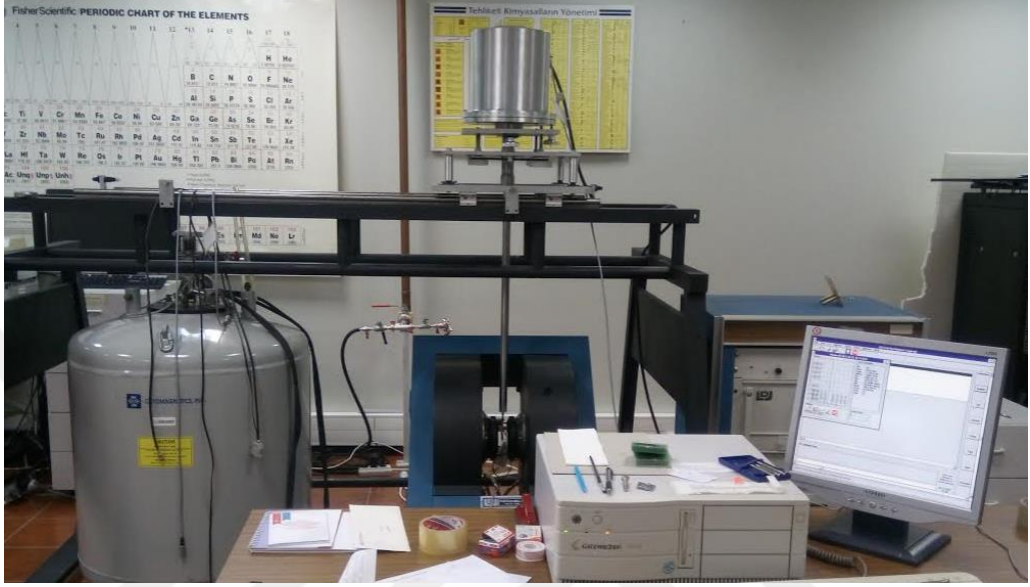
Şekil 2.10. Linseis marka PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı.

## 2.10. Titreşimli Örnek Manyetometresi

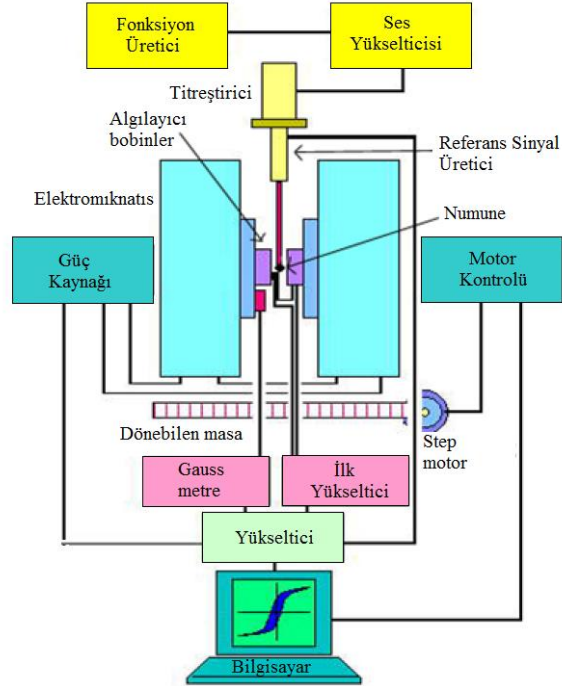
Bu çalışma kapsamında üretilen tozların VSM ölçümleri TUBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsünde bulunan LDJ Electronics 9600 model cihazında 1,5 T'lık manyetik alan altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihazın resmi Şekil 2.11'de gösterilmiştir.

Titreşimli örnek manyetometresinin çalışma prensibi, mıknatıslanma eğilimi (manyetizasyonu) uygulanan manyetik alana göre değişen bir numune, algılayıcı bobinlerin hemen yakınında sinüzoidal şekilde titreştiğinde bobinlerde akı değişimine neden olmaktadır. Elektro mıknatıslar yardımıyla numune etrafında oluşturulan manyetik alan şiddeti artırılıp azaltıldığında numunede değişen manyetizasyon ve sensör (algılayıcı) bobinlerde meydana gelen elektromotor kuvvetindeki değişim, titreşimin genliği ve frekansı sabit tutulması şartıyla birbiriyle orantılıdır.

VSM ölçümü, analizi yapılacak olan numune, manyetik özellik göstermeyen bir çubuğun ucuna yerleştirilir, numune yerleştirilen çubuğun diğer ucu ise titreşim üreticisi bağlıdır (Şekil 2.12). VSM, numunenin manyetik momentini emu, manyetizasyonunu ise, emu/g olarak ölçmektedir ve hassasiyeti oldukça yüksek olup  $10^{-5}$  emu civarındadır.



Şekil 2.11. LDJ Electronics 9600 model VSM cihazı.



Şekil 2.12. Titreşimli örnek manyetometresinin şematik çalışma prensibi [113].

### 3. BULGULAR VE İRDELEME

Bu bölümde, hazır olarak temin edilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  manyetik alaşımından melt spinning yöntemiyle farklı diskler ve soğutma şartları kullanılarak hızlı katılaştırılmış olarak elde edilen kaba boyutlu tozların toz boyutuna bağlı olarak; morfolojileri, mikroyapıları, soğuma hızları, yüzey özellikleri, termal ve manyetik özellikleri verilmiştir. Ayrıca, kompakt malzeme üretimi için kaba olan tozların boyutlarını azaltmak için yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemi uygulanmış, öğütme sonrası yine morfoloji, termal ve manyetik özelliklerdeki değişimler incelenmiş ve sonuçlar bu bölümde sunulmuştur.

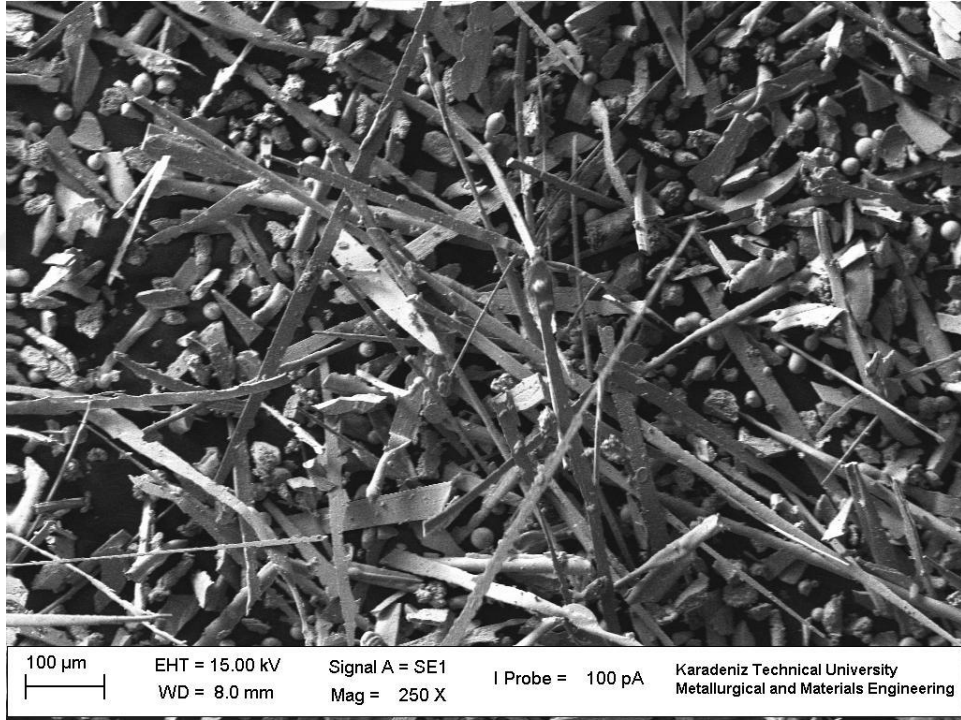
#### 3.1. Melt Spinning Yöntemiyle Üretilen Tozların Morfolojileri

Bu çalışmada, Şekil 2.3'te gösterilen ve Bölüm 2.2'de detaylı şekilde açıklanan iki farklı yüzey şekline sahip diskler kullanılmıştır. Bunlar; yüzeyi pürüzsüz ve yüzeyi dokulu (dişli) disklerdir. Her iki disk ile kaba boyutlu toz üretilmesine rağmen, yüzey yapısına bağlı olarak her bir disk ile farklı morfolojilerde tozlar üretilmiştir. Ayrıca, her bir disk ile üretilen tozların toz şekilleri homojen olmayıp, toz boyutuna bağlı olarak değişmiştir. Üretilen tozların morfoloji incelemeleri için öncelikle eleme işlemi yapılmış, eleme sonrası 25, 36, 45, 63, 90, 125, 180, 250  $\mu m$ 'luk elekler üzerinde kalan tozlardan örnekleme yöntemiyle tozlar alınarak SEM'de morfoloji görüntüleri elde edilmiştir.

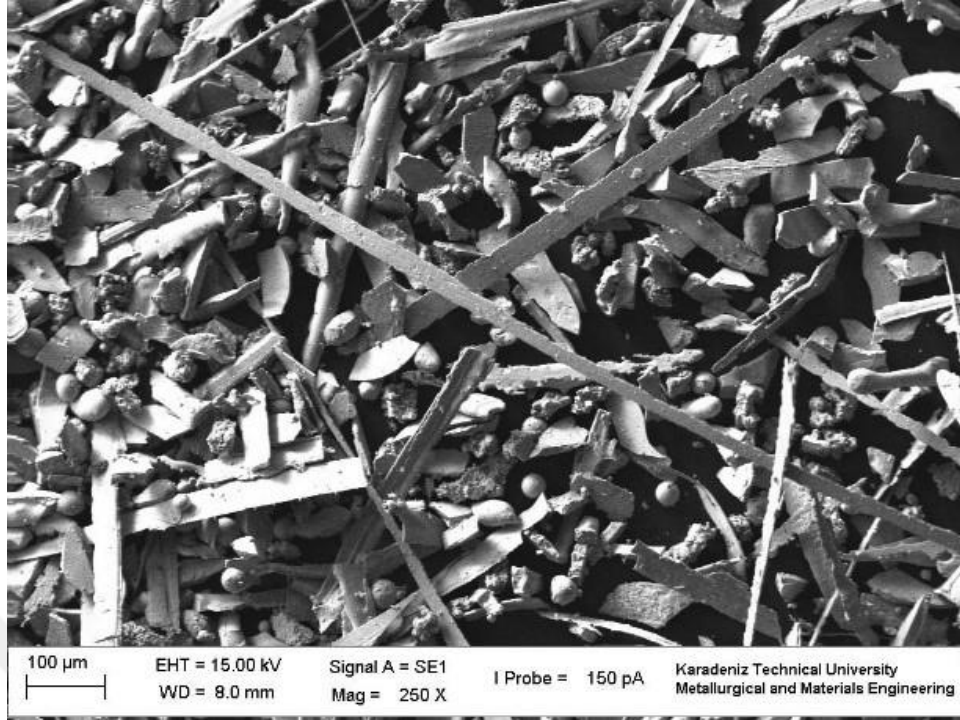
##### 3.1.1. Düz Disk ile Üretilen Şeritlerin Morfolojik İncelemeleri

Şekil 3.1-3.8'de,  $8 \times 0,5$  mm boyutlarında dikdörtgen kesitli nozul ile  $52 \text{ m.s}^{-1}$ 'lik disk hızı, 0,5 bar'lık argon gazı püskürtme basıncı, yüzeyi pürüzsüz bakır disk (Şekil 2.3.a), 1 mm nozul-disk arası mesafe ve yaklaşık  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  alaşım sıcaklığı parametreleri kullanılarak  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  manyetik alaşımından üretilen tozların toz boyutuna bağlı olarak morfolojileri gösterilmiştir. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) ikincil elektron (SE) modunda yapılan morfoloji incelemelerinde, toz boyutuna bağlı olarak toz şekillerinin değiştiği gözlenmiştir. Melt spinning yöntemi, literatürde bilindiği şekli ile sürekli formda şerit üretme yöntemidir. Ancak, bu çalışmada kullanılan  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı bakımından farklı bir durum ortaya çıkmış, sürekli formda şerit yerine kaba boyutlu toz üretilmiştir. Kaba boyutlu olmalarına rağmen üretilen tozların boyutları yaklaşık  $500 \mu m$ 'un altında kalmıştır. Yapılan literatür incelemesinde,  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımının gevrek karakterli olması dolayısıyla

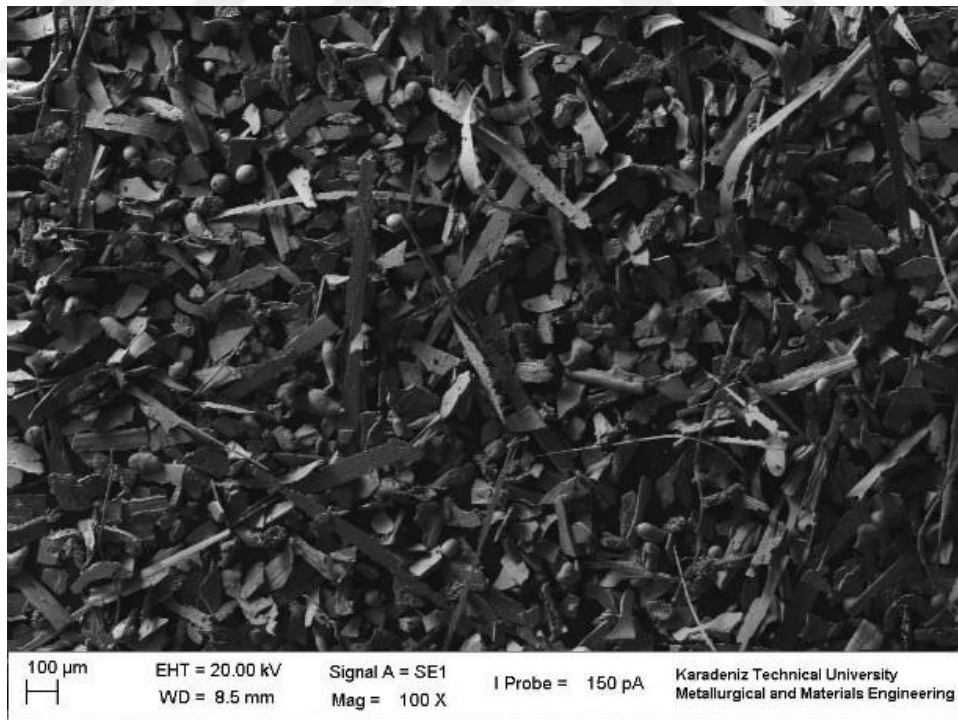
katılaşma esnasında şeritin oluşmadığı, bunun yerine toz elde edildiği anlaşılmıştır [114]. Üretilen tozlar küresel, lifsi, düzensiz, çubuksu, yapraksı ve pulsu şekillere sahiptir. En küçük boyutlu tozlar genellikle küresel ve lifsi şekilli olup, lifsi tozlar yüksek boy/en oranına sahiptirler (Şekil 3.1). Toz boyutu büyüdükçe lifsi ve küresel şekilli toz oranı azalmış, liflerin boyu kısalmış, düzensiz ve pulsu tozların oranı artmıştır (Şekil 3.2-3.5). Nispeten yüksek boyutlu tozlarda homojen bir toz şekli elde edilmiş olup, bütün tozların pulsu (flake) şekle sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.6-3.8). Pulsu tozların genişlikleri 25-100  $\mu\text{m}$ , uzunlukları 80-600  $\mu\text{m}$  ve kalınlıkları ise 5-50  $\mu\text{m}$  aralığında değişmiştir. Ding ve arkadaşları tarafından yapılan benzer bir çalışmada, melt spinning ünitesinde 30 m/s disk hızı, 0.7 mm nozul genişliği şartlarında  $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  ve  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  manyetik alaşımları kullanılarak yapılan üretimde elde edilen pulsu tozların 30-50  $\mu\text{m}$  arası kalınlıkta olduğu, toz genişlik ve uzunluklarının ise 1-2 mm arasında değiştiği ifade edilmiştir [115].



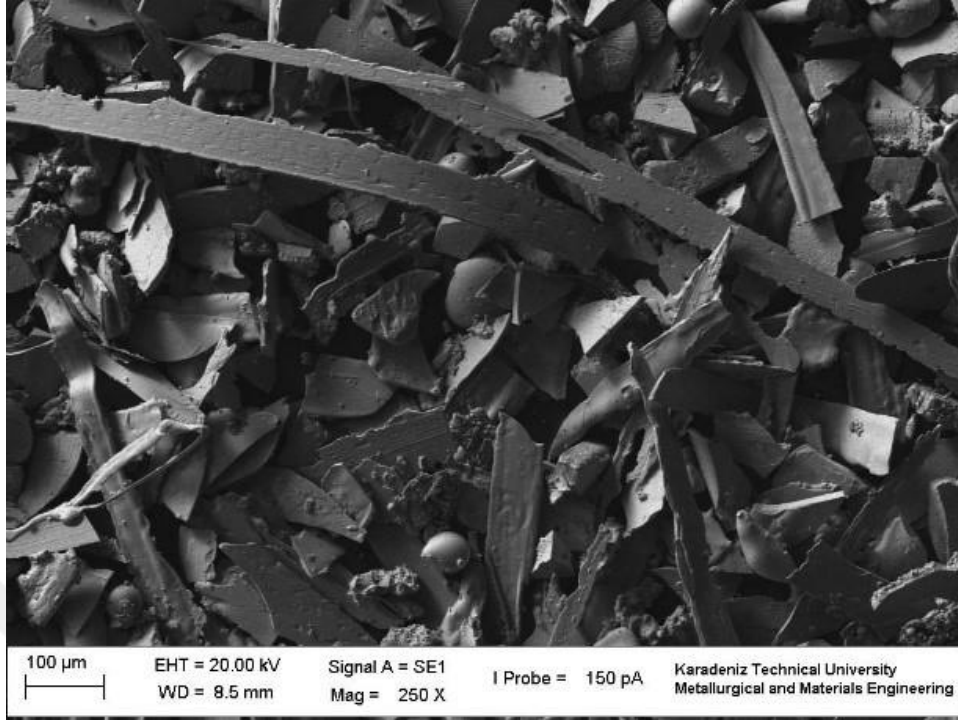
Şekil 3.1. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -25  $\mu\text{m}$ /tava.



Şekil 3.2. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-36/+25 \mu\text{m}$ .



Şekil 3.3. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-45/+36 \mu\text{m}$ .

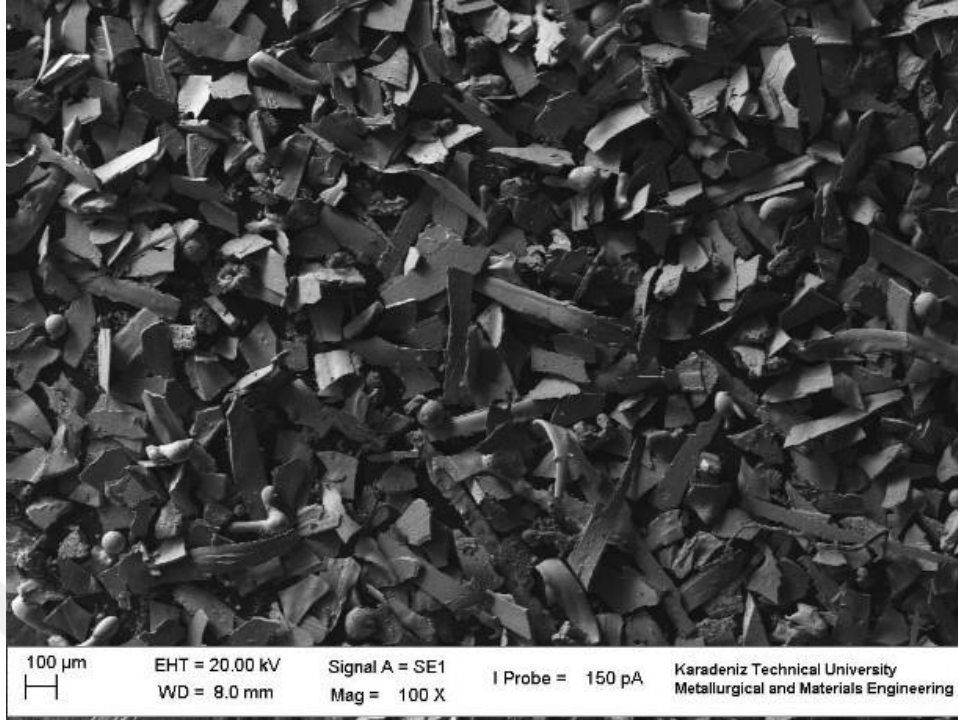


Şekil 3.4. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-63/+45 \mu\text{m}$ .

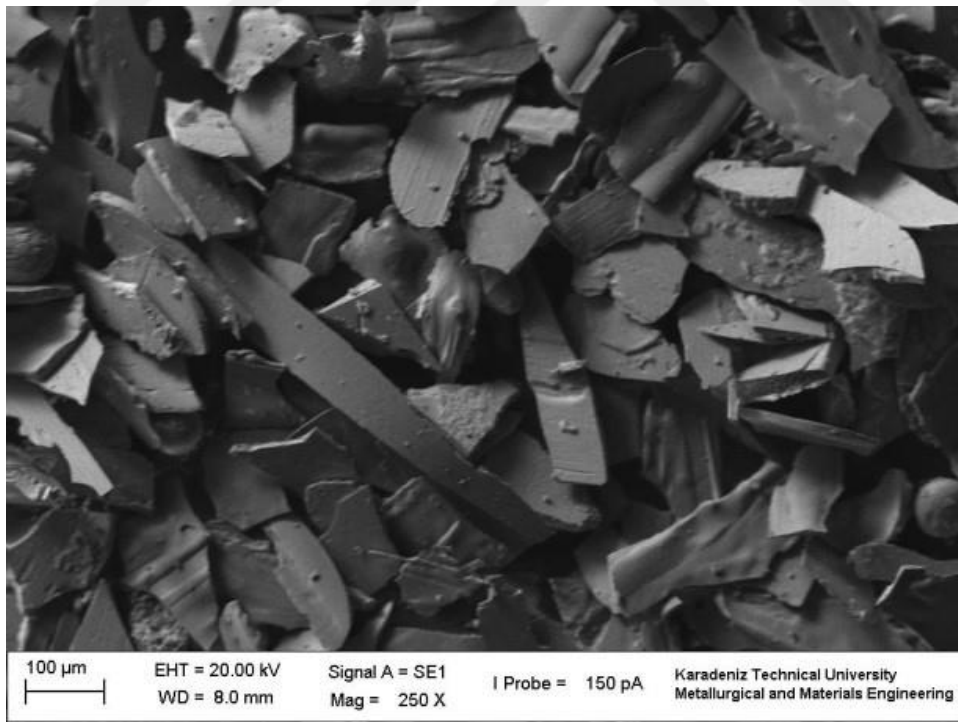


Şekil 3.5. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-90/+63 \mu\text{m}$ .

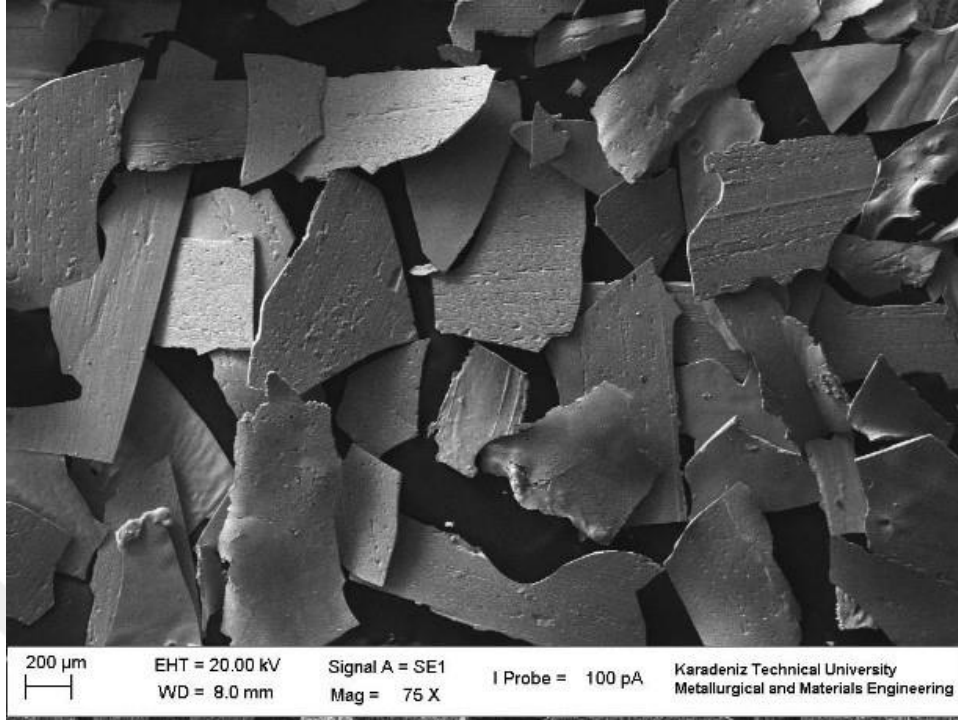




Şekil 3.6. Üretilen  $Nd_2Fe_{14}B$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-125/+90 \mu m$ .

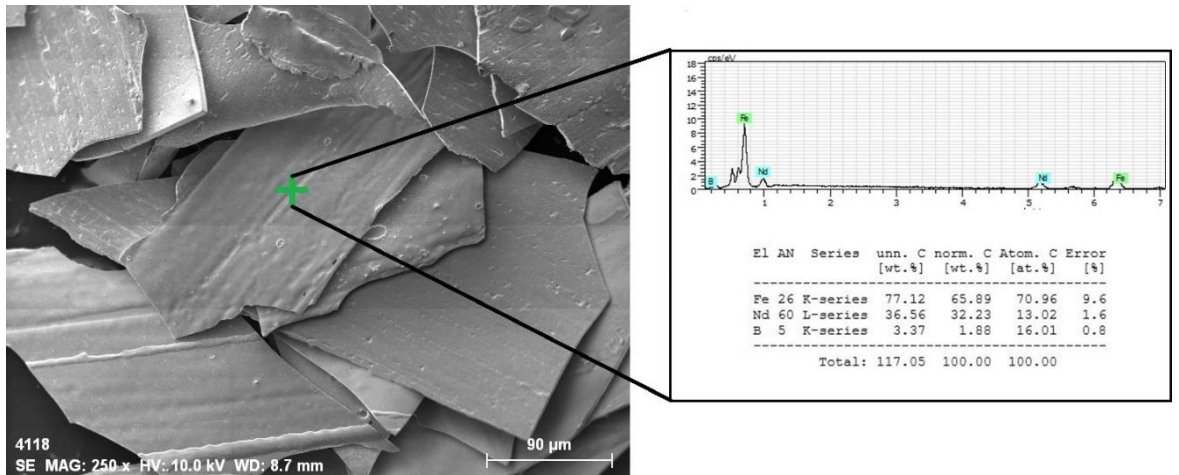


Şekil 3.7. Üretilen  $Nd_2Fe_{14}B$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-180/+125 \mu m$ .



Şekil 3.8. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-250/+180 \mu\text{m}$ .

Yüzeyi pürüzsüz disk ile üretilen kaba boyutlu tozların yüzeylerinden noktasal analiz yöntemi ile yapılan EDS analizi sonucu Şekil 3.9’da verilmiştir. Elde edilen sonuçların alaşımın başlangıç bileşimine yakın değerlerde olduğu anlaşılmıştır. EDS analizine göre, yapıda ağırlıkça %65.89 Fe, %32,23 Nd ve %1.88 B bulunmuştur.

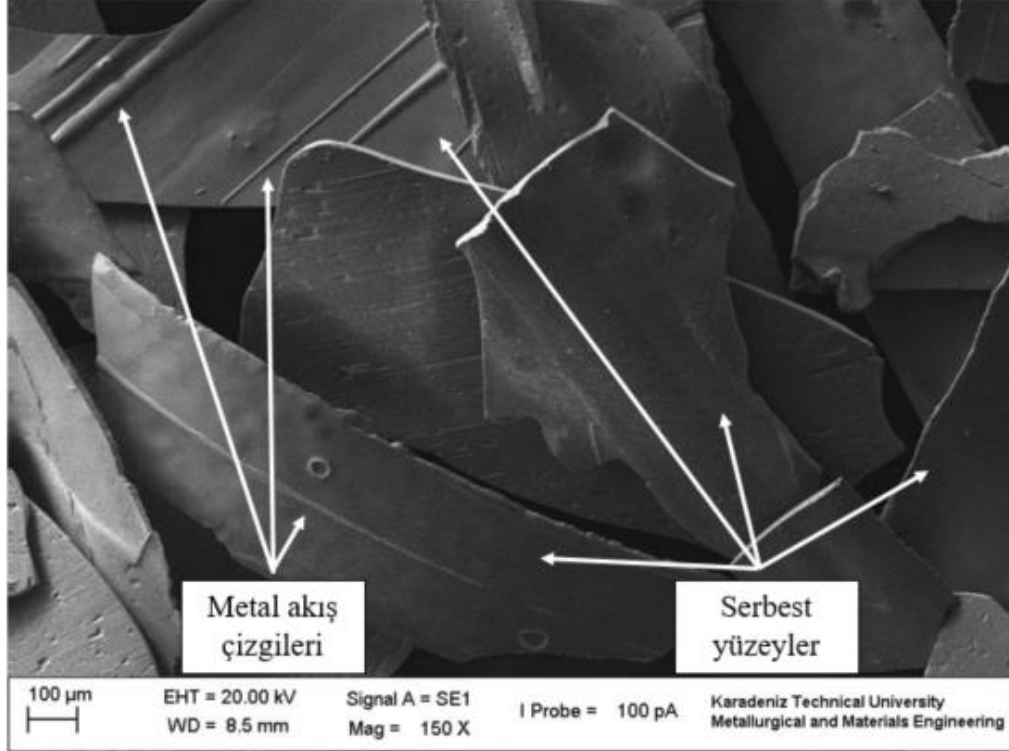


Şekil 3.9.  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşım tozlarının EDS analiz sonuçları.

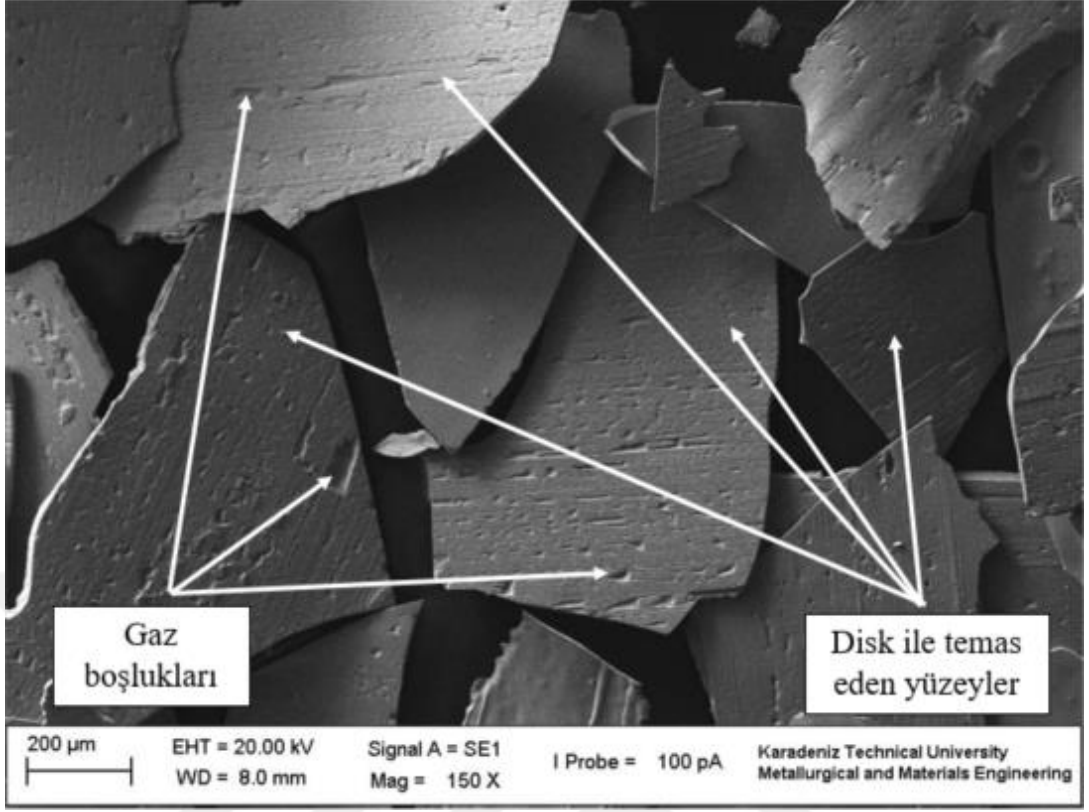


### 3.1.2. Üretilen Tozların Yüzey İncelemeleri

Bu çalışmada, yüzeyi düz ve pürüzsüz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların yüzey yapıları SEM’de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.10-3.11’de verilmiştir. Elde edilen bulgulardan, diske temas eden ve diske temas etmeyen üst serbest yüzeylerin morfolojilerinin belirgin olarak farklılık gösterdiği anlaşılmıştır. Disk ile temas eden yüzeyde gaz boşlukları veya hava cepleri olarak adlandırılan boşlukların oluştuğu, bunun dışında toz yüzeylerinin, disk yüzeyinin kopyası şeklinde pürüzsüz olduğu görülmektedir (Şekil 3.10). Disk ile temas eden yüzeyde oluşan gaz boşluklarının tozlardaki mikroyapıyı etkilediği, mikroyapı tane boyutunun kesit boyunca değişken olduğu ve homojen bir mikroyapının olmadığı, yapılan çalışmalardan anlaşılmıştır. Disk ile temas etmeyen üst serbest yüzeyin, alt yüzeye göre daha pürüzlü olduğu ortaya çıkmıştır. Genellikle sıvı metal akış yönünde oluşan akış çizgileri ve çıkıntılar üretilen pulsu tozların serbest yüzeylerini karakterize etmektedir (Şekil 3.11). Elde edilen bulgulara benzer şekilde literatürde de, melt spinning yöntemiyle üretilen toz ve şeritlerde iki farklı morfolojide yüzeyin elde edilmesinin genel bir karakteristik özellik olduğu belirtilmektedir [116].

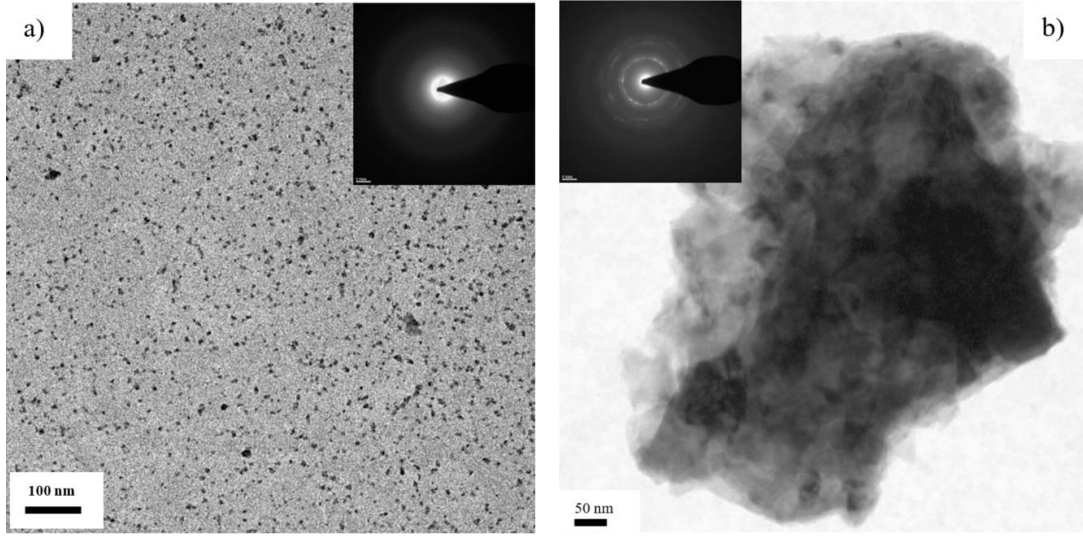


Şekil 3.10. Düz disk kullanılarak üretilen tozların serbest yüzeyleri ve bu yüzeylerde oluşan metal akış çizgileri.



Şekil 3.11. Düz disk ile üretilen şeritlerin disk ile temas eden yüzeyleri ve bu yüzeylerde oluşan gaz boşlukları.

Melt spinning yöntemiyle yüksek hızlarda katılaştırılarak oda sıcaklığında ve  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  üretilen pulsu tozların kristallilik durumunu belirlemek amacıyla, tozlar üzerinde yapılan geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemesinden alınan difraksiyon görüntülerinde (SEAD, Selected Area Diffraction)  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  yüzey sıcaklığına sahip düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların kristallilik derecesinin, küresel tozlara nazaran daha düşük olduğu görülmektedir. Yapılan araştırmalarda, düşük soğuma hızı atomların hareketi için gerekli zamanı attığından kristallilik derecesi daha yüksek soğuma hızlarında katılan pulsu tozlara nazaran daha yüksektir (Şekil 3.12).

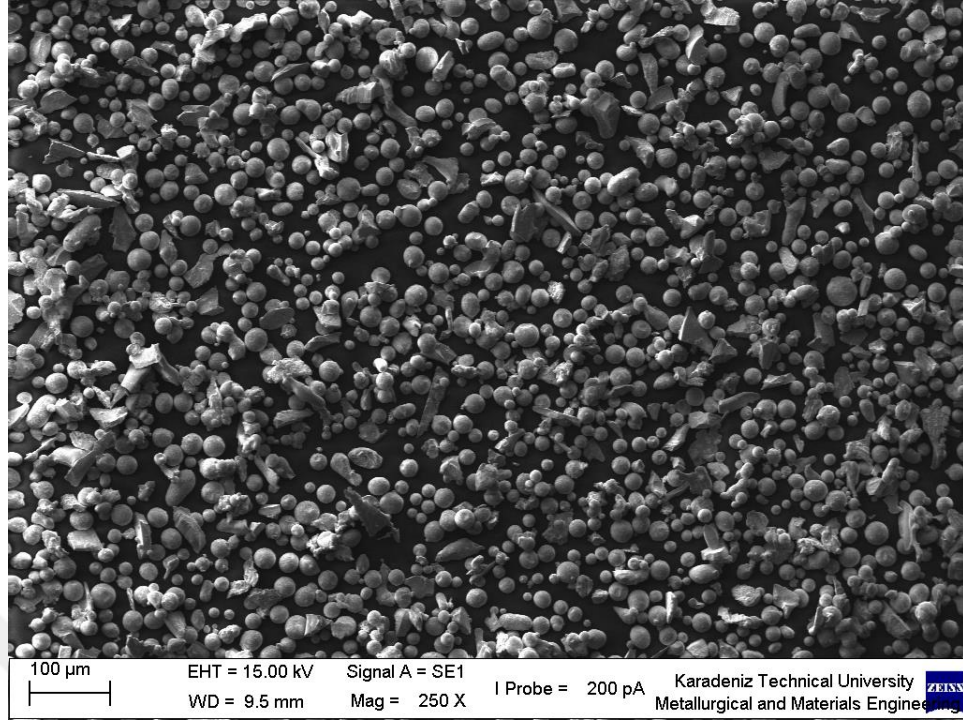


Şekil 3.12. Geçirimli elektron mikroskopunda (TEM) alınan SEAD görüntüsü, a) oda sıcaklığında üretilen tozlar, b)  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilen tozlar.

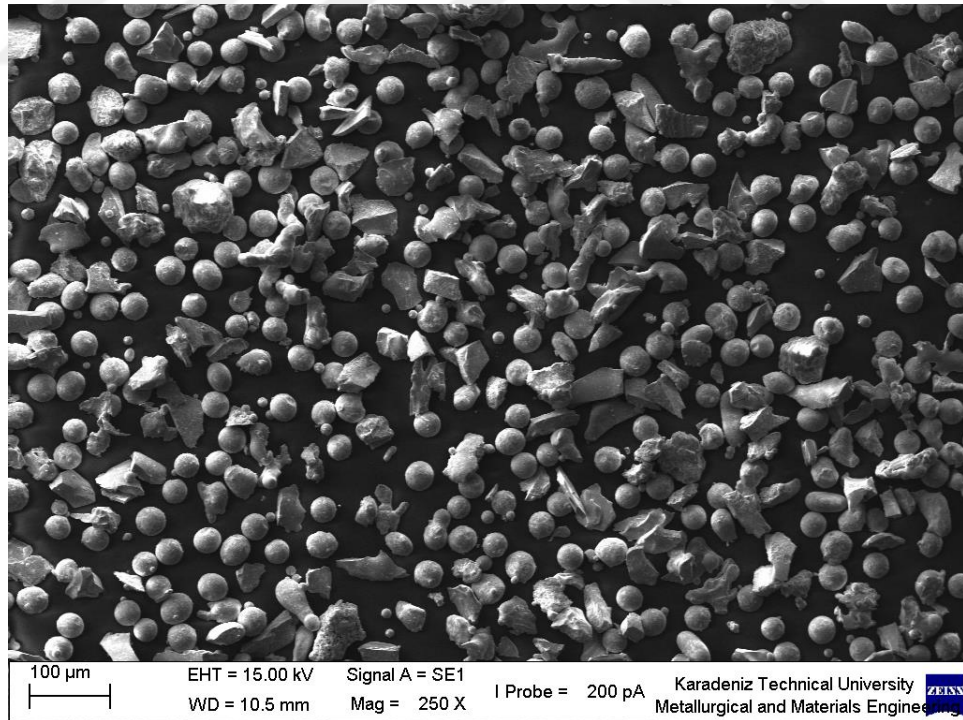
### 3.1.2. Dokulu Disk ile Üretilen Tozların Morfolojik İncelemeleri

Melt spinning yöntemi esas itibariyle sürekli formda, yüksek katılma hızlarında şerit üretme yöntemidir. Bu yöntem ile üretilen şeritler doğrudan, herhangi bir ikincil işleme gerek olmaksızın şerit olarak kullanılabilir [117-119]. Üretilen şeritlerin doğrudan kullanılmadığı çoğu uygulamalarda, bu şeritlerin yüksek enerjili bilyeli veya diğer öğütme yöntemleri ile öğütülerek toz haline getirilmeleri gerekir. Öğütme işlemi ile toz haline getirmenin ardından, buradan alınan tozlar uygulanan toz metalurjisi işlem adımları ile kullanışlı parçalar haline getirilir. Bu açıdan bakıldığında, esas hedef toz elde etmek olup, şerit üretme bir ara işlem olarak değerlendirilebilir. Yapılan literatür incelemesinde, melt spinning yöntemiyle toz üretme çalışmasına rastlanmamış, bu yöntem sadece şerit üretme prosesi olarak tanımlanmış ve kullanılmıştır. Melt spinning yönteminde kullanılan diskin yüzey profili değiştirilerek, pürüzsüz yüzey yerine, sıvı metalin yüzeyden kaymasını engelleyecek, yüzeye tutunup damlacık şeklinde parçalanmasını sağlayacak bir profil oluşturulduğunda şerit yerine toz elde edilebileceği değerlendirilmiştir. Bu amaçla, Şekil 2.3.b'de gösterilen ve şekil itibari ile bir dişli çarkı andıran yüzeyi dokulu disk geliştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan başarılı sonuçlar alınmış, literatürde bu güne değin yapılmamış olan melt spinning yöntemi ile toz üretimi ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Sadece gevrek özellikteki  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımından değil, denenmiş olan sünek özelliklere sahip diğer alaşımlardan da başarılı bir şekilde toz elde edilmiştir.

