KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELEMENT KATKILI NdFeB ESASLI SERT MIKNATISLARIN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Ömer ŞAHİN

ARALIK 2018

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :/Tezin Savunma Tarihi::/



S

?

P

R



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Ömer ŞAHİN Tarafından Hazırlanan

ELEMENT KATKILI NdFeB ESASLI SERT MIKNATISLARIN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 04/12/2018 gün ve 1781 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. Gençağa PÜRÇEK

F. A. pürcek/

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yıllar içerisinde, sert manyetik malzemelerde süre gelen gelişmeler ve bu malzemelerin sağladıkları yüksek özellikler, sert mıknatısları ev aletlerinden endüstriyel makinalara kadar geniş bir yelpazede ihtiyaç duyulan malzemeler haline getirmiştir. Sert mıknatıslar özellikle yenilenebilir enerji sistemlerinde enerji dönüşümlerini gerçekleştirmek amacıyla yüksek güce sahip elektrikli motor ve jeneratör uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada melt-spinning üretim yöntemi kullanılarak, Nd-Fe-B esaslı ve belirli oranlarda element katkılı (Ti, Ni, Co) manyetik malzemeler üretilerek yapısal, termal ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

Tez çalışmamın planlanmasında ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımın her aşamasında desteklerini vermekten hiç kaçınmayan Arş. Gör. Kürşat İCİN'e, Arş. Gör. Sefa Emre SÜNBÜL'e, Arş. Gör. Zafer GÖLBAŞI'na, çalışma arkadaşlarım Deha Emre KANAR'a, Merve GENÇTÜRK'e ve Damla Dilara ÇAKIL'a canı gönülden teşekkür ederim. Desteği ve güler yüzünü esirgemeyen Semra ŞEN ve Adem CAN'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana destek olan, sabır ve özveriyle her daim arkamda duran yegâne varlığım aileme, varlığı benim için destek vesilesi olan değerli nişanlım Özge ÖZKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmam 114M501 nolu TÜBİTAK 1001 projesi ile desteklenmiştir. Bu desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Bu çalışma ayrıca Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2017-6931 proje numarasıyla desteklenmektedir. Bu desteklerinden dolayı Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ömer ŞAHİN

Trabzon, 2018

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "Element katkılı NdFeB Esaslı Sert Mıknatısların Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK'ün sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Ömer ŞAHİN

İÇİNDEKİLER

ÖNS	ÖNSÖZ III		
TEZ ETİK BEYANNAMESİIV			
İÇİN	İÇİNDEKİLERV		
ÖZE	ÖZETVIII		
SUM	SUMMARYIX		
ŞEKİ	ŞEKİLLER DİZİNİX		
TAB	· ΓABLOLAR DİZİNİXIV		
SEM	BOLLER ve KISALTMALAR	XV	
1	GENEL BİLGİLER	1	
1.1	Giriş	1	
1.2	Manyetizma ve Kalıcı Manyetiklik	7	
1.3	Manyetikliği Etkileyen Faktörler	8	
1.3.1	Değiş-Tokuş (Exchange) Etkileşimi	8	
1.3.2	Manyetik Anizotropi	9	
1.3.3	Kristal Anizotropisi	10	
1.3.4	Şekil Anizotropisi	11	
1.3.5	Stres anizotropisi	12	
1.3.6	Sıcaklığın Manyetik Davranış Üzerinde Etkisi	13	
1.4	Manyetik Domenler	14	
1.4.1	Tek (Single) Domen	15	
1.4.2	Domen Duvarının Yapısı ve Özellikleri	16	
1.5	Histerisiz Çevrimi	17	
1.6	Manyetik Malzemeler	19	
1.6.1	Sert Manyetik Malzemeler	20	
1.7	Nd-Fe-B Esaslı Mıknatısların Yapısal ve Manyetik Özellikleri	24	
1.7.1	Nd-Fe-B Esaslı Mıknatısların Üretim Yöntemleri	26	
1.8	Element Katkılı Nd-Fe-B Esaslı Mıknatıslar	28	
1.9	Literatür Özeti ve Çalıışmanın Amacı	33	
2	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42	
2.1	Kullanılan Malzemeler	42	
2.2	NdFeB Esaslı ve Element Katkılı Manyetik Malzeme Üretimi	42	

2.3	Melt Spinning Düzeneği	43
2.4	Bakır Diskin Soğutma İşlemi	
2.5	Melt Spinning Yöntemi ile Element Katkılı Nd33Fe66B Alaşımı Tozların Üretimi 4	45
2.5.1	Element Katkılı Nd33Fe66B Alaşımı Tozların Üretimi	45
2.6	Vakum Ortamında ve Koruyucu Atmosferde Bilyeli Öğütme İşlemi	47
2.7	Ortalama Toz Boyut Ölçümü	49
2.8	Metalografik İşlemler	50
2.9	Üretilen Tozların Morfoloji ve Mikro Yapı İncelemeleri	50
2.10	X- Işını Kırınımı Ölçümleri	52
2.11	Termal Analizler	53
2.12	Titreşimli Örnek Manyetometresi	54
3	BULGULAR VE İRDELEME	55
3.1	Nd33Fe66B Temel Alaşım Tozlarının Morfolojik İncelemeleri ve Karakterizasyonu	56
3.1.1	Üretilen Tozların Morfolojik Karakterizasyonu	56
3.1.2	Öğütülen Tozların Morfolojik İncelemeleri	59
3.2	Element Katkılı Nd-Fe-B Esaslı Alaşım Tozlarının Üretimi	51
3.3	Mikroyapı İncelemeleri	52
3.3.1	Co Katkılı Nd33Fe64Co2B Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri	53
3.3.2	Ni Katkılı Nd33Fe64Ni2B Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri	58
3.3.3	Ti Katkılı Nd33Fe64Ti2B Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri	73
3.4	Öğütülen Katkı Elementli Tozların XRD Analizleri	78
3.4.1	Katkı Elementli Nd33Fe66B Alaşımı Tozlarının XRD Analizi	78
3.5	Manyetik Özelliklerin İncelenmesi	81
3.5.1	İngot Alaşımın Manyetik Karakterizasyonu	81
3.6	Element Katkılı Nd33Fe66B Alaşımı Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu	82
3.6.1	Co Katkılı Nd33Fe64Co2B Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu	82
3.6.2	Ni Katkılı Nd33Fe64Ni2B Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu	84
3.6.3	Ti Katkılı Nd33Fe64Ti2B Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu	86
3.7	Termal Özelliklerin Karakterizasyonu	88
3.7.1	Temel Alaşımın Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu	89
3.7.2	Nd33Fe66B Temel Alaşımı Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu	90
3.7.3	Katkı Elementli Nd33Fe66B Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu	91
4	SONUÇLAR	97
5	ÖNERİLER	99

6	KAYNAKLAR	100
	ÖZGEÇMİŞ	



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

ELEMENT KATKILI NdFeB ESASLI SERT MIKNATISLARIN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer ŞAHİN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Danışman: Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK 2018, 111 Sayfa

Bu çalışma kapsamında, melt spinning yöntemiyle Nd-Fe-B esaslı ve element katkılı manyetik tozların üretimi gerçekleştirilmiştir. Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımına Nd₃₂Fe_(66-y)BM_y (y= %2 ağ. M=Co, Ti ve Ni) formülüne uygun olarak Co, Ti ve Ni elementleri katılarak, element katkılı Nd-Fe-B esaslı manyetik tozlar üretilmiştir. Manyetik toz üretme işlemi melt spinning yöntemiyle soğutmalı bakır disk kullanılarak ve diskin sıcaklığı -5 °C'ye indirilerek gerçekleştirilmiştir. Katkı elementli ve nispeten kaba boyutlu Nd-Fe-B esaslı tozlar, manyetik ve termal özelliklerini artırmak amacıyla, vakum altında bilyeli öğütme işlemiyle, koruyucu yüzey etken madde ortamında 390 dakika öğütülerek boyutları küçültülmüştür. Üretilen tozların morfolojik, mikroyapısal, termal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Co, Ti ve Ni katkı elementli Nd₃₂Fe_(66-y)BM_y alaşımı tozların mikroyapıları SEM ve TEM incelemeleriyle, faz analizleri XRD yöntemiyle, termal özellikleri DSC analizleriyle ve manyetik özellikleri VSM ölçüm çalışmalarıyla ortaya konmuştur.

Yapılan çalışmalar sonucunda, Co, Ti ve Ni katkı elementleri içerisinde en yüksek koersivite değerinin Ti elementi katkısı ile elde edildiği bulunmuştur. Melt spinning yöntemiyle Nd-Fe-B esaslı ve Co, Ti ve Ni katkı elementli olarak üretilen üç farklı alaşım tozları için koersivite (H_c) değerleri karşılaştırıldığında; Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B tozların koersiviteleri öğütülmemiş halde 3,52 kOe ve 390 dakikalık öğütme sonrası 6,4 kOe; Nd₃₃Fe₆₄Co₂B tozları için öğütülmemiş halde 0,980 kOe ve öğütme sonrası 4,06 kOe ve Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B tozları için öğütülmemiş halde 1,2 kOe ve öğütme sonrası 5,6 kOe olarak elde edilmiştir. Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımına %2 ağ. oranında Co, Ti ve Ni elementleri ayrı ayrı katılarak elde edilen tozların Curie sıcaklıkları sırasıyla 432 °C, 338 °C ve 342 °C olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Melt spinning yöntemi, Katkı elementli NdFeB manyetik malzemeler, Manyetik özellikler, Curie sıcaklığı.

Master Thesis

SUMMARY

PRODUCTION OF ELEMENT ADDITIVE NdFeB HARD MAGNETS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Ömer ŞAHİN

Karadeniz Technical University The Graduate School of Natural and Applies Sciences Metallurgy and Materials Engineering Program Supervisor: Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK 2018, 111 Pages

In this thesis, Nd-Fe-B based and element doped magnetic powders were produced by melt spinning method. Production of powders was carried out by adding Co, Ti and Ni elements to Nd₃₃Fe₆₆B basic alloy according to Nd₃₃Fe_(66-y)BM_y (y= 2 %ağ. Co, Ti ve Ni) formula. Production of magnetic powders were carried out by melt spinning method and present method includes cooling of copper wheel to -5 °C. Nd₃₃Fe_(66-y)BM_y magnetic alloy powders with additive elements and relatively rough were milled with high energy ball milling method for 390 minutes under vacuum atmosphere with addition of surface reactant material to increase their magnetic and thermal properties. Morphological, microstructural, thermal and magnetic properties of produced element doped powders were investigated. Microstructures of Co, Ni, Ti elements doped magnetic powders were examined by means of SEM and TEM studies, phase analysis was carried out by XRD method. Magnetic and thermal properties were revealed by means of VSM and DSC measurement, seperately.

It has been found that the highest coercivity was obtained with Ti among the dopant elements of Co, Ni and Ti. When coercivity values were compared for three different alloys of NdFeB-Co, NdFeB-Ni, and Nd-Fe-B-Ti, the following values were obtained for above alloys: The coercivity of as-spun Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B powders was 3.52 kOe and 6.4 kOe after 390 minutes milling; the coercivity of as-spun Nd₃₃Fe₆₄Co₂B powders was 0.980 kOe and 4.06 kOe after 390 minutes milling; and the coercivity of as-spun Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B powders was 1.2 kOe and 5.6 kOe after 390 minutes milling. Curie temperatures for Nd₃₃Fe_(66-y)BM_y (y= 2 %ağ. M=Co, Ti and Ni) powders were measured as 432 °C, 338 °C and 342 °C, for Co, Ti and Ni dopant elements, respectively.

Keywords: Melt spinning method, Element doped NdFeB based magnetic materials, Magnetic properties, Curie temperature

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sayfa No</u>

Şekil 1. 1. Bazı elementlerin 3d enerji seviyesindeki atomlarının, atomlar arası mesafe oranlarına bağlı olarak değiş-tokuş enerjisindeki değişimini gösteren Bethe- Slater eğrisi (Chaudhary ve Ramanujan, 2016)
Şekil 1. 2. Kobalt elementinin manyetik anizotropisi (Rawlings, 2009)11
Şekil 1. 3. Kristal yüzeyinde oluşan manyetik kutuplar ve kristal içerisinde oluşan demanyetizasyon alanı. (Sagnotti, 2011)
Şekil 1. 4. Pozitif stress anizotropisinin şematik gösterimi a) çekme kuvvetlerinin etkisinde, b) basma kuvvetlerinin etkisinde (Sheikh Amiri vd., 2014)
Şekil 1. 5. Sıcaklığın manyetik davranış üzerine etkisi ("The Earth's Magnetic Field and Paleomagnetism," 2015)
Şekil 1. 6. Manyetik alan etkisi altında domenlerin yönlenmesinin şematik gösterimi. a) Manyetik alan uygulanmamış, b) dış bir manyetik alan uygulanmış durumda domenlerin dizilimi (Mriquestions, 2018)
Şekil 1.7. Tek manyetik domenlerin enerjiyi azaltmak için bölünmesi (Sellmyer ve Skomski, 2006)
Şekil 1. 8. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde domen bölgelerinin ve bölgelerde farklı yönlerde yönlenmiş manyetik dipollerin şematik gösterimi (Callister ve Rethwisch, 2011)
Şekil 1. 9. Domen duvarının 180°'lik hareketi (Rawlings, 2009)
Şekil 1. 10. Başlangıçta magnetize olmamış ferromanyetik veya ferrimanyetik malzemeler için tipik B-H eğrisi. Manyetizasyon sırasında domen duvarlarının ve domenlerin manyetik alan etkisi altında dönme hareketleri (J. M. Coey, 2010).
Şekil 1. 11. Tipik bir histerizis çevrimi (Sung ve Rudowicz, 2002)
Şekil 1. 12. Sert ve yumuşak malzemelere ait histerisiz eğrileri (Callister ve Rethwisch, 2011)
Şekil 1. 13. Sert mıknatıs malzemede maksimum enerji ürününün (BH _{max}) gösterimi (Askeland ve Phulé, 2003)
Şekil 1. 14. a) Nd ₂ Fe ₁₄ B fazının kristal yapısı, b) bor içeren üçgen prizma (J. F. Herbst vd., 1984)

Şekil	1. 15	Nd-Fe-B üçlü denge diyagramı (Goran Drazic vd., 1994)	25
Şekil	1. 16	Melt spinning yönteminin şematik görünümü (Sowjanya ve Kishen Kumar Reddy, 2014)	28
Şekil	1.17	(Nd _{0.867} Dy _{0.133}) ₂ Fe ₁₄ B alaşımının kristal yapısı (Saito vd., 2017)	29
Şekil	1.18	Nd _{29.5} Fe _{bal} B _{1.1} Dy _{2.0} Al _{0.25} Gd _{0.8} alaşımının mikro yapısına Cu ilavesinin etkisi. Cu eklenmemiş, b) % 0,2 Cu katkılı (L. Q. Yu vd., 2008)	a) 30
Şekil	1. 19	$(Pr,Nd)_{13.05}Dy_{0.12}Fe_{bal}Al_{0.25}Nb_{0.07}B_{5.7}$ alaşımına, a) %0, b) %1, c) %2, d) %3 oranlarında Cu ilavesinin tane yapısı üzerine etkisi (Liang vd., 2014)	31
Şekil	1. 20	Artan Mn ilavesi ile kristallik seviyesindeki değişim (Guozhi vd., 2006b)	32
Şekil	1.21	Ti elementi eklenmiş Nd ₈ Fe ₇₈ B ₁₄ ve Nd ₈ Fe ₇₄ B ₁₄ Ti ₄ alaşımlarının TEM görüntüleri (Spyra yd., 2010)	33

Şekil 2. 1. Çalışmalarda kullanılan melt spinning cihazı.	. 44
Şekil 2. 2. Öğütme işleminin yapıldığı tek hazneli Fritsch Pulverisette model 6 marka öğütme cihazı	47
Şekil 2. 3. Öğütme işleminin gerçekleştirildiği koruyucu atmosferli öğütme kabı	. 48
Şekil 2. 4. Kurutma işlemlerinin gerçekleştirildiği liyofilizatör	. 48
Şekil 2. 5. Retch marka elek analizi cihazı	. 49
Şekil 2. 6. Malvern Mastersizer 2000 E model lazer saçınımlı parçacık boyut ölçüm ciha	azı. 49
Şekil 2. 7. Zeiss EVO LS10 model taramalı elektron mikroskobu	. 51
Şekil 2. 8. FEI Nova Nano 450 model taramalı elektron mikroskobu	. 51
Şekil 2. 9. FEI marka Talos F200S model geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	. 52
Şekil 2. 10. X'pert Powder ³ model X-ışını difraktometresi.	. 52
Şekil 2. 11. Linseis marka PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı	. 53
Şekil 2. 12. Hitachi marka 7020 model DSC cihazı	. 53
Şekil 2. 13. LDJ marka 9600 model VSM cihazı	. 54
Şekil 2. 14. ADE marka EV9 Model VSM cihazı	54

Şekil 3. 1. Nd ₃₃ Fe ₆₆ B temel alaşımı tozlarının SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -25 μm/tava
Şekil 3. 2. Nd ₃₃ Fe ₆₆ B temel alaşımı tozlarının SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -45/+36 μm
Şekil 3. 3. Nd ₃₃ Fe ₆₆ B temel alaşımı tozlarının SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -90/+63 μm
Şekil 3. 4. Nd ₃₃ Fe ₆₆ B temel alaşımı tozlarının SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -180/+125 μm
Şekil 3. 5. Nd ₃₃ Fe ₆₆ B temel alaşımı tozlarının SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -250/+180 μm
Şekil 3. 6. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 390 dk.
Şekil 3. 7. Co, Ni ve Ti elementi eklenerek üretilmiş Nd33Fe66B esaslı ön alaşımlar 62
Şekil 3. 8. Co elementi katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Co ₂ B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 μm63
Şekil 3. 9. Co elementi katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Co ₂ B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 6 µm64
 Şekil 3. 10. a), b), c) Co katkı elementli Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. d) Tane içi bölgenin EDS analizi, e) tane sınırı bölgenin EDS analizi, f) tane içi bölgenin EDS analizi.
Şekil 3. 11. Co katkı elementli Nd ₃₃ Fe ₆₄ Co ₂ B alaşımına ait tozların XRD deseni 66
Şekil 3. 12. Co katkı elementli Nd ₃₃ Fe ₆₄ Co ₂ B alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı
Şekil 3. 13. Ni elementi katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ni ₂ B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 20 µm
Şekil 3. 14. Ni elementi katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ni ₂ B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 μm69
Şekil 3. 15. a) ve c) Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ni ₂ B alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. b) Tane içi Nd ₂ Fe ₁₄ Ni ₂ B sert manyetik fazın EDS analizi sonucu, d) Nd'ca zengin fazın EDS analizi sonucu70
Şekil 3. 16. Ni elementi katkılı Nd33Fe44Ni2B alaşımı pulsu tozların XRD deseni71
Şekil 3. 17. Ni katkı elementli Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ni ₂ B alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı72
Şekil 3. 18. Ti elementi katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ti ₂ B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 21 µm73

Şekil 3. 19.	Ti elementi katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ti ₂ B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 4,6 µm74
Şekil 3. 20.	(a), (b), (c) Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ti ₂ B alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. (d) ve (e) tane içi bölgenin EDS analiz sonuçları, (f) tane sınırının EDS analizi
Şekil 3. 21.	Ti elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı pulsu tozların XRD kırınım deseni. 76
Şekil 3. 22.	Ti katkı elementli Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ti ₂ B alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı
Şekil 3. 23.	Melt spinning yöntemiyle üretilen ve öğütülmemiş Nd ₃₃ Fe ₆₄ Co ₂ B alaşımı tozları ve aynı tozların 390 dak. öğütme sonucu elde edilen XRD desenleri79
Şekil 3. 24.	Melt spinning yöntemiyle üretilen ve öğütülmemiş Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ni ₂ B alaşımı tozların ve aynı tozların 390 dak. öğütme sonucu elde edilen XRD desenleri. 80
Şekil 3. 25.	Melt spinning yöntemiyle üretilen öğütülmemiş Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ti ₂ B alaşımı tozların ve aynı tozların 390 dak. öğütme sonucu elde edilen XRD desenleri
Şekil 3. 26.	a) Nd ₃₃ Fe ₆₆ B ingot alaşımının M-H eğrisi, b) ikinci bölgeden alınan demanyetizasyon eğrisi
Şekil 3. 27.	Co katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Co ₂ B alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar
Şekil 3. 28.	Ni katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ni ₂ B alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar
Şekil 3. 29.	Ti katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ti ₂ B alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar
Şekil 3. 30.	Nd ₃₃ Fe ₆₆ B ingot alaşımına ait DSC eğrisi
Şekil 3. 31.	-5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi 90
Şekil 3. 32.	-5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen Nd ₃₃ Fe ₆₆ B pulsu tozların 390 dak. öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi
Şekil 3. 33.	Co katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Co ₂ B alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar
Şekil 3. 34.	Ni katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ni ₂ B alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar
Şekil 3. 35.	Ti katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₄ Ti ₂ B alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Sayfa No</u>

Tablo 1. 1. NdFeB esaslı sert mıknatısların kullanım alanlar (Brown vd., 2002)	4
Tablo 1.2. Bazı kalıcı mıknatıs malzemelerin manyetyik özelliklerinin karşılaştırılması (S 2004).	Svoboda, 23
Tablo 1. 3. Farklı mıknatısların Curie sıcaklığı ile maksimum çalışma sıcaklıklarının karsılastırılması (Svoboda, 2004)	

Tablo 2. 1. Katkı elementli Nd ₃₃ Fe ₆₆ B alaşımı oluşturmak amacıyla satın alınan elementlerin özellikleri ve saflık oranları	42
Tablo 2. 2. Melt spinning yöntemiyle Co, Ni ve Ti element katkılı Nd ₃₃ Fe ₆₆ B alaşımı tozların üretiminde kullanılan parametreler.	46
Tablo 2. 3. Co, Ni ve Ti element katkılı $Fe_{66-x}M_xNd_{33}B$ alaşımlarının kimyasal kompozisyonları.	46

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

Fe:	Demir
Nd:	Neodimyum
B:	Bor
Sm:	Samaryum
Co:	Kobalt
Al:	Alüminyum
Ni:	Nikel
Mn:	Mangan
O:	Oksijen
H _c :	Koersivite
B _r :	Kalıcı mıknatıslık
H:	Manyetik alan şiddeti
M:	Manyetizasyon
Ф:	$Nd_2Fe_{14}B$
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

Türkiye ve Dünya ülkelerinde ekonomik kalkınmanın temel girdisi olan enerjiye gün geçtikçe daha çok gereksinim duyulması araştırmaların bu yönde ivme kazanmasına neden olmuştur. Bu bağlamda manyetik malzemeler, mevcut enerji kaynaklarının en verimli şekilde kullanılması için oldukça işe yarayan önemli bir malzeme grubunu teşkil etmektedirler. Bu nedenle, insanoğlunun kullanmış olduğu en eski malzemelerden biri olan manyetik malzemeler, özellikleri zaman içerisinde sürekli geliştirilen malzeme gruplarından birini oluşturmaktadırlar. Manyetik malzeme alanındaki gelişmeler yeni ürünlerin ortaya çıkmasına olanak sağlamaktadır. Bu malzemelerin yeni mühendislik uygulamalarında kullanılması çalışmaları halen devam etmektedir.