Şekil 2.3.b’de gösterilen yüzeyi dokulu bakır disk kullanarak, 10x0,5 mm boyutlarında dikdörtgen kesitli nozul, 52 m.s<sup>-1</sup>’lik disk hızı, 0,5 bar’lık argon gazı püskürtme basıncı, 1 mm nozul-disk arası mesafe ve yaklaşık 1350 °C alaşım sıcaklığı parametreleri ile Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> manyetik alaşımından melt spinning yöntemi ile üretilen tozların SEM’de çekilen morfolojileri Şekil 3.13-3.20’de verilmiştir. Üretilen tozlarının morfolojik özelliklerini ortaya çıkarmak amacıyla 36, 45, 90, 180, 250 µm’luk elek serisi kullanılarak eleme işlemi yapılmış ve tozlar boyutsal gruplara ayrılmıştır. Taramalı elektron mikroskopundan alınan görüntüler incelendiğinde, düz disk ile yapılan üretimlerin aksine, tozların büyük çoğunluğunun küresel formda katılaştığı görülmektedir. Nispeten küçük boyutlu tozların tamamı küresel şekilli olurken, toz boyutu büyüdükçe düzensiz ve pulsü şekilli tozlar da oluşmuştur. Dokulu disk ile yapılan toz üretiminden elde edilen diğer bir bulgu da, tozlarda görülen uydulaşma olayıdır. Uydulaşma, küçük tozların, katılama işlemi tam gerçekleşmemiş nispeten büyük tozlar üzerine yapışması olarak tanımlanmaktadır [120]. Uydulaşma olayının oluş sebebi; potanın üst kısmından dip kısımdaki nozula doğru sıvı metale basınç uygulayan gazın, nozul çıkışında diske çarpması ile oluşan gaz akımı ile küçük parçacıkların bu akımdan etkilenerek tekrar yeni katılan tozların uçuş yoluna girmesi ve bu tozların üzerlerine yerleşmeleri şeklinde açıklanabilir [121].

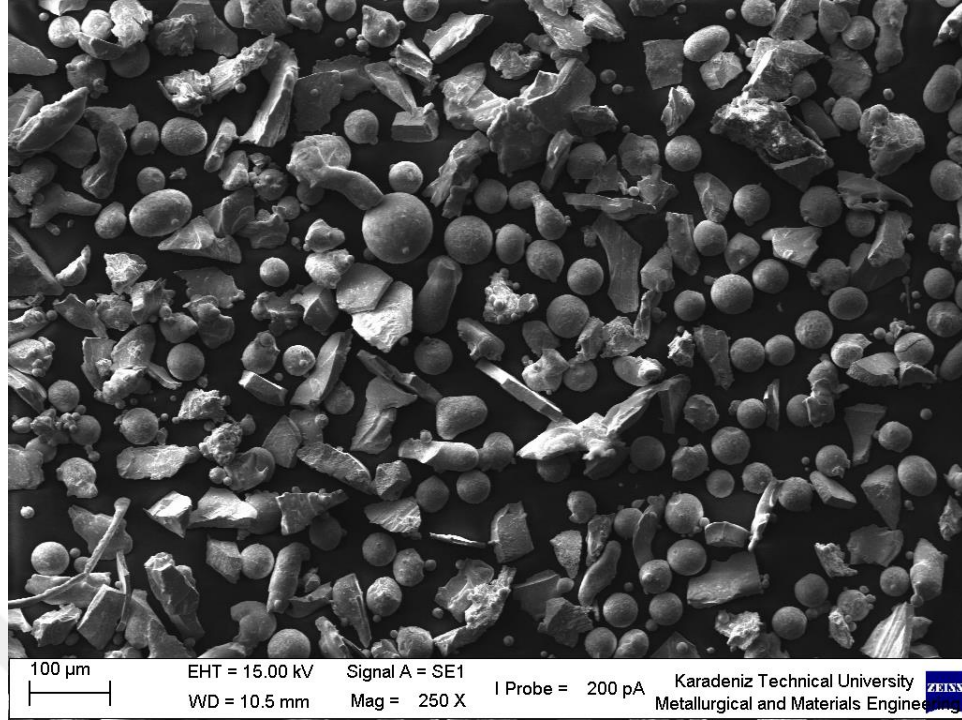


Şekil 3.13. Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -25/tava  $\mu m$ .

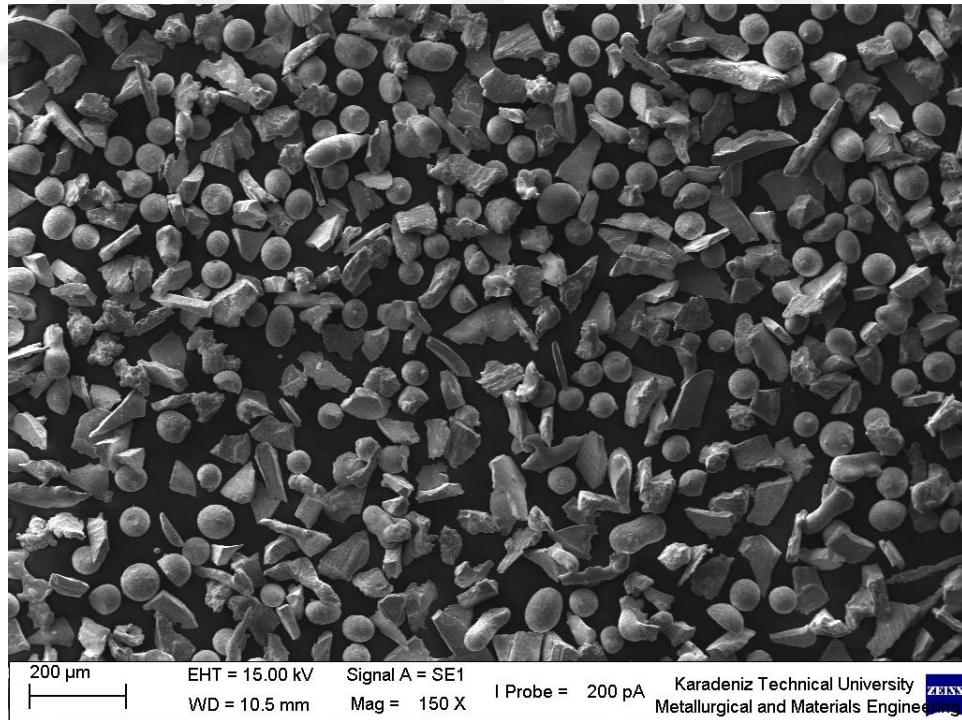


Şekil 3.14. Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -36/+25  $\mu m$ .

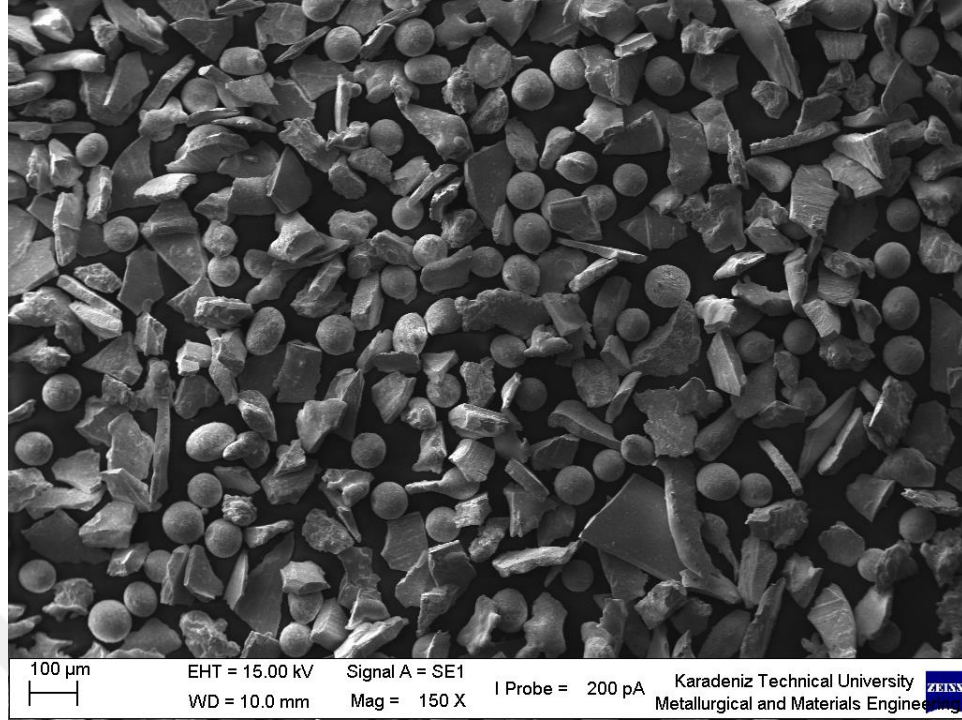




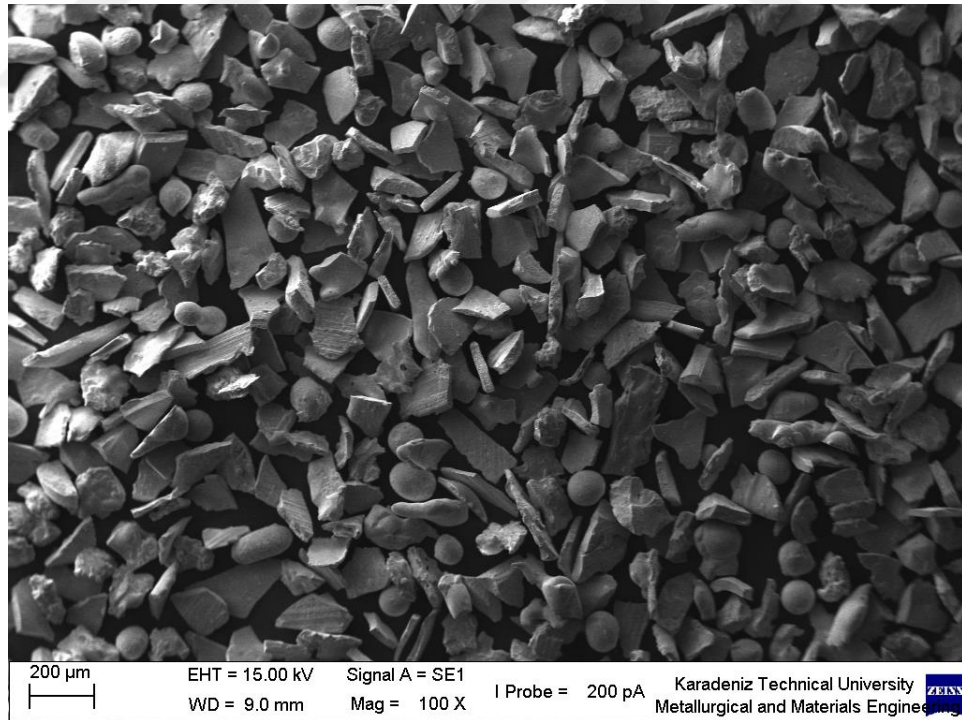
Şekil 3.15. Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-45/+36 \mu m$ .



Şekil 3.16. Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-63/+45 \mu m$ .

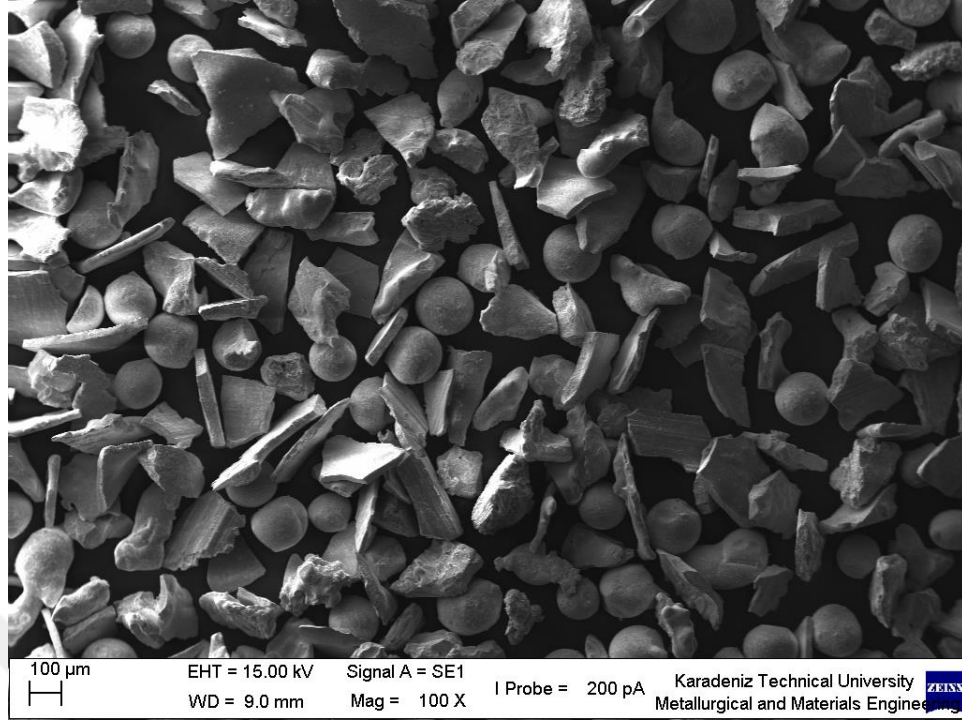


Şekil 3.17. Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-90/+63 \mu m$ .

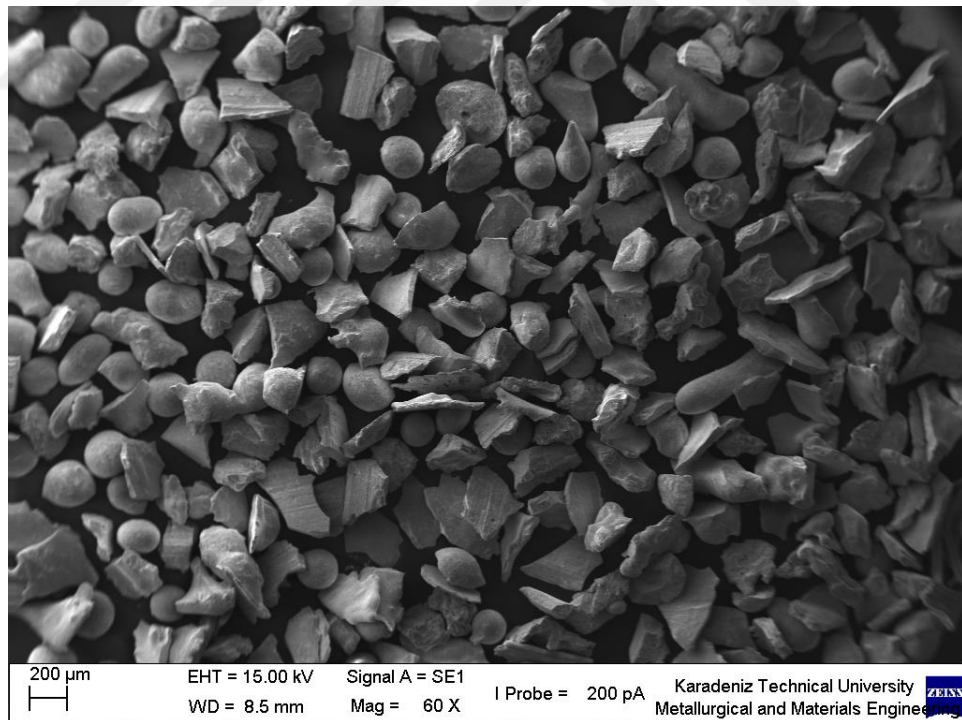


Şekil 3.18. Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-125/+90 \mu m$ .





Şekil 3.19. Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-180/+125 \mu m$ .



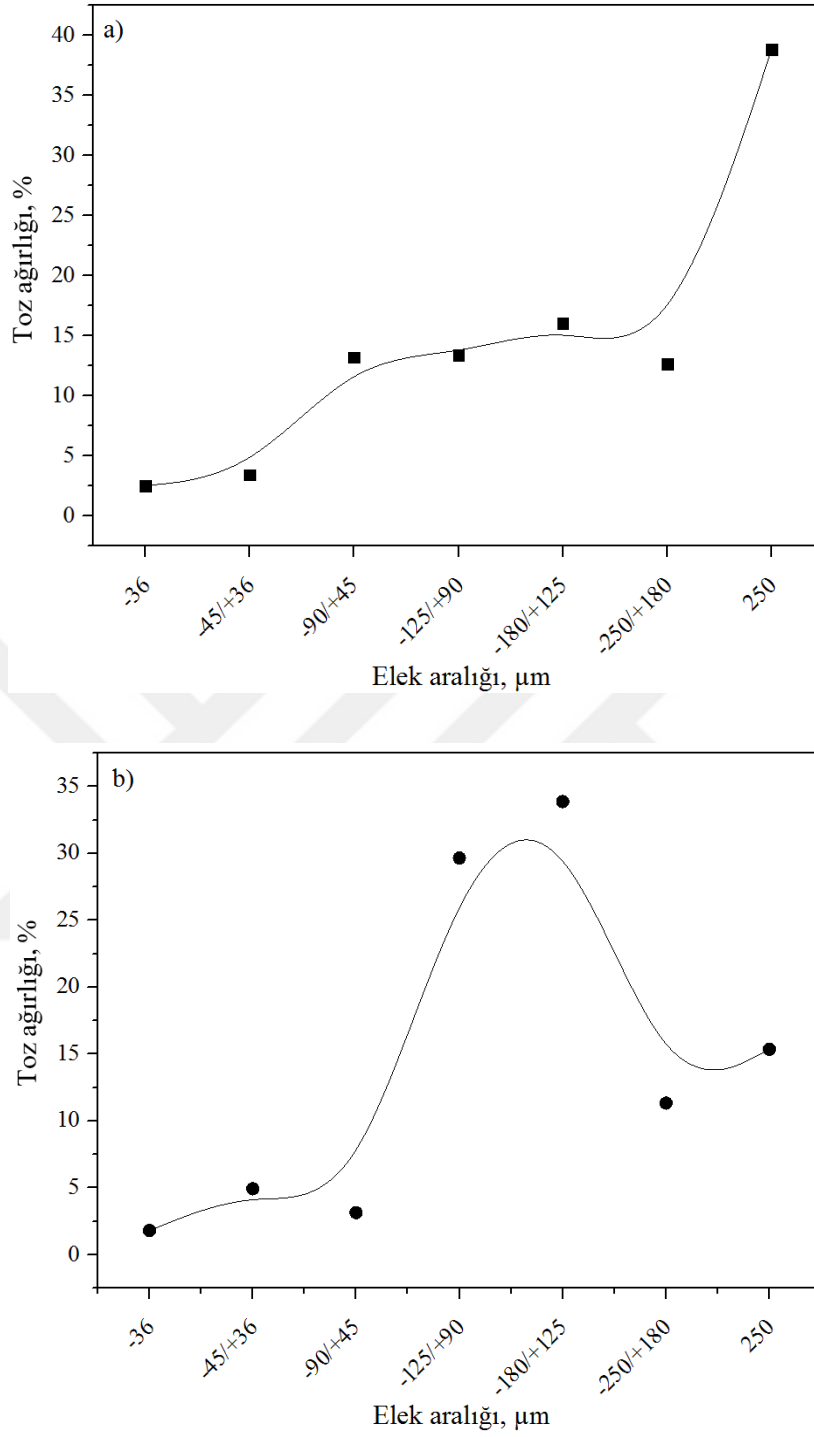
Şekil 3.20. Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları:  $-250/+180 \mu m$ .



### 3.2. Disk Yüzey Profilinin Toz Boyutu Üzerinde Etkisi

Yüzeyi pürüzsüz ve yüzeyi dokulu diskler kullanılarak melt spinning yöntemi ile  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}$  alaşımından toz üretimi çalışmasında, üretilen tozlar 36, 45, 90, 125, 180, 250, 355  $\mu\text{m}$ 'luk elek serisi kullanılarak eleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlardan toz boyutu dağılımı ortaya çıkartılmıştır. Her bir disk için elek aralığına göre elde edilen toz boyutu dağılımları Şekil 3.21'de verilmiştir.

Aşağıda verilen boyut dağılımı eğrileri incelendiğinde, yüzeyi pürüzsüz düz disk ile üretilen tozların yaklaşık olarak % 38'i 250  $\mu\text{m}$  üzerinde iken, dokulu disk ile yapılan üretimlerde bu değer yaklaşık olarak %15'dir. 180-90  $\mu\text{m}$  aralığındaki toz oranı düz diskte %42 iken, dokulu diskte ise %65,5 olarak hesaplanmıştır. Şekilden ve elde edilen sayısal değerlerden, yüzeyi düz disk ile daha kaba tozların üretildiği anlaşılmaktadır. Bunun temel sebebi, üretilen tozların morfolojileri ile açıklanabilir. Düz disk ile çoğunlukla pulsu toz üretilirken, dokulu disk ile genellikle küresel şekilli tozlar elde edilmiştir.

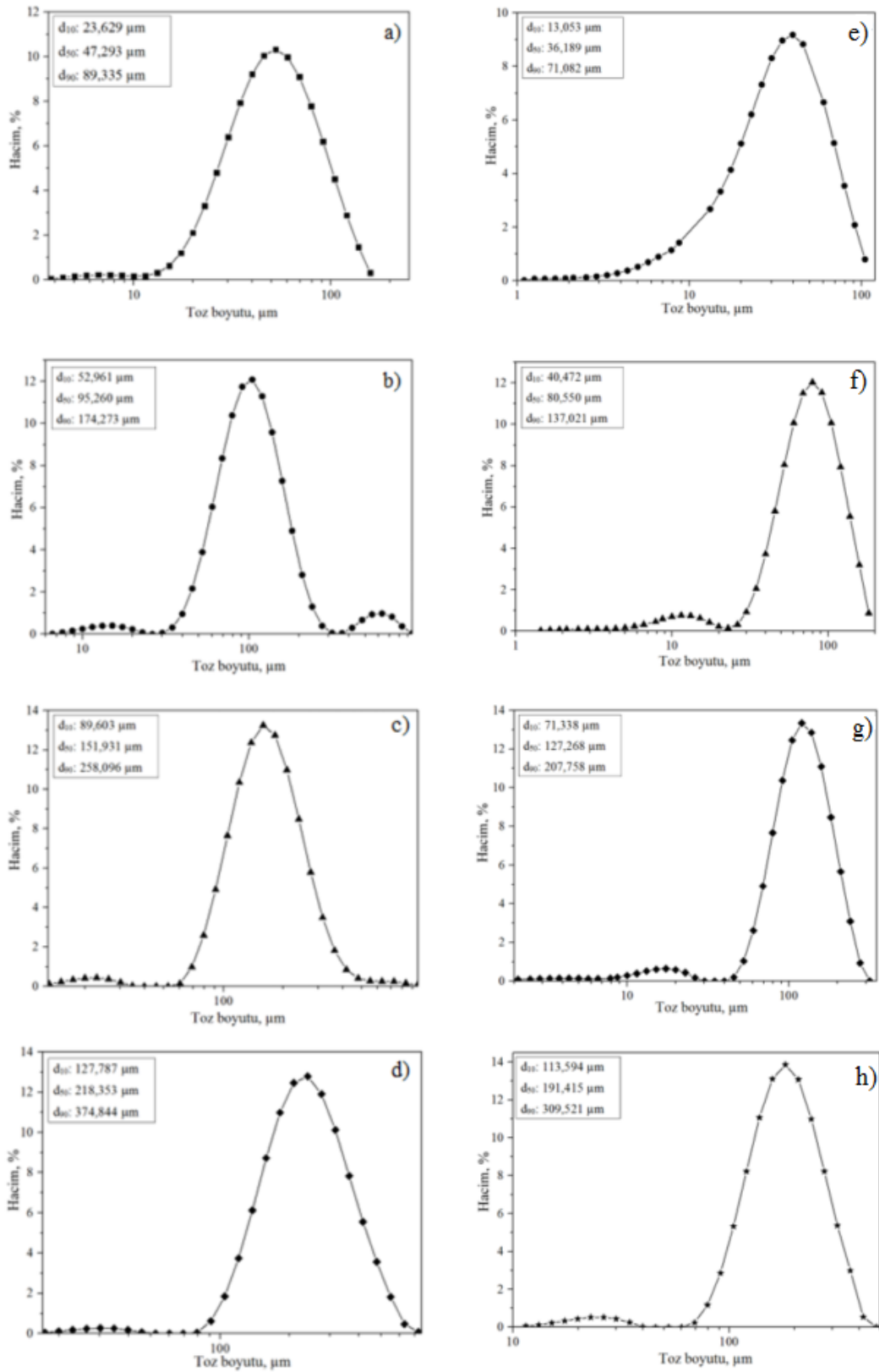


Şekil 3.21. Farklı yüzey profiline sahip diskler kullanılarak üretilen tozların elek analiz sonuçları, a) düz disk, b) dokulu disk.

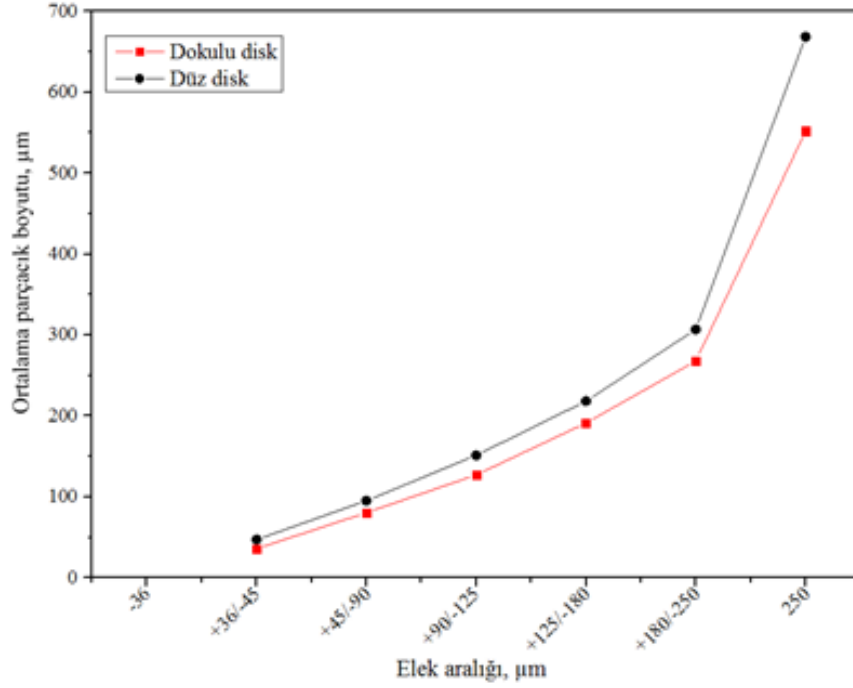
Yüzeyi düz ve dokulu disklerle üretilen tozların ortalama toz boyutunun ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$  ve  $d_{90}$ ) ve boyut dağılımının ortaya çıkarılması amacıyla Bölüm 2,5’de açıklanan ve Şekil 2,6’de verilmiş olan mastersizer cihazı kullanılmıştır. 36/-45, 45/-90, 90/-125, 125/-180 elek üstü tozlardan örnekleme usulü alınan numunelerden elde edilen normal dağılım grafikleri

Şekil 3.22’de sunulmuştur. Her iki disk ile üretilen tozların ortalama toz boyutu değerleri karşılaştırıldığında, dokulu disk ile daha küçük boyutlu toz üretildiği, toz boyutu dağılımının küçük boyut yönüne doğru kaydığı görülmektedir. Bunun temel sebebi, disk üzerine akıtılan sıvı alaşımın dokulu diskte dişler arasına tutunarak daha kolaylıkla parçalanması şeklinde açıklanabilir. Yüzeyi düz diskte ise sıvı metalin disk yüzeyine tutunmasını sağlayacak herhangi bir mekanizma mevcut olmadığından diskin santrifüj enerjisi sıvı metale tam olarak aktarılamamaktadır. Yüzeyi düz ve dokulu disklerle üretilen tozlardan her bir elek aralığına ait ortalama toz boyutlarının ( $d_{50}$ ) toplu olarak karşılaştırılması Şekil 3.23’de verilmiştir.





Şekil 3.22. Düz disk ve dokulu disk kullanılarak üretilen tozların farklı elek aralıklarına ait normal dağılım eğrileri. Düz diske ait grafikler: a, b, c, d; dokulu diske ait grafikler: e, f, g, h. Elek aralığı olarak: a) 36/-45, b) 45/-90, c) 90/-125, d) 125/-180, e) -36/tava f) 36/-45, g) 45/-90, e) 90/-125.



Şekil 3. 23. Yüzeyi düz ve dokulu diskler kullanılarak üretilen tozların ortalama toz boyutlarının ( $d_{50}$ ) karşılaştırılması.

### 3.3. Öğütülen Tozların Morfolojik İncelemeleri

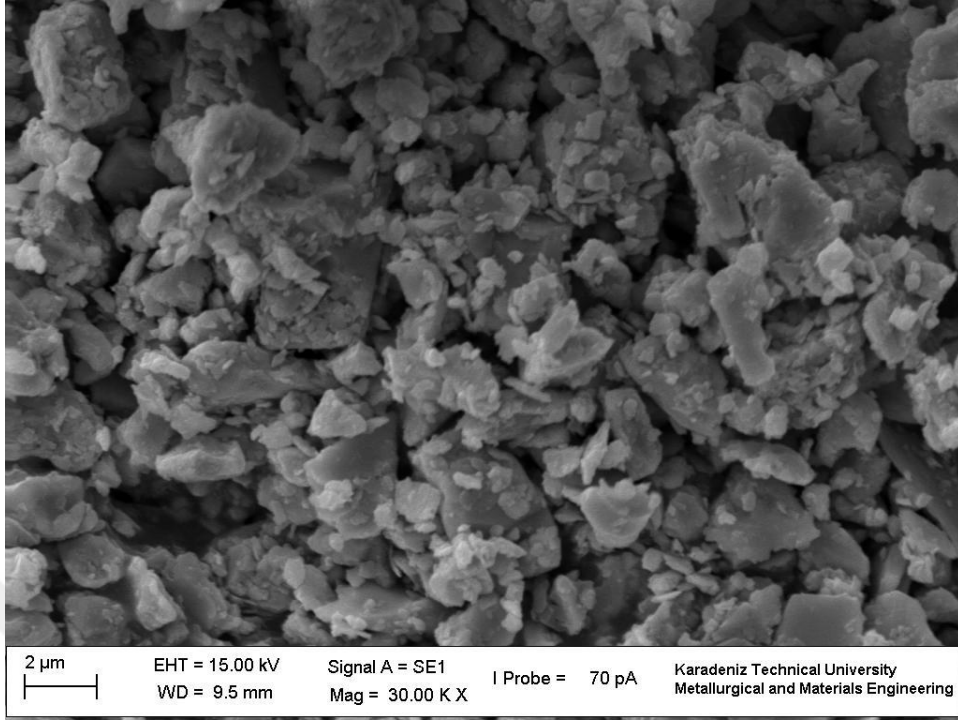
Endüstriyel olarak kullanılan mıknatısların, yüksek koersivite ve kalıcı mıknatıslık değerlerine sahip olmaları için belirli bir parçacık boyutuna sahip olmaları gerekir. Yapılan literatür incelemesinde, azalan parçacık boyutu ile koersivite değerinin arttığı tespit edilmiştir. Ancak, maksimum koersivite için belli bir parçacık boyutu aralığı olduğu, bu boyut aralığının altında ve üstündeki parçacık boyutlarında koersivitenin azaldığı vurgulanmıştır. Değişik araştırmacılar, maksimum koersivite için farklı parçacık boyutu değerleri önermişler ancak, 3-5 µm aralığındaki parçacık boyutu pek çok araştırmacı tarafından maksimum koersivite için önerilen değerler olmuştur [15,24,47,122]

Kritik parçacık boyutuna ulaşmak amacıyla melt spinning yöntemiyle üretilmiş olan kaba boyutlu  $Nd_2Fe_{14}B$  alaşımı tozların öğütülerek boyutlarının küçültülmesi gerekir.  $Nd_2Fe_{14}B$  alaşımının bileşiminde bulunan Nd elementinden dolayı bu alaşım yüksek oksitlenme eğilimine sahiptir. Bu yüzden öğütme işlemi hem vakum altında ve hem de koruyucu yüzey etken madde ortamında yapılmalıdır. [123,124]. Bu çalışmada  $Nd_2Fe_{14}B$  alaşımı tozları öğütmek amacıyla Bölüm 2.4'de açıklanan ve Şekil 2.4'te fotoğrafı verilmiş olan yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazı kullanılmıştır. Cihaza ait öğütme kavanozunun

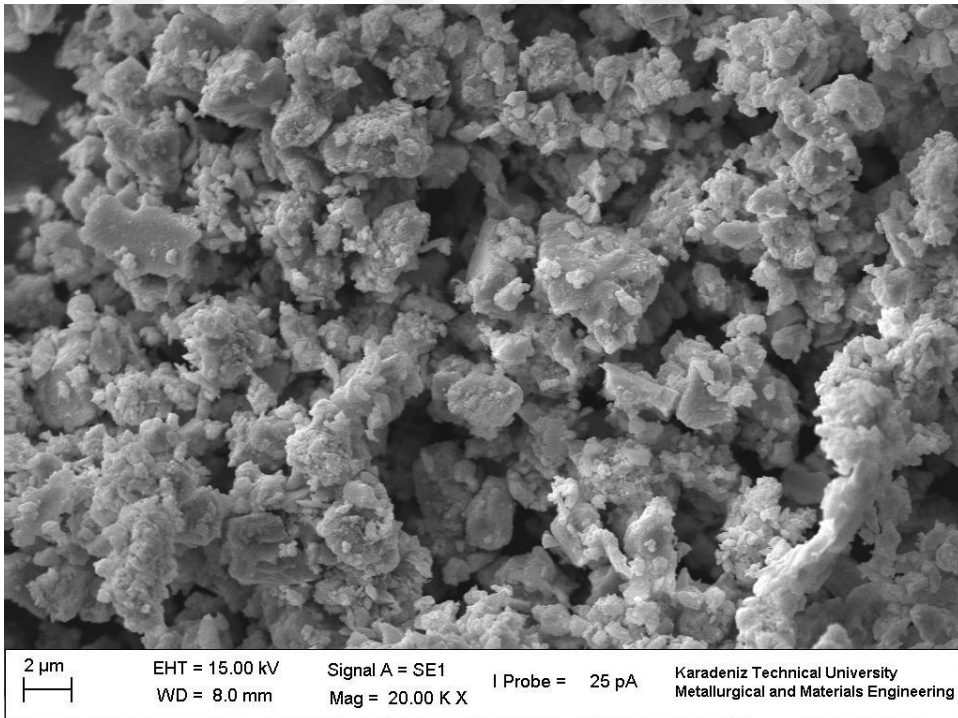
vakumlamaya uygun olmaması dolayısıyla, vakumlama aparatına ve özelliğine sahip, 250 ml hacminde, takım çeliğinden ve yüzeyi bor karbür sertleştirilmiş öğütme kavanozu tasarlanarak imal edilmiştir. Öğütme işleminde koruyucu yüzey etken madde olarak oleik asit kullanılmış, hekzan ve heptan oleik asiti inceltmek amacıyla belli oranlarda katılmıştır. Öğütme ile boyutları küçülen tozların artan yüzey enerjilerinden dolayı aglomere (topaklanma) olma eğilimleri artmaktadır. Parçacıkların topaklanmasını ve birbirlerine soğuk kaynak olmaları yüzey etkin madde ile engellenmektedir.

### 3.3.1. Pulsu Tozların Öğütme İşlemi Sonrası Morfolojileri

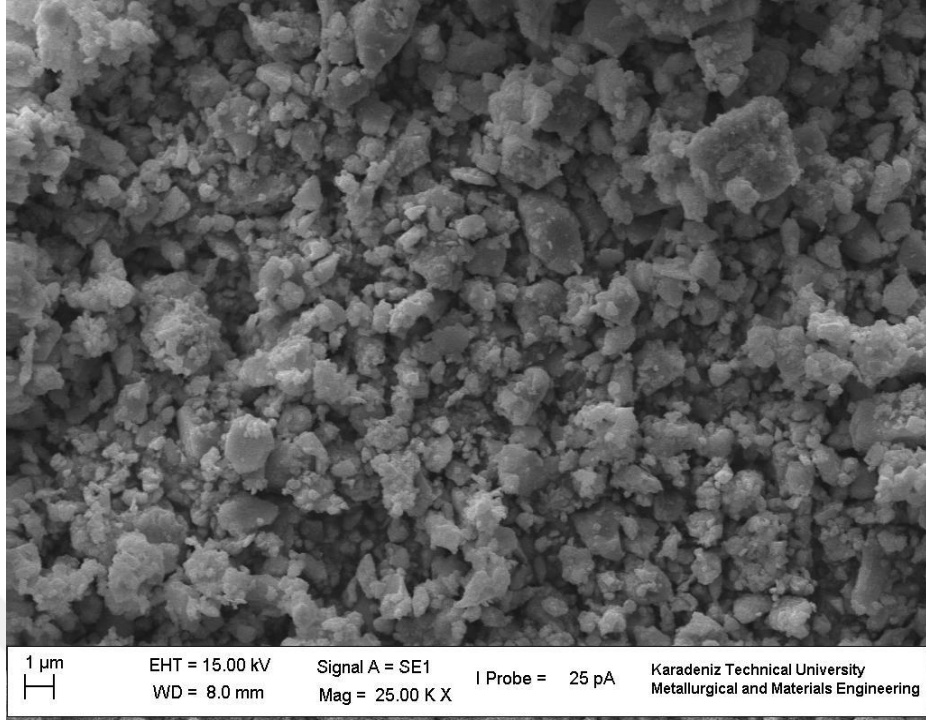
Melt spinning yöntemiyle yüzeyi düz disk kullanılarak üretilen  $Nd_2Fe_{14}B$  alaşımı kaba tozların boyutlarının, toz metalurjisi yöntemi ile parça üretmeye uygun olmaması ve ayrıca sert manyetik özelliklere sahip mıknatıs üretmek için gerekli olan parçacık boyutundan büyük olmaları dolayısıyla, bu tozlar yukarıda detayları açıklanmış olan öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. 10:1 bilye/toz oranında, vakum altında ve koruyucu yüzey etken madde ortamında (oleik asit), 90, 150, 210, 270, 330 ve 390 dakika sürelerde gerçekleştirilen öğütme işlemi sonucunda, öğütme süresine bağlı olarak üretilen tozların SEM’de çekilen morfolojileri Şekil 3.24-29’da verilmiştir. Öğütme öncesi pulsu şekilde olan tozların öğütme sonrası düzensiz şekle dönüştüğü, artan öğütme süresi ile birlikte tozların boyutlarının küçüldüğü açıkça görülmektedir. Minimum öğütme süresi 90 dk. için ortalama parçacık boyutu  $1,48 \mu m$  iken, maksimum öğütme süresi 390 dk. için  $0,26 \mu m$  olarak ölçülmüştür. Mikrofotoğraflardan, öğütülen tozların topaklandığı, artan öğütme süresi ile de topaklanan toz miktarının arttığı açıkça görülmektedir. Yüzey etken madde olarak kullanılan oleik asit öğütme anında tozların topaklanmasını engellemektedir. Öğütme sonrası toz yüzeylerindeki oleik asitin hekzan ile yıkanıp yüzeylerden arındırılıp kurutulmasından sonra, tozlar tekrar topaklanmışlardır. Oleik asitten arındırılmış parçacıkların hem yüksek yüzey enerjisine sahip olması hem de manyetik karakterli olmasından dolayı yüzey temizleme işlemi sonrası tekrar topaklanmışlardır [58].



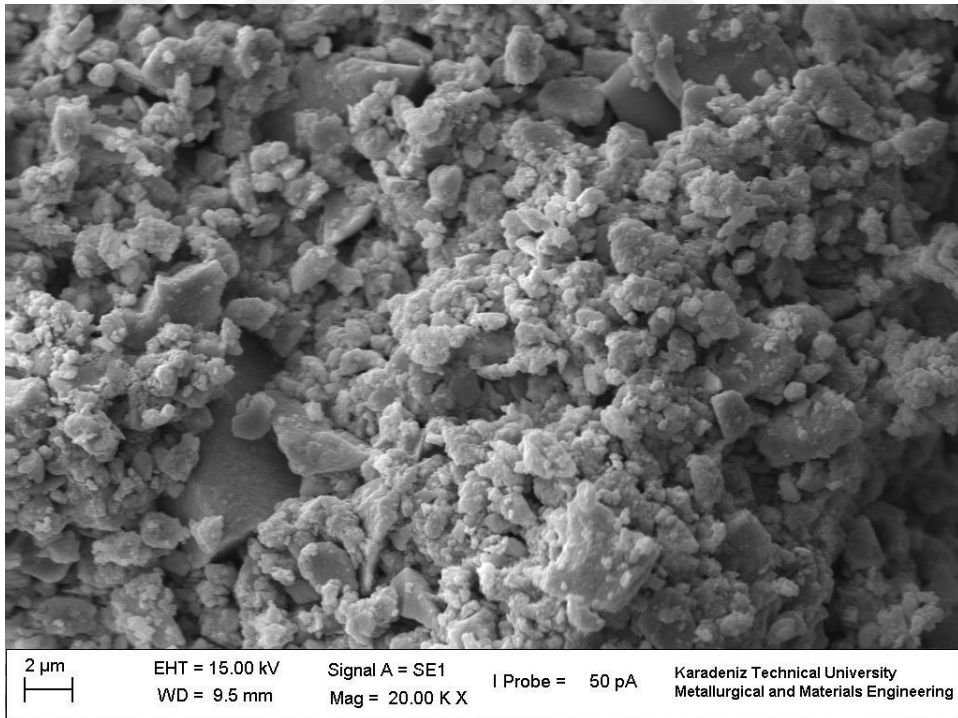
Şekil 3.24. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 90 dk.



Şekil 3.25. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 150 dk.

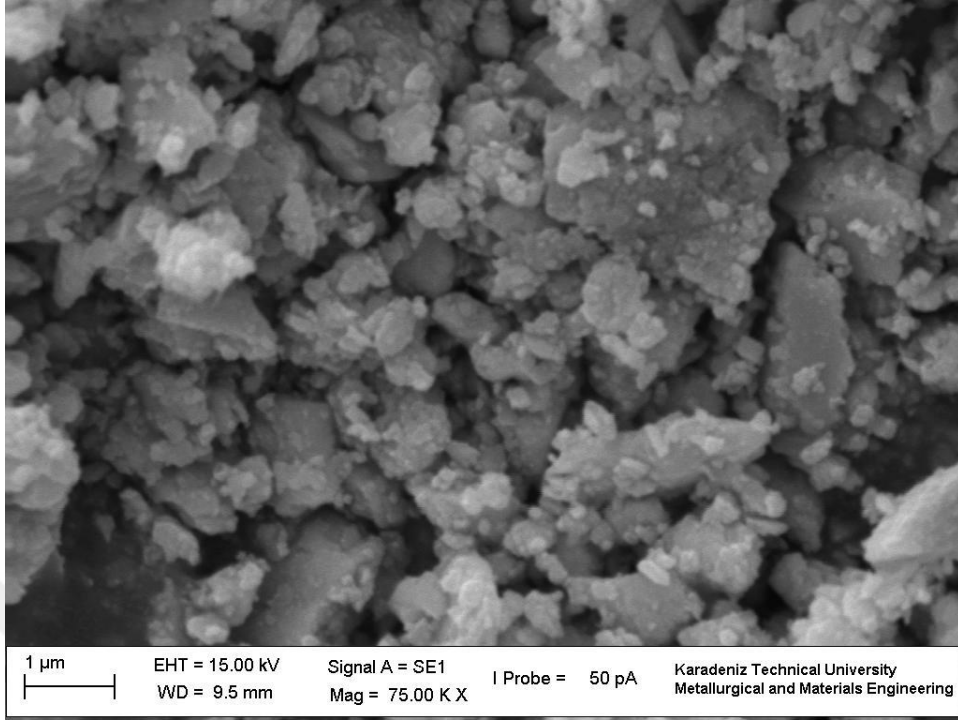


Şekil 3.26. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 210 dk.

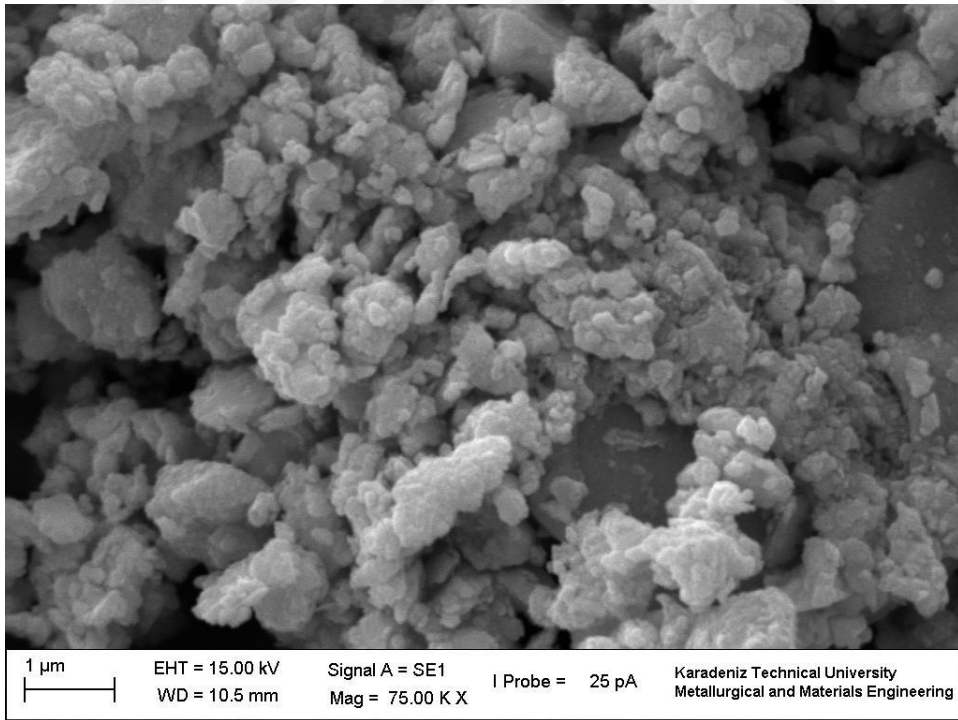


Şekil 3.27. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 270 dk.





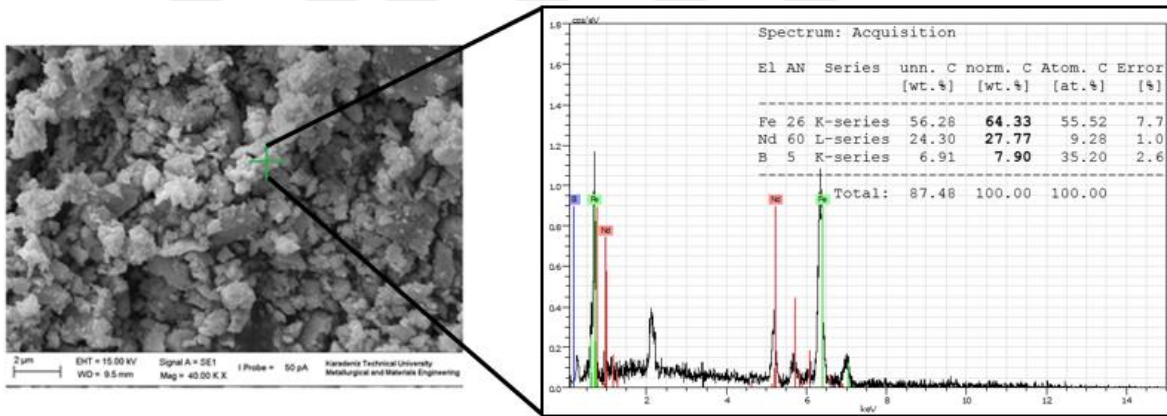
Şekil 3. 28. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 330 dk.



Şekil 3.29. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 390 dk.

Melt spinning yöntemiyle yüzeyi düz disk kullanılarak üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımına ait pulsu tozların 330 dk'lık öğütme süresi sonrası SEM'de elde edilen EDS analizi sonucu

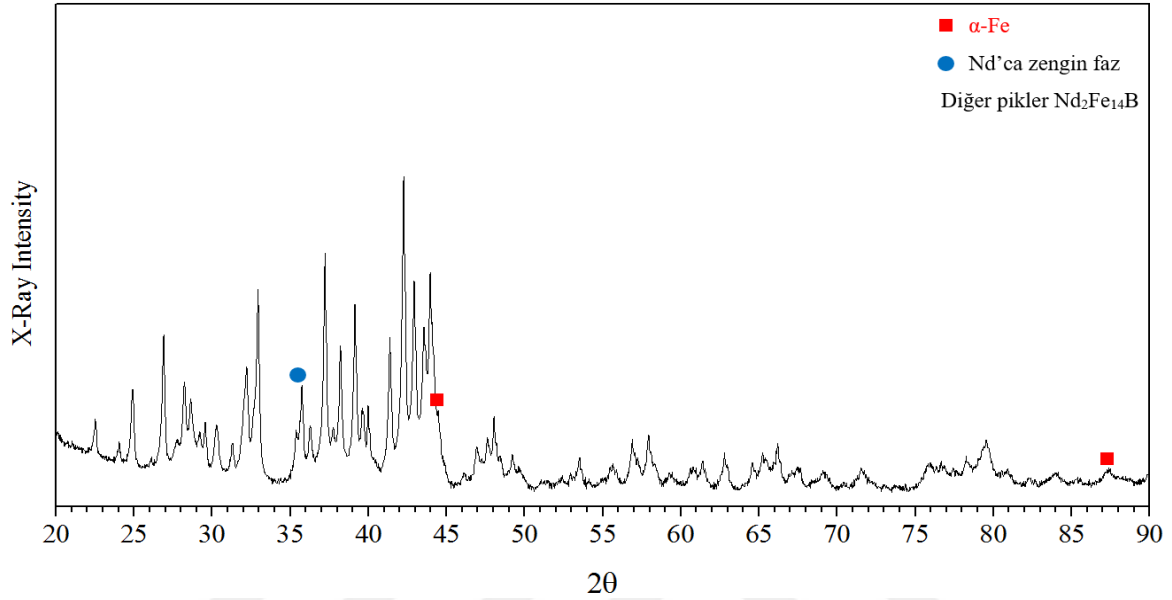
Şekil 3.30’da gösterilmiştir. Aynı tozların öğütme öncesi EDS sonuçları ise Şekil 3.9’da verilmişti. Elde edilen elementel analiz sonuçlarından da görüleceği üzere, her iki sonuç birbirinden farklılık göstermektedir. Pulsu tozların EDS analizi sonucu genel olarak alaşımın yüzde elementel ağırlık oranlarını (%65,89 Fe, %32,23 Nd, %1,68 B) vermektedir. 330 dk’lık öğütme işlemi sonrası elde edile numuneden yapılan EDS analiz sonucunda ise elementel yüzde ağırlık oranları değişmiş olup, bu oranlar (%64,33 Fe, %27,77 Nd, % 7,90 B) olarak ortaya çıkmıştır. Öğütme sonrası bulunan bu oranlar sert manyetik fazın ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) yaklaşık bileşimini (%72 Fe, %27 Nd ve %1 B) vermektedir. Öğütme ile meydana gelen bu değişimin nedeni; tane içi bölgenin sert manyetik fazdan oluştuğu, tane sınırının ise yumuşak manyetik fazı içerdiği düşünüldüğünde, öğütme ile tanelerin kırılıp tane sınırlarının (dolayısıyla yumuşak manyetik fazın) ortadan kalkması ile açıklanmaktadır. [58].



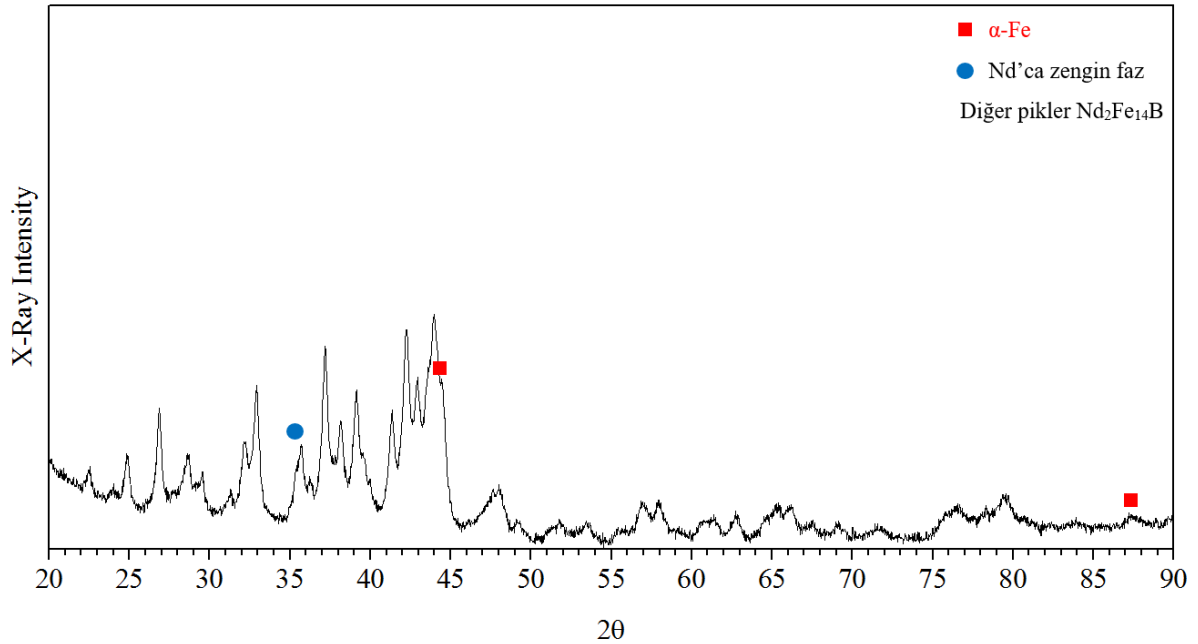
Şekil 3.30. Yüzeyi düz disk ile üretilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımına ait pulsu tozların 330 dk’lık öğütme işlemi sonrası SEM’de elde edilen EDS analiz sonuçları.

Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların 90-390 dk arasında değişen farklı öğütme süreleri sonucunda faz yapısında meydana gelen değişimleri belirlemek amacıyla her bir öğütme süresi için yapılan x-ışınları difraksiyonu analizinden elde edilen x-ışınları difraksiyon desenleri Şekil 3.31-36’de verilmiştir. Artan öğütme süresine göre verilen XRD desenlerin tümünde özellikleri daha önce Bölüm 1.11.2’de verilen ve sert manyetik özelliklere sahip  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazı görülmektedir. Buna ek olarak ana faz olan  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazının yanında yumuşak manyetik faz özelliklerine sahip  $\alpha$ -Fe ve Nd’ca zengin faz görülmektedir. XRD desenleri incelendiğinde öğütme süresinin artmasına bağlı olarak yapı içerisinde bulunan ve manyetik özellikleri kötü yönde etkileyen  $\alpha$ -Fe ve Nd’ca zengin faz pik şiddetleri azalmaktadır. Öğütme işlemiyle meydana gelen darbe enerjisiyle meydana

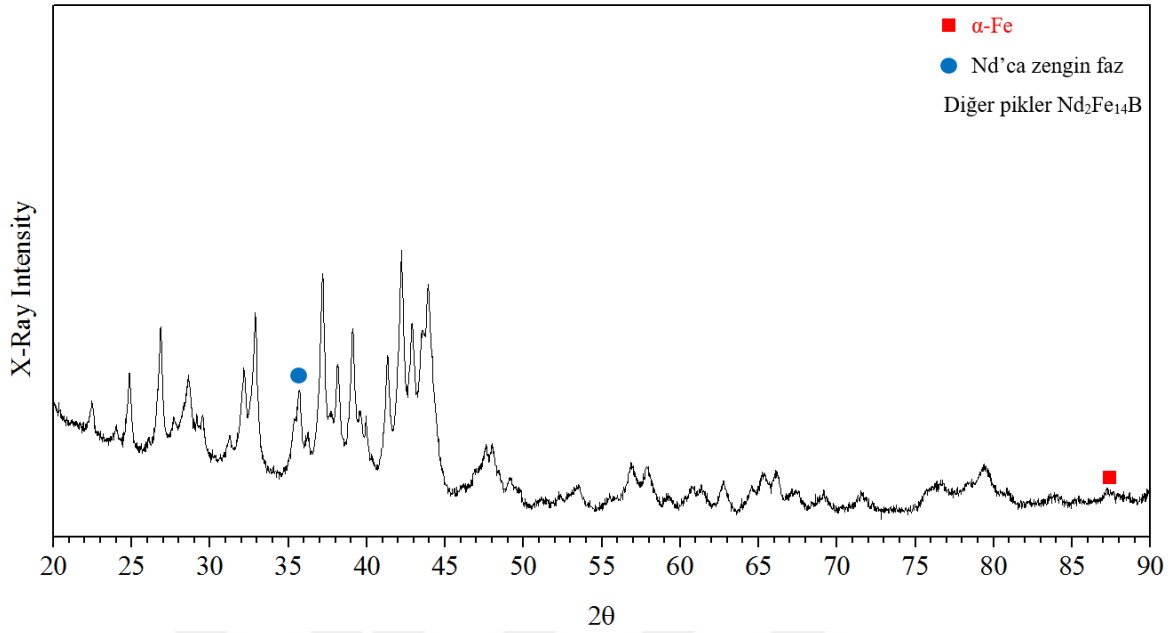
gelen kırılmalar neticesince, bu yumuşak manyetik fazlar yapı içerisinde dağılması pik şiddetlerinin azalmasına neden olmaktadır. Öğütme süresinin maksimuma ulaşmasıyla piklerin bir birleriyle birleşmesi, tozların kristallilik derecesinin azaldığının en önemli göstergesidir.



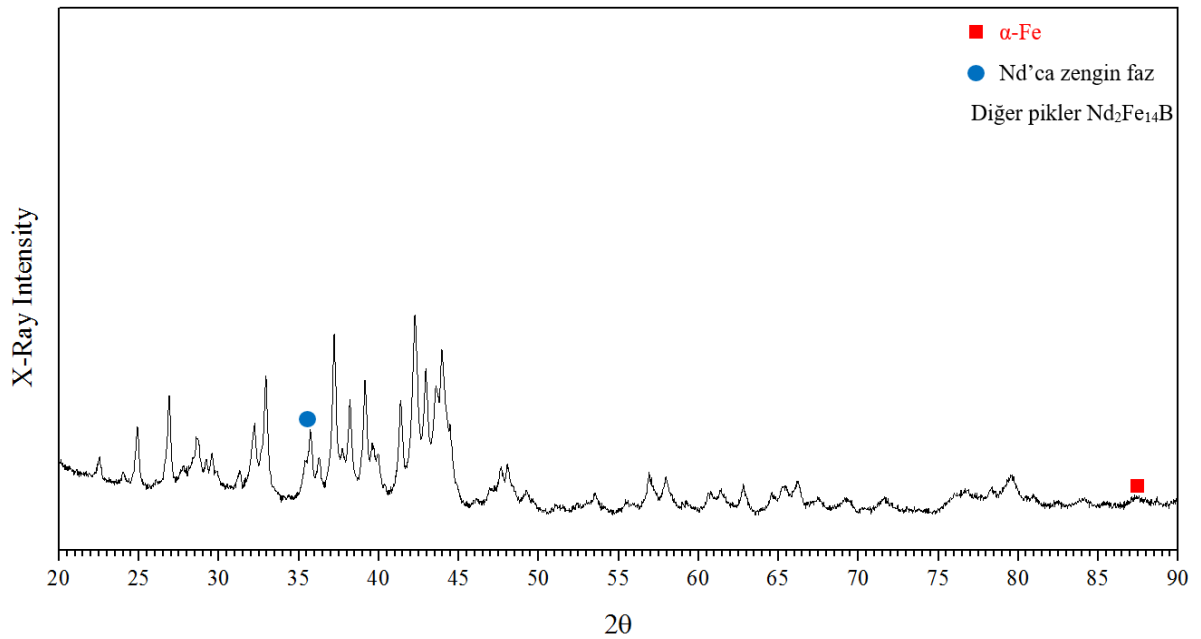
Şekil 3. 31. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 90 dk.



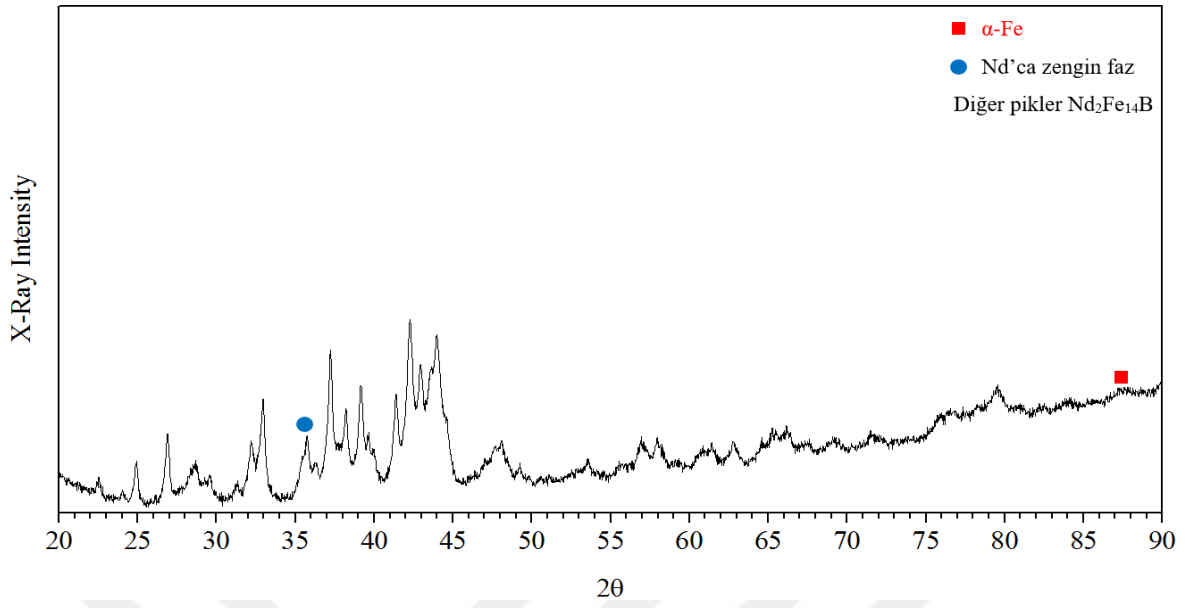
Şekil 3.32. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 150 dk.



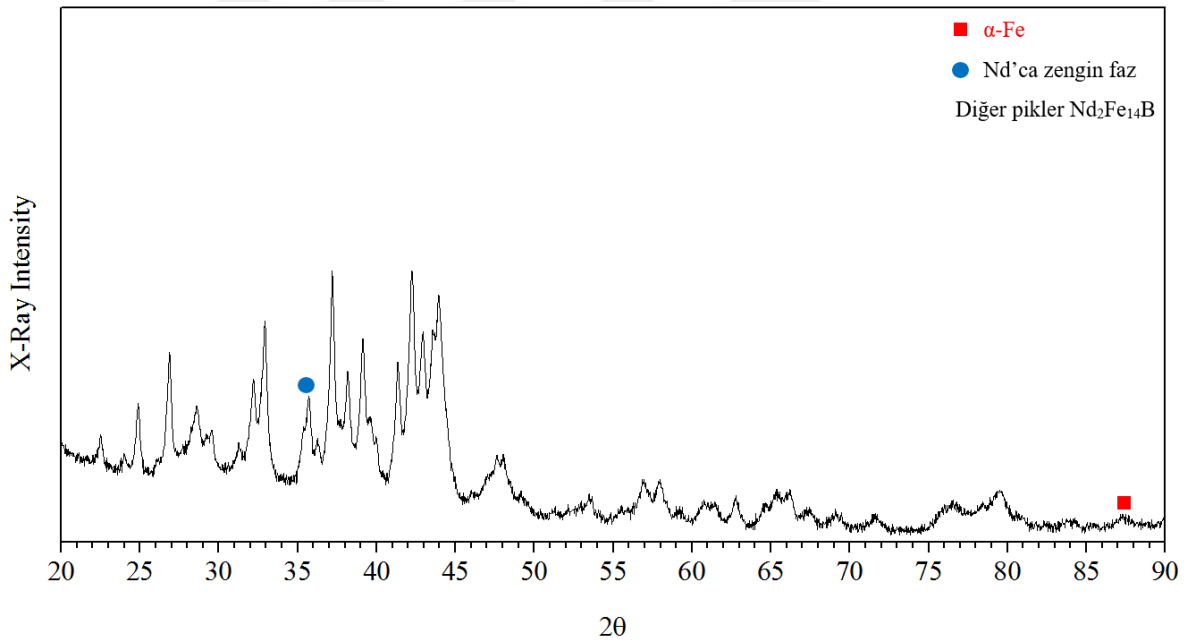
Şekil 3.33. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 210 dk.



Şekil 3.34. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 270 dk.



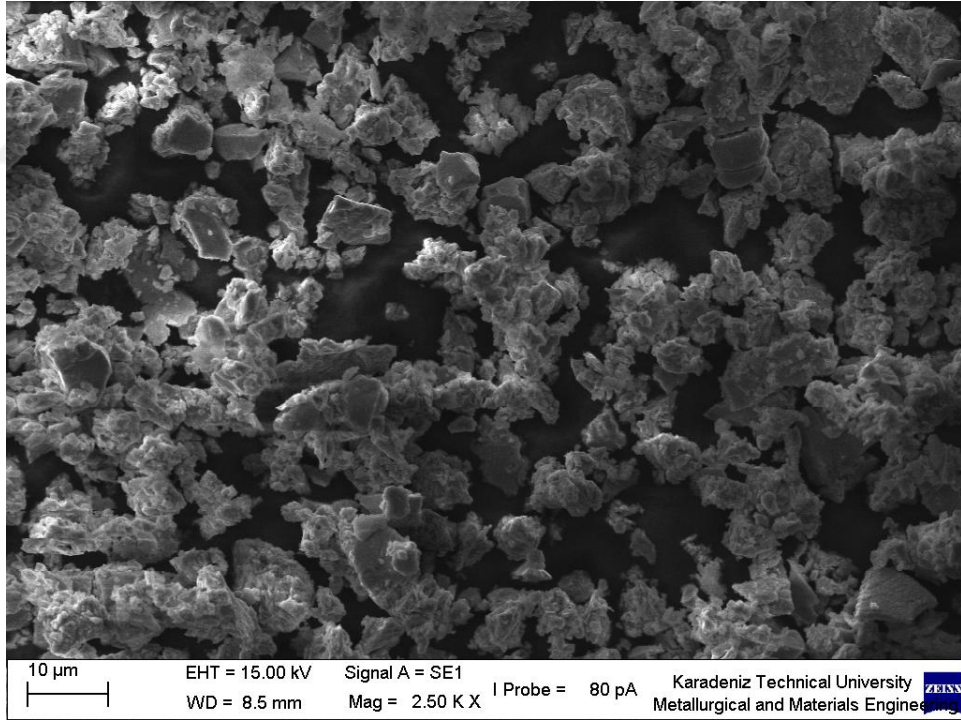
Şekil 3.35. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 330 dk.



Şekil 3.36. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların X-ışınları kırınım desenler. Öğütme süresi: 390 dk.

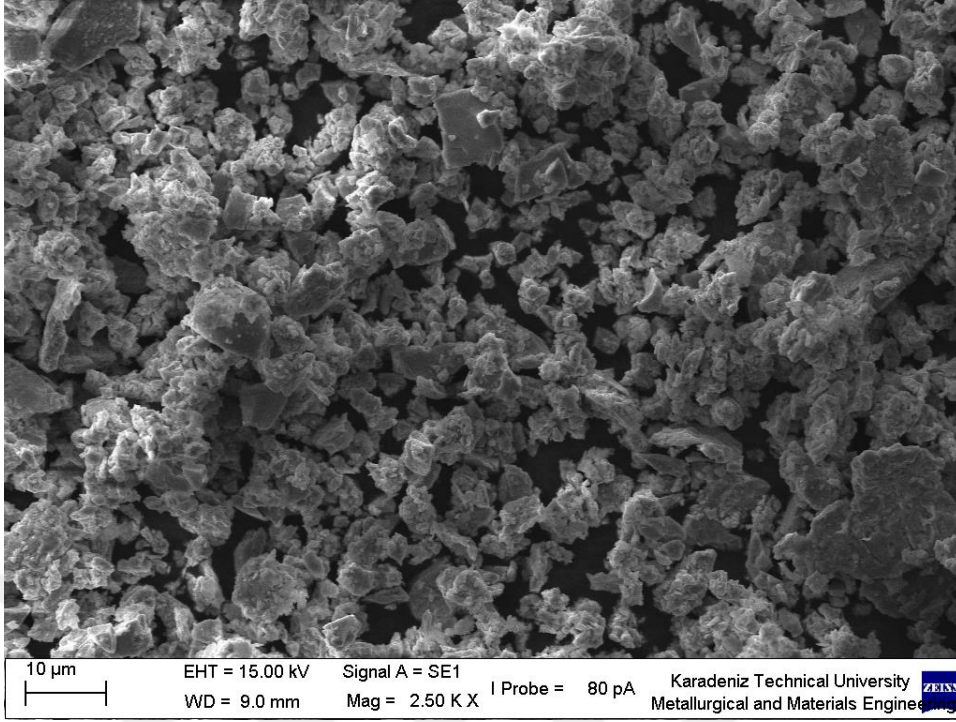
### 3.3.2. Küresel Tozların Öğütme İşlemi Sonrası Morfolojileri

Melt spinning yöntemiyle yüzeyi dokulu disk kullanılarak üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımına ait küresel morfolojideki tozların, 90, 150, 210, 270, 330, 390 dk'lık yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemi sonrası SEM'de çekilen morfolojileri Şekil 3.37-42'de sunulmuştur. 10:1 bilye/toz oranında, vakum altında ve koruyucu yüzey etken madde ortamında (oleik asit) yapılan öğütme işlemi ile beklendiği gibi, küresel olan toz şekli düzensiz şekle dönüşmüş, artan öğütme süresi ile ortalama parçacık boyutu azalmıştır. Minimum öğütme süresi olan 90 dakikalık yüzey etken maddeli öğütme için ortalama parçacık boyutu  $4,29 \mu m$  iken öğütme süresinin iki saat artmasıyla birlikte (210 dk) ortalama parçacık boyutu  $2,68 \mu m$  düşmüş ve maksimum öğütme süresine ulaşıldığında ortalama parçacık boyutu  $0,95 \mu m$  azalmıştır. Tozların öğütme sonrası yıkayıp kurutulmalarından sonra topaklanmanın meydana geldiği mikro fotoğraflardan açıkça görülmektedir.

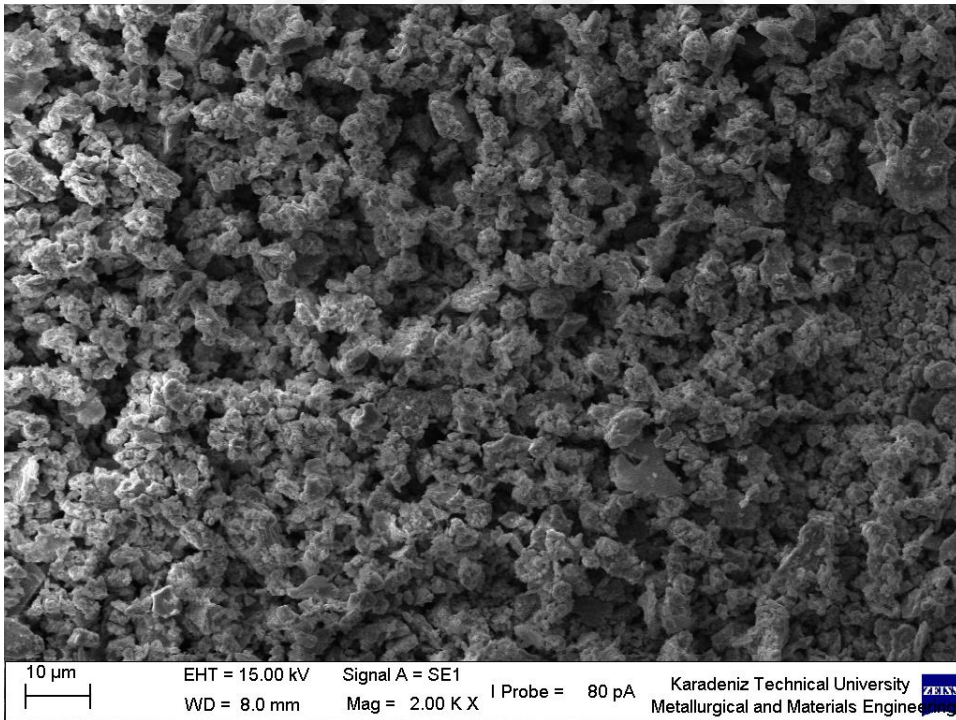


Şekil 3.37. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 90 dk.

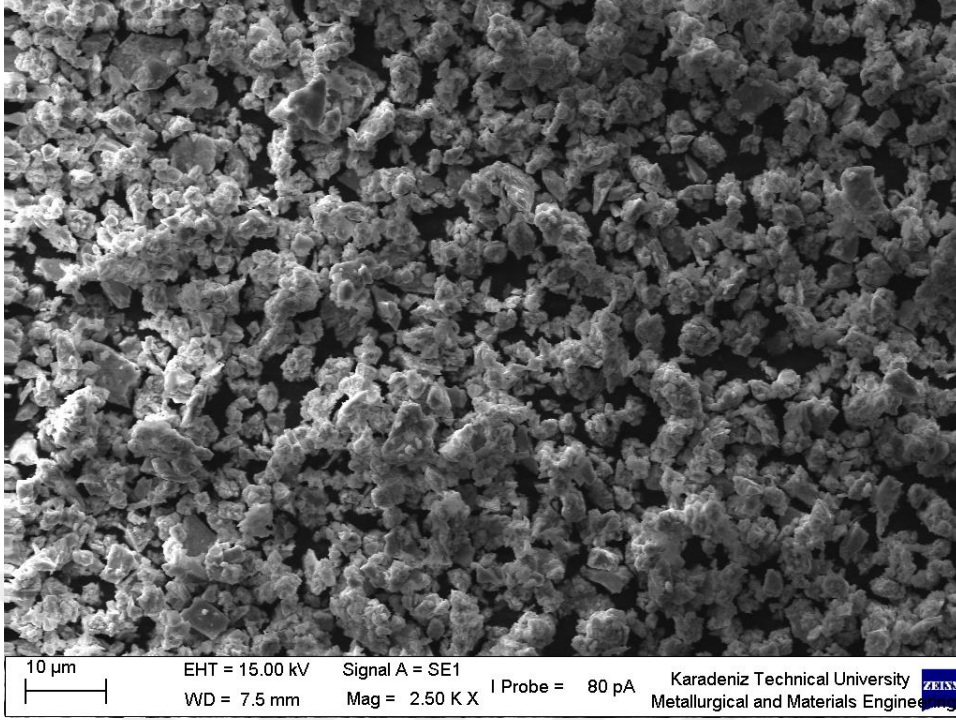




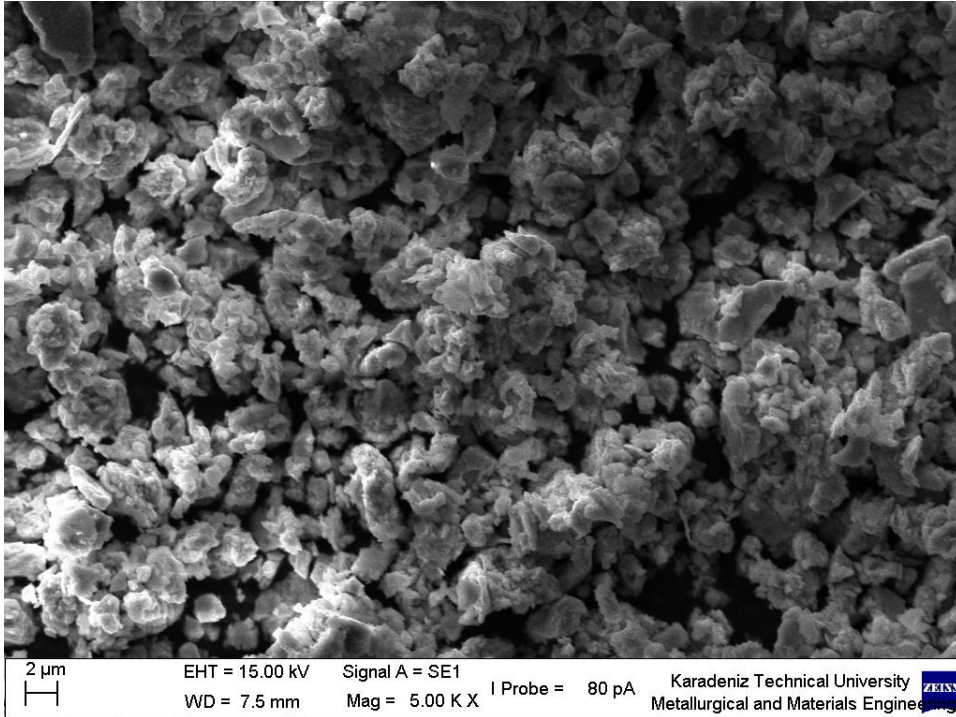
Şekil 3.38. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 150 dk.



Şekil 3. 39. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 210 dk.

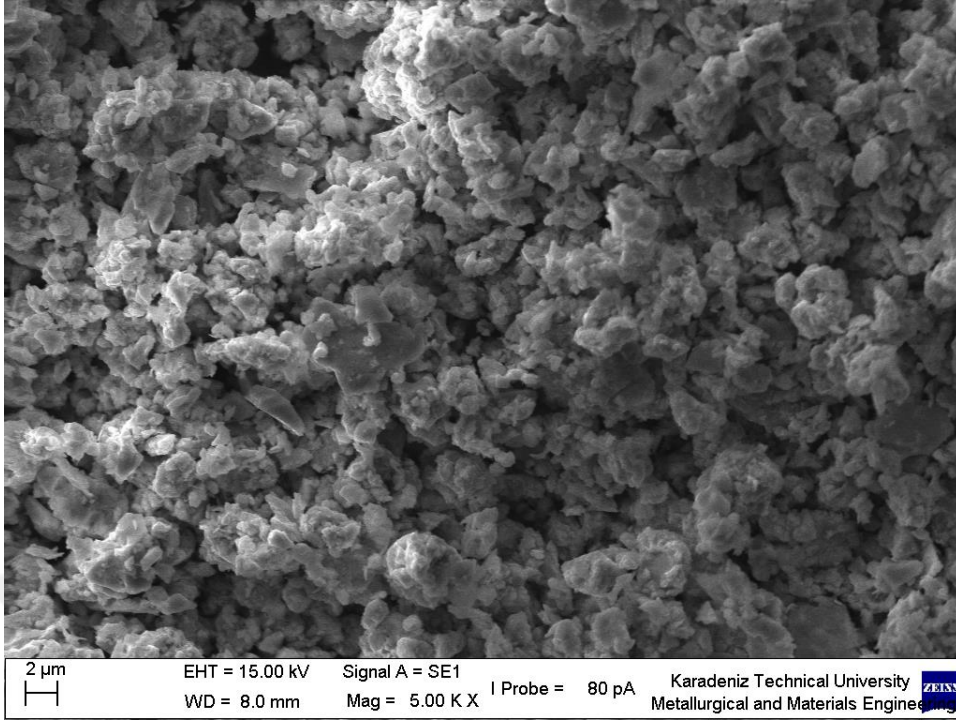


Şekil 3.40. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 270 dk.



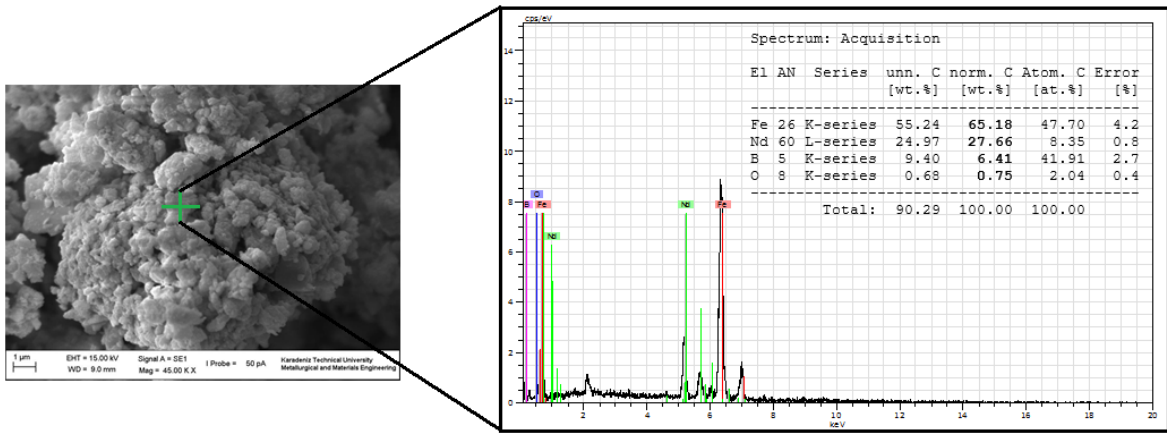
Şekil 3.41. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 330 dk





Şekil 3.42. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 390 dk.

$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımına ait küresel tozların öğütme sonrası bileşim değişimlerini ortaya çıkarmak için, öğütülmüş pulsu tozlara uygulandığı gibi, SEM’de EDS analiz işlemi uygulanmıştır. Öğütme öncesi EDS analiz sonuçlarına göre yüzde elementel ağırlık oranlarını %65,89 Fe, %32,23 Nd, %1,68 B olarak bulunmuştur. Aynı tozların 330 dk’lık öğütme sonrası EDS analizleri ise Şekil 3.43’de verilmiştir. Analiz sonuçlarından da görüleceği üzere, her iki sonuç birbirinden farklılık göstermektedir. 330 dk’lık öğütme işlemi sonrası elde edilen numuneden yapılan EDS analiz sonucunda elementel yüzde ağırlık oranları değişmiş olup, bu oranlar (%65,18 Fe, %27,66 Nd, % 6,41 B) olarak ortaya çıkmıştır. Öğütme sonrası bulunan bu oranlar sert manyetik fazın ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) yaklaşık bileşimini (%72 Fe, %27 Nd ve %1 B) vermektedir.

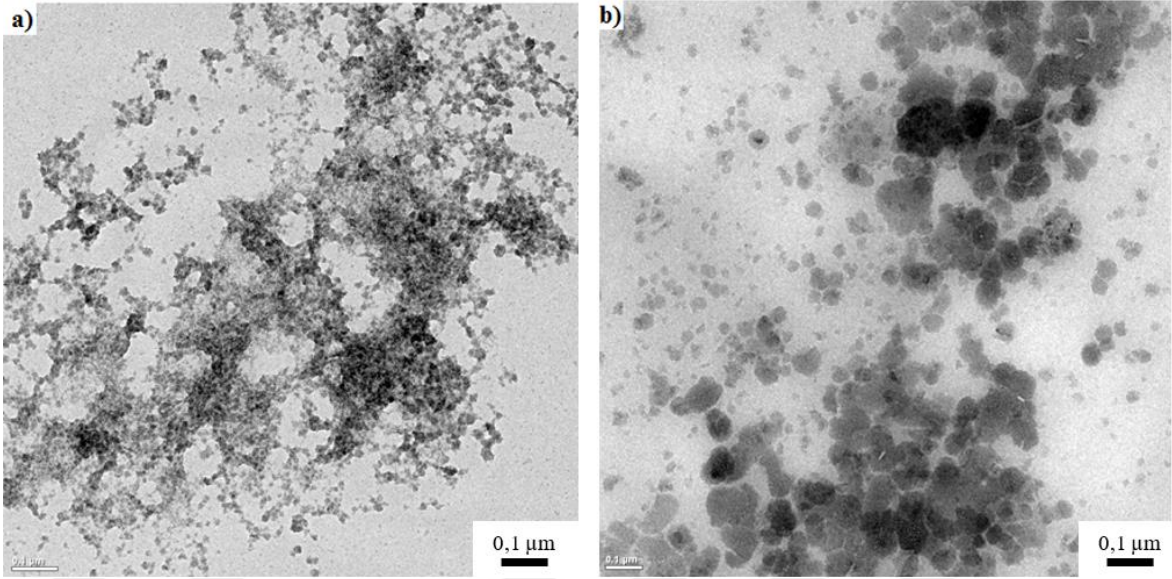


Şekil 3.43.  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımına ait küresel tozların 330 dk'lık öğütme işlemi sonrası elde edilen EDS analiz sonuçları.

Melt spinning yöntemiyle farklı diskler kullanılarak üretilen hem pulsu ve hem de küresel şekilli tozların farklı öğütme süreleri sonrası yukarıda verilen morfolojileri incelendiğinde, benzer sonuçların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Genel olarak öğütme işleminin başlangıç aşamasında meydana gelen plastik deformasyon ve soğuk kaynak nedeniyle gerçekleşen boyut artışı burada görülmemiştir. Öğütme işleminde yüzey etken madde olarak kullanılan oleik asit ve oleik asidi çözmek amacıyla kullanılan heptan ve hekzan, plastik deformasyonu ve soğuk kaynağı engellendiğinden ve ayrıca alaşımın gevrek karakterli olmasından, boyut artışı görülmemiştir. Ortamda bulunan bu sıvılar, parçacıklar arasında ince tabaka halinde katmanlar oluşturduğundan, öğütme işlemi sırasında gerçekleşen plastik deformasyon ve soğuk kaynak mekanizmalarını engellemişlerdir [125].

Öğütme işleminde başlangıç tozları olarak kullanılan pulsu ve küresel şekilli tozların öğütülmesinde aynı öğütme süresi için ortalama toz boyutu bakımından bazı farklılıklar ortaya çıkmıştır. Küresel tozların pulsu olanlara nazaran daha büyük kütleyle sahip olmalarından dolayı, aynı toz boyutuna ulaşabilmek için küresel tozların daha uzun süre öğütülmeleri gerekir. H. S. Kim ve arkadaşları yaptıkları çalışmada küresel ve düzensiz şekilli olmak üzere iki farklı şekle sahip alüminyum tozlar kullanmışlardır. Küresel şekilli tozların öğütme zorluğundan dolayı yüksek enerjili öğütme işlemi, düzensiz şekilli tozlarda ise düşük enerjili öğütme işlemi uygulayarak benzer boyut değerlerini elde etmişlerdir [126].

Her iki üretim yöntemi sonucu üretilen tozların daha ayrıntılı incelemesi için geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 3.44'de verilmiştir. Düz ve dokulu disk le üretilen tozların 330 dakika öğütülmesi sonucu ortaya çıkan boyut farkı TEM fotoğrafından açıkça görülmektedir.