Manyetik malzemeler her ne kadar çok eski bir tarihi geçmişe sahip olsalar da bilimsel anlamda manyetizmanın açıklanması 17. yy'da Dr. William Gilbert'in yayınladığı "De Magnet, Magneticisque Corporibus et de Magno Magnete Tellure" eseriyle başlamıştır. Gilbert çalışmaları sonucunda, dünyanın kendisinin bir mıknatıs olduğunu, bunun sonucu olarak pusula ibresinin dünyanın manyetik kutbunu gösterdiğini tespit etmiştir. Oersted 1819 yılında öğrencilerine elektrik akımından ısı elde edilmesini göstermek üzere volta piliyle deneyler yaparken önemli bir şeyi fark etmiştir. Kullandığı elektrik devresinin açılma ve kapanma anlarında, yakındaki bir pusula yön değiştiriyordu. Bu tespitlerden sonra manyetikliğin elektrik akımlarıyla ilişkisi olduğu, Dünya, Güneş ve Galaksi ölçeğinde manyetik alanların akımlardan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Yine aynı yıl Fransız matematikçi ve fizikçi Andre Marie Ampere, içinden akım geçen iki telin birbirlerine kuvvet etki ettirdiğini gözlemlemiştir. Tellerden geçen akımlar aynı yönlü iken teller birbirini çekiyor zıt yönlü iken birbirlerini itiyorlardı. Ampere, manyetik alan ile alanı doğuran akım arasındaki bu ilginç ilişkiyi matematiksel olarak açıklamıştır. 19. yüzyılın en büyük bilim adamlarından biri olarak kabul edilen İngiliz kimyacı ve fizikçi Faraday değişen elektrik alanın manyetik alanı indüklediğini gözlemlemiş ve bunu formülize ederek bilim tarihine adını yazdırmıştır. Nicola Tesla 1891 yılında, çalışma prensibi manyetik etkileşime dayanan Tesla bobinini icat ederek manyetizma alanında birçok gelişmenin önünü açmıştır. 1893

yılında dönen manyetik alanlar prensibine göre çalışan alternatif akım motorunu icat etmiştir. Bu gelişme hidroelektrik santrallerinin çok daha verimli çalışmasına ve enerji ihtiyacının daha verimli bir şekilde karşılanmasını sağlamıştır. Mıknatıslanmayı açıklayan moleküler teori, Weber tarafından ortaya atılmıştır. Weber, C.F. Gauss ile birlikte manyetik alan hesaplamalarını ortaya koymuşlardır. Elektronların kendi eksenleri ve çekirdek etrafında dönmeleri ve bunların arasındaki değişen etkileşimleri içeren manyetizma fiziği ise 1920'lerde geliştirilmiştir.

Manyetizma ve manyetik malzemeler ile ilgili gelişmeler zaman içerisinde devam etmiş ve 1930'larda sert mıknatıs grubundan alnico mıknatıslar keşfedilmiş, bunu takiben 1952 yılında yine sert magnetlerden ferrit mıknatısların bulunması ile yeni bir boyut kazanmıştır. (J. M. Coey, 2010; Mattis, 1981; Smith, 1992). Sert mıknatıs malzemelerle ilgili bir sonraki gelişme ise 1960 yılında Sm/Co esaslı nadir toprak mıknatısların imal edilmesi olmuştur. Bu tarihten sonra nadir toprak esaslı sert mıknatısların üretilmesine yönelik yoğun araştırmalar başlatılmış ve 1984 yılında Nd-Fe-B esaslı yüksek enerjili sert mıknatıslar keşfedilmiştir (Arvidson ve Fritz, 1985). Günümüzde elektrikli araçlardan uzay sanayine kadar pek çok alanda kullanılan sert mıknatısların koersivite, kalıcı manyetizasyon, toplam enerji ürünü vb. gibi özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir (Widmer vd., 2015).

Manyetik malzemelerin önemli özelliklerinden biri olan koersivite (H_c), bu malzemelerin sınıflandırılması için ayırt edici bir unsurdur. Manyetik malzemeler sergiledikleri koersivite değerlerine göre sert ve yumuşak olarak sınıflandırılırlar. Koersivite değeri 10000 A/m (125 Oe)'den küçük olanlar yumuşak manyetik malzeme olarak kabul edilmektedir. Yumuşak manyetik malzemeler yüksek manyetik geçirgenliğe, düşük koersiviteye ve dar histerisiz alanlarına sahiptirler. Bu tür malzemeler genellikle bir manyetik alan tarafından üretilen akı yoğunluğunu arttırmak için kullanılırlar (D. C. Jiles, 2003; Mehboob, 2012; Petzold, 2002). Kalıcı manyetik malzemeler olarak da bilinen sert manyetik malzemeler, elektrik alan uygulandıktan sonra yüksek kalıntı mıknatıslık değeri göstererek bu özelliklerini muhafaza ederler. Bu tür malzemelerin koersivite değerleri 10 kAm⁻¹'den büyüktür (D. C. Jiles, 2003). 20. yy'ın ortalarından günümüze kadar sert manyetik malzemelerin üretimi özellikle Çin gibi Doğu Asya ülkeleri başta olmak üzere, pek çok ülkede hız kazanmıştır. Bu malzemelerin özelliklerini geliştirmek amacıyla yapılan araştırmalar hızla devam etmekte ve günümüzde de güncelliğini korumaktadır.

Yüksek performanslı sert mıknatıslar (NdFeB, Sm/Co, Alnico vb.) birçok ticari ve askeri uygulamalarda geniş çaplı olarak kullanıldıklarından oldukça büyük önem arz etmektedirler. Günlük yaşamımızda kullandığımız elektronik eşyalardan, sağlık ve spor alanlarına, otomotiv endüstrisinden jeneratörlere kadar her alanda kullanımları mevcuttur. Sergiledikleri mükemmel özellikler, maliyetlerinin nispeten düşük olması ve uzun kullanım ömrüne sahip olmalarından dolayı son yıllarda hibrit enerjili araçlar ve rüzgar türbinleri gibi yenilenebilir enerji teknolojileri alanlarında şiddetle ihtiyaç duyulan malzemeler haline gelmişlerdir (W. F. Li, Ohkubo, Hono, vd., 2009).

Kalıcı mıknatıs alanındaki en büyük ilerleme nadir toprak elementi (REE) ve geçiş metallerinin (TM) bileşiminden oluşan mıknatısların keşfi ile başlamıştır. REE ile TM bileşimi olan kalıcı mıknatıslar, manyetik momentlerinin ferromanyetik bağlanması sonucu yüksek manyetik doygunluk sağlarlar. Bunun sebebi, REE'nin sağladığı yörüngesel (orbital) momentin kristal yapı içerisinde oldukça yüksek kristal anizotropiye sebebiyet vermesidir. Araştırmalar, bu tür mıknatısların sahip oldukları olağanüstü kalıcı mıknatıs özelliklerini anlamak ve geliştirmek adına devam etmektedir (Croat vd., 1984b; M. Sagawa vd., 1984)

SmCo5 mıknatıslar kalıcı mıknatıs özellik gösterdiği keşfedilen ilk nadir toprak elementi (REE) ve geçiş metali (TM) bileşimli mıknatıslardır. REE ve TM kombinasyonu üstün özellikler sağlama açısından idealdir, çünkü REE faz içerisinde anizotropi sağlarken TM yüksek manyetizasyon ve Curie sıcaklığı sağlar (Rawlings, 2009). Sm/Co mıknatısıların toplam enerji ürünü ((BH)_{max}) değerleri 16-32 MGOe arasında değişmektedir (Walmer vd., 2008). Bu mıknatısların çalışma sıcaklıkları diğer mıknatıslara oranla daha yüksek (300 °C'nin üstünde) olduğundan, yüksek çalışma sıcaklıkları gerektiren havacılık, elektrik ve otomotiv endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (J. F. Liu vd., 2005; Z. Liu ve Davies, 2007). Sm/CO mıknatısların en büyük dezavantajları ham maddelerinin pahalı olmasıdır. Samaryum, diğer hafif nadir toprak elementleri La, Ce, Pr ve Nd'a nazaran yer kabuğunda çok daha az miktarda bulunur. Kobalt ise stratejik önem taşıyan metaller sınıfında olduğundan, satışı üretici ülkeler tarafından sınırlandırılmıştır (Rawlings, 2009). Bu sebeplerden dolayı araştırmalar maliyeti nispeten daha makul seviyelerde olan demir esaslı sert manyetik malzemelerin geliştirilmesi yönüne kaymıştır. Araştırmalar neticesinde, hafif nadir toprak elementlerinden (LREE) biri olan Nd içeren NdFeB esaslı mıknatıslar ilk olarak 1984 yılında Sagawa ve arkadaşları tarafından üretilmiştir (Masato Sagawa vd., 1984). Sagawa ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, NdFeB mıknatısların H_c değerini 1512 kAm⁻¹ ve BH_(max) değerini yaklaşık olarak 400 kJm⁻³ olarak tespit etmişlerdir. NdFeB mıknatıslar yüksek manyetik özellikler sergilemelerine rağmen, kullanımlarını sınırlayan bazı dezavantajları vardır. Özellikle Curie sıcaklıkları nispeten düşük olan bu mıknatıslar yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda tercih edilmezler.

NdFeB mıknatısların üretimi ve kullanımı son yıllarda çok önemli bir büyüme göstermiştir. Bu olağanüstü büyüme, özellikle çok hızlı gelişme gösteren bilgisayar, cep telefonu ve elektrik motoru endüstrisindeki yaygın kullanımdan kaynaklanmaktadır. NdFeB esaslı mıknatısların kullanımları yalnızca yukarıda belirtilen alanlarla sınırlı değildir. Bu mıknatısların genel kullanım alanları Tablo 1.1'de verilmiştir.

	Cep telefonları
	Kayıt cihazları
Elektronik	Mikrofonlar
	Kameralar
	Televizyonlar
	Güvenlik Sistemleri
	Pompalar
	Elektrikli motorlar
Endüstri	Servo motorlar
	Jeneratörler
	Manyetik kaplinler
	Klimalar
	Su pompaları
Sağlık	Manyetik rezonans görüntüleme (MRI)
	İmplantlar
	İşitme Cihazları
Otomotiv	Marş Motorları
	ABS fren sistemleri
	Sensörler
	DVD oynatıcılar
Bilgisayar ve Ofis Araçları	Harddisk sürücüleri
	Tablet bilgisayarlar
	Yazıcı ve faks makinası motorları
	Fotokopi makinası

Tablo 1. 1. NdFeB esaslı sert mıknatısların kullanım alanlar (Brown vd., 2002)

Dünya çapında küresel ısınma ile ilgili artan endişeler bilim ve teknolojiyi bu konuda çalışmaya sevk etmiştir. NdFeB esaslı kalıcı mıknatısların bu alanda kullanımı önem

kazanmıştır (Brown vd., 2002). Sinterlenmiş NdFeB mıknatısların güneş enerjisiyle çalışan otomobillerde kullanımı %97,5 verim sağlamıştır (Henderson, 1997). NdFeB easslı sert mıknatısların bir diğer önemli kullanım alanları hibrit elektrikli araçlar ve jeneratörler olup, bu mıknatısların kullanılmasıyla daha az yakıt tüketimi ve maliyeti sağlanmakta, bunun sonucunda atmosfere salınan zararlı gazlar azalmaktadır (Momoh ve Omoigui, 2009). Bu mıknatısların günümüzde enerji korunumunu ve verimliliğini iyileştirmek için çamaşır makinaları, buzdolapları vb. beyaz eşyalarda kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Brown vd., 2002).