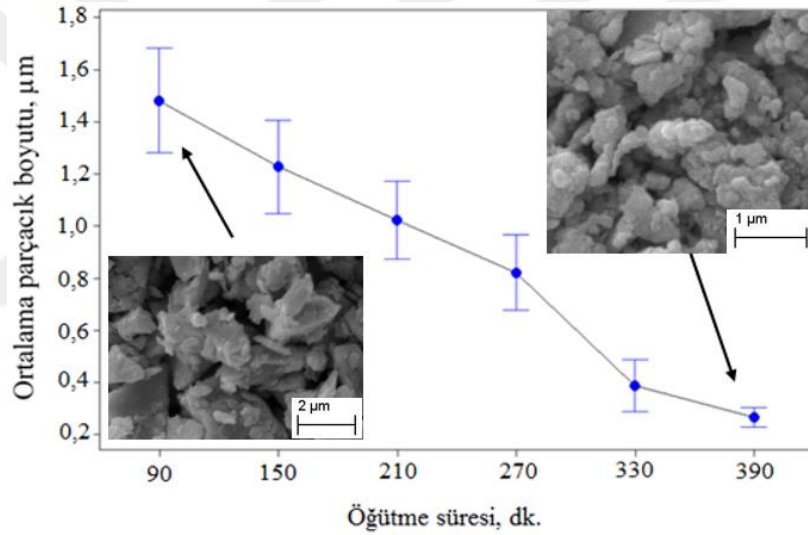
Şekil 3.44. Aynı öğütme süresi için geçirimli elektron mikroskopundan elde edilen aydınlık alan görüntüsü, a) pulsu tozlar, b)küresel tozlar.

### 3.3.3. Öğütme Süresinin Parçacık Boyutu Üzerindeki Etkisi

Nd-Fe-B mıknatısların keşfedilmesinin ardından bu mıknatısların üretimleri üzerinde yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. Bu araştırmaların yoğunlaştığı alanlardan biri olan parçacık boyutu güçlü manyetik özelliklere sahip mıknatısların üretilmesinde önemli bir yere sahiptir. Bu tür kalıcı mıknatısların koersivite değeri doğrudan parçacık boyutu ile ilgilidir. Örneğin; ortalama parçacık boyutunun azalması koersivite değerinin artmasını sağlamaktadır. Ancak, yapılan çalışmalarda ortalama tane boyutunun 3-5 µm arasında değişmesi, güçlü manyetik özelliklerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır [127–130]. Ancak, parçacık boyutunun çok küçültülmesi, parçacıkların oksijen absorblama kabiliyetini artıracığından, yapıda ve yüzeyde oksit fazlarının oluşmasına neden olacaktır. Oksit fazlarının (NdO) manyetik karakterli olmamasından ve yüzeyde oluşan oksit tabakası sinterleme olayını olumsuz yönde etkileyeceğinden, manyetik özelliklerin azalmasına yol açacaktır. Aynı zamanda oluşan NdO fazı, yapıda sert manyetik faz olan ve yapıya yüksek manyetik özellikler kazandıran  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazının miktarının azalmasına neden olmaktadır [131].

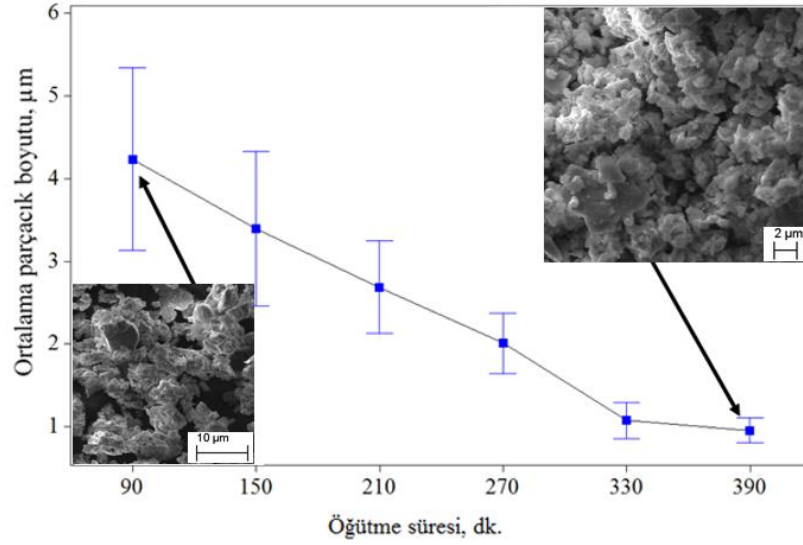
Çalışma kapsamında düz disk kullanılarak yapılan toz üretim çalışmalarında üretilen pulsu şekilli  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımı kaba boyutlu tozların farklı öğütme sürelerine bağlı olarak toz boyutu değişimi Şekil 3.45’de verilmiştir. Öğütme başlangıcında kavanoz içerisine

-180/90  $\mu\text{m}$  tozlar şarj edilerek öğütme işlemine başlanmıştır. Minimum öğütme süresi 90 dk. için ortalama parçacık boyutu 1,48  $\mu\text{m}$  iken, maksimum öğütme süresi 390 dk. için 0,26  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Şekil 3.38'den de görüleceği üzere, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak parçacık boyutu sürekli olarak azalmıştır. Öte yandan, öğütme süresinin artmasıyla büyük ve küçük parçacık farkı ortadan kalkmakta, öğütülen kütle içerisindeki parçacıklar hemen hemen aynı boyuta gelmektedirler. Benzer bir toz öğütme çalışmasında Hadipanaysis ve Christodoulou, Nd-Fe-B esaslı alaşımların parçacık boyutunun manyetik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla bilyeli öğütme işlemi yapmışlardır. Öğütme ortamında koruyucu etken madde olarak tolüen kullanan araştırmacılar, 2,5 ve 55 dakikalık öğütme süreleri sonucunda ortalama parçacık boyutunun sırasıyla 4,5 ve 0,6  $\mu\text{m}$  olarak elde edildiğini belirtmişlerdir [132].



Şekil 3.45.  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımına ait pulsu tozların bilyeli öğütme işlemi sonucu ortalama parçacık boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi.

$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımından melt spinning yöntemi ile dokulu disk kullanılarak üretilen küresel şekilli tozların farklı öğütme sürelerine bağlı olarak toz boyutu değişimi Şekil 3.45'de verilmiştir. Düz disk ile üretilen pulsu şekilli tozların öğütülmesinde olduğu gibi, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak parçacık boyutu azalmaktadır (Şekil 3.44). 90 dakikalık öğütme süresi sonunda 4,2  $\mu\text{m}$ 'luk ortalama parçacık boyutuna ulaşılmıştır. Maksimum öğütme süresi olan 390 dakikada ise ortalama parçacık boyutu 0,956  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.46.  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımına ait küresel tozların bilyeli öğütme işleminde parçacık boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi

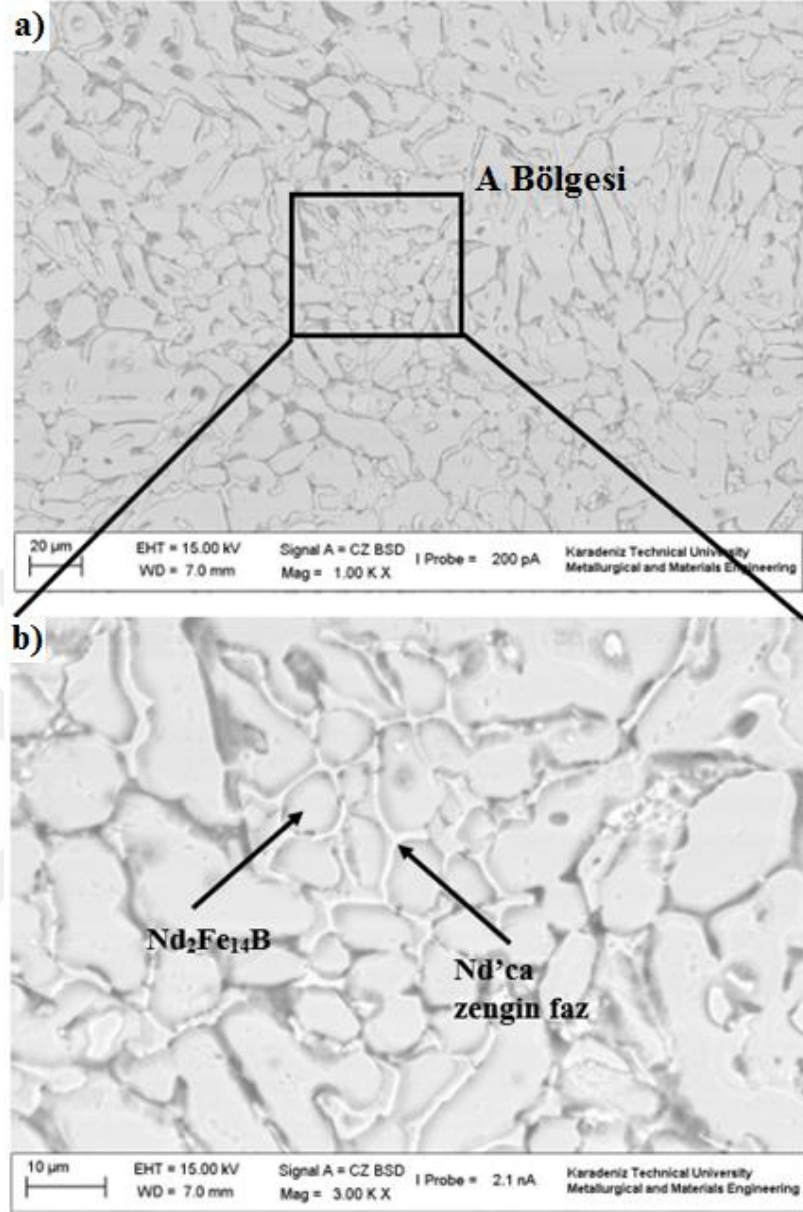
### 3.4. Farklı Koşullarda Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri

$\text{Nd-Fe-B}$  sert (kalıcı) mıknatısların sahip oldukları manyetik özellikler büyük ölçüde mikroyapıya bağlıdır. Literatürde daha önceki yıllarda yapılan çalışmalarda üretim yönteminin değiştirilmesiyle birlikte mikroyapıya bağlı olarak manyetik özelliklerin değiştiği ifade edilmiştir [116,133,134]. Farklı üretim metodlarıyla üretilen mıknatısların sahip oldukları mikroyapı içerisinde bulunan sert ve yumuşak manyetik fazların miktarı ve boyutu, üretilen mıknatısların özelliklerini belirlemektedir [116,135–138]. Yüksek performanslı bu mıknatısların mikroyapısal özelliklerinin anlaşılması, yüksek enerjiye sahip mıknatısların geliştirilmesinde en önemli aşamadır. Bunun içinde sıvı durumdaki  $\text{Nd-Fe-B}$  esaslı alaşımın katılaşmasının prosesinin belirlenmesidir. Bölüm 1.11.2’de ayrıntılı olarak açıklanan katılaşma olayı ve katılaşma sonucu ortaya çıkan sert manyetik özelliklere sahip  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazının tane boyutu ve yumuşak manyetik faz olarak nitelendirilen  $\text{Nd}$ ’ca zengin fazın ve  $\alpha\text{-Fe}$ ’nin miktarı manyetik özelliklerin belirlenmesinde rol oynar. Yapılan çalışmalardan bilindiği üzere hızlı katılaştırma işlemiyle yapı içerisinde oluşan  $\alpha\text{-Fe}$  miktarı, katılaşma esnasında ısının çok hızlı bir şekilde uzaklaştırılması (undercooling) ile azalmaktadır [139]. Bu nedenle en yüksek soğutma hızlarına ulaşılan melt spinning yöntemi mıknatısların en önemli üretim yöntemlerinin başında gelmektedir [136,139,140].

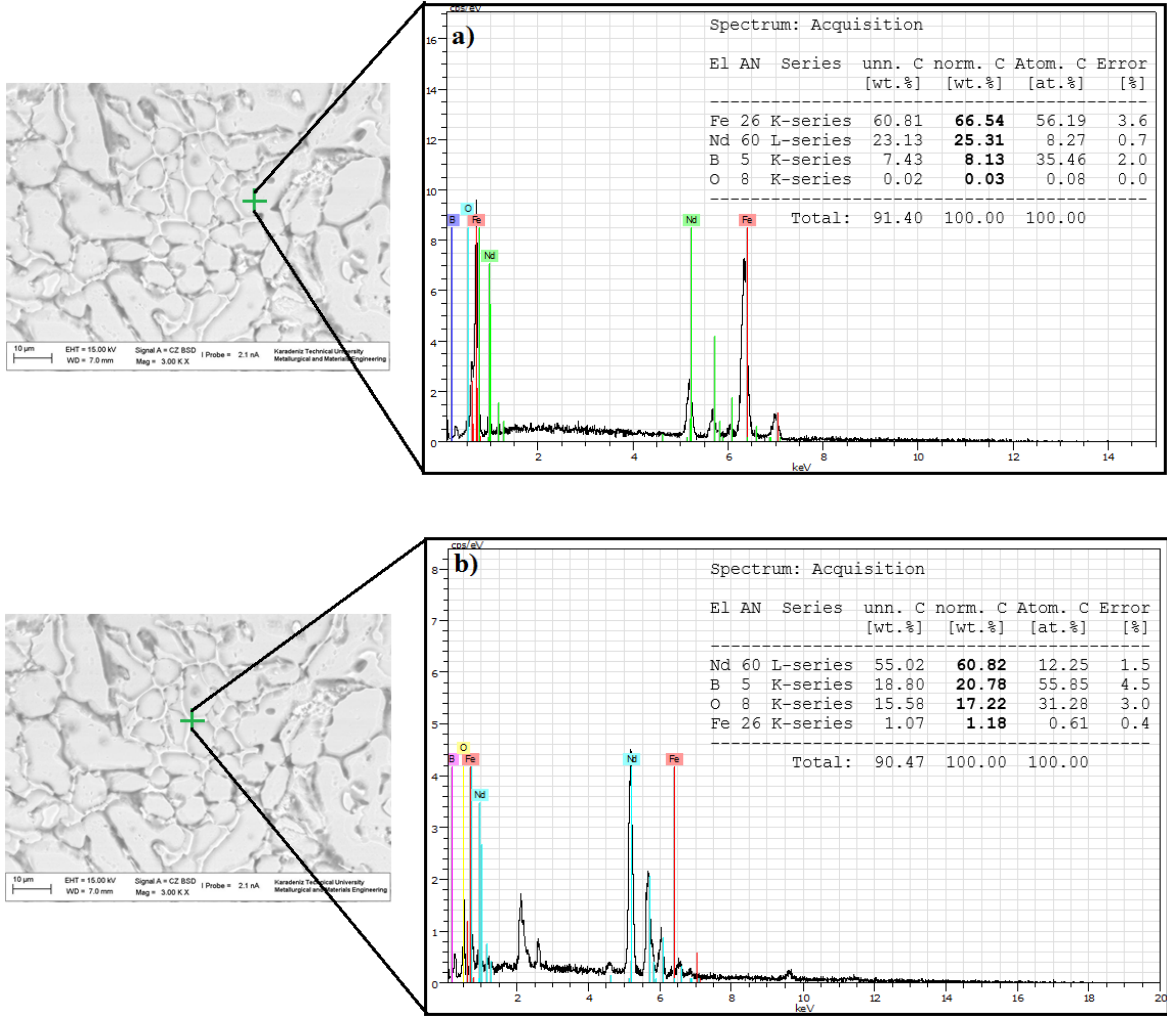


### 3.4.1. İngot Alaşımın Mikroyapı İncelemeleri

Melt spinning yöntemiyle üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların mikroyapılarının ve özellikle faz yapılarının tam olarak anlaşılabilmesi için öncelikle başlangıç alaşımın (ingot alaşımı) mikroyapısının bilinmesi gerekir. Bu amaçla ilgili alaşımın mikroyapısı SEM’de incelenmiş, mikroyapı tane boyutu belirlenmiş ve değişik yapıdaki fazların EDS ve XRD analizleri gerçekleştirilerek fazlar tanımlanmıştır.  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  manyetik alaşımın taramalı elektron mikroskopunda geri saçılan elektron modu kullanılarak yapılan mikroyapı incelemeleri Şekil 3.47’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi,  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  ingot alaşımı genel olarak dendritik kaba taneli bir yapıdan oluşmaktadır. Dendritik tanelerin ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 51  $\mu m$  olarak hesaplanmıştır. Yapılan mikroyapı incelemelerinde, iki farklı yapının oluştuğu anlaşılmaktadır. Büyük büyültmede BSE modunda yapılan incelemelerde, mikroyapının üç farklı fazdan meydana geldiği görülmektedir. Bunlardan birincisi, yumuşak manyetik özelliklere sahip faz olarak tanımlanan Nd’ca zengin faz olup, beyaz renkte ve ağ şeklinde tane sınırlarında bulunmaktadır. Nd’ca zengin bu faz her ne kadar yumuşak manyetik özelliklere sahip olsa da, tane sınırlarında bulunmasından dolayı yapıdaki manyetik domenlerin tersinir hareketlerini (geri dönüşümü) engelleyici işlev gördüğünden, malzemenin  $B_r$  (kalıcı mıknatıslık) değerinin artmasını sağlamaktadır [141].  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  ingot alaşımının yapısında görülen diğer bir faz ise, malzemenin sert manyetik özellik göstermesini sağlayan tetragonal kristal kafes yapısına sahip  $Nd_2Fe_{14}B$  fazıdır [142]. Sert manyetik özellikler sergilenen bu faz gri renkte olup, beyaz renkteki Nd’ca zengin faz ile etrafı ağ şeklinde sarılmıştır. Yapıdaki fazları tam olarak tanımlayabilmek için EDS analizleri yapılmış ve literatürde fazlara ait elementel ağırlık oranları ile EDS’den elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Noktasal analiz yöntemiyle elde edilen EDS bulguları Şekil 3.48’de sunulmuştur. Yapılan EDS analizlerinde Nd’ca zengin fazın yaklaşık %60 (ağırlıkça) Nd içerdiği tespit edilmiştir. Sert manyetik faz olan  $Nd_2Fe_{14}B$  üzerinde alınan ölçümlerden elementel ağırlık oranları %64-70 Fe, %24-27 Nd arasında değişmiştir. Bulunan bu oranlar, ağırlıkça %72 Fe, %27 Nd ve %1 içeren  $Nd_2Fe_{14}B$  sert manyetik fazın bileşimine karşılık gelmektedir. B elementi hafif element grubunda olduğundan, EDS analizlerinde ayırt edilmesi oldukça zor bir elementtir. Bu nedenle, B elementinin yüzde ağırlık oranı EDS analizlerinde sürekli olarak değişmektedir [143].



Şekil 3.47. a) Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> ingot alaşımasının SEM'de çekilen mikroyapısı, b) büyük büyütmede fazların dağılımı.

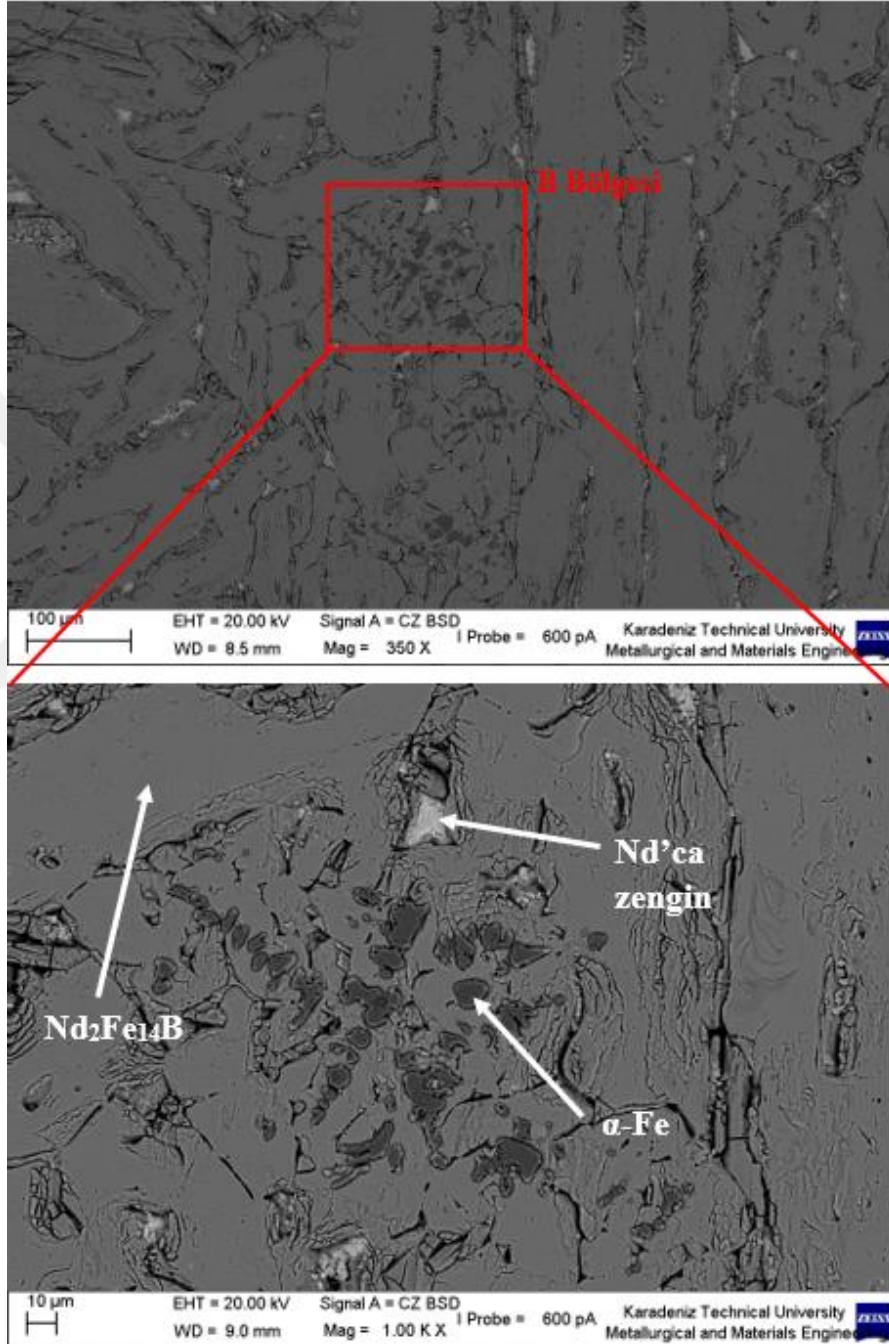


Şekil 3.48.  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  ingot alaşımasının EDS analizi, a)  $Nd_2Fe_{14}B$  fazı, b) Nd'ca zengin faz.

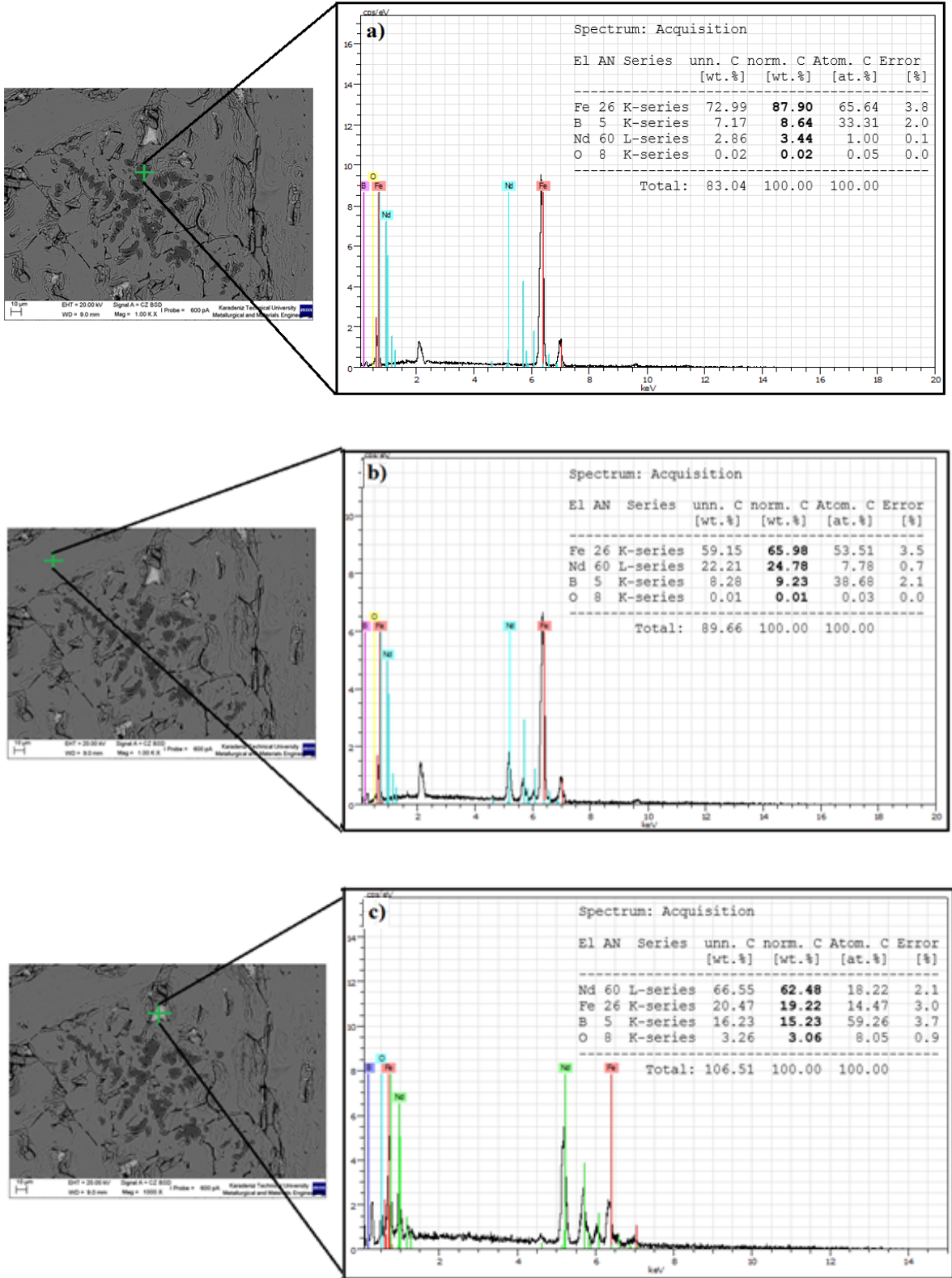
$Nd_{15}Fe_{77}B_8$  manyetik ingot alaşımasının bileşimindeki üçüncü faz, yumuşak manyetik özelliklere sahip  $\alpha$ -Fe fazıdır. SEM'de çekilen ve Şekil 3.43.a'da verilen mikroyapıda  $\alpha$ -Fe fazı koyu renkte olup, birbirinden bağımsız tane kümeleri şeklinde bulunmaktadır. Şekil 3.49.b'de verilen büyük büyütmedeki mikro fotoğrafta birbirinden farklı görünümde üç farklı faz açık olarak görülmektedir. Yapılan EDS analizlerinde koyu renkteki  $\alpha$ -Fe fazında ağırlıkça yaklaşık olarak %88 oranında Fe elementi bulunmaktadır (Şekil 3.50.a). Açık gri faz bölgesi üzerinde yapılan EDS analizi, bu fazın ağırlıkça yaklaşık olarak %66 Fe, %25 oranında Nd elementleri ihtiva ettiğini göstermektedir (Şekil 3.50.b). Mikroyapının tamamında görülen açık gri bölgelerde yapılan EDS sonuçları, bu bölgelerin sert manyetik faz olan  $Nd_2Fe_{14}B$  fazı bileşimiyle yaklaşık olarak aynı olduğunu ortaya koymuştur. Şekil 3.50. a ve b'de tane sınırlarında nispeten küçük çökelti halinde bulunan beyaz renkteki faz ise Nd'ca zengin faz olarak tanımlanmıştır. Bu faz üzerinde yapılan ve Şekil 3.50.c'de



verilen EDS analizi sonuçlarına göre Nd oranı ağırlıkça %62,48'dir. Şekil 3.48'de tane sınırlarında bulunan Nd'ca zengin fazın EDS analizinde de Nd'un ağırlık oranı %60,82 olarak bulunmuştu (Şekil 3.48.b). Her iki sonuçta bulunan Nd oranının hemen hemen aynı olması bu fazın Nd'ca zengin faz olduğunu teyit etmektedir.

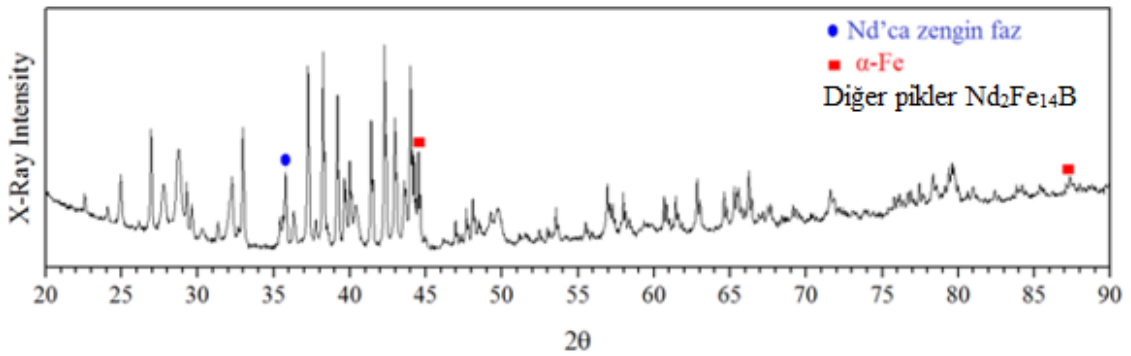


Şekil 3.49. a) Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> ingot alaşımında fazların dağılımı, b) büyük büyültmedeki görünüm.



Şekil 3.50.  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  ingot alaşımının EDS analiz sonuçları, a)  $\alpha$ -Fe, b) Nd'ca zengin, c)  $Nd_2Fe_{14}B$  fazı

Kullanılan  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  ingot alaşımın mikroyapısında bulunan fazları tanımlamak amacıyla ingot alaşım toz haline getirilerek XRD analizi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuç Şekil 3.51’de verilmiştir. SEM’de elde edilen ve yukarıda ayrıntılarıyla açıklanan EDS analizi sonuçlarıyla uyumlu olarak, XRD analizinde de  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  ingot alaşımın mikroyapısında üç ayrı faz elde edilmiştir. High Score Plus yazılımı kullanılarak X-ışınları kırınımı deseni üzerinde yapılan tanımlama işleminde XRD deseninin neredeyse tamamında sert manyetik faz özellikleri gösteren ve tetragonal kristal kafes yapısına sahip  $Nd_2Fe_{14}B$  sert manyetik fazı, bu faza ilave olarak yumuşak manyetik faz olarak tanımlanan Nd’ca zengin faz ve  $\alpha$ -Fe bulunmuştur [38][112][46]. Yapılan literatür çalışmalarına uygun olarak  $Nd_2Fe_{14}B$  fazının maksimum pik şiddetlerinin görüldüğü  $2\theta=25-45^\circ$  aralık değeri arasında bütün piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. Yapı içerisinde bulunan Nd’ca zengin fazdan yaklaşık olarak  $36^\circ$ ’de pik alınmıştır. Yapı içerisinde bulunan  $\alpha$ -Fe fazı ise yaklaşık  $45^\circ$ ’de pik vermiştir [144; 145].

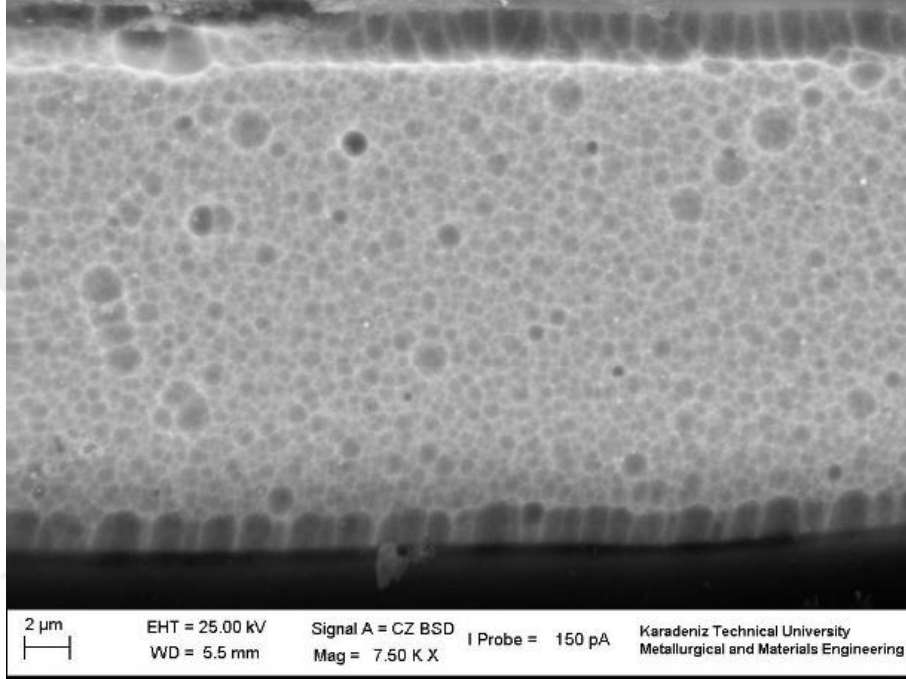


Şekil 3.51.  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  ingot alaşımın X-ışınları kırınım deseni.

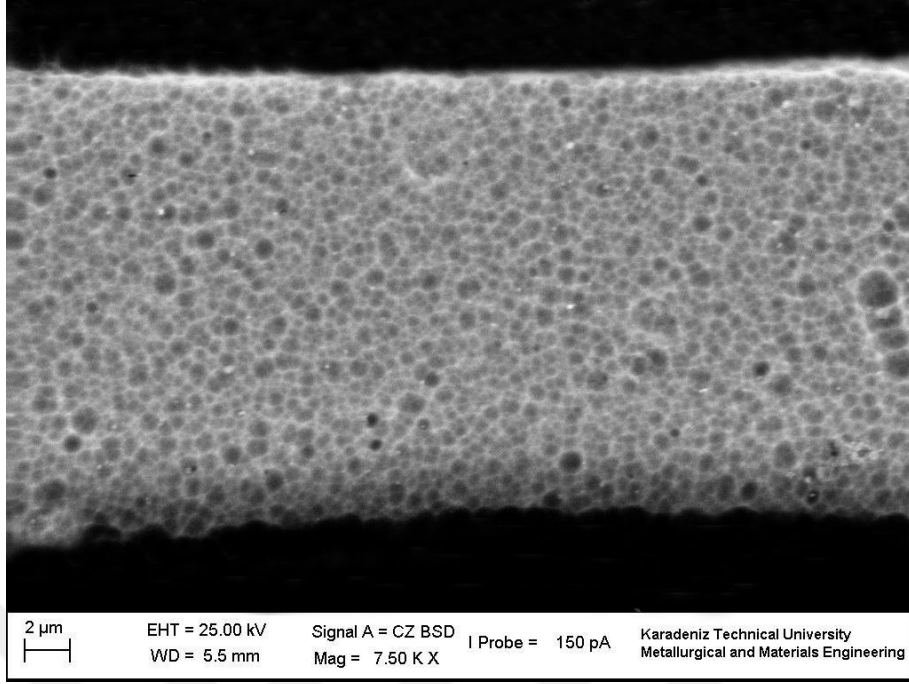
### 3.4.2. Soğutmasız Düz Disk ile Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri

Bölüm 3.1.1’de açıklanan parametreler kullanılarak melt spinning yöntemiyle üretilen  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  manyetik alaşımına ait farklı kalınlıktaki ve morfolojileri Şekil 3.1-3.8’de verilmiş olan pulsu tozların SEM’de çekilen mikroyapıları Şekil 3.52-3.56’da sunulmuştur.  $10^{-7}$  mbar’lık vakum ortamında, yüzeyi pürüzsüz disk kullanılarak ve ortam sıcaklığında üretilen  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  manyetik alaşımı tozların enine kesitlerinden mikroyapıları incelenerek görüntüler elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda genel mikroyapının incelenmesinin yanında, tozlarda kesit kalınlığına bağlı olarak mikroyapı değişimleri de incelenmiştir. Elde edilen görüntülerden, melt spinning yöntemiyle üretilen  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  alaşımı pulsu tozların eş

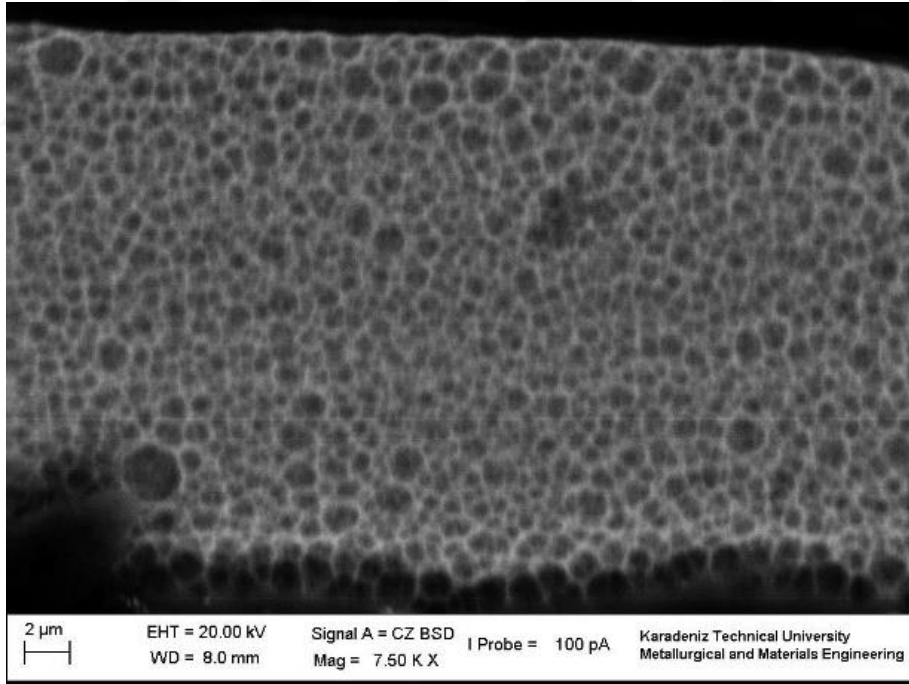
eksenli hücreli bir mikroyapıda katılaştığı anlaşılmıştır. Yapılan hücre boyutu ölçümlerinde 5 µm kesit kalınlığındaki pulsu toz için ortalama hücre boyutu 0,69 µm olarak ölçülürken, 48 µm toz kalınlığı için 1,3 µm olarak elde edilmiştir. Elde edilen görüntülerden, mikroyapı hücre boyutunun toz kesiti boyunca homojen olmadığı, yerel olarak farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır. Bazı bölgelerde tane boyutu yaklaşık olarak 1 µm iken, bazı bölgelerde ise 100 nm'nin altına düşmektedir.



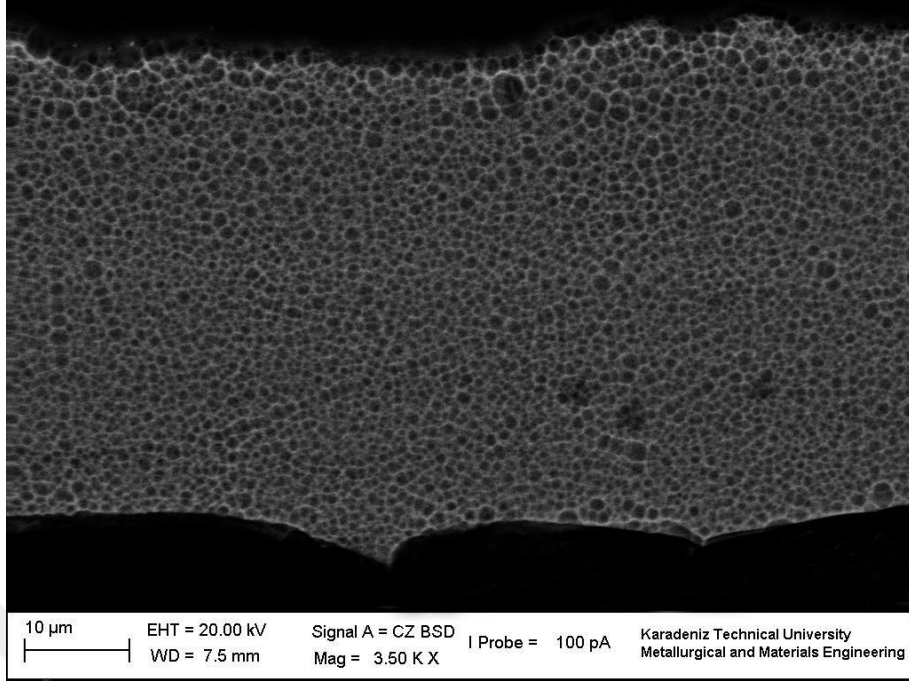
Şekil 3.52. Üretilen  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 µm.



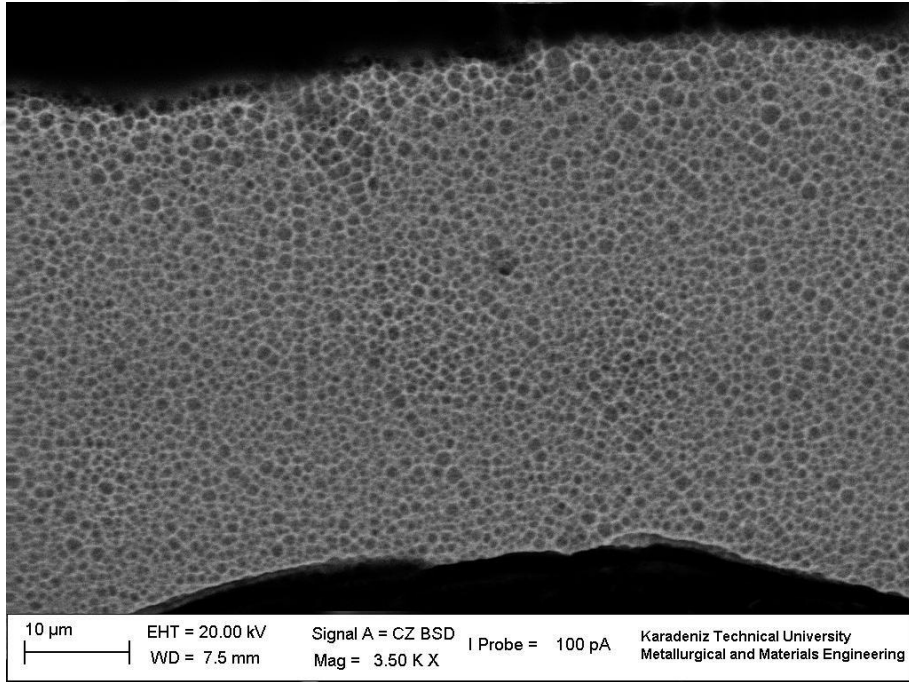
Şekil 3.53. Üretilen Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 19 µm.



Şekil 3.54. Üretilen Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 24 µm.



Şekil 3.55. Üretilen  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı  $45\ \mu m$ .