NdFeB mıknatısların iki ana üretim yöntemi vardır. Bunlar; geleneksel toz metalürjisi ve hızlı katılaştırma yöntemleridir (Croat vd., 1984a, 1984b; Durst ve Kronmüller, 1987; Matsuura, 2006; M. Sagawa vd., 1984). Toz metalurjisi yönteminde, koruyucu atmosfer altında ergitilerek üretilen külçeler halindeki hammaddeden, çeşitli yöntemlerle ortalama tane boyutu 3-5 µm arasında değişen tozlar üretilir. Üretilen tozlar, manyetik alan altında yönlendirilerek preslenirler. Manyetik olarak yönlendirilerek kütlesel parça halinde preslenen tozlar (ham parça), parçacıkların birbirlerine bağlanmasını sağlayan sinterleme işlemine tabi tutulurlar. Manyetik özellikleri önemli ölçüde etkileyen mikro yapının uygun hale getirilebilmesi için, sinterleme sonrası parçalara ısıl işlem uygulanır. Bu işlemlerin ardından manyetik yükleme işlemi yapılarak mıknatıs elde edilir (J. M. D. Coey, 1996; Sagawa ve Nagata, 1993; Yutaka Masatura vd., 1985).

NdFeB kalıcı mıknatısların üretmek için kullanılan ikinci yöntem, bir hızlı katılaştırma tekniği olan melt spinning yöntemidir (planar flow casting). Melt spinning prosesi esas itibariyle, eriyik haldeki sıvı alaşımın bir nozuldan, termal iletkenliği yüksek ve dönmekte olan bir metal disk üzerine basınçlı gaz yardımıyla püskürtülmesi sonucu şerit şeklinde üretilmesi yöntemidir. Melt spinning ile üretilen şeritler, üretim parametrelerine bağlı olarak farklı kalınlıkta, genişlikte, uzunlukta ve mikroyapıda elde edilmektedirler. Alaşım kompozisyonu başta olmak üzere, disk hızı, nozul genişliği, püskürtme basıncı, aşırı ısıtma miktarı, nozul- disk arası mesafe ve sıvı metal püskürtme basıncı melt spinning yönteminde kullanılan parametrelerdir. Üretilen şeritler daha sonra çeşitli yöntemlerle toz haline getirilmektedir. (Marashi vd., 2009). Alaşımın mikro yapısını belirleyen ana faktör alaşım içeriğidir. Bu durum yalnızca Nd, Fe ve B ana elementlerinden ibaret olmayıp, ayrıca ilave edilen katkı elementlerine de bağlı olarak değişmektedir (J. Coey, 1995).

NdFeB miknatisların mikroyapılarındaki değişimler, bu miknatisların manyetik özellikleri üzerinde olumlu veya olumsuz etkiler doğurabilir. Bu konuda gerçekleştirilen birçok araştırma göstermiştir ki; yüksek manyetik özelliklere sahip NdFeB esaslı miknatıslar elde etmek için, ferromanyetik Nd₂Fe₁₄B fazının küçük bir ortalama tane boyutuna sahip olması ve Nd₂Fe₁₄B taneciklerinin paramanyetik Nd'ca zengin faz ile çevrelenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, melt spinning yöntemiyle üretilen Nd-Fe-B esaslı şeritler presleme öncesi öğütme işlemine tabi tutularak boyutları küçültülür. Yapılan araştırmalarda en uygun toz boyutunun 2,5–5 μm arasında olduğu belirtilmiştir (Christodoulou vd., 1987; W. F. Li, Ohkubo, veHono, 2009; W. F. Li, Ohkubo, Hono, vd., 2009; Sepehri-Amin vd., 2011). Nd-Fe-B esaslı mıknatısların oksitlenme eğilimi içeriklerinde bulunan Nd elementinin oksijen afinitesinin çok yüksek olmasından ileri gelmektedir. (Y. Li vd., 2003). Bu sebeple, öğütme işlemi koruyucu atmosfer altında yapılarak oksitlenme önlenmektedir. (Chakka vd., 2006; Simeonidis vd., 2011; Su vd., 2013).

NdFeB miknatısların manyetik, termal ve kimyasal özeliklerinin geliştirilmesinde kullanılan en yaygın yöntemlerden biri kritik oranlarda element katkısıdır. Bu amaçla, farklı element türleri alaşıma eklenerek NdFeB esaslı mıknatısların koersivitelerinin, Curie sıcaklıklarının ve korozyon dayanımlarının artırılması hedeflenmektedir. Yapılan çalışmalarda element katkıları farklı amaçlar için kullanıldığından, geliştirmesi ön görülen özellik artırılırken diğer özellikler bu katkı elementlerine bağlı olarak kötü yönde etkilenmektedir. Örneğin, NdFeB esaslı mıknatıslarda yer alan Fe elementi yerine katılan Co elementi, bu mıknatısların Curie sıcaklıklarının artmasını sağlarken, koersivite (H_{ci}) değerlerinin azalmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan, hafif nadir toprak elementi grubunda yer alan Nd, Dy gibi elementlerin belirli oranlarda mıknatıs bileşimine katılması manyeto kristalin anizotropisini (H_A) artırırken, kalıcı mıknatıslığın (B_r) azalmasına neden olmaktadır (Buschow vd., 1985; Yamamoto vd., 1987).

NdFeB esaslı kalıcı mıknatısların en önemli özelliklerinden biri olan koersiviteyi geliştirmek için kullanılan ve literatürde en çok bilinen elementler alüminyum (Al) ve ferromanyetik özelliklere sahip dördüncü element olarak tanımlanan gadalonyum (Ga)'dur. Yukarıda da belirtildiği üzere, NdFeB mıknatısların manyetik özellikleri üzerinde önemli rol oynayan Nd'ca zengin faz bölgelerinden oluşan tane sınırları, katkı elementlerinin mıknatıs yapısına katılması ve bu elementlerin tane sınırlarında çözünmesi ile koersivitenin artması sağlanmaktadır. NdFeB mıknatıslara düşük miktarlarda Nb ve Cu elementi eklenerek

koersivitenin artırılması sağlanmaktadır (Durst ve Kronmüller, 1987; Knoch vd., 1990; Rodewald ve Fernengel, 1988).

Nadir toprak elementi mıknatısları olarak da tanımlanan NdFeB esaslı mıknatısların kullanım esnasında oluşturdukları yüksek manyetik alandan dolayı birçok uygulamada tercih edilmektedir. Ancak, çalışma sıcaklıklarının düşük olmasından dolayı pek çok araştırmacı Curie sıcaklığının artırılmasına yönelik çalışmalar üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, özellikle Dy, Co elementlerinin Curie sıcaklığını artıran en önemli katkı elementleri oldukları, bu elementlerin yanında düşük oranlarda katılan Al, Cu, Ga, Nb elementlerinin de Curie sıcaklığını artırdığını tespit etmişlerdir (Engelmann vd., 1997; Kim, 1988; Zhou vd., 1990).

Bu tez çalışması kapsamında içerisinde ağırlıkça %66 Fe, %33 Nd ve %1 B bulunan Nd₁₅Fe₇₇B₈ (% atomik) temel alaşımına Nd₃₃Fe_(66-y)BM_y (y= %2 ağ. M= Co, Ni, Ti) formülüne uygun olarak katkı elementli Nd₃₃Fe₆₆B (veya Nd₁₅Fe₇₇B₈) alaşımı manyetik tozları melt spinning yöntemiyle üretilmiştir. Melt spinning yöntemi kullanılarak yapılan toz üretimi, yüksek vakum altında (10⁻⁷ mbar) gerçekleştirilmiş, ilgili alaşımın gevrek yapıda olmasından dolayı şerit yerine pulsu şekle sahip kaba boyutlu tozlar üretilmiştir. Üretilen tozlar boyut küçültmek amacıyla vakum atmosferi altında, yüzey aktif malzeme ortamında (oleik asit) 390 dakika öğütme süresinde öğütülmüştür. Öğütme öncesi ve sonrası tozlar mikroyapı (SEM) ve faz yapısı (XRD) incelemelerine tabi tutularak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise tozların manyetik ve termal özellikleri ortaya konmuştur.

1.2 Manyetizma ve Kalıcı Manyetiklik

Sert mıknatıslar olarak da adlandırılan kalıcı mıknatıslar, manyetize olduktan sonra manyetik özelliklerini muhafaza eden manyetik malzemelerdir. Bu manyetikliğin kaynağı manyetik momentlere dayanmaktadır. Kalıcı manyetizma, manyetik momentlere, manyetik momentler ise elektriksel yüklerin hareketine bağlıdır. Elektronların kendi eksenleri etrafında dönmesi (spin) ve atom çekirdeği etrafında yörünge hareketi (yörünge) yapmaları neticesinde manyetik moment oluşmaktadır ve bu durum malzemenin manyetikleşme kabiliyetini belirlemektedir. Net manyetik moment teorik olarak yörünge ve spin momentlerinin toplamıdır. Bu bağlamda bir malzemenin manyetizasyon derecesi elektronlarının sahip olduğu manyetik momentlerin oluşturduğu dipollerin birbirleriyle olan etkileşimine bağlıdır.

Kalıcı manyetizma manyetik momentlerin yönlenmesi ile oluşmaktadır. Birçok katıda manyetik momentler manyetik alan uygulanmadığı durumda rastgele yönlenmiş konumdadırlar. Rastgele dizilen bu manyetik momentler, elektron yapısındaki spin-orbit etkileşimleri ve atomlar arası kuvvetler neticesinde aynı düzleme geldiğinde mükemmel manyetik özellikler gözlenir ve bu malzemeler kalıcı mıknatıslar olarak adlandırılırlar. Bu malzemeler geniş histerisiz çevrimi sergilemektedirler.

1.3 Manyetikliği Etkileyen Faktörler

1.3.1 Değiş-Tokuş (Exchange) Etkileşimi

Değiş-tokuş etkileşimi ferromanyetik davranışı belirleyen elektrostatik bir etkileşimdir. Bu etkileşime göre elektronların dalga fonksiyonu antisimetriktir, aynı spin durumunda ve boşlukta aynı yerde bulunamazlar. Birbirinden belirli bir uzaklıkta yerleşmiş özel bir atom çifti için elektronlar ve protonlar arasında elektrostatik yani çekici ve iki elektron-iki proton arasında itici kuvvetler vardır. Ancak, oluşan bu kuvvetlerin dışında iki elektronun spin yönelimine bağlı olarak değiş-tokuş etkileşimi de oluşmaktadır. Bu etkileşime göre iki elektron ancak spinlerinin birbirine göre zıt olması koşulu ile aynı enerjiye sahip olabilirler.(Ataca, 2008)

Parçacıklar arası değiş tokuş etkileşimleri malzemenin genel manyetik karakterini etkileyen önemli bir parametredir. Çünkü parçacıklar arası bu etkileşimler parçacıkların manyetik momentlerinin yönelimlerini etkiyebilecek durumda olabilirler. Parçacıklar arası bu etkileşimler parçacıkların yüzeylerindeki atomların sayısı ile doğru orantılı artarken, parçacıklar arası uzaklıkla ters orantılı olarak azalmaktadır. Parçacık boyutu azaldıkça yüzey/hacim oranı artar ve bu da diğer atomlarla etkileşebilecek atomların sayısını arttırır, dolayısıyla da küçülen parçacık çevresindeki parçacıklarıla daha çok etkileşmeye başlar. Bu etkileşimin parçacıklar arasındaki mesafe ile ters orantılı olmasının nedeni ise mesafenin azaldıkça dış yüzey atomlarının etkileşme mesafesinin değişmesidir. Yani parçacıklar

birbirlerine yaklaştıkça yüzey atomları birbirleri ile daha etkin etkileşirken, mesafe arttığında bu etkileşme azalır.

Şekil 1.1'de Bethe-Staler eğrisi verilmektedir. Bu eğri elektronlar arasında meydana gelen değiş-tokuş enerjisi integralinin atomlar arası uzaklığa (r_a/r_{3d}) göre değişimini vermektedir. Burada r_a atomun yarıçapı, r_{3d} ise 3_d kabuğunun yarıçapını göstermektedir. Bir katıda atomların birbirine değdiği kabul edildiğinden, iki atom merkezinin birbirine uzaklığı atom çapı $2r_a$ ile verilir. Bu grafiğe göre; eğer aynı cins iki atomun 3d kabuklarının yarıçapı (r_{3d}) değişmeden birbirine çok yaklaştırılırsa, r_a/r_{3d} oranı azalır. Bu oranın azalmasına bağlı olarak 3d enerji seviyeleri birbirine çok yaklaştırılırsa spinler antiparalel hale gelir. Bu durum antiferromanyetizma olarak isimlendirilir. (Chaudhary ve Ramanujan, 2016; Cullity ve Graham, 2011).



FM: Ferromanyetiza AFM : Antiferromanyetizma

Şekil 1. 1. Bazı elementlerin 3d enerji seviyesindeki atomlarının, atomlar arası mesafe oranlarına bağlı olarak değiş-tokuş enerjisindeki değişimini gösteren Bethe-Slater eğrisi (Chaudhary ve Ramanujan, 2016).

1.3.2 Manyetik Anizotropi

Anizotropi, malzeme özelliklerinin yöne bağımlı olarak değişmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Manyetik anizoropi, manyetik malzemeleri karakterize etmek için en önemli faktörlerden biridir. Manyetik malzemelerin koersivite değeri, histerezis eğrisi gibi manyetik özellikleri yöne bağlı olarak değişmektedir (de Lacheisserie vd., 2002; Decurtins, 2003).

1.3.3 Kristal Anizotropisi

Kristalli manyetik malzemelerde manyetik özellikler, manyetik momentlerin kristal yapıda dizilimlerine göre farklılık göstermektedirler (Rawlings, 2009). Manyetik malzemelerde dışarıdan uygulanan manyetik alanın yönü önemlidir, çünkü manyetik anizotropi gösteren malzemelerdeki manyetik momentler kristalin bir doğrultusunda uygulanan dış manyetik alanın altında hemen düzenlenirken, başka bir doğrultusunda uygulanan dış manyetik alan için daha zor düzenlenirler. Yani burada manyetik düzenlenmenin kolay mı yoksa zor mu olacağı uygulanan alanın yönünün kristalin hangi doğrultusunda olacağına bağlıdır. İşte bu tip özellik gösteren malzemelere manyetik anizotropik malzemeler denir. Manyetizasyon yönünün kolayca değiştiği yön, kolay manyetizasyon yönü olarak isimlendirilir. Bunun temel nedeni kristal anizotropisidir. Aşağıda Şekil 1.2'de kobalt kristali için kolay ve zor manyetizasyon yönleri gösterilmektedir. Şekil de görüleceği üzere, Co elementi için kolay manyetizasyon yönünde uygulanan H manyetik alanıyla manyetik doygunluk noktasına ulaşmak için daha düşük bir manyetik alan tatbikine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak zor eksen yönünde doygunluk için daha yüksek manyetik alan şiddeti uygulanmalıdır. Hegzagonal kristal kafes yapısına sahip olan kobalt kristali için c ekseni üzerinde [0001] doğrultusunda manyetizasyon kolay gerçekleşirken, temel düzlem ile 90°'lik açı yapan <1010> doğrultusunda manyetizasyon zor gerçekleşir (Degri, 2014; Rawlings, 2009).



Şekil 1. 2. Kobalt elementinin manyetik anizotropisi (Rawlings, 2009).

1.3.4 Şekil Anizotropisi

Bu anizotropi türü diğer bir manyetik özelliktir ve tane şekline bağlı olarak değişmektedir. Mıknatıslanmış bir gövdede manyetik yükler veya kutuplar oluşur. Manyetik yükler veya kutuplaşmadan dolayı yüzeydeki yük dağılımı mevcut manyetik alandan izolasyon sağlayarak kendi manyetik alanını oluşturur. Mevcut manyetik alana zıt yönde oluşan bu alan demanyetizasyon alanı olarak adlandırılır. 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 (Sadullahoğlu, 2012). Şekil anizotropisi, yüksek manyetik duyarlılığa sahip ve düşük kristal anizotropi özelliği gösteren ferromanyetik malzemelerde görülür.

Manyetik parçacıklarda kendi yüzeylerinde tıpkı büyük mıknatıslar gibi manyetik kutuplar oluştururlar. Bu kutupların oluşumu daha çok parçacığın şeklinden kaynaklanan manyetik yüklerin parçacık yüzeyi üzerindeki dağılımıyla ilgilidir. Şekil 1.3'te görüldüğü gibi, parçacık üzerinde oluşan manyetik kutuplardan dolayı parçacığın n kutbundan s kutbuna doğru bir manyetik alan oluşur. Bu durumda ok boyunca manyetik parçacık için bir kolay eksen tanımlanırken, bu eksene dik olan bütün durumlar için de bir zor eksen tanımlanır. Sonuç olarak tek bir parçacık için bu durumda şeklinden kaynaklı olan bir anizotropi tanımlanmış olur (Sagnotti, 2011).



Şekil 1. 3. Kristal yüzeyinde oluşan manyetik kutuplar ve kristal içerisinde oluşan demanyetizasyon alanı. (Sagnotti, 2011).

1.3.5 Stres anizotropisi

Manyetik malzemeler, anizotropinin bir başka kaynağı olan streslerden bağımsız değillerdir. Malzeme manyetik alana maruz kaldığında boyutları uygulanan manyetik alandan etkilenerek değişir. Bu değişim manyetostriksiyon olarak adlandırılır. Bu durum boyutları değişen malzemenin domen duvarlarının hareketine neden olabilir. Stres aniotropisi, diğer anizotropi kaynaklarından (kristal ve şekil) daha fazla anizotropiye sebebiyet veriyorsa bu durumda kolay manyetizasyon yönü yaratabilir (Kumar, 2004). Stres anizotropisi olarak adlandırılan E_{me} , eşitlik 1.1'deki gibi hesaplanabilir.

$$E_{me} = 3/2 \,.\, \lambda_s \,.\, \sigma \,.\, \sin^2 \theta \tag{1.1}$$

Burada; λ s, doyum manyetostriksiyonu, θ ise manyetizasyon ile uygulanan kuvvet (σ) arasındaki açıdır. Stres anizotropi sabiti K_{σ} eşitlikteki 3/2. λ s değerine eşittir. Bu değer pozitif olduğunda kolay manyetizasyon oluşur. Aşağıda şekil 1.4'te çekme ve basma kuvvetleri altında pozitif stres anizotropisi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. 4. Pozitif stress anizotropisinin şematik gösterimi a) çekme kuvvetlerinin etkisinde, b) basma kuvvetlerinin etkisinde (Sheikh Amiri vd., 2014).

1.3.6 Sıcaklığın Manyetik Davranış Üzerinde Etkisi

Sıcaklığın manyetik davranış üzerinde etkisinin anlaşılabilmesi için, mıknatısı oluşturan elemanların atomik yapısına bakmak gerekir. Sıcaklık, bir mıknatısın çekici gücünü güçlendirerek veya zayıflatarak manyetizmayı etkiler. Sıcaklığı yükselen bir malzemenin atomlarının ısıl titreşiminde artış gözlenir bu da manyetik alandaki parçacıkların, giderek daha hızlı ve daha dağınık hareket etmesine sebebiyet verir. Bu durumda atomsal manyetik momentlerin dönmesi için gereken enerji daha düşük olacak ve dolayısıyla dönme serbestliği kazanacaktır. Manyetik malzemeler için bu sıcaklık Curie sıcaklığı olarak tanımlanır ve bu sıcaklık üzerinde malzeme paramanyetik özellik kazanmaktadır. Sıcaklığın manyetik davranış üzerindeki etkisi Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1. 5. Sıcaklığın manyetik davranış üzerine etkisi ("The Earth's Magnetic Field and Paleomagnetism," 2015).

1.4 Manyetik Domenler

Ferromanyetik malzemeler manyetik özelliklerini sadece atomların taşıdığı manyetik momentten değil ayrıca manyetik bölgeler olarak bilinen malzemenin yaptığı küçük domenlerden kazanmaktadır. Her bir bölgede atomik dipollerin tamamı tercihli bir yönde birlikte eşleşmişlerdir. Bu dizilme malzemenin eriyik halden katı hale geçerken meydana gelen katılaşma sürecinde oluşmaktadır (Şekil 1.6) (Callister ve Rethwisch, 2011; Vural, 2010).

Bir domen içerisinde ortalama 10¹²-10¹⁸ atom momenti dizilmiştir (Başoğlu ve Yanmaz, 2013). Ferromanyetik veya ferrimanyetik malzemeler iki veya daha fazla manyetik domenden oluşmaktadır ve bu manyetik domenler, domen duvarı olarak isimlendirilen sınırlarla birbirinden ayrılırlar. Domen duvarlarının enerjisi domenlerden daha yüksektir ve domen alanıyla doğru orantılıdır (Sagnotti, 2011).

Malzemeye dışardan bir manyetik alan uygulanması durumunda (Şekil 1.6), domenlerdeki manyetik momentler kademeli olarak dönmeye başlarlar ve aynı yönde bir mıknatıslanma verirler. Böylece domenlerin bir kısmı veya tamamı dizilmiş duruma gelmektedir. Dizilen manyetik domen sayısı arttıkça malzeme içerisindeki manyetik alan da o nispette artar (Callister ve Rethwisch, 2011).



Şekil 1. 6. Manyetik alan etkisi altında domenlerin yönlenmesinin şematik gösterimi. a) Manyetik alan uygulanmamış, b) dış bir manyetik alan uygulanmış durumda domenlerin dizilimi (Mriquestions, 2018)

1.4.1 Tek (Single) Domen

Çok kristalli malzemeler için tane sınırları taneleri birbirinden ayıran yüksek enerjili bölgelerdir. Tane sınırına benzer şekilde, domen duvarları da domenleri birbirinden ayıran yüksek enerjili bölgelerdir ve domen duvarlarının enerjisi domenlerden daha yüksektir. Tek domen yapılarda görülen yüksek manyetizasyon, manyetizasyonun yer değiştirmesiyle oluşur ve bu da büyük koersif alana sebep olur ancak çok domenli yapılarda ise, domen duvarının hareketi ile gerçekleşir ve küçük koersif alan meydana getirir. Bu bağlamda çoklu domen oluşumu daha fazla domen duvarının hareketine sebebiyet vereceğinden koersivitede düşüşe sebep olur (Durrant, 2014; Ketov vd., 2006). Şekil 1.7'de tek domenin bölünmesi gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Tek manyetik domenlerin enerjiyi azaltmak için bölünmesi (Sellmyer ve Skomski, 2006).

1.4.2 Domen Duvarının Yapısı ve Özellikleri

Ferromanyetik malzemeler manyetik domen adı verilen küçük bölgelerden oluşur. Curie sıcaklığı altında herhangi bir ferrimanyetik veya ferromanyetik malzemenin küçük hacimli bölgelerden oluşan manyetik dipol momentlerinin tamamı aynı doğrultuda yönlenmiştir (Şekil 1.8). Manyetik domenler birbirlerinden domen duvarı ile ayrılırlar. Bu duvarlar iki domen arasındaki geçiş bölgeleri olup, ferromanyetik malzemelerin manyetik özelliklerinin karakterizasyonunda önemli rol oynarlar. 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 yöndeyse buna da Néel duvarı adı verilir (Askeland ve Phulé, 2003; Callister ve Rethwisch, 2011).



Şekil 1. 8. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde domen bölgelerinin ve bölgelerde farklı yönlerde yönlenmiş manyetik dipollerin şematik gösterimi (Callister ve Rethwisch, 2011).

Manyetik domenler magnetostatik enerjinin en aza indirgendiği durumda oluşurlar. Bu minumum enerji durumu, domen duvarlarının ve boş alanların en az olduğu durumda gerçekleşir (Kaynar, 2014).