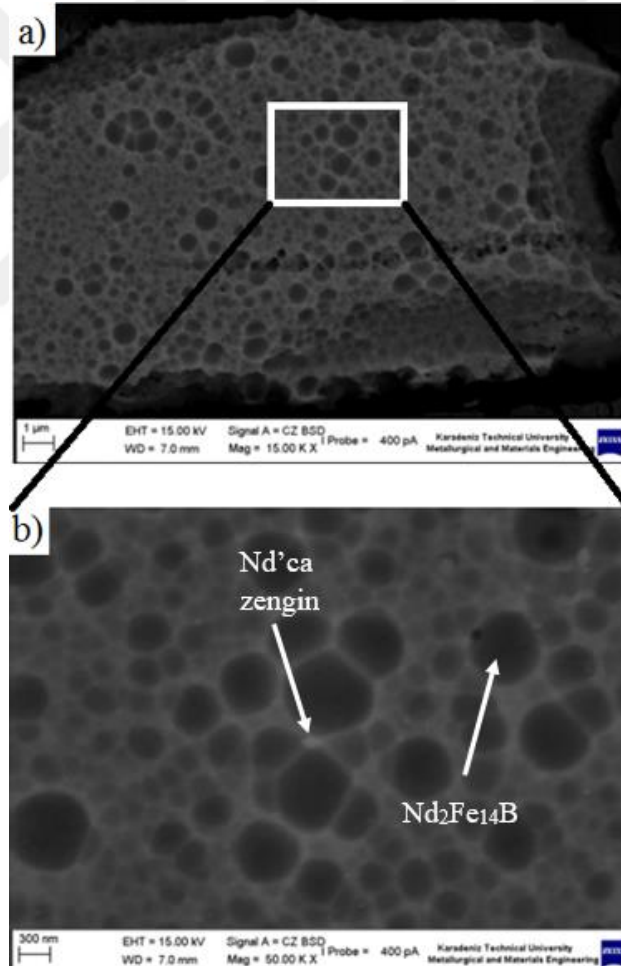


Şekil 3.56. Üretilen  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı  $48\ \mu m$ .

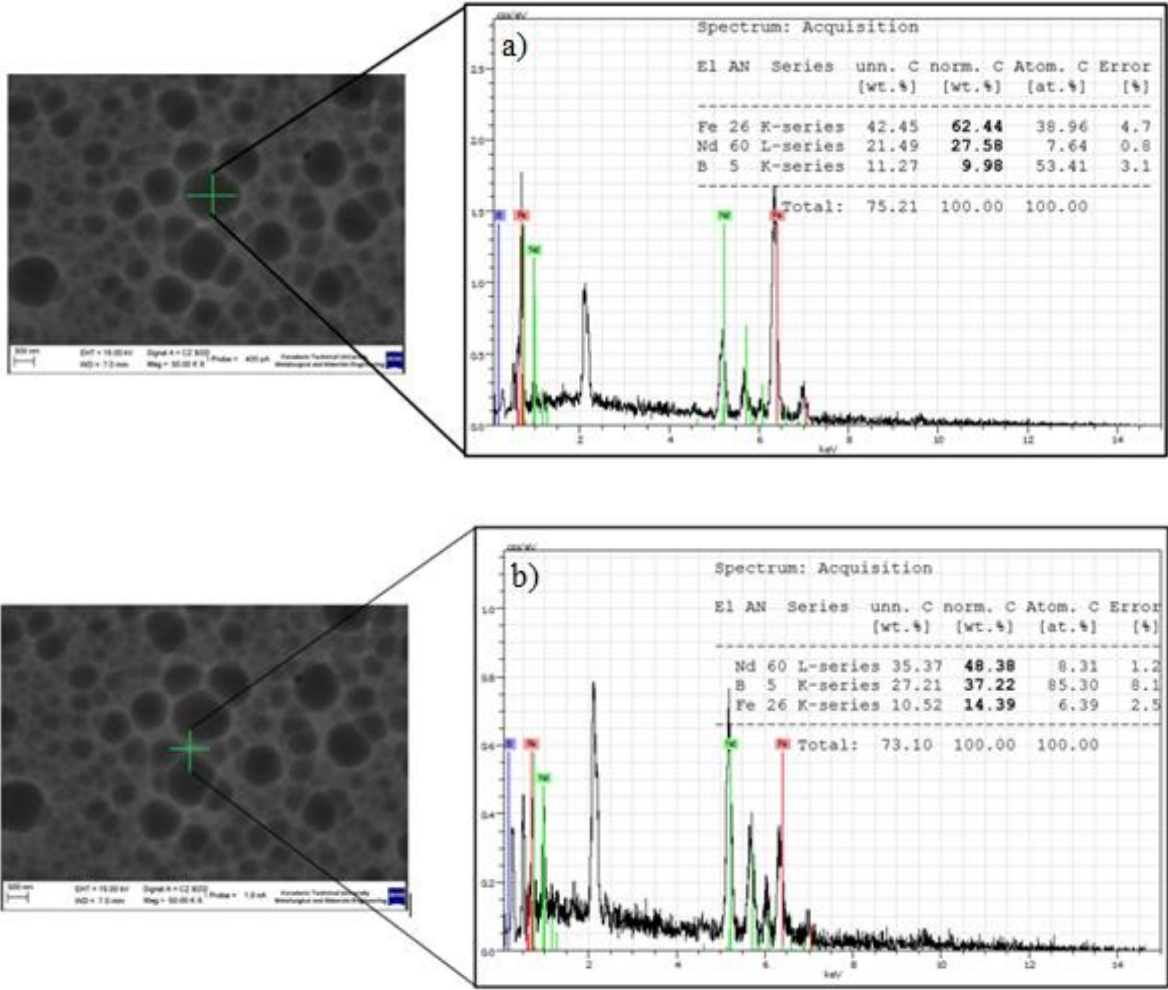
Üretilen  $Fe_{77}Nd_{15}B_8$  alaşımı tozların mikro yapılarında Şekil 3.57.a ve b’de, siyah renkte tane içi olarak görülen bölgelerin sert manyetik faz olan  $Nd_2Fe_{14}B$  fazını; yine aynı şekillerde tane sınırlarını oluşturan beyaz ağ şeklindeki kısımların ise Nd’ca zengin yumuşak



manyetik fazı gösterdiği anlaşılmaktadır. Üretilen pulsu tozların SEM’de yapılan EDS analizi sonuçları Şekil 3.57’de verilmiştir. EDS analiz sonuçlarına göre,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sert manyetik faz içerisinde ağırlık oranına göre %62,44 Fe, %27,58 Nd ve %9,98 B bulunmaktadır (Şekil 3.58.a). Tane sınırlarını oluşturan Nd’ca zengin faz içerisinde ise % 48,38 oranında Nd, % 37,22 B ve %14,39 Fe bulunmaktadır (Şekil 3.58.b). Mikroyapıda bulunan fazlar arasındaki etkileşimler üretilen tozların manyetik özelliklerini etkilemektedir. Nd’ca zengin fazın ingot alaşımın mikroyapısında olduğu gibi yapı içerisinde ayrı bir faz oluşturmayıp tane sınırları boyunca yayılması (yaklaşık 3 nm kalınlığında), manyetik alan altında yönlendirilen tozların, manyetik alan kaldırıldıktan sonra oluşan tersinir hareketi engellemektedir. Bu da tozların sert manyetik özellikler göstermesini sağlamaktadır [138][137].



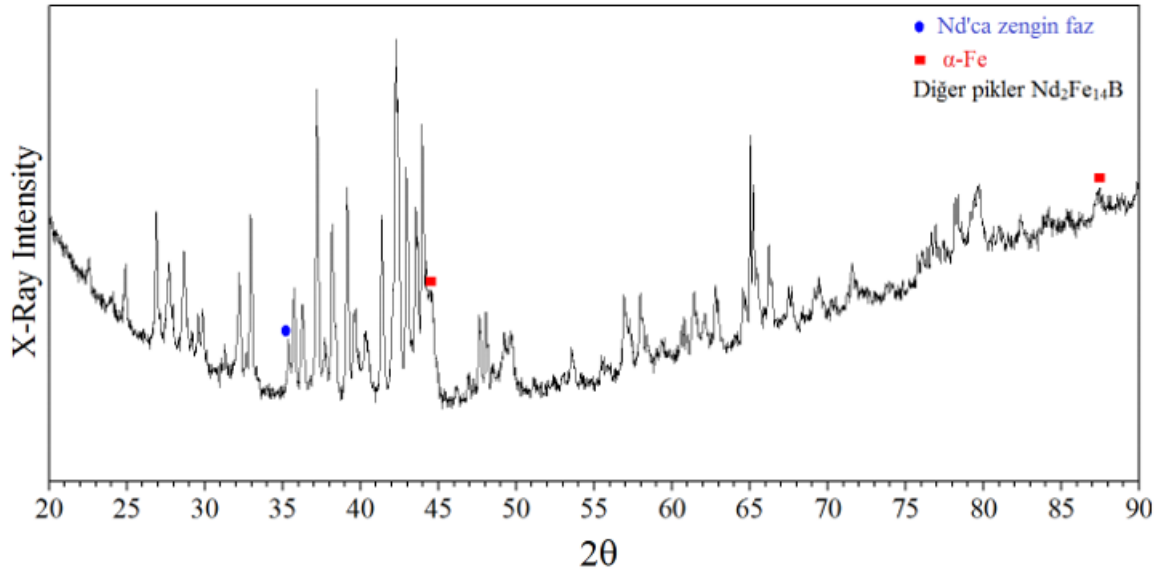
Şekil 3.57. Melt spinning yöntemiyle soğutmasız düz disk ile üretilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşım tozlarının farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları. (a) Büyütme oranı 15.000, (b) Büyütme oranı 50.000.



Şekil 3.58.  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı pulsu tozların EDS analizi sonuçları. a)  $Nd_2Fe_{14}B$  sert manyetik faz, b) Nd'ca zengin faz

Melt spinning yöntemiyle soğutmasız düz yüzeye sahip disk kullanılarak üretilen pulsu tozların mikro yapısını belirlemek amacıyla yapılan X-ışınları difraksiyonu deseni Şekil 3.59'da verilmiştir. Bölüm 3.4.1'de açıklanan Şekil 3.51'de gösterilen ingot alaşımı XRD grafiği ile Şekil 3.59'da pulsu tozlara ait XRD deseni karşılaştırıldığında, pulsu tozlarda yapıya sert manyetik özellikler kazandıran  $Nd_2Fe_{14}B$  fazı pikleri hem daha fazla görülmekte ve hem de piklerin şiddeti ingot alaşımda bulunan piklere göre daha yüksektir [40,112].





Şekil 3.59. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların X-ışınları kırım deseni.

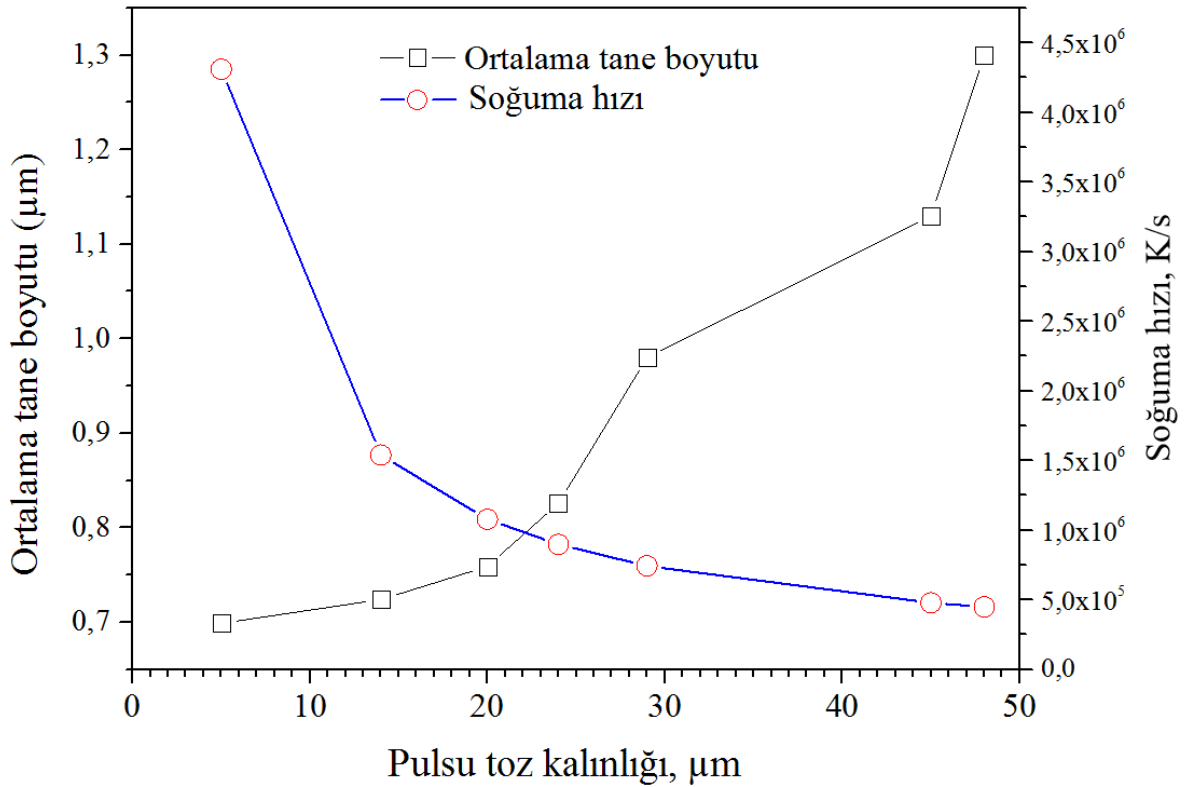
Üretilen tozların mikroyapı tane boyutu ile soğuma hızları arasında doğrusal bir ilişki vardır. Azalan tane boyutu ile soğuma hızının arttığı bilinen bir gerçektir. Bu çalışmada elde edilen tozların çok ince tane yapılı ve toz kesiti boyunca değişken olması soğuma hızlarının tam olarak hesaplanmasını güçleştirmektedir. Yapılan literatür incelemelerinde, mikroyapı tane boyutu-soğuma hızı ilişkisini veren bazı bağıntıların olduğu tespit edilmiştir. Ancak, bu bağıntıların bazı kabuller ihtiva etmesi ve ölçümü zor bir takım fiziksel özellikler içermesi dolayısıyla kesin sonuçlar vermediği, yaklaşık sonuçlar elde edildiği değerlendirilmektedir. Bu çalışmada da, üretilen tozların yaklaşık soğuma hızlarının hesaplanması yoluna gidilmiştir. Bu amaçla, aşağıda R ile ifade edilen (3.1) nolu soğuma hızı bağıntısı kullanılmıştır. Bu bağıntıda, alaşım ile ilgili bazı fiziksel özellikler ile sıcaklık değerleri dışında soğuma hızını esas etkileyen parametre olarak mikroyapı tane boyutu yerine toz boyutu (kesit kalınlığı, d) alınmıştır. Toz boyutu ile mikroyapı tane boyutu arasında doğrudan bir ilişkinin olması, artan toz boyutu ile tane boyutunun artması veya azalan toz boyutu ile tane boyutunun azalması dolayısıyla, (3.1) nolu soğuma hızı bağıntısı bu çalışmada üretilen tozların soğuma hızlarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$R = \frac{n \cdot h \cdot (T - T_w)}{C_p \cdot \rho \cdot d} \quad (3.1)$$

Burada; R soğuma hızını göstermek üzere, n şekil faktörünü (1), h ısı transfer katsayısını ( $59 \text{ kJm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), T sıvı metal sıcaklığı (1650 K),  $T_w$  diskin yüzey sıcaklığı (293

K),  $C_p$  ergime gizli ısısı ( $502 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $\rho$  üretilen tozların yoğunluğunu ( $7,4 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ ) ve  $d$  ise üretilen şeritlerin kalınlığını ( $5\text{-}48\mu\text{m}$ ) göstermektedir [46][146][147]. Düz disk kullanılarak üretilen tozların kalınlığının artmasına bağlı olarak ortalama hücre boyutunun arttığı ve soğuma hızının azaldığı bulunmuştur (Şekil 3.60). (3.1) nolu eşitlik kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda,  $5 \mu\text{m}$  kalınlığındaki pulsu toz için soğuma hızı  $4,3 \times 10^6 \text{ K/s}$  olurken,  $48 \mu\text{m}$  kalınlığındaki toz için ise  $4,7 \times 10^5 \text{ K/s}$  olarak elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda toz kalınlığı ile soğuma hızı arasında bir oran bulunmuş ve bu orana göre, teorik soğuma hızı, toz kalınlığının karesiyle ters orantılı olarak değişmektedir ( $R \sim d^2$ ). Ancak Victor I. Tkach ve çalışma ekibinin farklı alaşımlar kullanarak yapmış oldukları çalışmada, soğuma hızının şerit kalınlığının yaklaşık olarak küpüyle ters orantılı olduğunu ifade etmişlerdir. Üretim sırasında şerit kalınlığının azalması birim zamanda uzaklaştırılan ısı miktarının artmasına bağlı olarak soğuma hızının artmasına neden olmaktadır [148].

Ortaya çıkan bu sonuç Ozawa ve arkadaşları tarafında da bulunmuştur. Yaptıkları çalışmada farklı şerit kalınları için Denklem 3.1'deki eşitlik kullanılarak hesaplanan soğuma hızlar, şerit kalınlığının artmasıyla birlikte artmıştır [46].



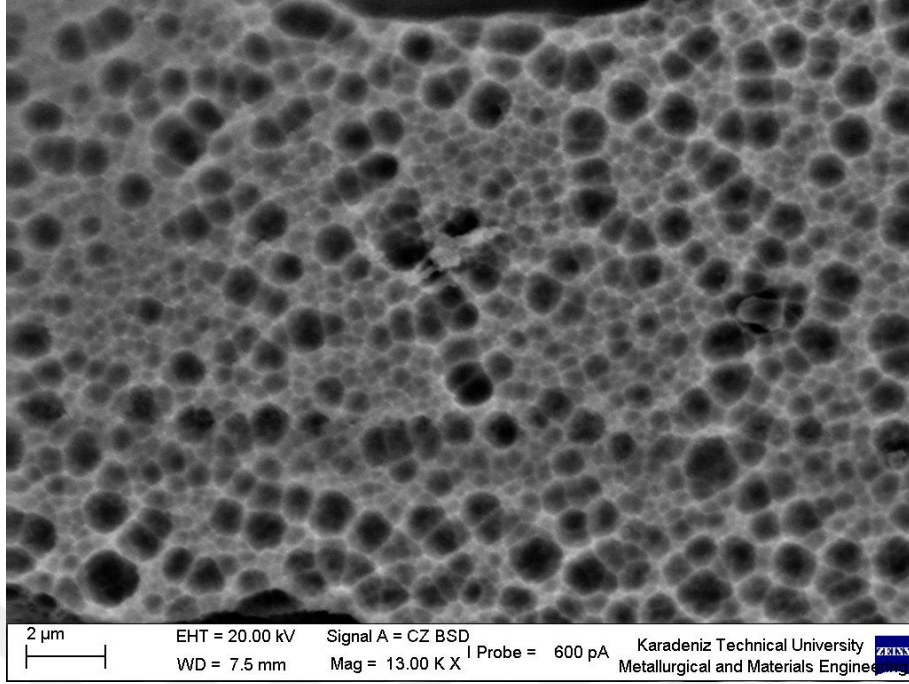
Şekil 3.60. Üretilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımı pulsu tozların ortalama mikroyapı tane boyutu-toz kalınlığı ile soğuma hızı değişimi.

### 3.4.3. Soğutmalı Düz Disk Kullanılarak Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri

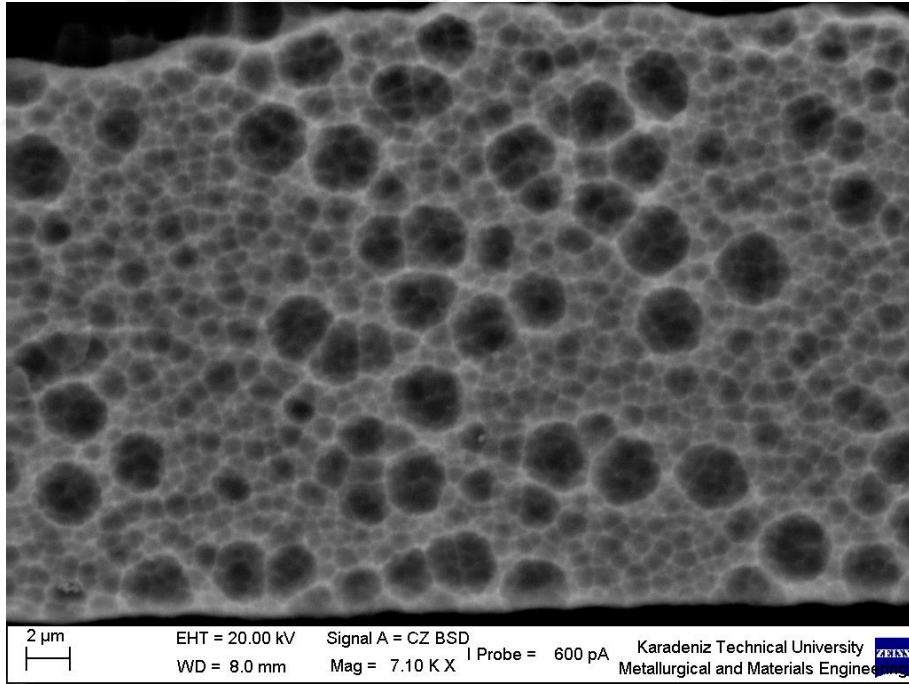
Melt spinning cihazında, toz üretimi esnasında metali eritmede kullanılan bakır esaslı indüksiyon bobini konstrüksiyon gereği bakır diske yakın mesafede bulunmasından dolayı diskin ısınmasına sebep olduğu, bu durumun elde edilen tozların mikroyapılarının nispeten kabalaşmasına ve soğuma hızlarının azalmasına neden olduğu anlaşılmıştır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için, daha önce literatürde hiç denenmemiş olan diskin soğutulması işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, yüksek soğutma etkisi bulunan freon gazlı soğutmalı sistemi kullanılmış, bu gazla soğutulan ilave bir bakır blok bakır diskin soğutulmasında kullanılmıştır. Bu işlem neticesinde bakır diskin sıcaklığı  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülerek, üretilen tozların soğuma hızları artırılmıştır.

Düz disk kullanılarak,  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de disk sıcaklığında yapılan  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımından toz üretimlerinde, soğutmasız diskle yapılanla olduğu gibi, pulsu tozlar üretilmiştir. Üretilen tozların kalınlıkları  $5\text{-}55\text{ }\mu\text{m}$  arasında değişmiştir.

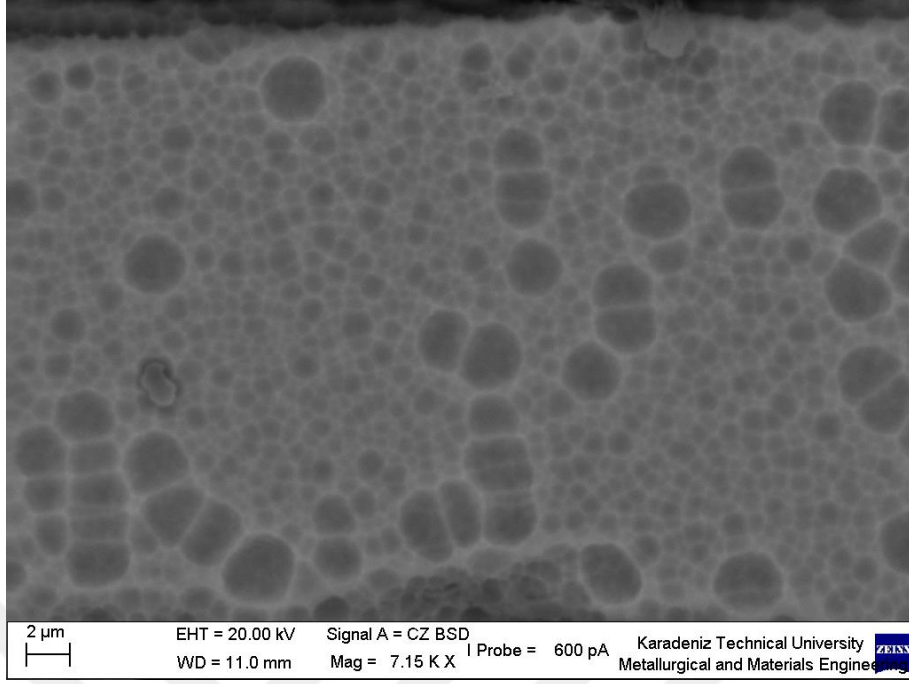
Farklı kalınlardaki pulsu tozların enine kesitlerinden mikroyapıları incelenmiş ve toz kalınlığına göre değişen ortalama tane boyutu değerleri hesaplanmıştır. Artan toz kalınlığıyla değişen mikroyapı görüntüleri Şekil 3.61-3.66 arasında verilmiştir. Kalınlıkları  $5\text{-}55\text{ }\mu\text{m}$  arasında değişen pulsu tozların enine kesitten alınan mikroyapılar incelendiğinde mikroyapının eş eksenli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Bunula birlikte toz kalınlığının azalmasıyla birlikte ortalama tane boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 3.61-3.66 arası verilen SEM görüntüleri üzerinde doğrusal kesiştirme yöntemi ile ortalama hücre boyutu hesaplanmış, yapılan hücre boyutu ölçümlerinde  $5\text{ }\mu\text{m}$  toz kalınlığı için ortalama tane boyutu  $0,22\text{ }\mu\text{m}$  olarak ölçülürken,  $52\text{ }\mu\text{m}$  toz kalınlığı için  $1,23\text{ }\mu\text{m}$  olarak elde edilmiştir.



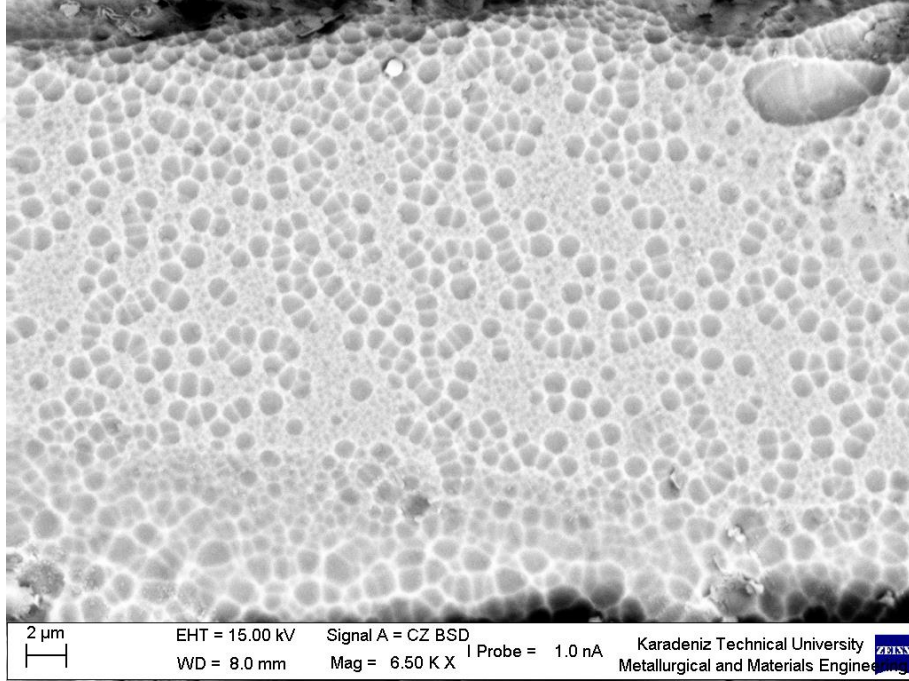
Şekil 3.61. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı 15  $\mu\text{m}$ .



Şekil 3.62. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı 24  $\mu\text{m}$ .

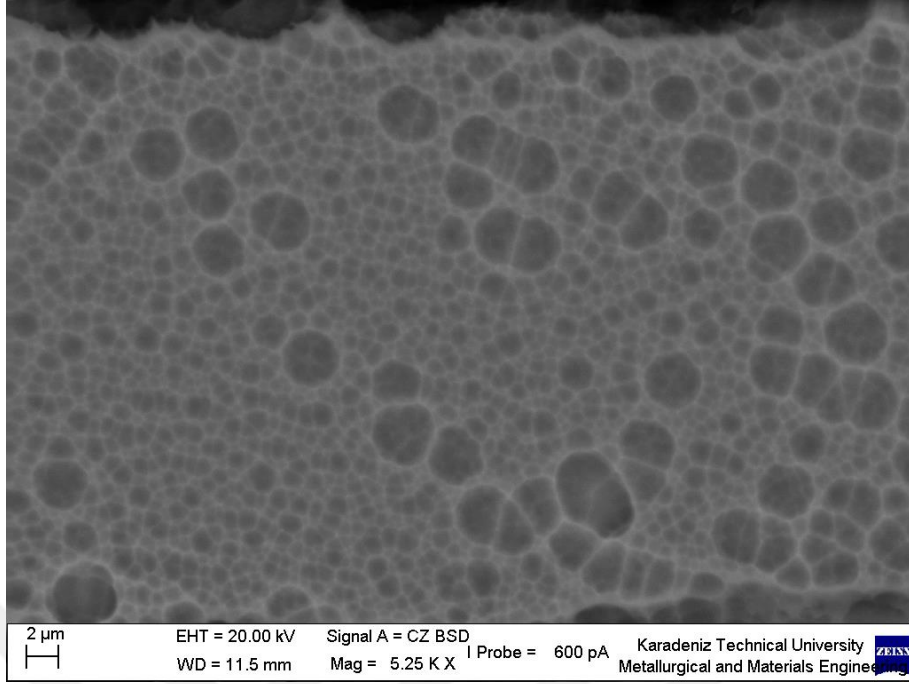


Şekil 3.63. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı 28  $\mu\text{m}$ .

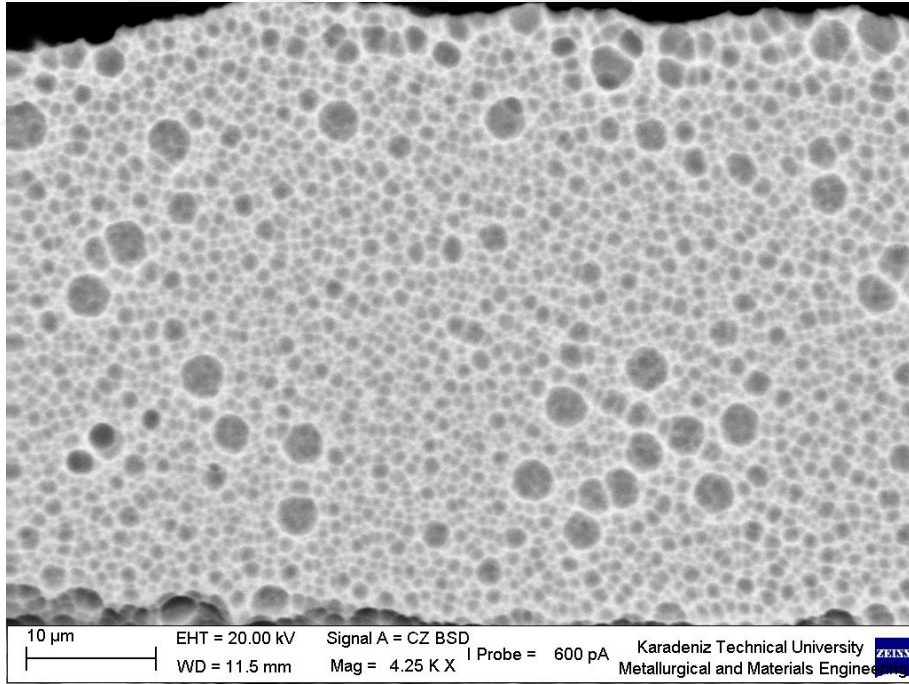


Şekil 3.64. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı 34  $\mu\text{m}$ .





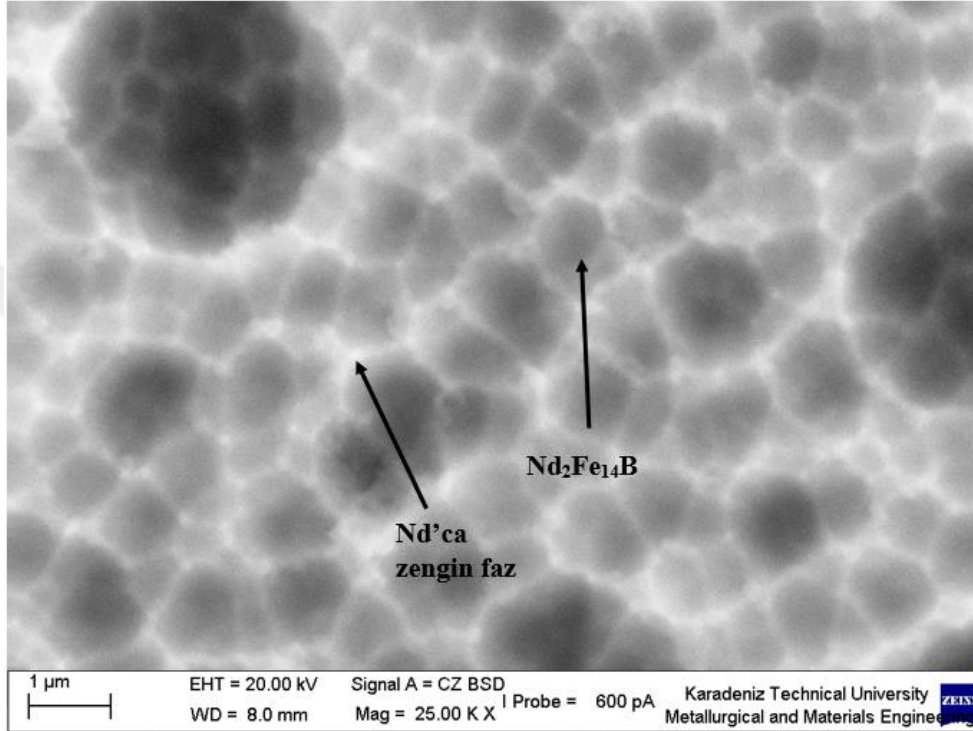
Şekil 3.65. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı  $40\ \mu\text{m}$ .



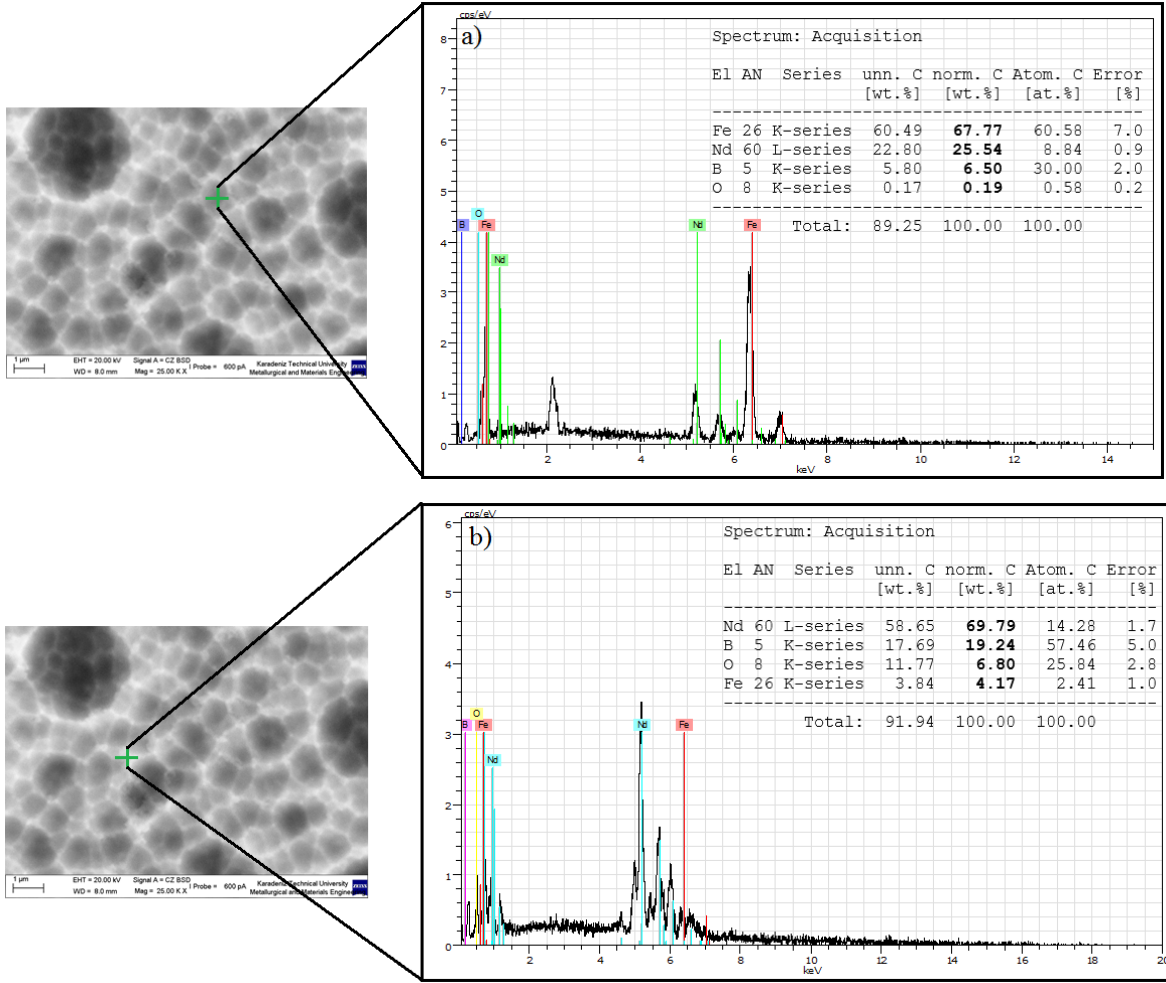
Şekil 3.66. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Şerit kalınlığı  $52\ \mu\text{m}$ .

$-5^\circ\text{C}$  yüzey sıcaklığına sahip düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların SEM’de büyük büyültmedeki mikroyapıları ile EDS analizi sonuçları sırasıyla Şekil 3.67 ve Şekil 3.68’de verilmiştir. Şekil 3.67’de gösterilen mikroyapıda, siyah renkli tane içi bölgeler sert

manyetik  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazını, beyaz renkteki tane sınırları ise Nd'ca zengin yumuşak manyetik fazı göstermektedir. EDS analizi sonuçlarına göre,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sert manyetik faz içerisinde ağırlık oranına göre %67,77 Fe, %25,54 Nd ve %6,5 B bulunmaktadır (Şekil 3.68.a). Tane sınırlarını oluşturan Nd'ca zengin faz içerisinde ise yaklaşık olarak % 69,79 oranında Nd, % 19,24 B ve %6,80 Fe bulunmaktadır (Şekil 3.62.b).



Şekil 3.67. Soğutmalı düz disk kullanılarak melt spinning yöntemiyle üretilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşım tozlarının mikroyapısı.



Şekil 3. 68. Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı pulsu tozların EDS analizi sonuçları. a)  $Nd_2Fe_{14}B$ , b) Nd'ca zengin faz.

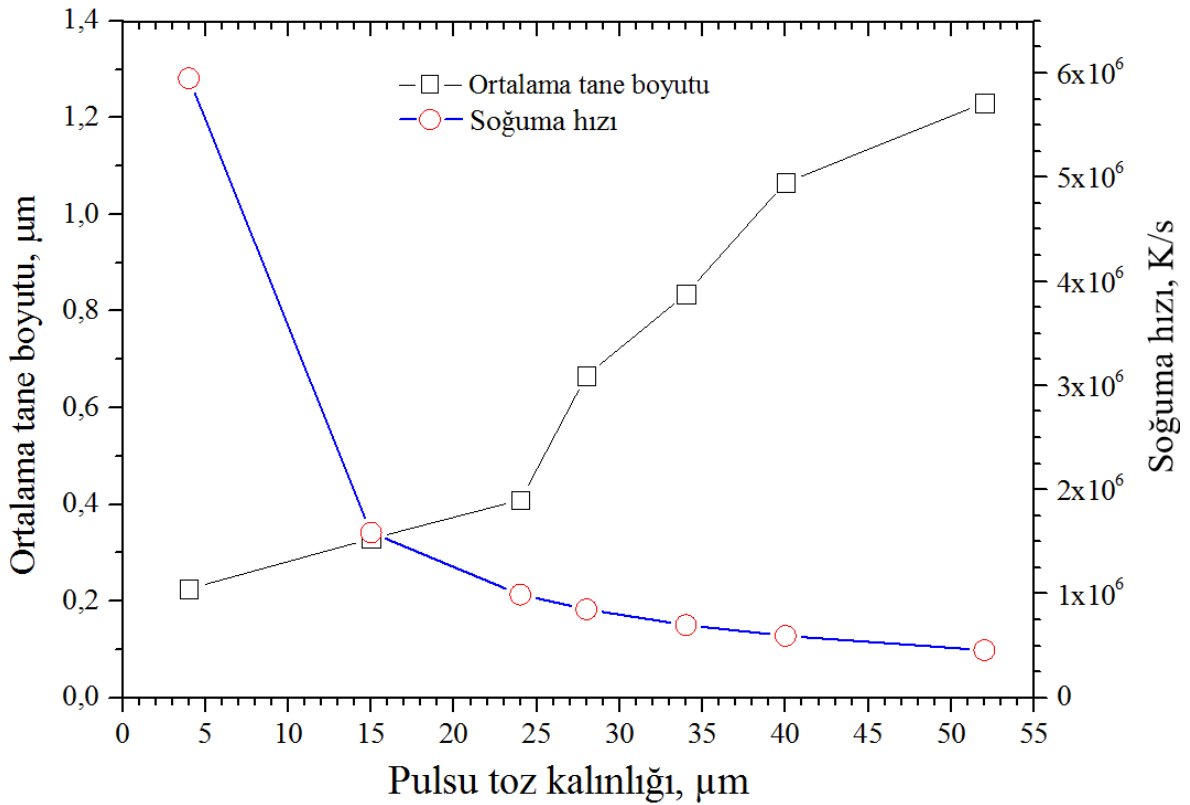
Eşitlik 3.1'de verilen toz boyutu-soğuma hızı eşitliği kullanılarak, soğutmalı düz disk ile üretilen pulsu tozların soğuma hızları hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan değişkenlerden disk yüzey sıcaklığı 268 K alınırken, diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Toz kalınlığının azalmasına bağlı olarak soğuma hızının arttığı tespit edilmiştir [46]. 4  $\mu m$ 'luk en düşük toz kalınlığı için soğuma hızı  $5,95 \times 10^6$  K/s olarak hesaplanırken, 28  $\mu m$  toz kalınlığı için  $0,85 \times 10^6$  K/s ve 52  $\mu m$  toz kalınlığı için soğuma hızı değeri  $0,45 \times 10^6$  K/s olarak bulunmuştur. Toz kalınlığı-hücre boyutu ve soğuma hızı değişimi Şekil 3.69'da verilmiştir.

Melt spinning işleminde kullanılan yüzeyi düz bakır diskin, içerisinde freon gazı dolaştırılan ilave bir bakır blok ile soğutulması, soğutma yapılmamış diskle üretilen tozlarla kıyaslandığında, mikroyapı tane boyutunun küçülmesini ve dolayısıyla soğuma hızının artmasını sağlamıştır. Üretilen en küçük kalınlıktaki tozlara hücre boyutları kıyaslandığında,



soğutmasız disk ile üretilen tozlarda ortalama hücre boyutu 0,69 iken, soğutmalı disk ile üretilen tozda 0,22 mikron olarak ölçülmüştür. Soğutmalı ve soğutmasız disklerle üretilen tozların mikro yapılarındaki bu fark büyük toz boyutları için de gözlenmiştir.