Manyetikleşmemiş malzemelerde, domenler net manyetik momentleri sıfır olacak şekilde gelişigüzel yönlenirler. Ancak, bir dış manyetik alana maruz kaldıklarında bütün dipollere bir kuvvet etki eder. Bu kuvvet, domen duvarı atomlarının manyetik dipollerini dış manyetik alan yönünde döndürür. Bunun sonucu olarak da uygulanan manyetik alan yönündeki domenler büyür (Şekil 1.9). Eğer dış alan yeter kadar güçlü ise malzeme içersinde var olan bütün manyetik dipoller alanla aynı yönde yönlenir ve malzeme manyetik doyuma ulaşır. Bu durumda dış manyetik alan kaldırılırsa bile, uygulanan manyetik alan yönünde net bir manyetik moment kalır (Cullity ve Graham, 2011; D. Jiles, 2015).



Şekil 1. 9. Domen duvarının 180°'lik hareketi (Rawlings, 2009).

1.5 Histerisiz Çevrimi

Malzemenin makroskobik veya hacimsel özelliklerinin bilinmesi, kalıcı mıknatısların uygulamadaki tasarım ve analizi için büyük önem arz eder. Söz konusu özellikler manyetik mıknatıslanmanın, dışardan uygulanan manyetik alana göre çizilen grafiği ile elde edilebilir. Bu grafiğe ya da eğriye histerisiz eğrisi (çevrimi) denir. Histerisiz çevrimi, tam bir mıknatıslanma periyodunda malzemenin manyetik alan şiddeti H ile manyetik akı yoğunluğu B arasındaki ilişkiyi gösterir (Şekil 1.10).

Uygulanan manyetik alan altında domenlerin dönmesi için ihtiyaç duyulan enerji, domen sınırlarının dönmesi için gereken enerjiden büyüktür. Bu yüzden, uygulanan bir manyetik alan altında ilk olarak domen sınırları hareket eder. Domen sınırlarının hareketi domenlerin şeklinin ve boyutunun değişmesine sebebiyet verir. Doyma manyetizasyon değerine ulaşıldığında, manyetik malzeme içerisindeki tüm domenler aynı yönde yönlenmiş olurlar (Şekil 1.10) (Callister ve Rethwisch, 2011; Kronmüller vd., 1996; Rawlings, 2009).



Şekil 1. 10. Başlangıçta magnetize olmamış ferromanyetik veya ferrimanyetik malzemeler için tipik B-H eğrisi. Manyetizasyon sırasında domen duvarlarının ve domenlerin manyetik alan etkisi altında dönme hareketleri (J. M. Coey, 2010).

Şekil 1.11'de görüldüğü üzere eksenlerin kesim noktası (O), mıknatıslanmanın olmadığı ve hiçbir kuvvetin uygulanmadığı anı temsil eder. Manyetik alan şiddeti artırıldığında, akı yoğunluğu önce hızlı bir artış sergiler ve doyma noktasına (S) ulaşıncaya dek şiddeti yavaşlayarak artar. Manyetik alan şiddetinin daha fazla arttırılması, akı yoğunluğunda bir artış meydana getirmez (D. Jiles, 2015). Uygulanan manyetik alanın kaldırılması durumunda eğri aynı yolu izlemez, S noktasından B_r noktasına doğru ilerler. B_r noktasında manyetik alan 0'dır ancak, malzemede bir miktar mıknatıslanma kalır. Buna malzemenin artık mıknatıslığı veya diğer bir ifade ile remanans adı verilir. Manyetik alan kuvveti ters çevrilerek yavaşça 0'a düşürüldüğünde malzemedeki akı yoğunluğu azalır.

Remanans - H_c noktasında 0 olur. Bu noktaya zorlayıcı kuvvet ya da koersivite denir ve H_c ile gösterilir. Bu noktada ters uygulanan manyetik alan şiddeti daha da arttırılırsa, malzeme ters yönde doyuma ulaşır (S'). Manyetik alanın sıfır değerine azaltılması ile yine malzemede kalıcı mıknatıslık oluşur. Artan manyetik alanla, eğri önceki yolunu izlemeden Hc noktasından geçerek tekrar *S* noktasına ulaşarak döngüsünü tamamlar (Askeland ve Phulé, 2003; Callister ve Rethwisch, 2011).



Şekil 1. 11. Tipik bir histerizis çevrimi (Sung ve Rudowicz, 2002).

1.6 Manyetik Malzemeler

Manyetik malzemeler koersivite (H_c) değerlerine göre sert ve yumuşak olarak sınıflandırılırlar. Koersivite değeri 10000 Am⁻¹'in altında olan manyetik malzemeler yumuşak manyetik malzeme olarak tanımlanmaktadır. Yumuşak manyetik malzemeler, yüksek manyetik geçirgenliğe, düşük koersiviteye ve dar histerisiz alanlarına sahiptir. Yumuşak manyetik malzemeler üzerine uygulanan manyetik alan kaldırıldığında düşük artık mıknatıslığa sahiptirler. Bu tür malzemeler genellikle bir manyetik alan tarafından üretilen akı yoğunluğunu arttırmak için kullanılır. Hc >10 kA/cm olan malzemeler sert manyetik malzemeler olarak adlandırılır. Bu malzemeler, uygulanan manyetik alan kaldırıldıktan sonra yüksek kalıntı mıknatıslık değeri gösterirler. (D. C. Jiles, 2003; Mehboob, 2012; Petzold, 2002; Sadullahoğlu, 2012). Şekil 1.12'de yumuşak ve sert manyetik malzemelerin histerisiz döngüleri birlikte verilmiştir.



Şekil 1. 12. Sert ve yumuşak malzemelere ait histerisiz eğrileri (Callister ve Rethwisch, 2011).

1.6.1 Sert Manyetik Malzemeler

Sert (kalıcı) manyetik malzemeler, bir dış manyetik alan tarafından mıknatıslandırıldıktan sonra bu dış alanın kalkmasına rağmen kendiliğinden bir manyetik alan oluşturmaya devam ederler. Kalıcı mıknatıs özelliğine sahip malzemeler elektrik akım kaynağından bağımsız bir alan olarak düşünülebilir (Campbell, 1996). Bu malzemelerin sahip olduğu özellikler şöyle sıralanabilir:

- 1) Yüksek kalıcı manyetizasyon
- 2) Yüksek manyetik geçirgenlik
- 3) Geniş histerisiz eğirişi
- 4) Yüksek koersivite
- 5) Yüksek toplam enerji ürünü

Manyetik malzemelerin gücü, histerisiz döngüsünün büyüklüğüne bağlıdır. Bu döngünün gücü B ile H'ın çarpımının en büyük değeri ((BH)_{max}) ile belirlenir (Şekil 1.13). B-H eğrisinin ikinci veya dördüncü çeyreğinde çizilebilen en büyük dikdörtgenin alanı, mıknatısın manyetikleşmesi için gerekli olan enerjiyi, yani (BH)_{max}'ı verir. Bu değerin artmasıyla birlikte mıknatısın demanyetizasyonu zorlaşacağından malzemenin manyetik özellikleri o derece kalıcı olacaktır (Askeland ve Phulé, 2003).


Şekil 1. 13. Sert mıknatıs malzemede maksimum enerji ürününün (BH_{max}) gösterimi (Askeland ve Phulé, 2003).

Kalıcı mıknatıslar, sahip oldukları üstün manyetik özelliklerden dolayı birçok araştırmanın ilgi odağı olmuşlardır. Bu malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi konusunda çalışmalar halen devam etmektedir. Alnico, ferrit ve nadir toprak mıknatısları olmak üzere üç çeşidi bulunan bu mıknatısların, elektrik, mekanik, elektronik ve elektromekanik (gıda sanayi, atık su temizleme, sensörler, jeneratörler, motorlar, rüzgâr gücü jeneratörleri, klima kompresörleri, vb.) cihazlarda kullanımları giderek artmıştır (Roland Grössinger, 2008).

a) Alnico mıknatıslar

Kalıcı mıknatısların geliştirilmesi üzerine yapılan ilk çalışmalar, 1930'ların başlarında alnico adı verilen alaşım grubunun keşfi ile başlamıştır. Esas itibari ile alaşım nikel, kobalt ve demir elementlerinden oluşmakta, az miktarda alüminyum, bakır ve titanyum içermektedir. Alaşım bileşimi ve üretimi yıllar içinde geliştirilmiştir. Özelliklerin maksimum olduğu, toplam enerji ürünü 80 kJ/m³ olan anizotropik silindirik alnico9 mıknatısı 1956 yılında piyasaya sürülmüştür. Bu mıknatıslar yüksek kalıcı mıknatıslığa (1-1,45 T) ve yüksek Curie sıcaklığına sahip olmalarına rağmen, bünyelerinde bulundurdukları Co elementinden dolayı ferrit mıknatıslara nispetle oldukça pahalıdırlar (Rawlings, 2009; Wu, 2008).

b) Ferrit mıknatıslar

Alnico mıknatısların keşfi ile başlayan kalıcı mıknatısların geliştirilmesi yönündeki çalışmalar 1950'lerde, genellikle seramik mıknatıslar olarak adlandırılan hegzagonal ferritlerin keşfi ile devam etmiştir. Hollanda'da Philips firması tarafından 1952 yılında geliştirilen ferrit mıknatıslar demir oksidin kristal olarak anizotropik baryum oksit ile sentezlenmesiyle üretilmişlerdir. Bu tür mıknatısları oluşturan elementlerin stratejik önemlerinin olmaması ve doğada fazlaca bulunmamalarından dolayı maliyetleri oldukça düşüktür (Kools vd., 2002; Rawlings, 2009)

Bu mıknatıslar baryum ve stronsiyum ferritlerden oluşmaktadırlar. Yapıları BaO₆Fe₂O₃ ve SrO₆Fe₂O₃ şeklindedir. Ferrit mıknatıslar diğer kalıcı mıknatıslara göre düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler (Strnat, 1990).

c) Nadir toprak mıknatıslar

Temel alaşım elementleri nadir toprak elementlerinden oluşan mıknatıs sistemleridir. Bu grup malzemeler samaryum-kobalt ve neodiyum-demir-bor mıknatıslarını ve aynı zamanda ilgili birçok elementi içermektedir. Kobalt esaslı ilk kalıcı mıknatıslar 1960'lı yıllarda keşfedilmiştir. (Buschow vd., 1969). Nadir toprak kalıcı mıknatısların ilki olan Sm/Co mıknatıslar, toz halindeki bileşenlerin karıştırılıp sıvı faz sinterlenmesi ile üretilmiştir. Sm-Co esaslı nadir toprak mıknatısları SmCo₅ ve Sm₂Co₁₇ olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Bu iki mıknatıs türlerinden SmCo₅ ilk olarak üretilmiş, bu mıknatısın ardından daha yüksek performansa sahip Sm₂Co₁₇ mıknatıslar geliştirilmiştir (Svoboda, 2004).

Sm/CO mıknatısların en büyük dezavantajı ham maddelerinin pahalı olmasıdır. Samaryum doğada diğer hafif nadir toprak elementleri La, Ce, Pr ve Nd'a nazaran çok daha az miktarda bulunur. Kobalt ise stratejik önem taşıyan metaller sınıfında olduğundan satışı üretici ülkeler tarafından sınırlandırılmıştır (Rawlings, 2009). Bu nedenle 1980'li yılların başında araştırmalar yön değiştirerek maliyeti nispeten daha düşük seviyelerde olan demir esaslı manyetik malzemelerin geliştirilmesi yönüne kaymıştır. Araştırmalar neticesinde, nadir toprak elementlerinden biri olan Nd içeren Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar ilk olarak 1984 yılında Sagawa ve arkadaşları tarafından üretilmiştir (M. Sagawa vd., 1984).