Literatürde melt spinning yöntemiyle şerit üretme çalışmalarında diskin soğutulması ile ilgili bu güne kadar yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan bazı çalışmalarda disk hızının değiştirilmesiyle (artırılmasıyla) soğuma hızının arttığı vurgulanmıştır [40,146,148,149]. Ancak, bu çalışma kapsamında yapılan toz üretimlerinde, disk hızının artırılmasıyla tozların soğuma hızlarında kayda değer bir artış olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.69. Melt spinning yöntemiyle soğutulmuş düz disk kullanılarak üretilen Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alaşımı pulsu tozlarda, toz kalınlığı-hücre boyutu ve soğuma hızı değişimi.

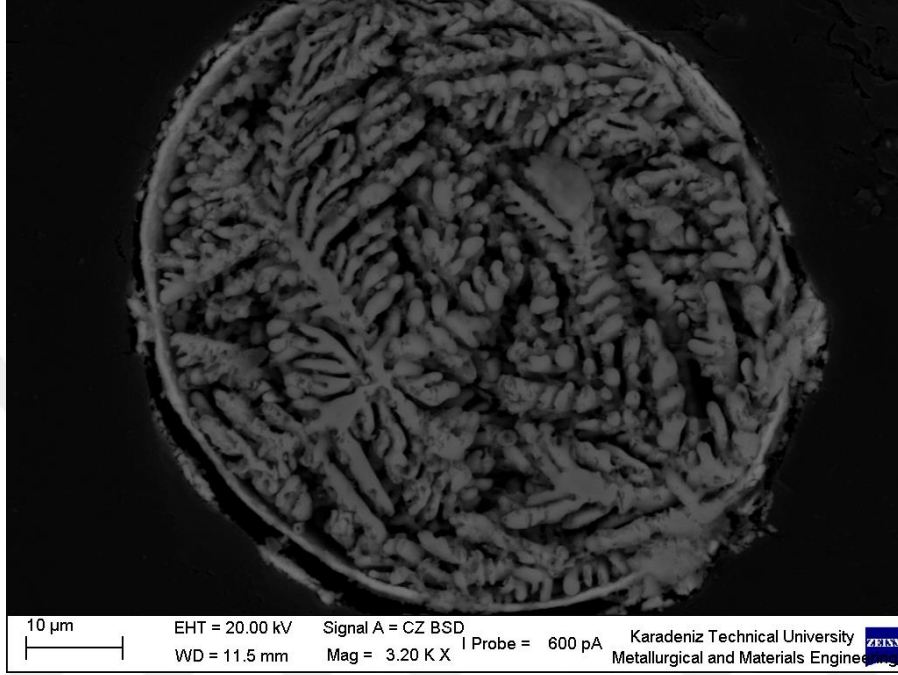
### 3.4.4. Soğutmasız Dokulu Disk ile Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri

Daha önceki bölümlerde açıklandığı üzere melt spinning tekniği bir şerit üretme yöntemidir. Üretilen şeritler çeşitli öğütme prosesleri ile toz haline getirilerek kullanılır. Bu çalışmada, literatürde bulunmayan ve şerit yerine doğrudan toz üretmek maksadıyla tasarlanıp üretilen dokulu disk ile Bölüm 3.1.2’de şekilsel özellikleri açıklanan tozların üretimi sağlanmıştır.

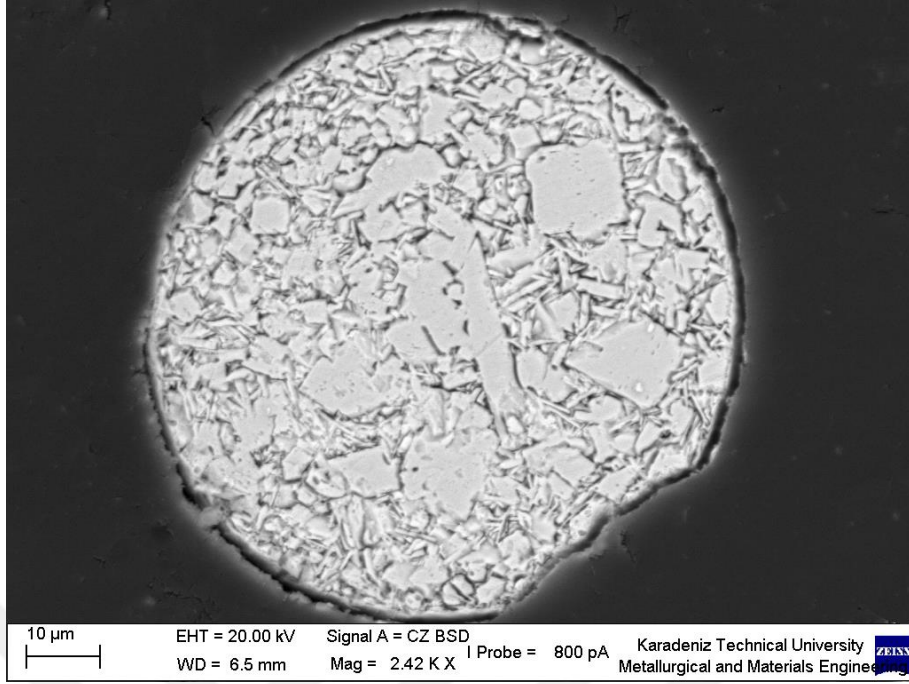
Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşım tozlarında, toz boyutu ile mikroyapı değişimi Şekil 3.70-3.73 arasında verilmiştir. Üretilen tozların büyük bir çoğunluğunun küresel formda olmasından dolayı, mikroyapı incelemeleri küresel tozlar üzerinden yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskopunda yapılan mikroyapısal incelemelerde, dokulu disk ile üretilen ve çoğunlukla küresel şekilli olan tozların mikroyapıları, düz disk ile üretilen ve genellikle pulsu olan tozların mikro yapılarından büyük bir farklılık göstermektedir. Pulsu tozlarda tamamen eş eksenli hücrel bir mikroyapı gözlenirken, küresel tozlarda ise yapının tamamı dendritik şekilde oluşmuştur. Öte yandan, küresel tozların tamamında homojen bir dendritik yapı gözlenmemiştir. Bazıları primer ve sekonder kollardan oluşan karakteristik dendritik formda katılaşırlarken (Şekil 3.70), bazıları ise literatürde sık rastlanmayan, farklı boyutlarda olmak üzere keskin köşeli düzlemsel ve iğnemsî tanelerin mikroyapıyı oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 3.71-3.76). Bu tür mikroyapılar da dendritik olarak değerlendirilmiştir. Küresel tozlarda pulsu tozlara göre farklı mikroyapının oluşma sebebi tozların geometrik şekilleri ile açıklanabilir. Toz parçacıkların geometrik şekilleri ve buna bağlı yüzey alanları katılma zamanını etkilemektedir. Aynı malzemedен, aynı ağırlıkta küre, silindir ve küp şeklinde üç farklı geometrik şekilden en küçük yüzey alanına küresel şekil sahiptir. Küre için 1 olan yüzey alanı, silindir için 1,2 ve küp için 1,35’dir. Katılma süresi bakımından tam tersi bir durum söz konusudur. Küp şeklinin katılma süresi 1, silindirin 1,5 ve kürenin ise 2’dir [150]. Bu ifadelerden de anlaşılacağı üzere, dokulu disk kullanılarak üretilen tozlar pulsu şekilli olanlara nazaran geç katılaşmakta ve sonuç olarak dendritik bir mikroyapı oluşmaktadır.

Dokulu disk kullanılarak üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların boyutları 8-220  $\mu m$  arasında değişmektedir. Oluşan dendritik mikroyapıda ikincil dendrit kollar arası mesafe, tozun çapına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 3.64’te verilen ve çapı 68  $\mu m$  olan küresel toz için ikincil kol aralığı 1,45  $\mu m$  olarak ölçülmüştür. Şekil 3.71-3.73 arasında verilen mikroyapılar keskin köşeli düzlemsel ve iğnemsî çökelti olarak tanımlanan [151] yapıdan

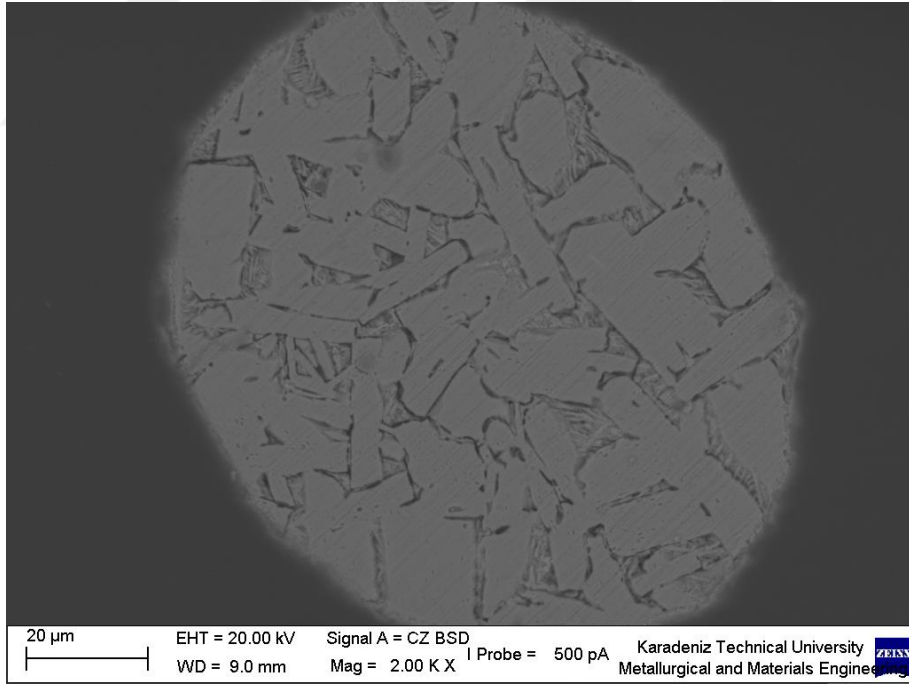
meydana gelmiştir. Bu fotoğraflar üzerinden yapılan ölçümlerde, iğnemsiz tanelerin uzunluğunun toz çapının artmasına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. 82  $\mu\text{m}$  çapa sahip toz için tane uzunluğu yaklaşık olarak 10  $\mu\text{m}$  iken, 170 mikron çapındaki tane için bu değer 20  $\mu\text{m}$ 'dir.



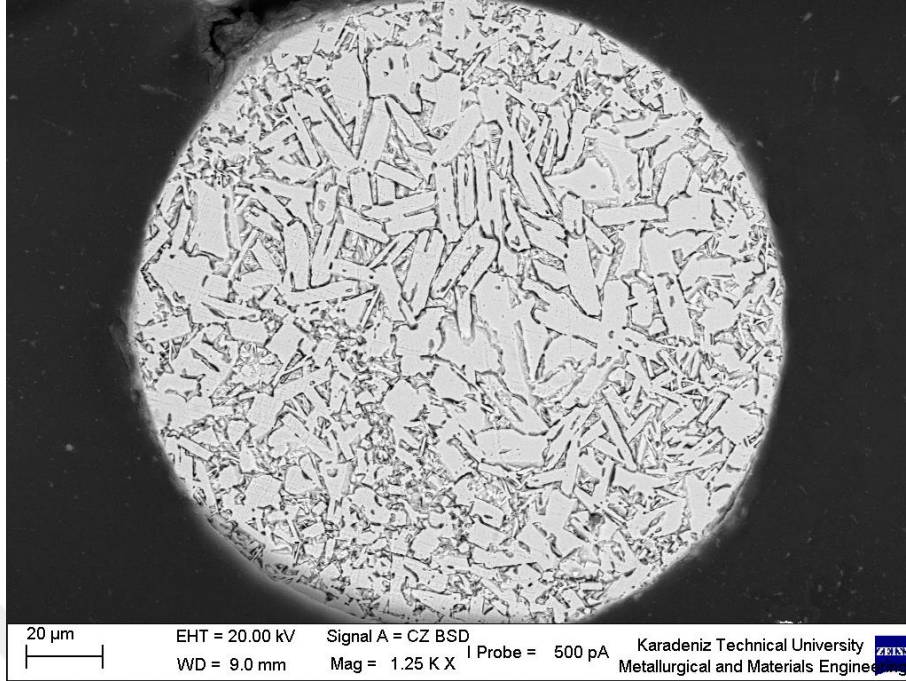
Şekil 3.70. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 68  $\mu\text{m}$ .



Şekil 3.71. Üretilen Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 82 μm.

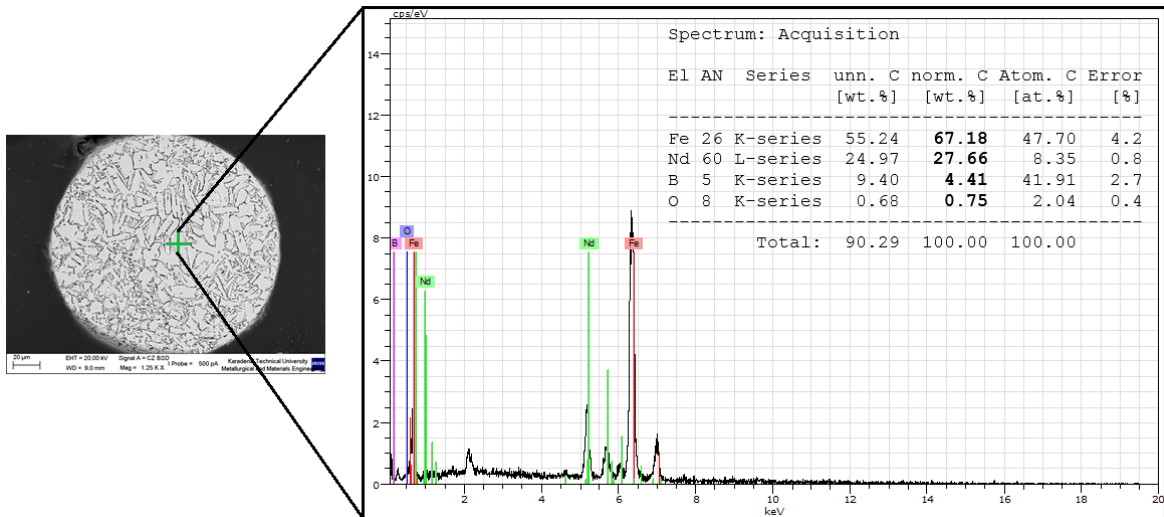


Şekil 3.72. Üretilen Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 110 μm.



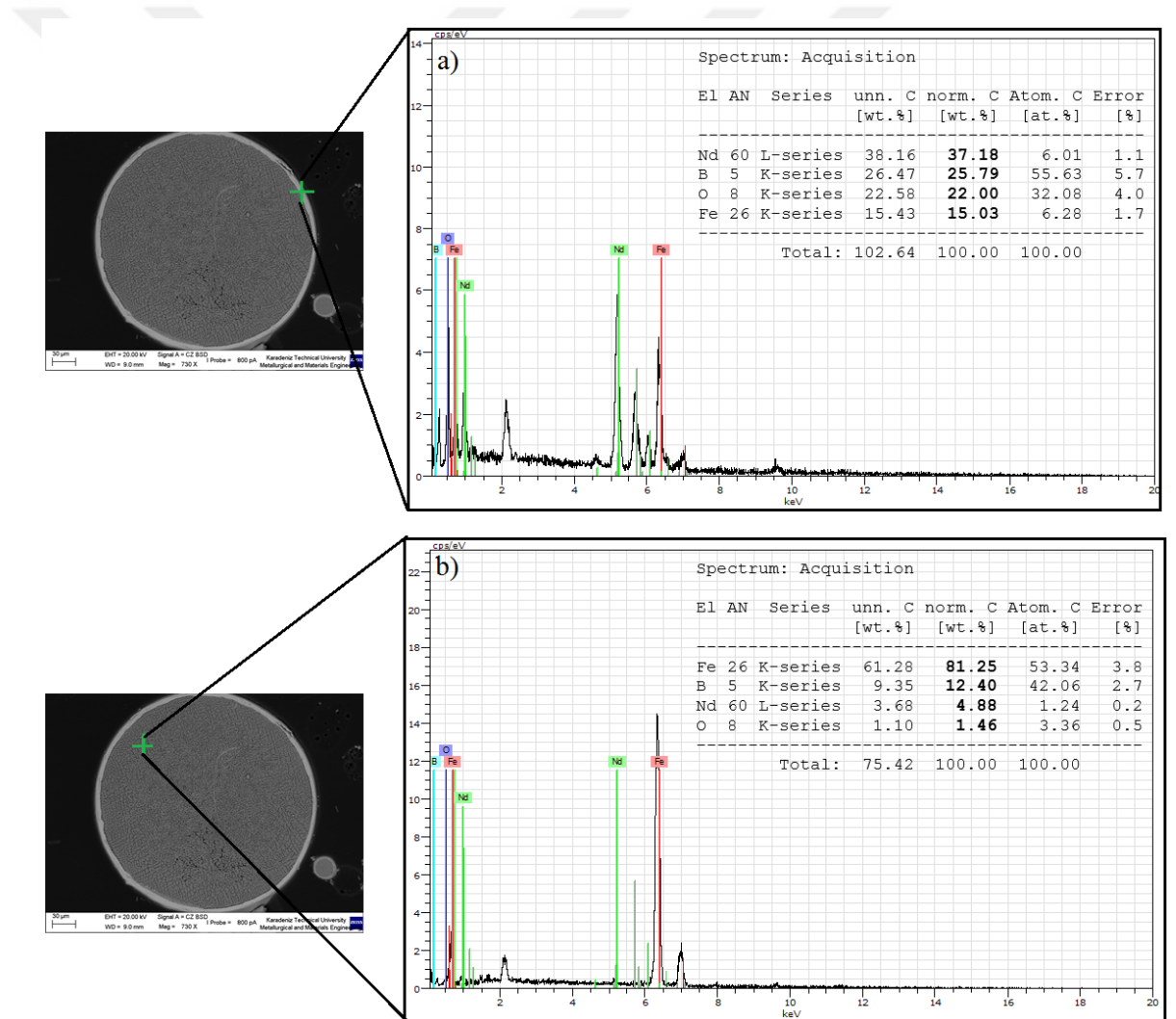
Şekil 3.73. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 170  $\mu\text{m}$ .

Soğutmasız dokulu disk kullanılarak gerçekleştirilen üretimde, farklı tozlarda farklı faz bölgelerine rastlanmıştır. Şekil 3.73’de görülen ve 170 mikron çapındaki toz tamamen sert manyetik faz olan  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  tanelerinden oluşmuştur. Taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirilen EDS analiz sonucuna göre yapı % 67,18 Fe, % 27,66 Nd ve % 4,41 B elementinden oluşmaktadır. (Şekil 3.74).



Şekil 3.74. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımı tozların  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  bölgesinin EDS analiz sonuçları.

Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen ve aşağıda Şekil 3.75 ile gösterilen toz üzerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinde iki farklı yapı olduğu anlaşılmaktadır. Tozun çevresinde açık gri renge görülen ve tozun en dışında oluşan tabaka içerisinde ağırlıkça %37,18 Nd, %25,79 B, %15,03 Fe bulunmasının yanında %22 oranında da oksijen içermektedir (Şekil 3.75.a). Tozun iç bölgesinde yapılan EDS analizi sonucunda resim üzerinde koyu gri renge kontrast oluşturan ağırlıkça %81,25 Fe, %12,40 B ve %4,88 Nd içeren faz bölgesinin yumuşak manyetik faz özelliklerine sahip  $\alpha$ -Fe'nden oluştuğu görülmektedir (Şekil 3.75.b).  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımının dokulu disk kullanılarak gerçekleştirilen toz üretimlerinde oluşan küresel formulu tozlarda yavaş soğumaya bağlı olarak tüm faz dönüşümleri gerçekleşmediğini göstermektedir [151,152].

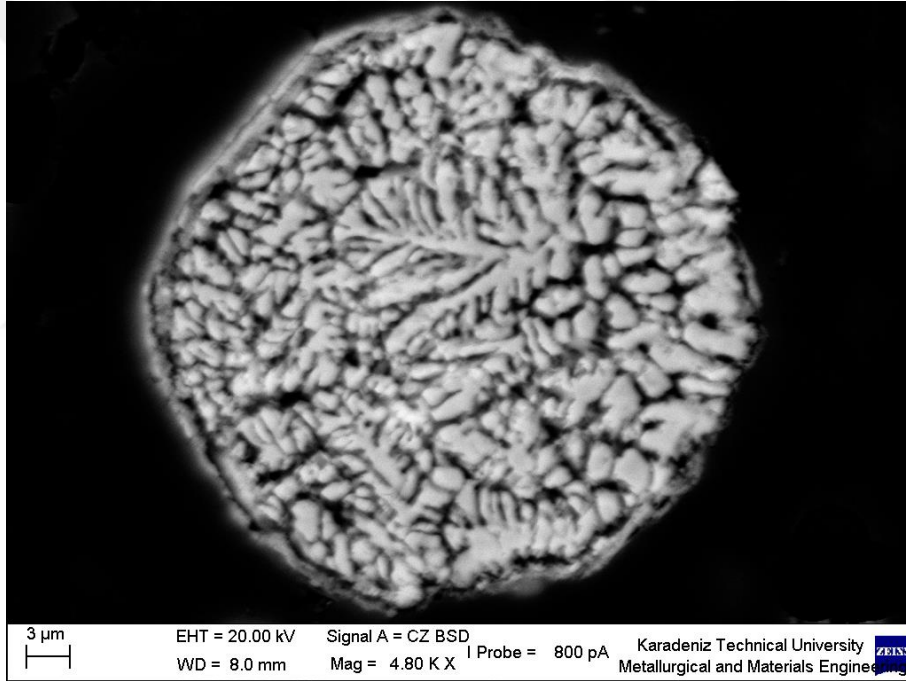


Şekil 3.75. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  alaşımı tozların EDS analizi sonuçları. a) NdO, b)  $\alpha$ -Fe.

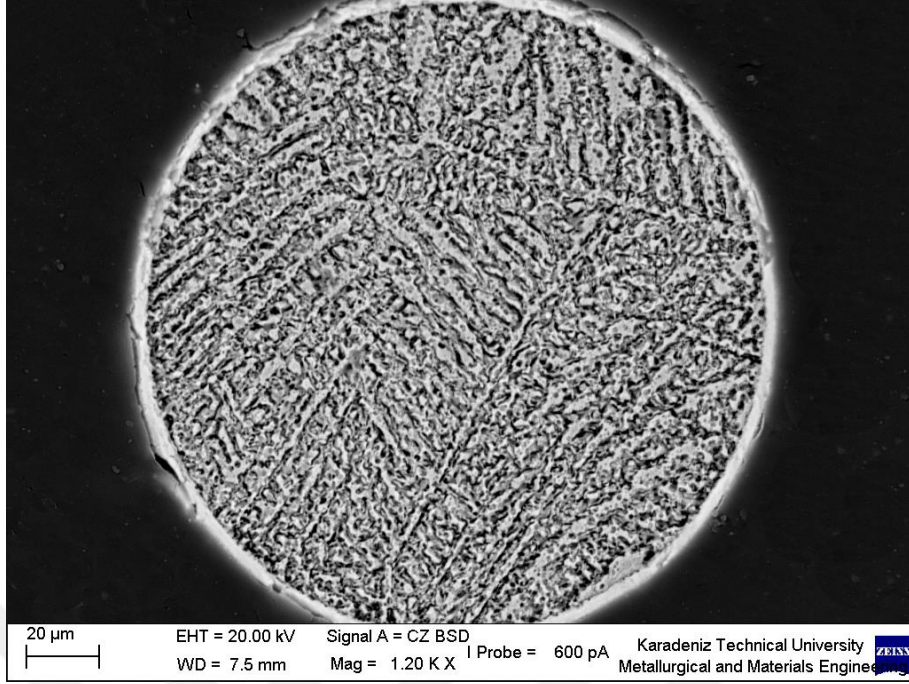


### 3.4.5. Soğutmalı Dokulu Disk ile Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri

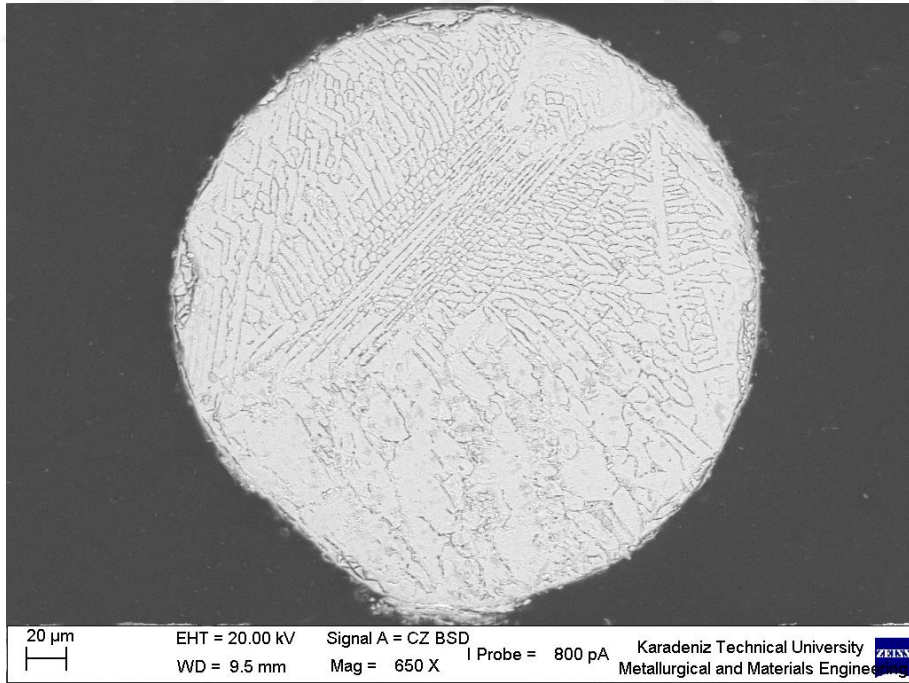
Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen ve Şekil 3.13-3.20’de morfolojileri verilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  manyetik alaşım tozların SEM’de çekilen mikroyapıları Şekil 3.76-3.79’da sunulmuştur. Üretilen tozlar bütünüyle dendritik mikroyapıya sahiptirler. Soğutmasız dokulu diskle üretilen tozlar da dendritik olarak katılmışlardı. Dokulu diskle  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  manyetik alaşımından küresel şekilli toz üretiminde, diskin soğutulması durumunda, soğutmasız diskle kıyaslandığında elde edilen tozlarda ikincil dendrit kol aralıkları kısaltmakta, daha küçük taneli mikroyapılar elde edilmektedir. Soğutmalı dokulu disk ile üretilen tozlardan  $36\ \mu\text{m}$  çapındaki küresel tozun ikincil dendrit kol aralığı yaklaşık olarak  $0,34\ \mu\text{m}$  iken,  $360\ \mu\text{m}$  çapındaki toz için  $0,83\ \mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.76. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı  $36\ \mu\text{m}$ .

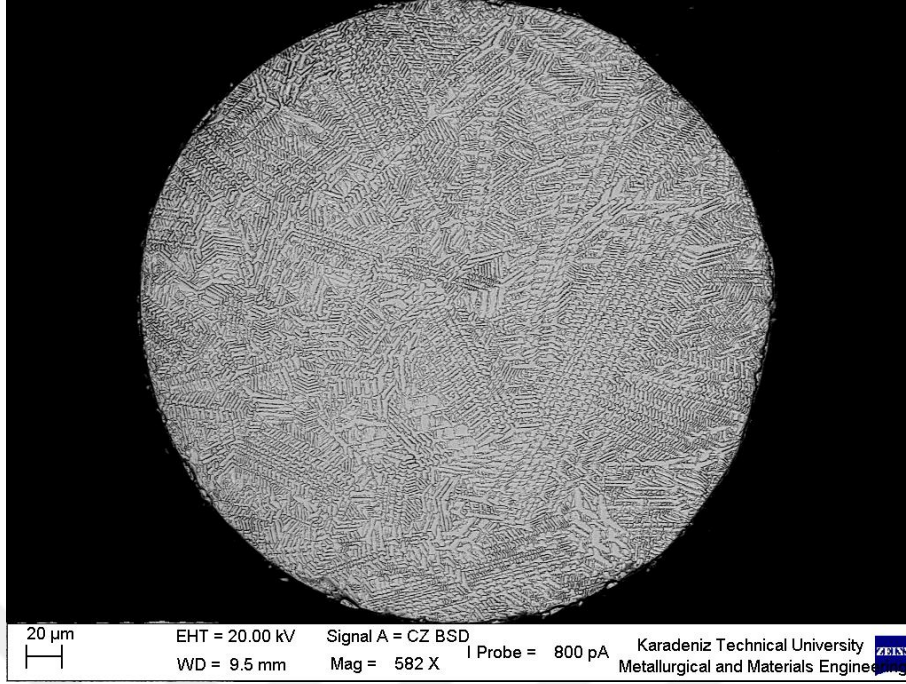


Şekil 3.77. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı  $166 \mu\text{m}$ .



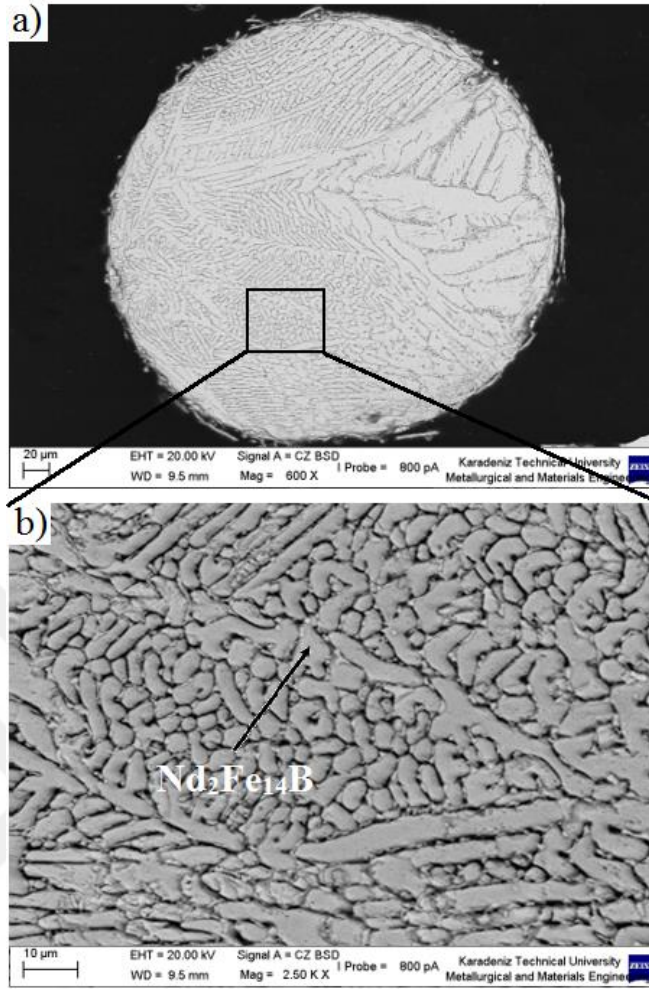
Şekil 3.78. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı  $272 \mu\text{m}$ .



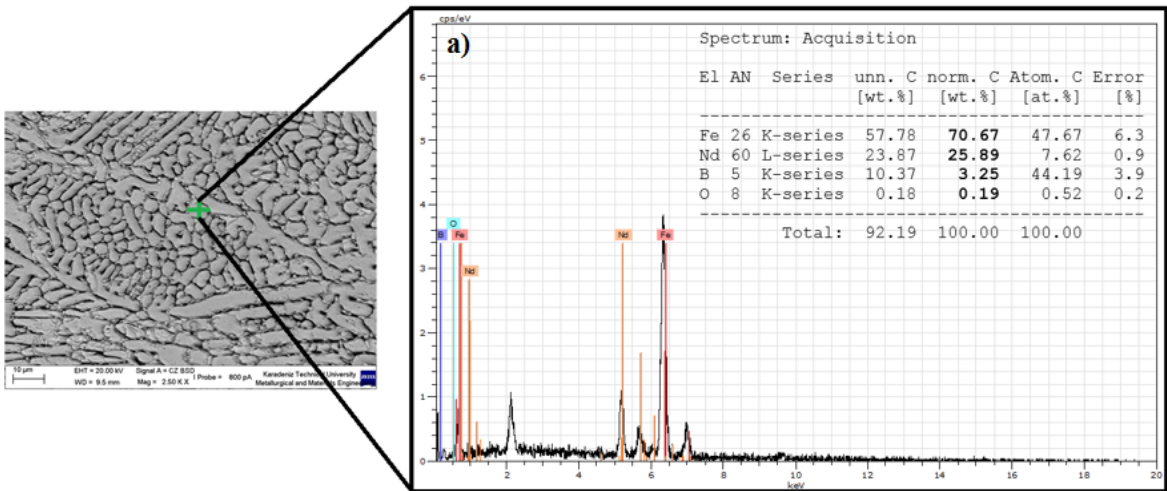


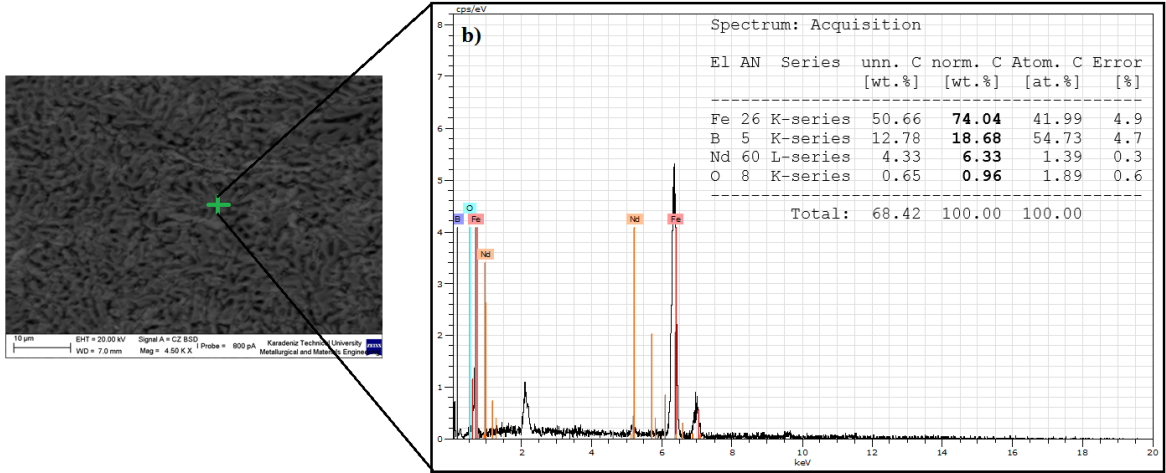
Şekil 3.79. Üretilen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı  $360\ \mu\text{m}$ .

Melt spinning yöntemiyle soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen tozlarda oluşan mikroyapı toz kesiti boyunca homojen olmayıp, farklılıklar göstermiştir. Bazı bölgeler çok hızlı katılaşma neticesinde ince taneli olarak katılaşırken, diğer bölgeler kaba tanelerden oluşmuştur. Mikroyapı ile birlikte faz yapıları da farklılıklar göstermiştir. Yapılan EDS analizlerinden elde edilen element ağırlık oranlarından oluşan fazlar yaklaşık olarak tahmin edilmiştir. Şekil 3.80’te verilen toz mikroyapısında büyük büyültmede daha detaylı olarak gösterilen bölgenin  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sert manyetik fazdan oluştuğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.81.a’da verilen mikroyapı üzerinde gerçekleştirilen EDS analizleri sonucunda, mikroyapının  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 3.81.b’de verilen bir başka toz mikroyapısının, yapılan EDS analizleri sonucu,  $\alpha\text{-Fe}$  yumuşak manyetik meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 3.80. Melt spinning yöntemiyle soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşım tozunun mikroyapısı. (a) Toz parçacığının genel mikroyapısı, (b) büyük büyültmedeki detaylı mikroyapı





Şekil 3.81. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozların EDS analizi sonuçları. a) Mikroyapıda bulunan faz:  $Nd_2Fe_{14}B$ , b) mikroyapıda bulunan faz:  $\alpha$ -Fe.

### 3.5. Farklı Koşullarda Üretilen Tozların Termal Davranışlarının Belirlenmesi

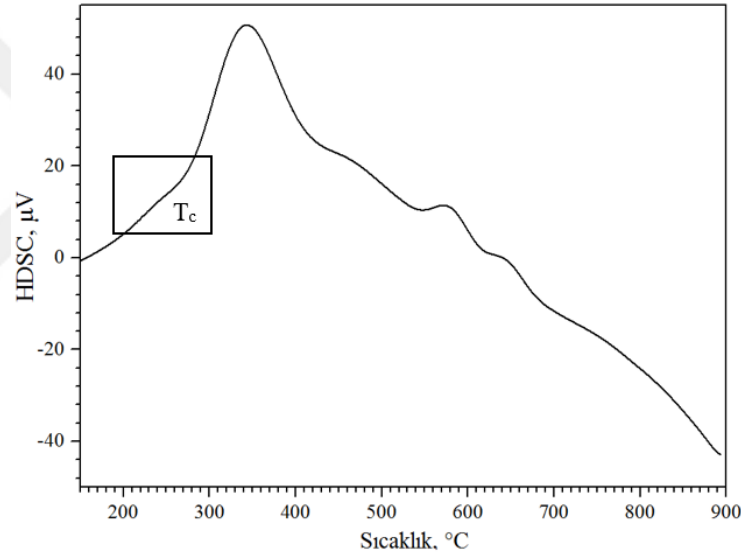
$Nd_{15}Fe_{77}B_8$  esaslı sert manyetik malzemelerin endüstriyel anlamda tercih edilmelerinin en önemli sebepleri; birim hacimde yüksek enerji üretmeleri, yüksek kalıcı manyetiklikleri ve yüksek koersivite değerleridir. Ancak, pek çok avantajlı yönlerinin yanında, nispeten düşük Curie sıcaklıklarına sahip olmaları kullanımlarını sınırlamaktadır [56]. NdFeB esaslı sert mıknatıslar, keşfedildikleri günden bu güne değin, Curie sıcaklıklarını yükseltme konusunda çalışmalar devam etmektedir [106,110,153–155].

Bir manyetik malzemenin Curie sıcaklığı ( $T_c$ ), ferromanyetik özelliğin kaybolup paramanyetik davranışın etkin hale geldiği sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda Curie sıcaklığının, domen boyutuna ve alaşım elementlerinin türüne bağlı olarak değiştiği ifade edilmektedir [156–159]. Hızlı katılaştırılarak üretilmiş ferromanyetik alaşımlarda domen boyutlarının azalmasına bağlı olarak Curie sıcaklığında bir miktar artış meydana geldiği belirtilmektedir [156].

$Nd_{15}Fe_{77}B_8$  esaslı sert manyetik alaşımının termal davranışını, özellikle Curie sıcaklığını, belirlemek amacıyla ilk olarak kullanılan  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  ingot alaşımının Curie sıcaklığı belirlenmiş, sonrasında melt spinning yöntemiyle hızlı katılaşmış şekilde üretilen pulsu tozların Curie sıcaklıkları ölçülmüş ve son olarak yüksek enerjili bilyeli öğütme ile vakum ve koruyucu yüzey etken madde ortamında öğütülen tozların Curie sıcaklıklarındaki değişim belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen DSC eğrileri Şekil 3.82-3xx

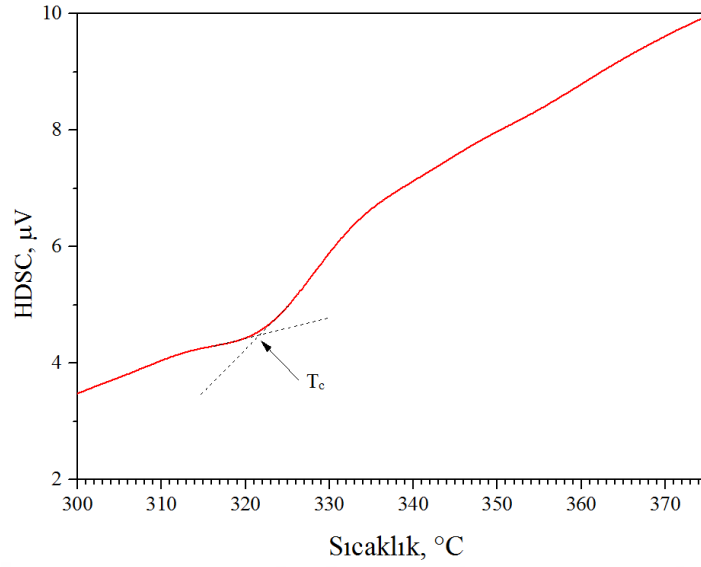
arasında sunulmuştur. Curie sıcaklığına ulaşıldığında yapıda meydana gelen değişiklik nedeniyle oluşan pik şiddetinin çok düşük olması sebebiyle, sadece ingot alaşımından 100-900 °C sıcaklıkları arasında alınan DSC eğrisinin tamamı verilmiş olup, Curie sıcaklığındaki değişimin daha kolay fark edilebilmesi için, diğer tüm DSC eğrilerinin sadece 300-375 °C sıcaklık aralığı verilmiştir. Bu yöntem literatürde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, yüksek soğuma hızlarında hızlı katılaştırılarak üretilmiş ve daha sonra öğütme işlemlerine tabi tutulmuş sert manyetik özelliklere sahip olan  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımının Curie sıcaklığının belirlenmesi amacıyla DSC ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İngot alaşımından alınan küçük parça kullanılarak gerçekleştirilen analiz sonucu Şekil 3.82’de gösterilmiştir. Şekil 3.82’de verilen eğride kara içeresine alan bölgede eğride meydana gelen ekzotermik pik Curie sıcaklığını vermektedir.

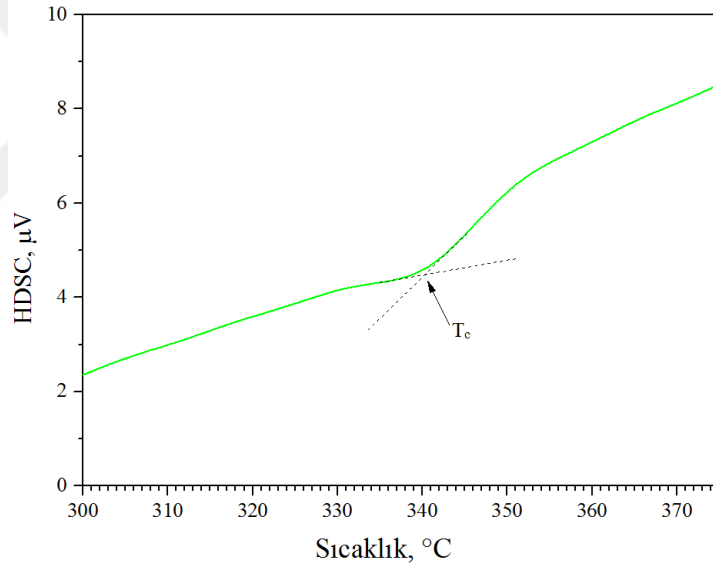


Şekil 3.82. Toz üretiminde kullanılan  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımının DSC eğrisi.

Düz disk kullanılarak oda sıcaklığında üretilen pulsu tozların Curie sıcaklığı 312 °C (Şekil 3.83) iken, pulsu toz işleminin -5 °C’de yapılmasıyla soğuma hızındaki artmaya bağlı olarak tane boyutundaki azalma Curie sıcaklığını 321,5 °C’ye (Şekil 3.84) yükselmesini sağlamıştır.



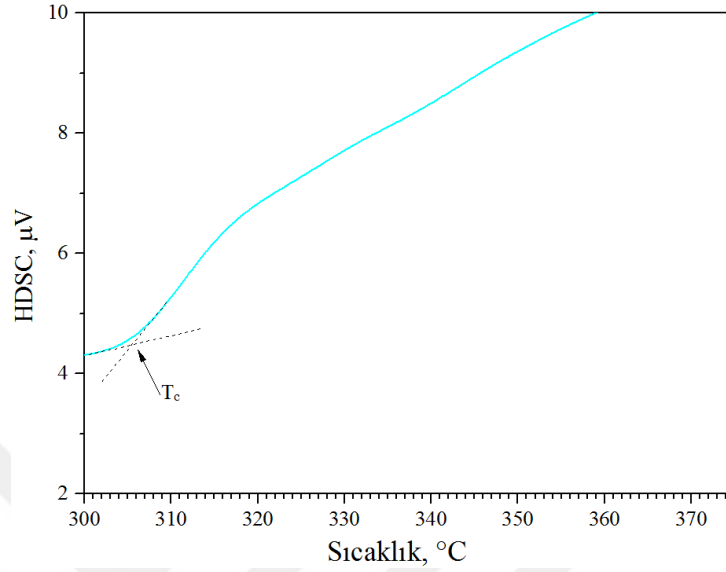
Şekil 3.83. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.



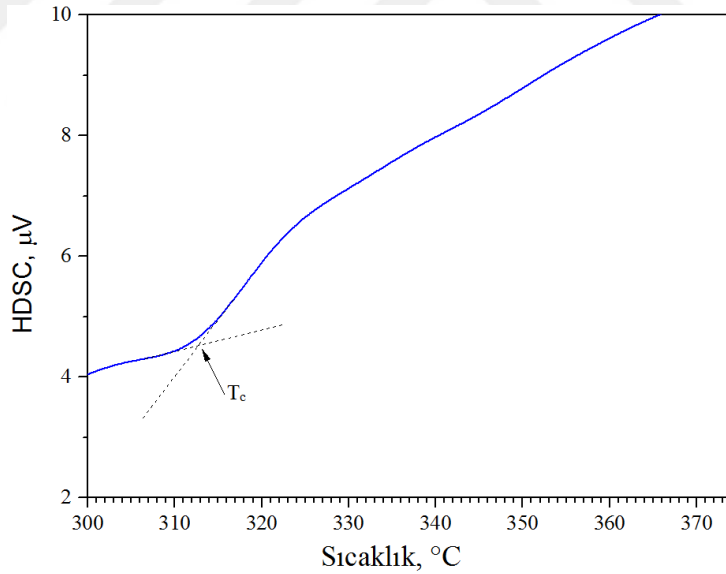
Şekil 3.84. Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.

Küresel formunda tozların üretildiği dokulu disk ile gerçekleştirilen üretimlerde soğutmasız disk için Curie sıcaklığı 305,4 °C olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.85). Şekil 3.86’da soğutmalı dokulu disk ile üretilen tozlar için verilen DSC eğrisine göre Curie sıcaklığı 312,5 °C olarak belirlenmiştir. Bölüm 3.4.4 ve 3.4.5’de dokulu disk ile üretilen küresel tozların mikroyapısının dendritik yapı ve fazların yapı içerisinde homojen olarak dağılmaması, ayrı birer faz şeklinde oluştuğu açıklanmıştı. Buna göre; soğuma hızının düşük

olmasına bağlı olarak oluşan mikroyapısal özellikler Curie sıcaklığının, düz disk ile üretilen pulsu tozların Curie sıcaklığından düşük olmasına neden olmuştur [46].



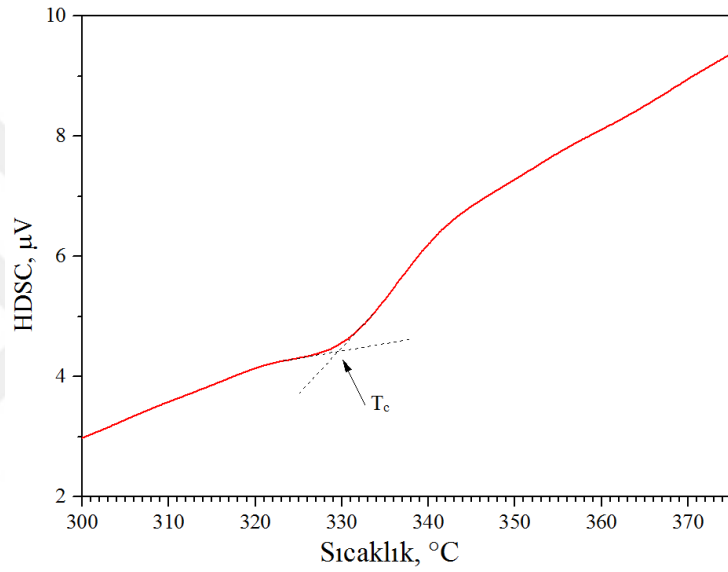
Şekil 3. 85. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.



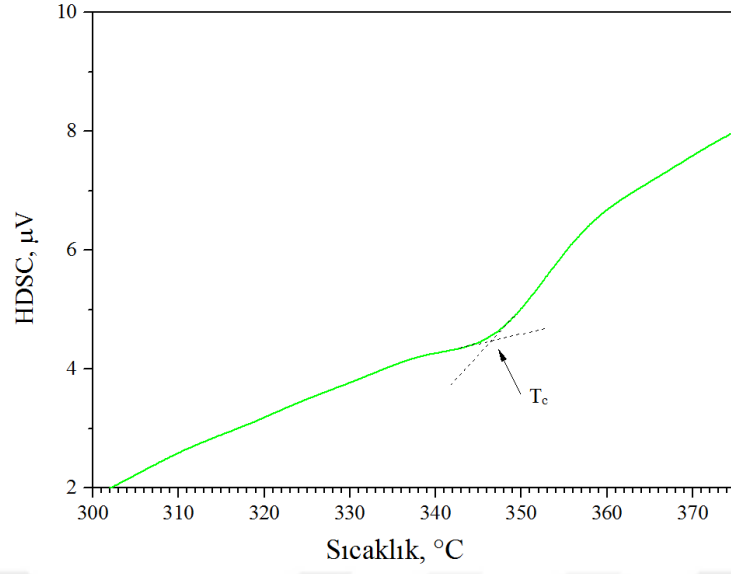
Şekil 3. 86. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.

Toz boyutunu küçülmek amacıyla vakumlu atmosfer altında yüzey etken madde kullanılarak gerçekleştirilen yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemi sonrası azalan parçacık boyutu Curie sıcaklığını değiştirmiştir. Öğütme işlemiyle parçacık boyutunun single domen boyutuna ulaşması nedeniyle oda sıcaklığında ve  $-5^{\circ}\text{C}$  yüzey sıcaklıklarına sahip, düz ve

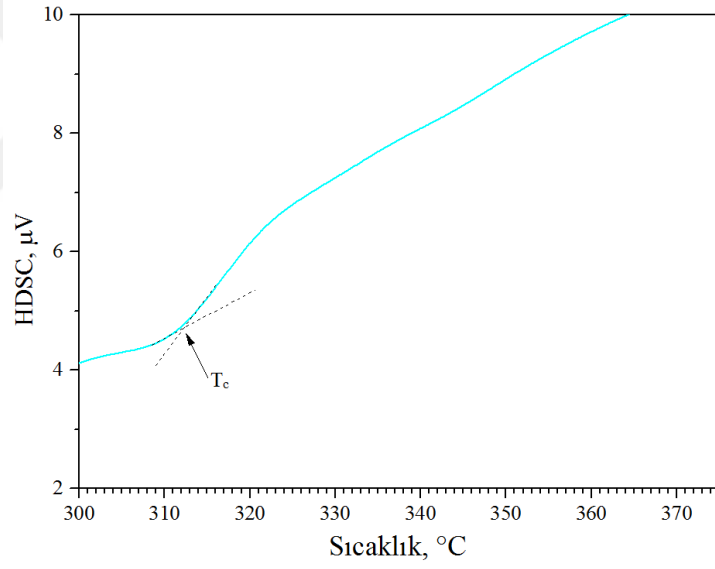
dokulu disk ile üretilen parçacıklar için Curie sıcaklıklarında artış sağlanmıştır. Yapılan termal analizlerde, melt spinning yöntemiyle üretilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Diğer bir deyişle en yüksek Curie sıcaklığı olan 346,32 °C (Şekil 3.88) soğutmalı düz düz dikten üretilen tozların 390 dk öğütülmesi sonrası ulaşılrken olan en düşük Curie sıcaklığına (312,24 °C) ise soğutmasız dokulu disk ile üretilen küresel tozların 390 dk öğütülmesiyle elde edilmiştir. Burada; düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların ortalama parçacık boyutunun 0,29 µm kadar düşürülmesi Curie sıcaklığının en yüksek değerine (Şekil 3.88) ulaşmasını sağlamıştır [156].



Şekil 3.87. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi.

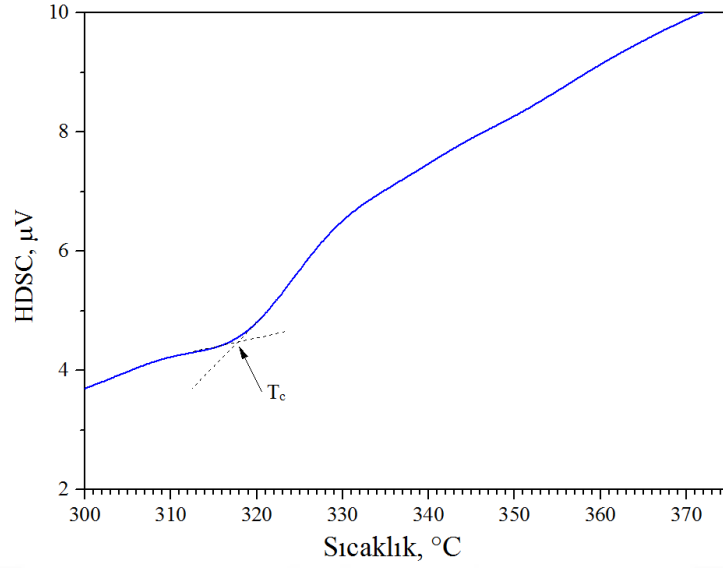


Şekil 3.88. Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi.



Şekil 3.89. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi.

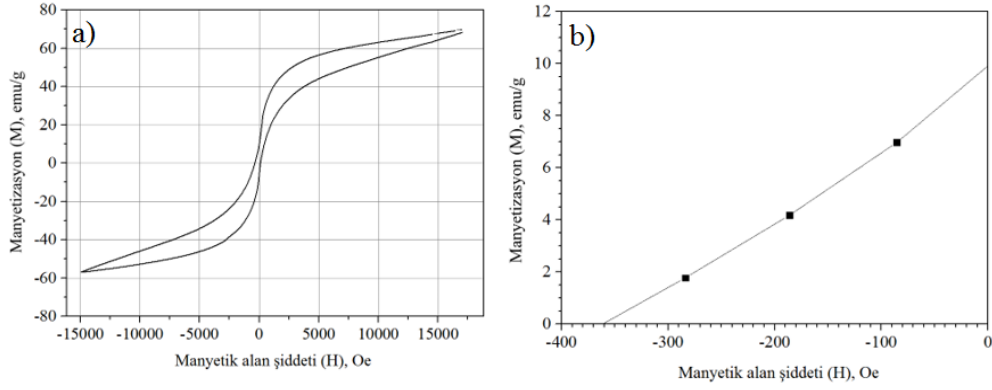




Şekil 3.90. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi.

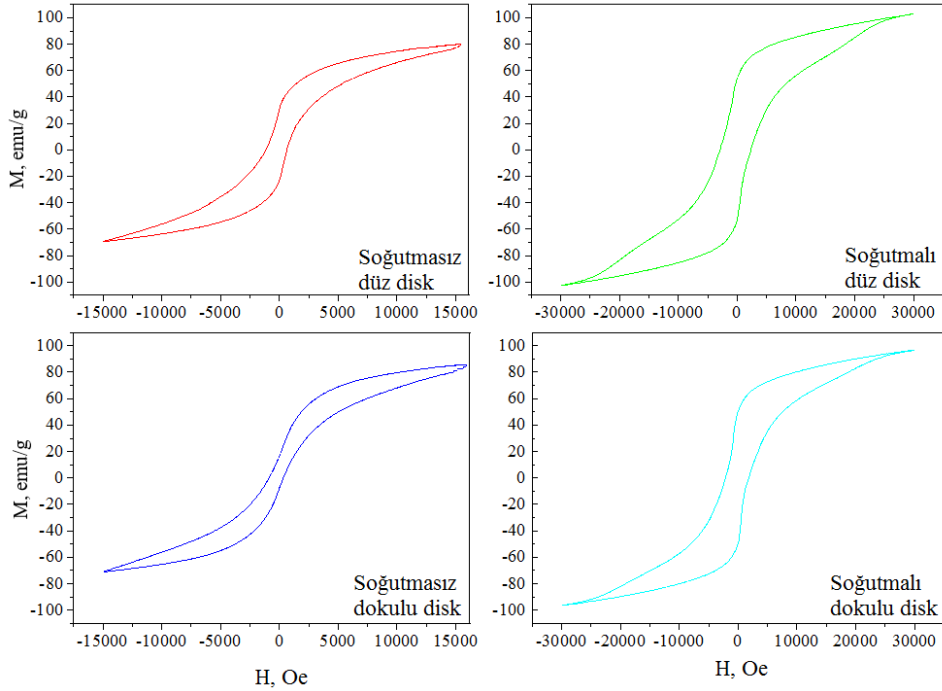
### 3.6. Farklı Koşullarda Üretilen Tozların Manyetik Özelliklerin Belirlenmesi

Melt spinning yöntemiyle farklı yüzey özelliklerine ve yüzey sıcaklığına sahip diskler kullanılarak üretilen tozların manyetik özelliklerin belirlenmesinde Bölüm 2.11’de verilen özelliklere sahip VSM cihazı kullanılmıştır. Yapılan VSM ölçümleri ile tozlara ait histerezis eğrileri çizilerek, tozların koersivite ( $H_c$ ) ve kalıcı mıknatıslık değerleri ( $Br$ ) tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında VSM ölçümlerine ingot halindeki  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  manyetik alaşımı ile başlanmış, yapılan ölçümlerle alaşımın manyetik özellikleri ortaya çıkartılmıştır. Oda sıcaklığında manyetik ölçümleri yapılan ve Şekil 3.91.a’da M-H histerezis eğrisi verilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  ingot alaşımında, kalıcı manyetizasyon ve koersivite değerleri sırasıyla 9,990 emu/g ve 359 Oe olarak bulunmuştur. İngot alaşımın mikroyapısının ayrıntılı olarak açıklandığı Bölüm 3.4.1’de,  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımın sahip olduğu dendritik kaba mikroyapı ve yapı içerisinde bulunan yumuşak manyetik fazların (Nd’ca zengin faz ve  $\alpha$ -Fe) miktarlarının yüksek olması, koersivite değerinin nispeten düşük olmasına neden olmuştur. Ayrıca yapı içerisindeki Nd’ca zengin fazın bazı bölgelerde tane sınırlarında bulunması, bazı bölgelerde ise ayrı faz bölgeleri oluşturmasından dolayı kalıcı mıknatıslık değeri düşük bulunmuştur.



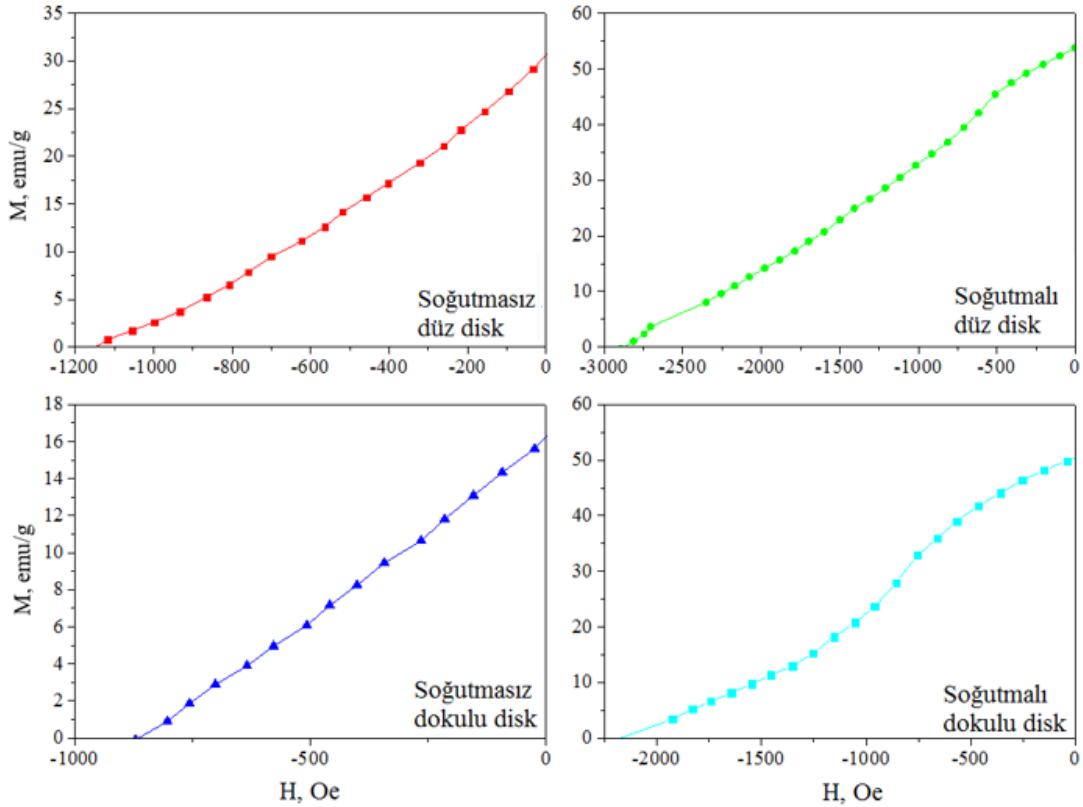
Şekil 3.91. Ergitme işlemlerinde kullanılan  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  manyetik alaşımın M-H eğrisi. a) M-H eğrisi, b) ikinci bölgeden alınan demanyetizasyon eğrisi.

$\text{NdFeB}$  esaslı mıknatısların manyetik özellikler, Bölüm 3.4.'de açıklandığı üzere, büyük ölçüde mikroyapıya bağlıdır ve nispeten ince yapılarla daha yüksek manyetik özellikler elde edilebilmektedir. Bu çalışmanın da bir bakıma amacı, çeşitli yöntem ve teknikleri kullanarak nihai ürünün mikroyapısı üzerinde değişimler yaparak arzu edilen manyetik özelliklere ulaşmaktır. Boyutu küçültülmüş toz elde etmek, bakır diski soğutmak çabaları bu kapsamda yapılmış çalışmalar olarak değerlendirilebilir. Farklı disk yüzey profili ve disk yüzey sıcaklığında üretilen puls ve küresel tozlara ait M-H eğrileri Şekil 3.92'de gösterilmiştir.



Şekil 3.92. Farklı üretim şartlarında üretilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  tozların M-H eğrileri.

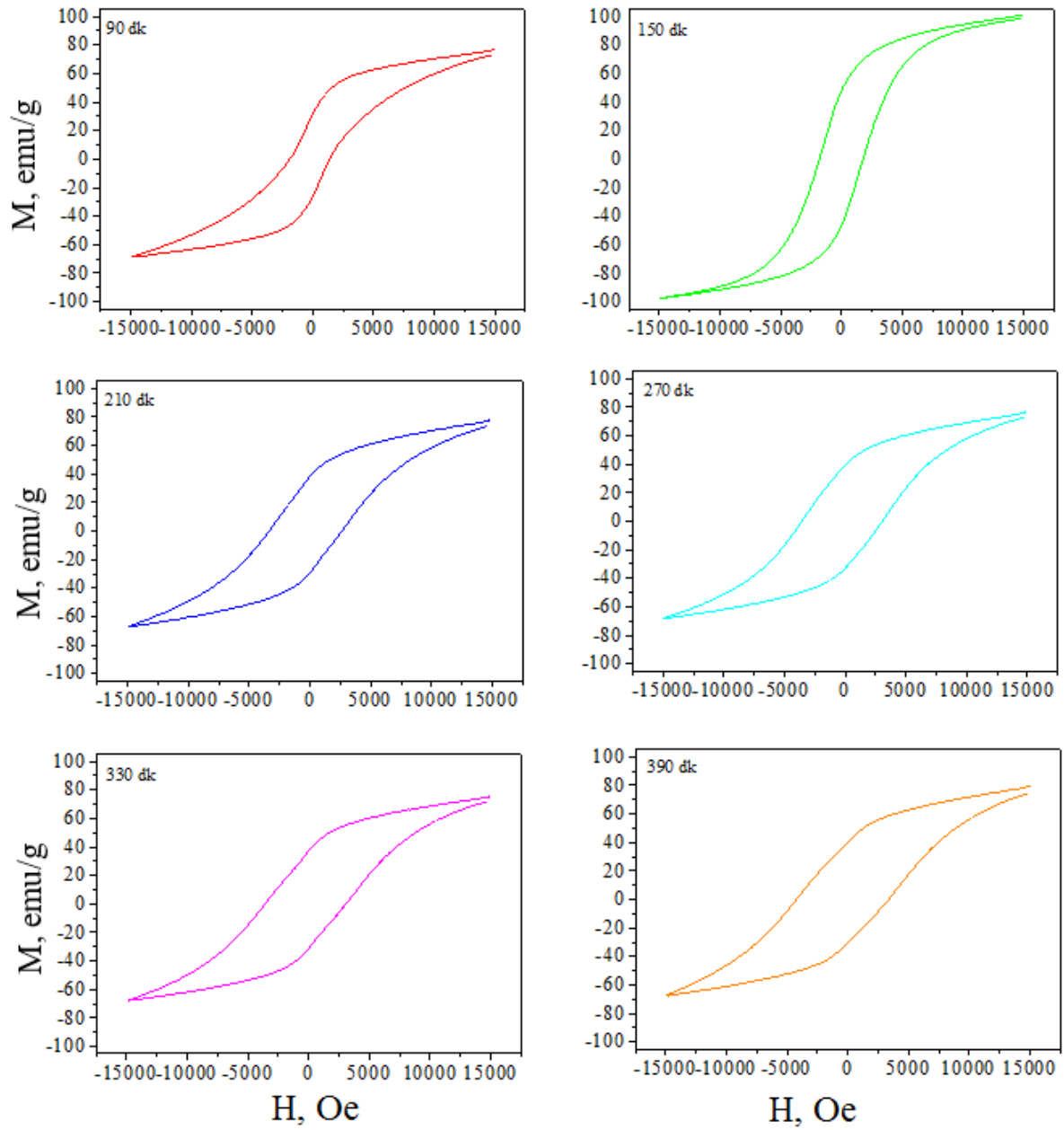
M-H eğrisinin demanyetizasyon bölgesi Şekil 3.93’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu eğrilerin X eksenini kestiği noktalar dikkate alındığında, artan soğuma hızının koersiviteyi artırdığı görülmektedir. Melt spinning yönteminde düz disk ile yapılan üretimlerde soğutmasız disk ile elde edilen koersivite değeri 1,143 kOe değerinden 2,842 kOe değerine artmıştır. Aynı şekilde oda sıcaklığında ve  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de dokulu disk ile üretilen tozların koersivite değeri 870 Oe’den 2,158 kOe’e ulaşmıştır [128,152].



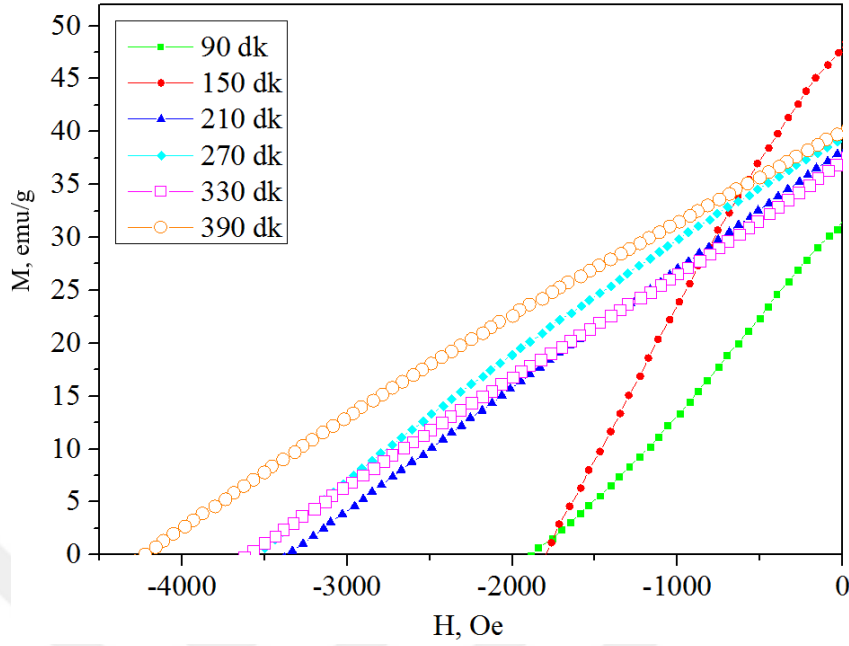
Şekil 3.93. Farklı üretim şartlarında üretilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  tozların ikinci bölgeden alınan demanyetizasyon eğrileri.

Sinterlenmiş NdFeB mıknatıs üretim sürecinin ikinci aşaması olan öğütme işleminde azalan tane boyutunun manyetik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla her bir öğütme süre için VSM analizi yapılmış ve artan öğütme süresine bağlı olarak azalan toz boyutu ile birlikte koersivite değerinin attığı görülmüştür. Şekil 3.94’de Düz disk kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda üretilen pulsu tozların 90-390 dk arasında farklı öğütme sürelerinde öğütülmesi sonucu değişen M-H eğrileri verilmiştir. Şekil 3.91 incelendiğinde öğütme süresinin artmasına birlikte M-H eğrilerinin genişliği artmaktadır. Minimum öğütme süresi olan 90 dk’lık öğütme işlemi sonrası, M-H eğrisinde görülen süresizlikler ortadan kalkmıştır. Eğrinin şekilsel olarak düzelmesi, ferromanyetik faz olan

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ve diğer yumuşak manyetik fazların öğütme işlemiyle homojen olarak kırılıp dağıldığını göstermektedir [123,160]. Öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri Şekil 3.92’de sunulmuştur. Şekil 3.92’ye göre 90’lik öğütme süresi için 1,795 kOe olarak bulunmuştur ve öğütme süresinin 60 dk’lık aralıklarla 390 dakikaya kadar artırıldığında koersivite sırasıyla 1894, 3351, 3612 ve 4222 Oe değerlerine artmıştır. Yapılan öğütme işlemi ile birlikte melt spinning işlemi sonucunda üretilen kaba pulsu tozların koersivite değeri 3,8 kat artarak 1143 Oe’den 4422 Oe yükseltilmiştir.

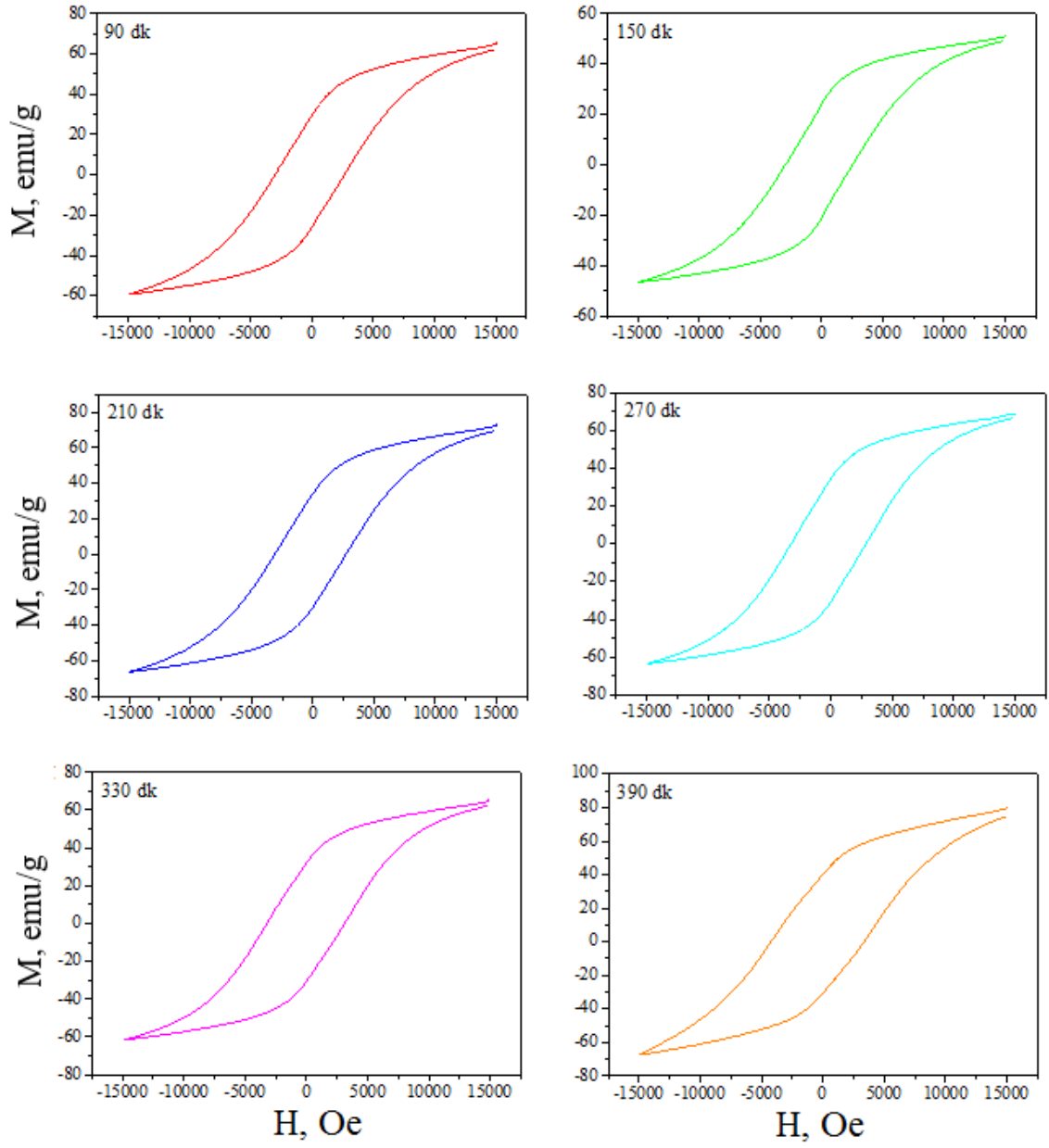


Şekil 3.94. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri.

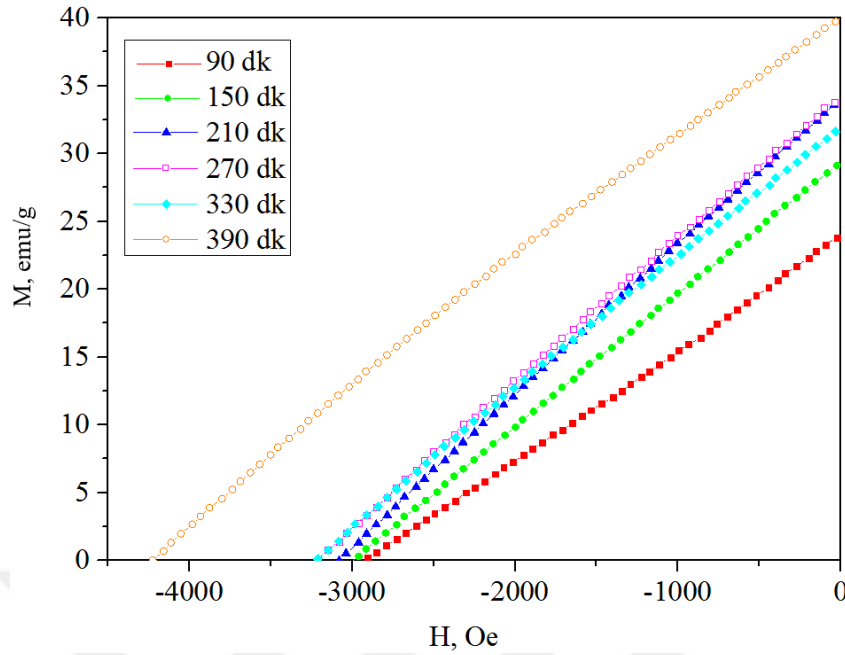


Şekil 3.95. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri.

Düz disk kullanılarak  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilen pulsu tozların, farklı sürelerde gerçekleştirilen öğütme işleminden sonra alınan VSM ölçümleri sonucu çizilen M-H eğrileri Şekil 3.96'da verilmiştir. Oda sıcaklığında üretilen pulsu tozların M-H eğrilerine benzer olarak öğütme süresinin artmasıyla birlikte eğriler genişlemektedir. Diğer bir benzerlik de M-H eğrilerinde şekilsel bozuklukların 90 dk'lık öğütme sonrası oradan kalkmasıdır. Şekil 3.97'de verilen demanyetizasyon eğrileri incelendiğinde 90, 210, 270, 330, 390 dk'lık altı öğütme süresi için koersivite değerleri sırasıyla 2884, 2960, 3060, 3220, 3225, 4375 Oe olarak bulunmuştur.

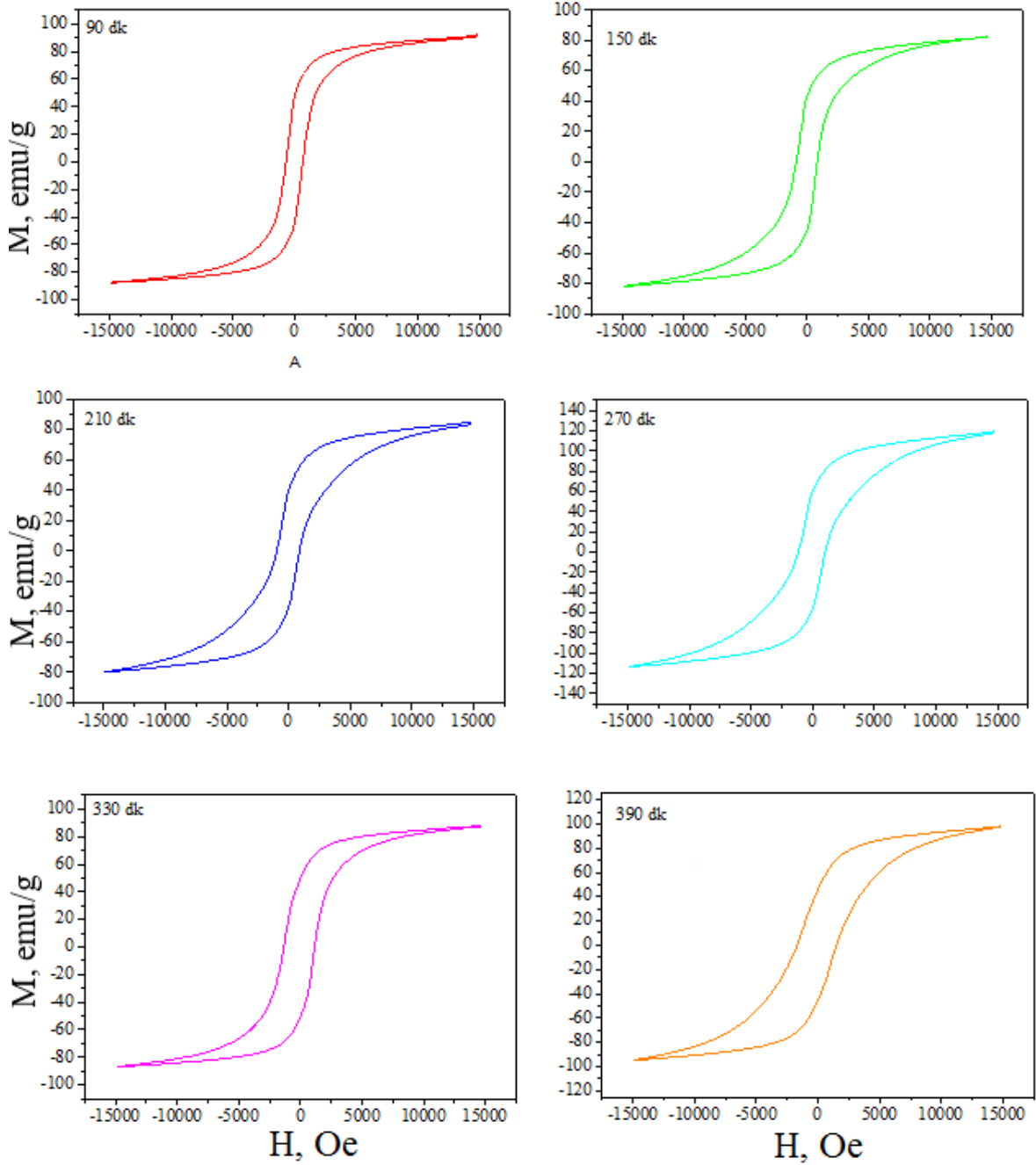


Şekil 3.96. Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri.



Şekil 3.97. Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri.

Dokulu disk kullanılarak yapılan çalışmalarda, düz disk kullanılarak yapılan çalışmalara benzer şekilde, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak M-H eğrilerinde genişleme görülürken aynı zamanda eğrilerde faz geçişlerinden dolayı meydana gelen süreksizlikler ortadan kalkmıştır (Şekil 3.98). Ancak düz disk ile üretilen pulsu tozların öğütülmesinde bu süreksizlikler 90 dk'lık öğütme sonucu ortadan kalkarken, dokulu disk ile üretilen küresel tozların öğütülmesiyle birlikte bu süreksizlikler 330 dk'lık öğütme süresi sonrasında ortadan kalmıştır. Yumuşak manyetik fazlar (Nd'ca zengin faz ve  $\alpha$ -Fe) 330 dk gibi uzun süre sonra yapı içerisinde tamamen dağılmış ve M-H eğrisinde belirgin bir düzelme meydana gelmiştir. Bölüm 3.4.3.'de küresel tozların mikroyapısı ayrıntılı bir şekilde açıklanmış yapı içerisinde tane sınırlarında oluşmak yerine ayrı bir faz bölgesi oluşturan Nd'ca zengin fazı ve  $\alpha$ -Fe fazlarının yapı içerisinde daha önce açıklandığı gibi domen hareketini engellemeyip ayrı bir faz olarak ortaya çıkması, manyetik özelliklerin düşmesine neden olmaktadır [46].

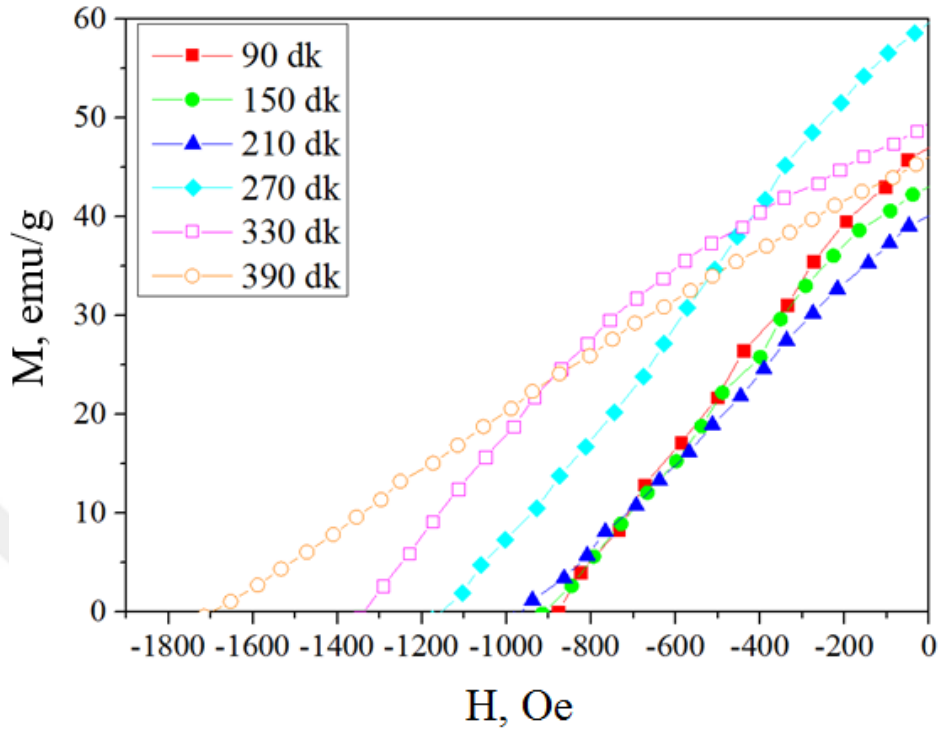


Şekil 3.98. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri.

Şekil 3.99’da verilen demanyetizasyon eğrileri incelendiğinde, öğütme süresiyle birlikte koersivite değeri artmıştır ancak bu artış, düz disk ile üretilen pulsu tozların öğütülmesiyle elde edilen koersivite değerlerinden oldukça düşüktür. Minimum öğütme süresi için koersivite değeri 875 Oe olarak bulunmuşken bu değer, melt spinning yöntemiyle dokulu disk kullanılarak oda sıcaklığında üretilen tozlar ile neredeyse aynı değere eşittir. 90-210 dk’lık öğütme süreleri için koersivitede büyük bir artış sağlanamasa da, öğütme süresinin

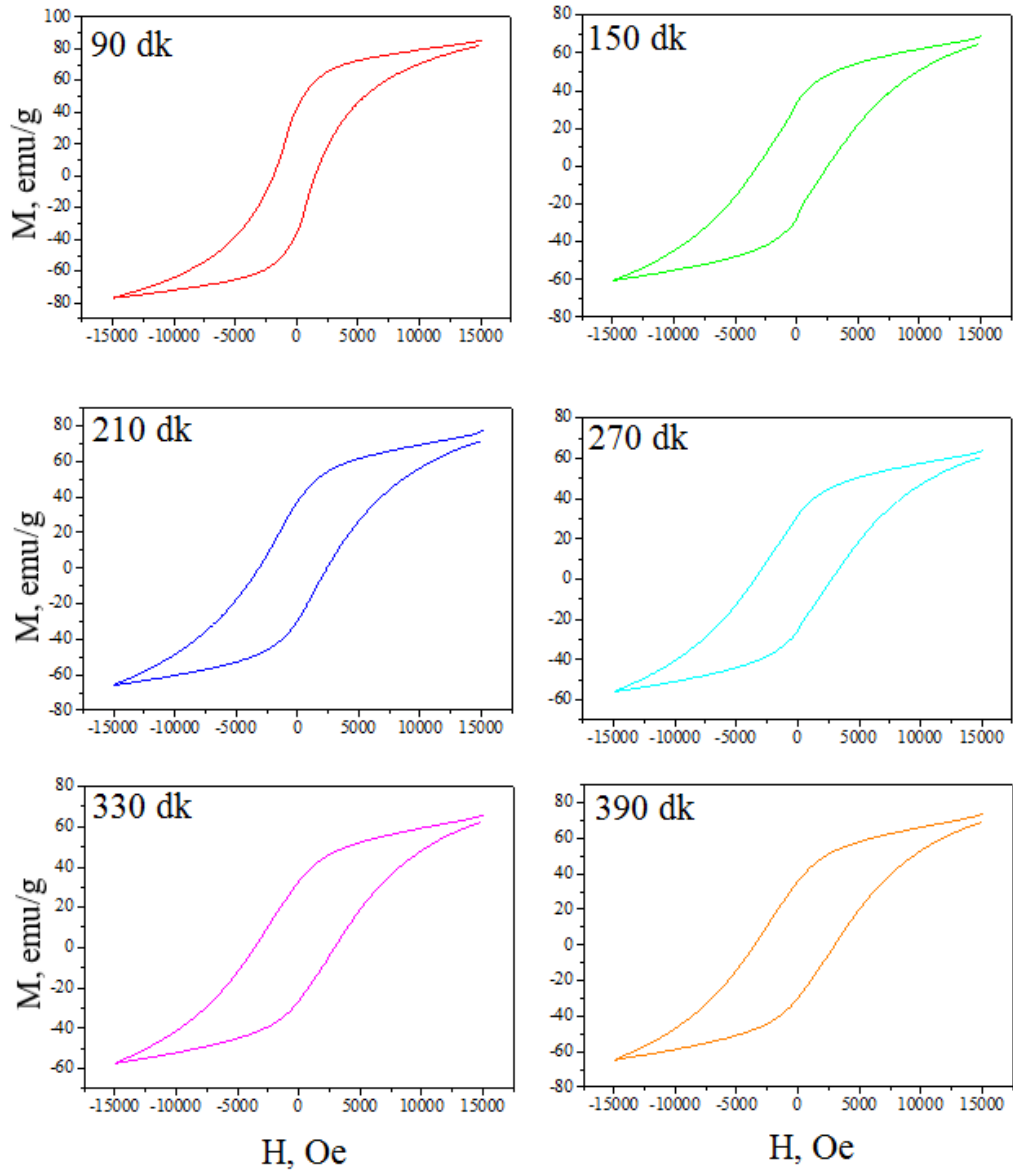


artmasıyla birlikte belirgin bir artış görülmüş ve maksimum öğütme süresinde koersivite değeri 1715 Oe olarak bulunmuştur.