NdFeB sert mıknatıslar, kalıcı mıknatıslar ailesi içerisinde en yüksek enerji ürününe sahip olan mıknatıslardır. Bu tür mıknatıslar benzersiz kristalografik yapıları sayesinde

yüksek koersivite değerlerine ve aynı zamanda yüksek kalıcı manyetizasyona sahiptirler (Svoboda, 2004). Bu mıknatısların üretminde, polimer bağlama, sıcak deformasyon ve sinterleme olmak üzerek üç farklı yol izlenmektedir. Termal kararsızlık, düşük Curie sıcaklığı ve mıknatısın temel bileşenlerinden olan Nd elementinin yüksek oksijen afinitesi bu mıknatıslar için en önemli dezavantajlardır (Kumar, 2004).

Bazı kalıcı mıknatıs malzemelerin manyetik özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 1.2'de verilmiştir.

Malzeme	Br (T)	H _c (kOe)	(BH) _{maks.} (kJ/m ³)
Alnico 9	1,05	1,5	84
Ferrit 8C (Sr Ferrit)	0,43	4,1	34
SmC05	0,95	9	176
Sm ₂ Co ₁₇	1,05	10	208
Sinterlenmiş NdFeB	1,31	21	444
Polimer bağlı NdFeB	0,69	9	80
Sıcak deforme edilmiş NdFeB	0,825	17,5	120

Tablo1.2.Bazıkalıcımıknatısmalzemelerinmanyetyiközelliklerininkarşılaştırılması(Svoboda, 2004).

Ferromanyetik özelliklerin yüksek sıcaklıkla paramanyetik özellik gösterdiği sıcaklık Curie sıcaklığı olarak bilinmektedir. Curie sıcaklığı manyetik malzemelerin çalışma sıcaklığını etkileyen en önemli faktördür. Farklı sert mıknatısların Curie sıcaklığı ile makismum çalışma sıcaklıklarının karşılaştırılması. Tablo 1.3 (Svoboda, 2004).

Tablo 1. 3. Farklı mıknatısların Curie sıcaklığı ile maksimum çalışma sıcaklıklarının karşılaştırılması (Svoboda, 2004).

Malzeme	Curie Sıcaklığı (°C)	Maksimum çalışma sıcaklığı (°C)
Ferritler	450	350
Alniko	900	500
SmCo ₅	700	250
NdFeB	310	150

NdFeB sert mıknatıslar oda sıcaklığında mükemmel manyetik özellikler sergilemektedir. Ancak, Tablo 1.3'den de anlaşılacağı üzere, NdFeB mıknatıslar, kalıcı mıknatıslar arasında en düşük Curie ve çalışma sıcaklığına sahip mıknatıslardır.

1.7 Nd-Fe-B Esaslı Mıknatısların Yapısal ve Manyetik Özellikleri

NdFeB mıknatısların manyetik özelliklerini belirleyen üç faz içermektedirler. Bunlar; kristal yapının büyük kısmını oluşturan ve ferromanyetik özellik gösteren Nd₂Fe₁₄B fazı, tane sınırları oluşturan ve manyetik özellik göstermeyen Nd'ca zengin faz ve manyetik olarak yumuşak olan α -Fe fazlarıdır.

Nd₂Fe₁₄B fazı kalıcı manyetizasyonu sağlayan sert fazdır. Yapının %85'i bu fazdan meydana gelir. Bu faz yüksek manyetik doygunluk ve kalıcı manyetik özelliğe sahiptir. Bu fazın sahip olduğu birim hücre 68 atom içermektedir. Bu atomlardan 56 Fe atomu c, e, j₁, j₂, k₁ ve k₂ kristallografik bölgelerde, 8 adet Nd atomu f ve g kristallografik bölgelerde ve 4 adet B atomu ise g kristallografik bölgesinde bulunmaktadır (Şekil 1.14). Bu fazın manyetik özellikler üzerine olan olumlu etkisi, sergilediği yüksek derecede manyetokristal anizotropik özelliklerden ileri gelmektedir. Tamamı bu fazdan oluşan mıknatıslar oldukça yüksek koersivite değerlerine ulaşmaktadırlar (Bai vd., 2007; J. Herbst, 1991).

Yapıdaki B elementinin büyük bir kısmı NdFe₄B₄ fazı içerisinde bulunmaktadır ve mıknatıs yapısının %2'sini oluşturmaktadır. Bu fazın varlığı manyetik özellikleri geliştirmemektedir ancak yapıda yumuşak α -Fe fazının oluşumunu engellemektedir.

Nd'ca zengin faz tane sınırlarında bulunarak ana yapının %10'u oluşturur. Bu faz manyetik özellikleri geliştirmektedir. Sıvı faz sinterlemesi esansında ferromanyetik sert faz olan Nd₂Fe₁₄B fazının etrafını sararak koersivite açısından önemli rol oynar. Ayrıca, ferromanyetik Nd₂Fe₁₄B fazından mekanik açıdan daha yumuşak ve kimyasal açıdan daha reaktif olduğu bilinmektedir (Lillywhite vd., 2002).



Şekil 1. 14. a) Nd₂Fe₁₄B fazının kristal yapısı, b) bor içeren üçgen prizma (J. F. Herbst vd., 1984).

Nd-Fe-B elementlerinin üçlü denge diyagramı göz önüne alındığında (Şekil 1.15), üç farklı intermetalik bileşiğin kristallendiği görülmektedir. Bunlardan ilki tetragonal kristal yapıya sahip ve temel faz ola Nd₂Fe₁₄B fazıdır. Diğer bir faz manyetik özellik göstermeyen NdFe₄B₄ fazıdır. Oluşan üçüncü intermetalik faz ise Nd₅Fe₂B₆ fazıdır.



Şekil 1. 15. Nd-Fe-B üçlü denge diyagramı (Goran Drazic vd., 1994).

1.7.1 Nd-Fe-B Esaslı Mıknatısların Üretim Yöntemleri

Kalıcı mıknatıslarda manyetikliği etkileyen en önemli faktörlerin başında mikro yapı gelmektedir. Mikro yapı, üretimde kullanılan yöntemden doğrudan etkilenir. Malzemenin manyetik özelliğini belirleyen domenler, mikro yapıdaki fazlara göre oluşur. Bu nedenle üretim yöntemi kalıcı mıknatıs üretiminde oldukça önemlidir.

NdFeB esaslı manyetik malzemelerin üretiminde kullanılan yöntemler şunlardır:

a) Mekanik alaşımlama

Elementel haldeki Nd, Fe ve B tozlarının ayrı ayrı katılarak yüksek enerjili bilyeli öğütme ile birbiri içerisine katılarak alaşım haline getirilme işlemidir. Öğütme işlemi, bu malzemelerin oksijen afinitelerinin yüksek olmasından dolayı koruyucu ortam altında gerçekleştirilir. Öğütme esnasında önce Nd ve Fe elementli mikro yapılı tabakalar oluşur. Öğütme süresinin artmasıyla oluşan bu tabakalar incelir ve B tozlarının boyutlarında azalma gözlenir. Ardından öğütülmüş tozlara 700 °C'de 25-30 dakika ısıl işem uygulanarak Nd₂Fe₁₄B sert manyetik fazı elde edilir (Başoğlu ve Yanmaz, 2013).

b) Hidrojenleme-parçalama-ayırma-yeniden birleştirme (HDDR)

Takeshita ve Nakayama (Nakayama vd., 1991) tarafından keşfedilen HDDR yöntemi, NdFeB sert mıknatısların yüksek sıcaklıklarda kolayca hidrojen absorbe ve desorbe etme yeteneğini kullanan bir işlemedir. İşlem temelde, ingot halindeki malzemeye hidrojen altında ısıl işlem uygulanmasıdır. HDDR işleminin temel amacı, mikro yapıyı kontrol ederek yüksek koersiviteli toz üretimidir (Nakayama vd., 1991).

c) 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 (Lee, 1985).

d) Sinterleme

Yüksek performas sergileyen mıknatıslarn çoğu geleneksel sinterleme yöntemi ile üretilir. Bu işlemde, çeşitli yöntemlerle elde edilen tozlar bir kalıba konularak manyetik alan altında preslenir. Presleme işlemi uygulanan alan yönünde veya dik olarak gerçekleştirilebilir. Manyetik alana dik olarak gerçekleştirilen presleme işlemi anizotrop mıknatıs üretiminde daha etkilidir. Presleme sonrası, belirlenen sıcaklık ve sinterleme atmosferine göre sinterleme işlemi yapılır. Devamında ise, manyetik özellikleri iyileştirmek için ısıl işlem uygulanır. (Brown vd., 2002; Vial vd., 2002).

e) Melt spinning (eriyik döndürme) yöntemi

Melt spinning yöntemi manyetik malzemeler için başlıca üretim yöntemlerinden biridir. Melt spinning işleminde temel amaç, uzun ve kesintisiz şerit üretimidir

Melt spinning işleminde, yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzemeden imal edilmiş bir pota içerisine yerleştirilen ingot halindeki alaşım veya alaşım elementleri, indüksiyon ısıtma sistemi ile ergime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Pota içerisindeki sıvı metalin, potanın dip kısmında bulunan nozuldan, basınçlı inert gaz ile, ısıl iletkenliği yüksek ve dönmekte olan disk üzerine gönderilerek sıvı metalin disk yüzeyine yayılması sağlanır (Şekil 1.16). Ergimiş alaşımı alt yüzeye püskürtmek için, argon veya helyum gazları kullanılmaktadır. Soğuk yüzey etkisi ile eriyik alaşım ani olarak ince şerit halinde katılaşmaya başlar. Soğuma hızı yaklaşık olarak 10⁵ -10⁷ K/s arasında değişmektedir (Real, 2003).

NdFeB mıknatısların manyetik özellikleri mikro yapıdan çok büyük oranda etkilenmektedir. Melt spinning yönteminde sıvı alaşım sıcaklığı, disk dönme hızı, püskürtme basıncı vb. gibi üretim parametreleri mikro yapıyı doğrudan etkiler. Melt spinning yönteminin tercih edilmesinin sebebi, bu üretim parametlerinin kontrol edilerek değiştirilebilmesidir (İcin, 2016).



Şekil 1. 16. Melt spinning yönteminin şematik görünümü (Sowjanya ve Kishen Kumar Reddy, 2014).

1.8 Element Katkılı Nd-Fe-B Esaslı Mıknatıslar

Nd-Fe-B esaslı sert mıknatısların oda sıcaklığında mükemmel manyetik özellikleri olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda zayıf termal kararlılık ve korozyona uğrama gibi sınırlamaları mevcuttur. Araştırmacılar, bu mıknatıslara geçiş metalleri, nadir toprak metalleri ve diğer elementleri veya bileşikleri katarak söz konusu sınırlamaların aşılması ve mevcut özelliklerin iyileştirilmesi için araştırmalar gerçekleştirmişlerdir (Bai vd., 2007; J. Jiang vd., 2001; Kim ve Camp, 1995; W. F. Li vd., 2011; Mo, Zhang, Liu, vd., 2008; Mo, Zhang, Shan, vd., 2008; Ni vd., 2014; Yan vd., 1997; L. Q. Yu vd., 2004; L. Q. Yu vd., 2008).

Nd-Fe-B esaslı mıknatıslara kritik oranda Dy, Pr, Gd gibi nadir toprak elementlerinin ilavesi koersivitede artış sağlamaktadır (Bai vd., 2007; Fang vd., 1998; Liang vd., 2014; X. B. Liu ve Altounian, 2012). Bu artışın sebebi olarak iki neden üzerine yoğunlaşılmaktadır. Bunlardan ilki, yapıya ilave edilen nadir toprak elementinin, Nd'ca zengin tane sınırlarında çözünmesi dolayısıyla ferromanyetik özellik gösteren Nd₂Fe₁₄B fazının yapı içersindeki yüzdesinin artması olarak gösterilmektedir (Saito vd., 2017) . İkincisi ise Dy atomlarının Nd₂Fe₁₄B fazına girererek Nd konumları ile yer değiştirmesi ve böylece Nd₂Fe₁₄B'den daha büyük anizotropi alanına (yaklaşık 2 katı) sahip Dy₂Fe₁₄B fazını oluşturması olarak gösterilmektedir (Şekil 1.17) (Bai vd., 2007). Bu element ilavelerinin mıknatısa olan bir diğer katkısı ise korozyon direcindeki artıştır. Korozyon direnci, oksijen afinitesi çok yüksek olan Nd'ca zengin fazın yüzdesinin yapı içerisinde azalmasıyla artış göstermektedir. Böylece, daha uzun kullanım ömrüne sahip mıknatıslar üretilebilmektedir (Kunieda vd., 2010; Machida ve Suzuki, 2007).