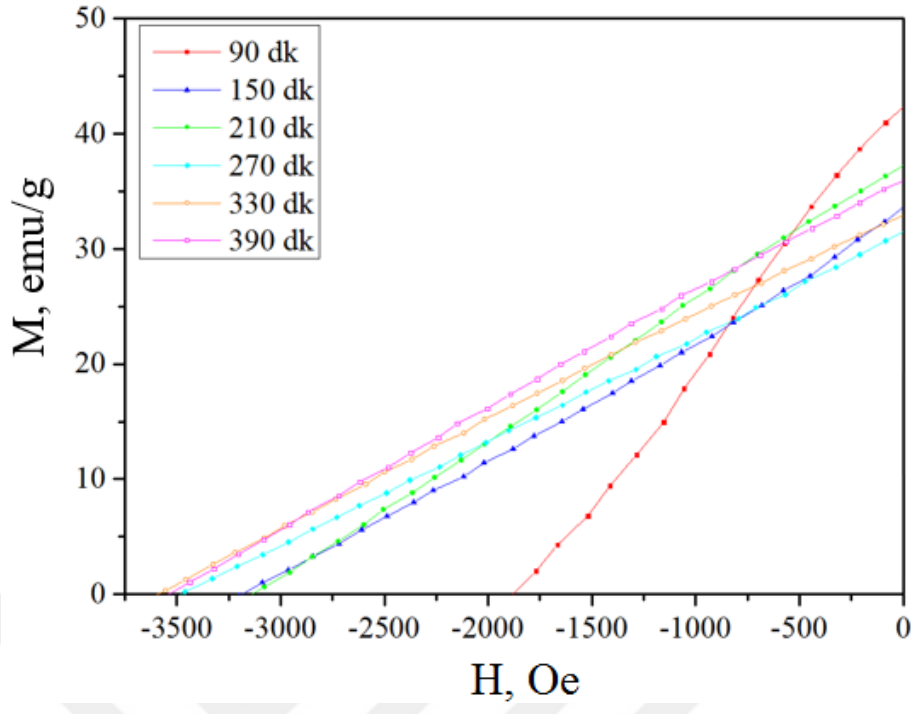
Şekil 3.99. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri.

-5 °C'de dokulu disk ile üretilen tozların Bölüm 2.4'de ayrıntılı olarak açıklanan koruyu ortamda gerçekleştirilen öğütme işlemi işlemleri sonucunda alınan VSM ölçümleri sonuçları Şekil 3.100'de sunulmuştur. Diskin yüzey sıcaklığının -5 °C düşürülmesiyle birlikte yapıda bulunan yumuşak manyetik fazların mikroyapı içerisinde homojen olarak dağılması koersiviteyi artırmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında soğuma hızının artırılması ile birlikte mikroyapıda meydana gelen değişimler manyetik özelliklerin olumlu yönde değişmesine neden olmaktadır [46].



Şekil 3.100. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri.

Öğütme süresinin artmasıyla birlikte diğer üretim koşullarında olduğu gibi koersivite artmıştır. 90 dakikalık öğütme işlemi sonrası koersivite değeri 1,884 kOe olarak bulunmuştur. 90'lık öğütme süresinden sonra öğütme süresinin artmasına karşın koersivite değerindeki artışlar çok düşük değerlerde gerçekleşmiştir. 150 dk'lık öğütme süresi için koersivite 3,120 kOe, 390 dk'lık öğütme işlemiyle birlikte koersivite 3,601 kOe bulunmuştur (Şekil 3.101).



Şekil 3.101. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri.

#### 4. SONUÇLAR

Günümüzün ileri üretim teknolojisi yöntemlerinden biri olan melt spinning yönteminde ısıtma sistemi olarak kullanılan indüksiyon bobinlerinin, şerit üretiminin gerçekleştirildiği diske çok yakın olması diskin yüzey sıcaklığını artırıp soğuma hızını düşürmesinden dolayı geliştirilen ve mevcut disk üzerine oturun gaz soğutmalı disk kullanılarak yüzey sıcaklığı  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar düşürülen yüzeyi pürüzsüz (düz) ve pürüzlü (dokulu) diskler kullanılarak gerçekleştirilen toz üretim işlemleri ve ardından oksitlenmeyi engellemek amacıyla vakum atmosferi altında yüzey etken madde olan oleik asit kullanılarak gerçekleştirilen yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemleri sonucu ortaya çıkan bulguların değerlendirilmesiyle birlikte elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Melt spinning ünitesinde düz disk kullanılarak gerçekleştirilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  sert (kalıcı) manyetik alaşımı tozlarının şekli küresel, lifsi ve pulsu olup, toz şekli toz boyutuna bağlı olarak değişmiştir.
2. Aynı deney düzeneğinde dokulu disk kullanılarak üretilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  manyetik alaşımı tozlarının şekli genellikle küresel ve pulsu olup, üretilen tozların şekli düz dişte olduğu gibi toz boyutuna bağlı olarak farklılık göstermektedir.
3. Hem düz disk hem de dokulu disk kullanılarak farklı boyut dağılıma sahip olup, ortalama toz boyutu olan  $180\text{-}90\text{ }\mu\text{m}$  aralığındaki toz oranı düz diskte %42 iken, dokulu diskte ise %65,5 olarak belirlenmiştir.
4. Dokulu ve düz disk kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda üretilen pulsu ve küresel tozların XRD ve EDS analizleri sonucu yumuşak manyetik fazlar olan  $\alpha\text{-Fe}$  ve Nd'ca zengin faz ve  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sert manyetik fazından oluştuğu tespit edilmiştir.
5. Oksitlenmeyi engelleyici vakum ortamı ( $10^{-3}$  mbar) ve oleik asit kullanılarak gerçekleştiren öğütme işlemlerinde öğütme süresinin artması ile birlikte parçacık boyutu azalmıştır.
6. Düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların öğütme işleminde maksimum öğütme süresi olan 390 dakika sonunda parçacık boyutu  $0,26\text{ }\mu\text{m}$  iken, dokulu disk ile üretilen küresel tozların aynı öğütme zamanında parçacık boyutu 0,95 mikron olarak ölçülmüştür.

7. Oda sıcaklığında ve  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  yüzey sıcaklığına sahip düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozlar üzerinde gerçekleştirilen mikroyapı incelemelerinde yapının eş eksenli  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  tanelerinden ve tane sınırlarında bulunan Nd'ca zengin fazdan oluştuğu karakterize edilmiştir.
8. Farklı yüzey sıcaklığına (Oda sıcaklığı ve  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sahip dokulu disk kullanılarak üretilen mikroyapısının dendritik tanelerden ve bölgesel olarak bulunan Nd'ca zengin faz ve  $\alpha\text{-Fe}$ 'nden oluştuğu analiz edilmiştir.
9. Üretim yapılan diskin yüzey sıcaklığının  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  düşürülmesiyle birlikte pulsu tozlardaki eş eksenli tanelerin boyutu ve küresel tozlardaki dendritik kol aralığı azalmıştır.
10. Oda sıcaklığında düz disk ile üretilen pulsu tozların soğuma hızları toz boyutunun azalmasına bağlı olarak  $4,7 \times 10^5$ 'den  $4,3 \times 10^6$  K/s'ye kadar artmıştır.
11. Yüzey sıcaklığı  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  olan düz disk ile üretilen pulsu tozların soğuma hızları oda sıcaklığında yapılan üretime benzer olarak toz boyutunun azalmasına bağlı olarak  $0,45 \times 10^6$ 'den  $5,95 \times 10^6$  K/s'ye kadar yükselmiştir.
12. Soğuma hızının değişmesine bağlı olarak değişen tane boyutları ile birlikte Curie sıcaklığı da değişmiş, maksimum Curie sıcaklığı olan  $340,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  soğutmalı düz disk ile üretilen pulsu tozlardan elde edilirken, minimum Curie sıcaklığı ( $305,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) değeri soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozlardan alınmıştır.
13. Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  manyetik alaşım pulsu tozların koersivite değeri  $2,8\text{ kOe}$  iken soğutmasız dokulu disk ile üretilen tozların koersivite değeri  $0,87\text{ kOe}$  olarak belirlenmiştir.
14. Koruyucu ortam altında gerçekleştirilen yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemi sonucunda öğütme süresinin artmasına bağlı olarak koersivite değerinin artışı ve en yüksek koersivite değerinin  $390\text{ dk}$  öğütme sonrası soğutmalı düz disk ile  $4,37\text{ kOe}$  olarak elde edilirken, en düşük koersivite değeri soğutmasız dokulu disk ile  $1,71\text{ kOe}$  olarak bulunmuştur.

## 5. ÖNERİLER

Melt spinning yöntemiyle toz üretmek amacıyla kullanılan diskin üzerine açılan dış profili değiştirilerek farklı diskler ile üretimler yapılabilir.

Soğutma işleminde kullanılan freon gazı yerine soğutma etkisi daha yüksek olan gaz veya gaz karışımları kullanılabilir.



## 6. KAYNAKLAR

1. Coey, J. M. D., Rare-Earth Magnets, Endeavour, (1995), 19, 4, 146–151.
2. Sugimoto, S., Current Status And Recent Topics Of Rare-Earth Permanent Magnets, Journal of Physics D: Applied Physics, (2011), 44, 1-6.
3. Coey, J. M. D., Magnetism In Future, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2001), 226-230, 2107–2112.
4. Kazawa, S., Trends and Problems in Research of Permanent Magnets for Motors Addressing Scarcity Problem of Rare Earth Elements, Science & Technology Trends, (2011), 38, 40–54.
5. Jiles, D. C., Recent Advances And Future Directions In Magnetic Materials, Acta Materialia, (2003), 51, 19, 5907–5939.
6. Mehboob, N., Hysteresis Properties of Soft Magnetic, Doktora Tezi, Universitat Wien, Wien, 2012.
7. Petzold J., Advantages Of Soft Magnetic Nanocrystalline Materials For Modern Electronic Applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2002), 242-245, 84–89.
8. Jimenez-Villacorta, F. ve Lewis, L. H., Advanced Permanent Magnetic Materials, Nanomagnetism, (2014), 160–189.
9. Sadullahoğlu, G., NdFeB Esaslı Kalıcı Mıknatısların Manyetik Özellikleri Üzerinde Al ve Cu katkılarının İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
10. Gutfleisch, O., Controlling The Properties Of High Energy Density Permanent Magnetic Materials By Different Processing Routes, Journal of Physics D: Applied Physics, (2000), 33, 17, 157–172.
11. Lupu, N., Grigoraş, M., Lostun, M. ve Chiriac, H., Spark Plasma Sintered NdFeB-Based Nanocomposite Hard Magnets with Enhanced Magnetic Properties, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications, (2011), 3, 536-560.
12. Walmer, M. H., Liu, J. F. ve Dent, P. C., Current Status of Permanent Magnet Industry in the United States, Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets And Their Applications, (2008), 1–6.
13. Liu, J. F., Member, S. ve Walmer, M. H., Thermal Stability and Performance Data for SmCo 2:17 High-Temperature Magnets PPM Focusing Structures, IEEE Transactions on Electron Devices, (2005), 52, 5, 899–902.
14. Liu, J., Vora, P., Dent, P., Walmer, M., Chen, C., ve Talnagi, J., Thermal Stability and Radiation Resistance of Sm-Co Based Permanent Magnets, Proceedings of Space Nuclear Conference, 2007.

15. Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H., ve Matsuura, Y., New Material For Permanent Magnets On A Base Of Nd And Fe, Journal of Applied Physics, (1984), 55, 6, 2083–2087.
16. Sepehri-Amin, H., Une, Y., Ohkubo, T., Hono, K., ve Sagawa M., Microstructure Of Fine-Grained Nd-Fe-B Sintered Magnets With High Coercivity, Scripta Materialia, (2011), 65, 5, 396–399.
17. Saguchi, A., Uesugi, T., Takigawa, Y., ve Higashi, K., Development Of Highly Efficient Saving Processes Of Rare Earth In R-T-B Permanent Magnet, Physics Procedia, (2014), 54, 168–173.
18. Constantinides, S., ve Shaw, S., The Demand for Rare Earth Materials in Permanent Magnets, 8th International Rare Earths Conference, 2012.
19. Brown, D., Ma, B. M., ve Chen, Z. Developments In The Processing And Properties Of Ndfeb-Type Permanent Magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2002), 248, 3, 432–440.
20. Lovatt, H. C., Ramsden, V. S., ve Mecrow, B. C., Design of An In-Wheel For A Solar Powered Electric Vehicle, EMD Conference, (1997), 444: 234–238.
21. Widmer, J. D., Martin, R., ve Kimiabeigi, M. Electric Vehicle Traction Motors Without Rare Earth Magnets, Sustainable Materials and Technologies, (2015), 3, 7–13.
22. Davies, B. E., Mottram, R. S., ve Harris, I. R., Recent Developments In The Sintering Of NdFeB, Materials Chemistry and Physics, (2001), 67, 1-3, 272–281.
23. Momoh, O. D. ve Omoigui, M. O., An Overview of Hybrid Electric Vehicle Technology, IEEE, (2009), 1286–1292.
24. Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W., ve Pinkerton, F.E., Pr-Fe and Nd-Fe-based Materials: A New Class Of High-Performance Permanent Magnets, Journal of Applied Physics, (1984), 55, 6, 2078–2082.
25. Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W. ve Pinkerton, F. E., High-Energy Product Nd-Fe-B Permanent Magnets, Applied Physics Letters, (1984), 44, 1, 148–149.
26. Yu, L. Q., Liu, R. S., Dong, K. T. ve Zhang, Y. P., Key Techniques For Ultrahigh Performance Sintered Nd-Fe-B Magnets Preparation. Transworld Research Network, 2012.
27. Durst, K. D. ve Kronmüller, H., The Coercive Field of Sintered and Melt-Spun Magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (1987), 68, 63–75.
28. On, I. T., Novel Processing Technology For Permanent Magnets, IEEE Transactions on Magnetics, (1993), 29, 6:
29. Chapman, J. N., Heyderman, L. J., Young, S., Donnet, D. M., Zhang, P. Z. ve Davies, H. A, Micromagnetic and Microstructural Studies of NdFeB by TEM, Scripta Metallurgica et Materialia, (1995), 33, 1807–1816.
30. Klement, W., Willens, R. H. ve Duwez, P., Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys, Nature, (1960), 187, 869–871.



31. Theisen, E. A., Davis, M. J., Weinstein, S. J. ve Steen, P. H., Transient Behavior Of The Planar-Flow Melt Spinning Process, Chemical Engineering Science, (2010), 65, 3249–3259.
32. Randall, M. G., Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, Saritas S., Turker M., Durlu N. ve Türk Toz Metalurjisi Derneği, Ankara, 2007.
33. Lai, B., Li, Y., Wang, H., Li, A., Zhu, M. ve Li, W., Model Of Temperature Field For The Preparation Process Of Melt-Spun NdFeB Powders, Journal of Rare Earths, (2014), 32, 514–520.
34. Öztürk, S., Öztürk, B., Erdemir, F. ve Usta, G. Production Of Rapidly Solidified Cu-Sn Ribbons By Water Jet Cooled Rotating Disc Method, Journal of Materials Processing Technology, (2011), 211, 1817–1823.
35. Rajabi, M., Vahidi, M., Simchi, A. ve Davami, P., Effect Of Rapid Solidification On The Microstructure And Mechanical Properties Of Hot-Pressed Al-20Si-5Fe Alloys, Materials Characterization, (2009), 60, 1370–1381.
36. Trivedi, R., Jin, F. ve Anderson, I. E., Dynamical Evolution Of Microstructure In Finely Atomized Droplets Of Al-Si Alloys, Acta Materialia, (2003), 51, 289–300.
37. Varga, B., Fazakas, E. ve Varga, L. K., Preparation And Structural Characterization Of Rapidly Solidified Al-Si Alloys, Bulletin of the Transilvania University of Brasov, (2009), 2, 223–230.
38. Öztürk, S., İcin, K., Kaftelen, H., Öztürk, B., Topal, U. ve Metoğlu A., Fabrication And Characterization Of NdFeB Magnetic Powders By Melt Spinning Method, International Materials Science and Thecnologies Conference, Nevşehir, 2016,
39. Tian Z., Li S., Peng K., Gu B., Zhang J. ve Lu M., The Microstructure And Magnetic Properties Of NdFeB Magnets Directly Solidified At A Low Cooling Rate, Materials Science and Engineering A, (2004), 380, 143–146.
40. Marashi, S. P. H., Abedi A., Kaviani S., Aboutalebi S. H., Rainforth M. ve Davies H. A., Effect Of Melt-Spinning Roll Speed On The Nanostructure And Magnetic Properties Of Stoichiometric And Near Stoichiometric Nd-Fe-B Alloy Ribbons, Journal of Physics D: Applied Physics, (2009), 42, 115-410.
41. Croat, J. J., Current Status Of Rapidly Solidified Nd-Fe-B Permanent-Magnets, IEEE Transactions On Magnetics, (1989), 25, 3550–3554.
42. Manaf, A., Al-Khafaji, M., Zhang, P. Z., Davies, H. A., Buckley, R. A. ve Rainforth, W. M., Microstructure Analysis Of Nanocrystalline Fe-Nd-B Ribbons With Enhanced Hard Magnetic Properties, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (1993), 128, 3, 307–312.
43. Wecker, J. ve Schultz, L., Coercivity After Heat Treatment Of Overquenched And Optimally Quenched Nd-Fe-B, Journal of Applied Physics, (1987), 62, 990–993.

44. Horton, J. A., Miller, M. K., Heatherly, L., Jones, W. J. ve Russell, K. F., Microstructural Characterization of High Energy Product NdFeB Rapidly Solidified Ribbons, Proceedings of Symposium on Microstructure and Microscopy of Magnetic Materials, 1998, 1–8.
45. Ozawa, S., Li M., Sugiyama, S., Jimbo, I., Hirosawa, S. ve Kuribayashi, K., Microstructural Evolution And Magnetic Properties Of The Nd-Fe-B Alloys Solidified From Undercooled Melt By Containerless Solidification, Materials Science and Engineering A, (2004), 382, 295–300.
46. Ozawa, S., Saito, T. ve Motegi, T., Effects Of Cooling Rate On Microstructures And Magnetic Properties Of Nd-Fe-B Alloys, Journal of Alloys and Compounds, (2004), 363, 263–270.
47. Nothnagel, P., Müller, KH., Eckert, D. ve Handstein, A., The Influence of Particle Size on The Coercivity of Sintered NdFeB Magnets, (1968), 101, 379–381.
48. Müller, K. H., Magnetic Materials Proc. 5th Intern. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, 1987, 337.
49. Kronmüller, H., Durs,t K. D. ve Sagawa, M., Analysis Of The Magnetic Hardening Mechanism In RE-Fe-B Permanent Magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (1988), 74, 291–302.
50. Li, W. F., Ohkubo, T., Hono K. ve Sagawa, M., The Origin Of Coercivity Decrease In Fine Grained Nd-Fe-B Sintered Magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2009), 321, 1100–1105.
51. Li, W. F., Ohkubo, T. ve Hono K., Effect Of Post-Sinter Annealing On The Coercivity And Microstructure Of Nd-Fe-B Permanent Magnets, Acta Materialia, (2009), 57, 1337–1346.
52. Christodoulou, C. N., Schlup, J. ve Hadjipanayis, G. C., Oxidation Of Fe-R-B Powders During Preparation Of Permanent Magnets, Journal of Applied Physics, (1987), 61, 3760–3762.
53. Jurczyk, M., Remanence Enhanced Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe and Nd(Fe, Mo)<sub>12</sub>N<sub>x</sub>/ $\alpha$ -Fe Type Magnetic Powders Produced By High-Energy Ball-Milling, Journal of Alloys and Compounds, (1996), 235, 232–236.
54. Neu, V. ve Schultz, L., Two-Phase High-Performance Nd-Fe-B Powders Prepared By Mechanical Milling, Journal of Applied Physics, (2001), 90, 1540–1544.
55. Saravanan, P. R. G., Rama Rao, N. V., Manivel Raja, M. R. ve Chandresekaran, V., SmCo<sub>5</sub>/Fe Nanocomposite Magnetic Powders Processed By Magnetic Field-Assisted Ball Milling With And Without Surfactant, Journal of Physics D: Applied Physics, (2007), 40, 5021.
56. Li, Y., Evans, H. E., Harris, IR. ve Jones, I. P., The Oxidation of NdFeB Magnets, Oxidation of Metals, (2003), 59, 167–182.
57. Chakka, V. M., Altuncevahir, B., Jin, Z. Q., Li, Y. ve Liu, J. P., Magnetic Nanoparticles Produced By Surfactant-Assisted Ball Milling, Journal of Applied Physics, (2006), 99, 29–32.

58. Su, K. P., Liu, Z. W., Zeng, D. C., Huo, D. X., Li L. W. ve Zhang, G. Q., Structure And Size-Dependent Properties Of NdFeB Nanoparticles And Textured Nano-Flakes Prepared From Nanocrystalline Ribbons, Journal of Physics D: Applied Physics, (2013), 46, 1-5.
59. Simeonidis, K., Sarafidis, C., Papastergiadis, E., Angelakeris, M., Tsiaoussis, I. ve Kalogirou, O., Evolution of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Nanoparticles Magnetism During Surfactant-Assisted Ball-Milling, Intermetallics, (2011), 19, 589–595.
60. Akdogan, N. G., Li W. ve Hadjipanayis, G. C., Anisotropic Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Nanoparticles And Nanoflakes By Surfactant-Assisted Ball Milling, Journal of Applied Physics, (2011), 109, 2009–2012.
61. Cullity, B. D. ve Graham, C. D., Introduction To Magnetic Materials, Second Edition, IEEE Press, USA, 2009.
62. Mitchell, B. An Introduction To Materials Engineering And Science. Wiley Interscience, USA, 600-644, 2004.
63. Başoğlu, M., Ni ve Cu katkılı Nd-Fe-B Mıknatısların Üretimi ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
64. Callister, W. D., Rethwisch, D. G. ve Wiley J., Materials science and engineering: an Introduction, 9<sup>th</sup> Edition, Wiley, USA, 803-837, 2013.
65. Askeland, D. R., Fulay, P. P. ve Wright, W. J., The Science And Engineering Of Materials, 6<sup>th</sup> Edition, Cengage Learning, USA, 767-799, 2010 .
66. Smith, W. F., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 3. Baskıdan Çeviri, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 2006.
67. Yavuz, M. Nanoyapılı Manyetik Şeritlerin ve Tozların Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
68. Degri, M. J. J., The Processing and Characterisation of Recycled NdFeB-type Sintered Magnets, Doktora Tezi, University of Birmingham, Metallurgy and Materials, 2014.
69. McCain S., Characterisation of the Aqueous Corrosion Process in NdFeB Melt Spun Ribbon and MQI Bonded Magnets, Doktora Tezi, University of Birmingham, Metallurgy and Materials, 2011.
70. Skaali, B., Ogaza, S., Fleming, DG. ve Herskind, B., Transient Magnetic Field at Gd In Ferromagnetic Gadolinium, Physics Letter, (1972), 40B, 446–448.
71. Jianjun, L., Development Of Anisotropic Nd-Fe-B Powders From Sintered Magnets By Hydrogen Decrepitation/Desorption Process, Doktora Sonrası Tezi, Joseph Frorier University and Northwestern Polytechnical University, 2009.
72. Lines, M. E., Antiferromagnetism in the Face-Centered Cubic Lattice. I. The Random-Phase Green's Function Approximation, Physical Review, (1965), 139, 1304–1312.

73. Decurtins, S., *Magnetic Materials. Fundamentals and Device Applications*, Nicola Spaldin, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
74. Du Lacheisserie, T. E., Gignoux, D. ve Schlenker M., *Magnetism-Fundamentals*, Cilt I, NY Springer, New York, 2005.
75. Buschow, K. H. J. ve Boer F.R., *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, New York: Kuwer Academic Publishers, New York, 2003.
76. Skomski, R., Sellmyer, D. J., Anisotropy Of Rare-Earth Magnets, *Journal of Rare Earths*, (2009), 27, 675–679.
77. Skomski, R. *Simple Models of Magnetism*, Oxford University Press, Oxford.
78. Bloch, F. ve Gentile, G., Zur Anisotropie Der Magnetisierung Ferromagnetischer Einkristalle, *Zeitschrift für Physik*, (1931), 70, 395–408.
79. Fallis, A., Magnetic Anisotropi, *Encyclopedia of Solid Earth Geophysics*, (2011), 717-730.
80. Lady, G. M. ve Quirk, J. P., The Scope Of The Lechatelier Principle, *Physica A*, (2007), 381, 351–365.
81. Vural, L. Sert Ferrit ve NdFeB Tipi Miknatısların Karakterizasyonu ve Tersinir Olmayan Kayıpların Yapı Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, 2011.
82. Rivoirard, S., ve Givord, D., *Hard-Magnetic Nanostructures*, *Advanced Magnetic Nanostructures*, Chapter 12, Springer, USA, 2006.
83. Durrant, A. J., The Effect Of Microstructure and Composition On HDDR Processing Of Scrap Magnets, Yüksek Lisans Tezi, University of Birmingham, Metallurgy and Materials Science, Birmingham, 2013.
84. Bonder, M. J., Huang, Y. ve Hadj, G. C., *Advanced Magnetic Nanostructures*, Sellmyer, S. Skomski, R., Chapter 7, Springer, USA, 182-206, 2005.
85. Kaynar, M.B., Ferrit Tabanlı Nanokompozit Malzemelerde Mikrodalga Soğurma Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014.
86. Kronm, H., Ficher, R., Seeger, M., Zern, A., *Micromagnetism And Microstructure Of Hard Magnetic Materials*, *Journal of Physic D: Appl. Phys.* (1996), 29, 2274-2283.
87. Chikazumi, S., *Physics of Ferromagnetism*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 2009.
88. Ohandley, R. C., *Modern Magnetic Materials : Principles and Applications*, Wiley Interscience Publication, USA, 1999.
89. Wu, D., *First Principles Study on Hard/Soft SmCo<sub>5</sub>/Co(Fe) Nanocomposite Magnetic Materials*, Doktora Tezi, University of Texas, Arlington, 2008.
90. Coehoorn, R. ve Duchateau, J., Preferential Crystallite Orientation in Melt Spun Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials, *Materials Science and Engineering*, (1988), 99, 131–135.

91. Hadjipanayis, G. C., Nanophase Hard Magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (1999), 200, 373-391.
92. Stanek, M., Leonowicz, M. N. ve Wierzbicki, L., Investigation of Thermo-Magnetic Treatment of Alnico 8 Alloy, Chapter 1, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
93. That, C. ve Fullarton, W., Principles of Material Treatment by Magnetic Means. In: Principles of Material Treatment by Magnetic. New York: Springer Science, Business Media Inc, USA, 2004.
94. Breton, J. M, Le. ve Tenaud, P. L., Co-Substituted Ferrite Magnets , A New Class Of High-Grade Ceramic Magnets ; Intrinsic And Microstructural Aspects, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2002), 245, 1270–1276.
95. Buschow, K. H. J., Naastepad, P. A. ve Westendorp, F. F., Preparation of SmCo<sub>5</sub> Permanent Magnets, Journal of Applied Physics, (1969), 40, 4029–4032.
96. Durrant, A. J., The Effect Of Microstructure and Composition On HDDR Processing Of Scrap Magnets, Yüksek Lisans Tezi, University of Birmingham, Metallurgy and Materials Science, Birmingham, 2013.
97. Wollants, P. ve Halleman, B., Thermodynamic Assesment of The Nd-Fe-B Phase Diagrams, Basic and Applied Research: Section I, (1995), 16, 137–149.
98. Eckert, P. J., Structural and magnetic characterization of Nd-based Nd-Fe and Nd-Fe-Co-Al metastable alloys, Doktora Tezi, Technical University Dresden, 2005.
99. Raghavan, V., B-Fe-Nd (Boron-Iron-Neodymium), Phase Diagrams Evaluations: Section II, (2003), 24, 451–454.
100. Matsuuta, Y., Hirosawa, S., Yamamoto, H., Fujimura, S., Sagawa, M. ve Osamura, K., Phase Diagram of the Nd-Fe-B Ternary System, Journal of Applied Physics, (1985), 24, 635–637.
101. Chang, W. C., Chin, T. S. ve Liu, K. S., The Dissolution Kinetics of Free Iron in Nd-Fe-B Permanent Magnet Alloy, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (1989), 80, 352–358.
102. Li, L., Texture Formation in Hot Deformed Rapidly-Quenched NdFeB Oermanent Magnets, Doktora Tezi, University of Pennsylvania, Materials Science and Enginnering, Pennsylyvania, 1992.
103. Herbst, J. F., R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B materials: Intrinsic Properties And Technological Aspects, Reviews of Modern Physics, (1991), 63, 819-903.
104. Jadhav, P., Ma, H., Kim, S., Baek, K., Choi, C., S, K., Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Synthesis : Effect of Excess Neodymium on Phase Purity and Magnetic Property, Bull. Korean Chem. Soc., (2014), 35, 3: 886–890.
105. Herbst, J. F., Croat, J. J., Pinkerton, F. E. ve Yelon, W. B., Relationships Between Crystal Structure and Magnetic Properties in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, Physical Review, (1984), 29, 4176–4178.

106. Ma, B. M., Herchenroeder, J. W., Smith, B., Suda, M., Brown, D. N., Chen, Z., Recent Development In Bonded Ndfeb Magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2002), 239,: 418–423.
107. McCormick, P. G., Miao, W., F., Smith, P. A. I. ve Ding, J., Street R., Mechanically Alloyed Nanocomposite Magnets, Journal of Applied Phgysics, (1998), 83, 6256-6261.
108. Lee, R. W., Hot-Pressed Neodymium - Iron - Boron Magnets, Appl. Phys. Letter, (1985), 46, 790-791.
109. Mishima, C., Hamada, N., Mitarai, H. ve Honkura, Y., Development Of A Co-Free NdFeB Anisotropic Bonded Magnet Produced From The d-HDDR Processed Powder, IEEE Transactions on Magnetics, (2001), 37, 2467–2470.
110. Vial, F., Joly, F., Nevalainen, E., Sagawa, M. ve Hiraga, K., Park K. T., Improvement Of Coercivity Of Sintered NdFeB Permanent Magnets By Heat Treatment, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2002), 245, 1329–1334.
111. Wang, C. ve Yan, M., Surface Quality, Microstructure And Magnetic Properties of  $\text{Nd}_2(\text{Fe,Zr,Co})_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  Alloys Prepared By Different Melt-Spinning Equipments, Materials Science and Enginnering B, (2009), 164,71–75.
112. Sun, W., Li, S. ve Quan, M., The Effect Of Phase Constituent On The Magnetic Properties For Melt-Spun  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  Ribbons, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (1997), 176, 307–312.
113. Grössinger, R., Characterisation Of Hard Magnetic Mateials, Journal of Electrical Enginerring, (2008), 59, 15–20.
114. Liu, J. F., Vora, P., Walmer, M. H., Kottcamp, E., Bauser, S A. ve Higgins A., Microstructure And Magnetic Properties Of Sintered Ndfeb Magnets With Improved Impact Toughness, Journal of Applied Physics, (2005), 97, 8–11.
- 115.. Ding, J., Li, Y. ve Yong, T. P., A comparative Study of Melt-Spun Ribbons of  $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  and  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ , Journal of Phys. D: Appl. Phys. (2009), 282, 955–957.
116. Wang, C. ve Yan, M., Effect Of Ambient Gas Pressure On The Microstructure And Magnetic Properties Of Melt-Spun  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{83}\text{Zr}_1\text{B}_6$  Nanocomposite, Materials Science and Engineering: B, (2006), 128, 216–219.
117. Liang, Y. F., Wang, S., Li H., Jiang, Y. M., Ye, F. ve Lin J.P., Fabrication Of Fe-6.5 wt% Si Ribbons By Melt Spinning Method On Large Scale, Advances in Materials Science & Engineering, (2015), 2015, 1–5.
118. Shelyakov, A. V., Sitnikov N. N., Koledov, V. V., Kuchin, D. S., Ishida, A., ve Federation R., Melt-Spun Thin Ribbons Of Shape Memory Tinicu Alloy For Micromechanical Applications, International Journal of Smart and Nano Materials, (2011), 5411, 37–41.
119. Wu, Y., Han, W., Zhou, S. X., Lototsky, M. V., Solberg, J. K. ve Yartys, V. A., Microstructure And Hydrogenation Behavior Of Ball-Milled And Melt-Spun Mg-10Ni-2Mn Alloys, Journal of Alloys and Compounds, (2008), 466, frandall176–181.

120. Randall, M. G., Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, Saritas S., Turker M., Durlu N. ve Türk Toz Metalurjisi Derneği, Ankara, 2007.
121. Sakaguchi, Y., Harada, T. ve Kuji, T., Microstructural Studies of Nd-Fe-B Powders Produced by Gas Atomization, Materials Science and Engineering A, (1994), 181, 1232–1236.
122. Khazdozian, H., Size Reduction of Permanent Magnet Generators for Large Scale Wind Turbines, IEEE, (2014),
123. Ono, K., Kakefuda, Y., Okuda, R., Ishii, Y., Kamimura, S. ve Kitamura, A., Organometallic Synthesis And Magnetic Properties Of Ferromagnetic Sm-Co Nanoclusters, Journal of Applied Physics, (2002), 91, 8480–8482.
124. Wang, Y., Li, Y., Rong, C., Liu ve J. P., Sm-Co Hard Magnetic Nanoparticles Prepared By Surfactant-Assisted Ball Milling., Nanotechnology, (2007), 18, 1-4.
125. Ullah, M., Ali, E., Bee, S. ve Hamid, A., Surfactant-Assisted Ball Milling : a Novel Route To Novel Materials With Controlled Nanostructure, Reviews in Advanced Materials Science, (2014), 37, 1–14.
126. Kim, H. S., Madavali, B., Eom, T. J., Kim, C. M., Koo, J. M. ve Lee, T. H., Effect Of Different Mechanical Milling Processes On Morphology And Microstructural Changes Of Nano And Micron Al-Powders, Archives of Metallurgy and Materials, (2015), 60, 1–5.
127. Nothnagel, P., Müller, K. H., Eckert, D. ve Handstein, A., The Influence of Particle Size On The Coercivity Of Sintered NdFeB Magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (1991), 101, 379–381.
128. Namkung, S., Kim, DH. ve Jang, T. S., Effect of Particle Size Distribution On The Microstructure And Magnetic Properties Of Sintered NdFeB Magnets, Reviews on Advanced Materials Science, (2011), 28, 185–189.
129. Scott, D. W., Ma, B. M., Liang, Y. L. ve Bounds C. O., The Effects Of Average Grain Size On The Magnetic Properties And Corrosion Resistance Of NdFeB Sintered Magnets, Journal of Applied Physics, (1996), 79, 5501–5503.
130. Hadjipanayis, G. C. ve Christodoulou, C. N., Magnetic Hysteresis in Fe-R-B Powders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (1988), 71, 235–239.
131. Serrona, L., Sugimura, A., Adachi, N., Okuda, T., Ohsato, H. ve Sakamoto, I., Structure And Magnetic Properties Of High Coercive Ndfeb Films With A Perpendicular Anisotropy, Applied Physics Letters, (2003), 82, 1751–1753.
132. Hadjipanayis, G. C. ve Christodoulou, C. N., Magnetic Hysteresis in Fe-R-B Powders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (1988), 71, 235–239.
133. Zhang, S., Xu, H., Tan, X., Ni, J., Hou, X. ve Dong, Y., Effect of Pulsed Magnetic Field Treatment On The Magnetic Properties For Nanocomposite Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe Alloys, Journal of Alloys and Compounds, (2008), 459, 41–44.
134. Zhang, S. Y., Xu, H., Ni, J. S., Wang, H. L., Hou, X. L. ve Dong, Y. D., Microstructure refinement and magnetic property enhancement for nanocomposite Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe Alloys by Co and Zr additions, Physica B: Condensed Matter, (2007), 393, 153–157.

135. Zhanyong, W., Wenqing, L., Bangxin, Z., Jiansen, N., Hui, X. ve Yongzheng, F., High Coercivity Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe Nanocomposite Magnets, Physica B: Condensed Matter, (2009), 404, 1321–1325.
136. Wang, C. ve Yan, M., Surface Quality, Microstructure And Magnetic Properties Of Nd<sub>2</sub>(Fe,Zr,Co)<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe Alloys Prepared By Different Melt-Spinning Equipments, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, (2009), 164, 71–75.
137. Tang, W., Zhou, S., Wang, R., Jr, C. D. G., Tang, W. ve Zhou, S., An Investigation Of The Nd-Rich Phases In The Nd-Fe-B System, Journal of Applied Physics, (1988), 64, 5516-5518.
138. Tang, W., Zhou, S. ve Wang, R., On the Neodymium-Rich Phases in NdFeB Magnets, Journal of The Less-Common Metals, (1988), 141, 217–223.
139. Srinivas, M., Majumdar, B., Akhtar, D., Srivastava, A. P. ve Srivastava, D., Influence of Wheel Speed During Planar Flow Melt Spinning On The Microstructure And Soft Magnetic Properties Of Fe<sub>68.5</sub>Si<sub>18.5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> Ribbons, Journal of Materials Science, (2011), 46, 616–622.
140. Sheng, H., Zeng, X., Qian, H. ve Fu, D., Effect of Melt Treatment On The Microstructure And Magnetic Properties Of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe Nanocomposites, Journal of Non-Crystalline Solids, (2010), 356, 19–23.
141. Shinba, Y., Konno, T. J., Ishikawa, K., Hiraga, K. ve Sagawa, M., Transmission Electron Microscopy Study On Nd-Rich Phase And Grain Boundary Structure Of Nd-Fe-B Sintered Magnets, Journal of Applied Physics, (2005), 97.
142. Sagawa, M., Hiraga, K., Yamamoto, H. ve Matsuura, Y., Permanent Magnet Materials Based On The Rare Earth-Iron-Boron Tetragonal Compounds, IEEE Transactions on Magnetics, (1984), 20, 1584–1589.
143. Xu, Y., Chumbley, L. S. ve Laabs, F. C., Liquid Metal Extraction Of Nd From Ndfb Magnet Scrap, Journal of Materials Research, (2000), 15, 2296–2304.
144. Žák, T., Talijan, N., Čosović, V. ve Grujić, A., Phase Composition, Structure And Magnetic Behaviour Of Low Neodymium Nd-Fe-B Permanent Magnets, Metalurgija-Journal of Metallurgy, 53-58.
145. Deheri, P. K., Shukla, S. ve Ramanujan, R. V., The reaction Mechanism Of Formation Of Chemically Synthesized Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Hard Magnetic Nanoparticles, Journal of Solid State Chemistry, (2012), 186, 224–230.
146. Kim, W. T. ve Cantor, B., The Variation of Grain Size with Cooling Rate During Melt Spinning, Scripta Metallurgica et Materialia, (1990), 24, 633–637.
147. Karaköse, E. ve Keskin, M., Structural Investigations of Mechanical Properties Of Al Based Rapidly Solidified Alloys, Materials and Design, (2011), 32, 4970–4979.
148. Tkatch, V. I., Limanovskii, A. I., Denisenko, S. N. ve Rassolov, S. G., The effect Of The Melt-Spinning Processing Parameters On The Rate Of Cooling, Materials Science and Engineering A, (2002), 323, 91–96.



149. Karpe, B., Kosec, B. ve Bizjak, M., Analyses of the Melt Cooling Rate In The Melt-Spinning Process, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, (2012), 51, 59–66.
150. Havlicek, F. ve Elbel, T., Geometrical Modulus Of A Casting And Its Influence On Solidification Process, Archives of Foundry Engineering, (2011), 11, 170–176.
151. Sun, W. S., Li, S. D. ve Quan, M. X., The Effect Of Phase Constituent On The Magnetic Properties For Melt-Spun Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> Ribbons, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (1997), 176, 307–312.
152. Ozawa, S., Saito, T. ve Motegi, T., Effects Of Cooling Rate On Microstructures And Magnetic Properties Of Nd-Fe-B Alloys, Journal of Alloys and Compounds, (2004), 363, 263–270.
153. Harada, T. ve Kuji, T., Crystallization of amorphous melt-spun Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>x</sub> (x=6-14) alloys, Journal of Mater. Res., (1993), 9, 372-376.
154. Haavisto, M., Paju, M., Magnetization Losses in Sintered NdFeB Permanent Magnets With Time, 1–5.
155. Schultz, L., Wecker, J. ve Hellstern, E., Formation And Properties Of NdFeB Prepared By Mechanical Alloying And Solid-State Reaction, Journal of Applied Physics, (1987), 61, 3583–3585.
156. Zuo-Guang Y., Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2008.
157. Stoltzfus, J. C. ve Wecker, J., Effect of Zr and Nb Additions on the Microstructure and Magnetic Properties of Melt Spun Nd-Fe-B and Nd-Fe-Co-B, (1976), 102, 67–82.
158. Pei, K., Zhang, X., Lin, M. ve Yan, A., Effects Of Ce-Substitution On Magnetic Properties And Microstructure Of Nd-Pr-Fe-B Melt-Spun Powders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2016), 96–100.
159. Rodewald, W. ve Katter, M., Properties And Applications Of High Performance Magnets.
160. Rong, C., Poudyal, N. ve Liu, J. P., Size-Dependent Spin-Reorientation Transition In Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Nanoparticles, Physics Letters A, (2010), 374, 3967–3970.

## ÖZGEÇMİŞ

Kürşat İCİN 1990 yılında Kırklareli’de doğdu. 2008 yılında Lüleburgaz Anadolu Lisesinden mezun oldu ve 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde Lisans eğitimine başladı. 2013 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi’nden “Metalurji ve Malzeme Mühendisi” ünvanı ile birincilikle mezun oldu. Aynı yıl K.T.Ü Fen Bilimleri Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2014 yılında başlayan ve halen devam eden TÜBİTAK araştırma ve geliştirme projesinde burslu yüksek lisans öğrencisi olarak yer almaktadır. 2014 yılında K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü 50/d kadrosuna atanmış olup halen görevine devam etmektedir.