Şekil 1. 17. $(Nd_{0.867}Dy_{0.133})_2Fe_{14}B$ alaşımının kristal yapısı (Saito vd., 2017).

Literatürde Cu, Cr, Mn gibi geçiş metallerinin NdFeB esaslı sert mıknatıslara ilavesinin manyetik özelliklerde iyileşme sağladığı belirtilmektedir (W. F. Li vd., 2011; Ni vd., 2014; Pandian vd., 2002; Raviprasad vd., 1998; Sadullahoğlu, 2012; S. Yang vd., 2003; L. Q. Yu vd., 2008). Manyetik malzeme özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerin başında mikro yapı gelmektedir. Cu ilavesi mikroyapıda tane sınırlarının üniform şekilde oluşmasını ve tane sınırlarının görünür ve açık hale gelmesini sağlar (Şekil 1.18.b). Ayrıca, Nd'ca zengin faz ile Nd₂Fe₁₄B fazlarının birbirlerinden izolasyonu sağlar. Böylece, izolasyon ile yoğunluğun artmasından dolayı koersivite, kalıcı manyetizasyon, maksimum enerji ürünü artar. Kritik oranlarda Cu katkısının, manyetik malzemelerin koersivite değerlerinde çok yüsek artış sağladığı bilinmektedir (L. Q. Yu vd., 2008).



Şekil 1. 18. Nd_{29.5}Fe_{bal}B_{1.1}Dy_{2.0}Al_{0.25}Gd_{0.8} alaşımının mikro yapısına Cu ilavesinin etkisi. a) Cu eklenmemiş, b) % 0,2 Cu katkılı (L. Q. Yu vd., 2008).

Liang vd. (Liang vd., 2014) yaptıkları çalışmada (Pr,Nd)_{13.05}Dy_{0.12}Fe_{bal}Al_{0.25}Nb_{0.07}B_{5.7} alaşımına değişik oranlarda Cu katkısının tane sınırı oluşumuna ve Nd₂Fe₁₄B fazını izole etmesine etkisini incelemiştir (Şekil 1.19). Başlangıçta ve Cu ilave edilmemiş halde herhangi bir tane sınırının olmadığı açıkça görülmektedir (Şekil 1.19.a). Temel alaşıma Cu ilave edilmesiyle taneler arası faz dağılımı optimizie olmaya başlamış ve tane sınırları görünür hale gelmiştir (Şekil 1.18.b-d). Şekil 1.19.a'da küresel görünen faz katmanları Cu ilavesi ile daralarak (daralma kırmızı ve beyaz oklarla gösterilmiştir) 5-8 mikron aralığına gelmiştir. Bu sayede malzemenin manyetik yoğunluğu artarak koersiviteyi artırmıştır.



Şekil 1. 19. (Pr,Nd)_{13.05}Dy_{0.12}Fe_{bal}Al_{0.25}Nb_{0.07}B_{5.7} alaşımına, a) %0, b) %1, c) %2, d) %3 oranlarında Cu ilavesinin tane yapısı üzerine etkisi (Liang vd., 2014).

Araştırmalar NdFeB esaslı sert mıknatıslarda yapıya eklenen Cr elementinin koersivite değerinde artış sağladığını göstermektedir. Bunun nedeni olarak, tane sınırları boyunca çözünen Cr'un, yine tane sınırlarında bulunan serbest α -Fe fazı ile antiferromanyetik olarak eşleşmesi ve tane sınırlarında çözünmesi ile, domen duvarları hareketlerini kolaylaştırıcı bir etki sağlayarak, manyetokristal anizotropi sağlaması gösterilmektedir (Raviprasad vd., 1998).

Literatür çalışmaları belirli oranlarda Mn ilavesinin koersivite değerinde artış sağladığını göstermiştir (Guozhi vd., 2006a; Xie vd., 2004). Araştırmalar bunun, kristal yapıdaki değişime karşı oldukça hassas olan korsivitenin, belirli oranlarda Mn ilavesi ile artan kristalizasyon eğiliminden kaynaklandığını göstermektedir. Guozhi X. vd. Nd₉Fe_{85-x}Mn_xB₆ (x= 0, 0.5, 1) alaşımına belirli oranlarda Mn ilavesi ile koersivite değerindeki değişimi inceledikleri çalışmalarında, Mn ilavesiyle artan koersivite değerini, amorf yapıda artan kristalizasyonla ilişkilendirmişlerdir (Şekil 1.20).



Şekil 1. 20. Artan Mn ilavesi ile kristallik seviyesindeki değişim (Guozhi vd., 2006b).

Yapılan araştırmalar neticesinde, belirli oranlarda Co elementi ilavesinin NdFeB esaslı sert mıknatıslar üzerinde Curie sıcaklığını, korozyon direncini ve termal kararlılığı arttırıcı etkilere sahip olduğu gözlemlenmiştir (Bai vd., 2007; Chang ve W. Warren, 1995; J. Jiang vd., 2001; Kim ve Camp, 1996; Skulj vd., 2007; X. Yang vd., 2010; Zhong vd., 2017). Araştırma sonuçları genel olarak korozyon direncindeki artışı, katkılanan Co elementi ile değişen mikroyapıya, dolayısı ile faz bileşiminin değişimine dayandırmışlardır. Co elementi ferromanyetik ve taneler arası fazlar arasındaki elektrokimyasal potansiyel farkını azaltmakta, dolayısı ile korozyon oluşması için gerekli aktivasyon enerjisini artırmaktadır. Manyetik özellikler üzerine yapılan araştırmalarda, NdFeB esaslı sert mıknatıslara düşük oranlaradaki Co ilavesinin Curie sıcaklığını artırdığı, termal kararlılık ve kalıcı manyetizasyon özelliklerinde iyileşme sağladığı görülmüştür.

NdFeB esaslı sert mıknatıslarda Ni elementi kullanımı ile ilgili araştırmalar çoğunlukla korozyon direncini arttırıcı kaplamalar üzerine yoğunlaşmıştır. Ni ilavesi ile ilgili araştırmalar sınırlı olup, belirli oranlarda katkılanan Ni elementinin belli bir değere kadar koersiviteyi artırdığı gözlemlenmiştir (Cui vd., 2017; R Grössinger vd., 1989). Araştırmacılar koersivite değerindeki artışın, Fe yerine gelen Ni'in nadir toprak elementinin alt kafes yapısını etkileyerek anizotropiye sebep olmasından ve koersivitenin anizotropiye bağlı bir parametre olmasından dolayı gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir.

Yapılan araştırmalar, NdFeB sert mıknatıslara Ti ilavesinin toplam enerji ürünü ve koersivite değerinin artmasını sağladığını ortaya koymuştur (Chin vd., 1993; D. Derewnicka vd., 2012; H. Jiang ve O'Shea, 2000; Leonowicz vd., 2011; Spyra vd., 2010; Urse vd., 2011; P. Y. Zhang vd., 2009; Z. Zhang vd., 2012). Koersivitedeki artışın sebebi olarak, Ti atomlarının amorf yapı içinde çözünerek çekirdeklenmeyi geciktirmesi ile α-Fe oluşumunun engellenmesi ve manyetik sert faz olan Nd₂Fe₁₄B fazının tane içerisinde yüzdesinin artarak dominanat faz olmasında olumlu rol oynaması gösterilmiştir. (Spyra vd., 2010)Nd₈Fe_{78-x}B₁₄Ti_x alaşımında Ti elementinin etkilerini inceledikleri çalışmalarında, Ti elementi ilavesi ile uniform nanokristalin bir tane yapısının oluştuğunu ve tane yapısının küçüldüğünü tespit etmişlerdir (Şekil 1.21). Küçük miktarlarda eklenen Ti tane büyümesini sınırlamakta ve nanokristalin oluşumunu arttırmaktadır. Bu şekilde Nd₈Fe₇₈B₁₄ alaşımına %4 Ti ilavesi yumuşak faz olan Nd₂Fe₂₃B₃ fazını Nd₂Fe₁₄B sert fazına dönüştürerek ve paramanyetik faz olan Nd_{1.1}Fe₄B₄ fazını azaltarak mayetikliği artırmaktadır.



Şekil 1. 21. Ti elementi eklenmiş Nd₈Fe₇₈B₁₄ ve Nd₈Fe₇₄B₁₄Ti₄ alaşımlarının TEM görüntüleri (Spyra vd., 2010).

1.9 Literatür Özeti ve Çaluşmanın Amacı

Yüksek enerjili NdFeB mıknatısların keşfinden bu yana, bu malzemelerin mevcut özelliklerinin iyileştirilmesi ve üretim tekniklerinin geliştirilmesi konusunda pek çok araştırma yapılagelmiştir.

NdFeB esaslı mıknatısların manyetik, termal ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılan yöntemlerden biri de mıknatıslara elemet katkısıdır. Element katkısı iki gruba ayrılabilir. Bunlardan birincisi Nd'un nadir toprak metalleri ile (Dy, Pr ve Tb vd.) kısmi ikamesi. İkincisi yöntem, Cu, Co, Ni, Ti, V, Mo, W, Al, Cr, Ga, Nb, Zr gibi geçiş metalleri veya ana grup elementlerin Fe kontenjanından belli oranda ana alaşıma katılmasıdır. Bu amaçla yapılan literatür araştırmalarında, elementlerin farklı katkı oranlarında tek başına veya farklı elementlerle birlikte katılarak kimyasal, termal, manyetik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir (R Grössinger vd., 1989; HOMJ Jiang ve O'Shea, 2000; M. H. Saleh, 2005; Y. Ma vd., 2005; Rieger vd., 1995; W;Kaszuwara ve Leonowicz, 2002; M. Yang vd., 2017; S. Yang vd., 2003). Nadir toprak elementi mıknatısların (RE-Fe-B) kullanımının artmasıyla Nd tüketimi çok yüksek oranda artış göstermiştir. Bu durum, bu tür mıknatısların ham maddeleri olan Pr ve Nd fiyatının ani bir artış göstermesine sebep olmuş, endüstriyel uygulamaların ve araştırmaların aksamasına uğramasına sebep olmuştur. Bu nedenle, araştırmacılar maliyeti düşürmek adına Nd yerine alternatif element arayışına girmişler ve fiyatı daha ucuz olan La ve Ce elementlerine yönelmişlerdir (Lin vd., 2013; X. Wang vd., 2015; X. Zhang vd., 2013).

NdFeB esaslı mıknatıslar konusunda ilk araştırmalar Sagawa ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, argon atmosferi altında indüksiyon ergitme sistemi ile $Nd_xB_yFe_{100-x-y}$ (x= 13~19 ve y= 4~17) formülüne uygun olarak farklı kompozisyonlarda tozlar üretmişlerdir. Daha sonra bu tozları, sırasıyla çeneli kırıcı, disk değirmen ve bilyalı öğütme işlemlerini kullanarak, ortalama toz boyutunu 1 mm'den 3 µm'ye kadar indirmişlerdir. Öğütülen tozları 800 kA/m manyetik alan altında yönlendirilmiş ve 200 MPa basınç altında preslenmiştir. Presleme işleminin ardından 1350-1450 K sıcıklıkları arasında sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde en yüksek toplam enerji ürünü değeri Nd₁₅Fe₇₇B alaşımında 290 kJ/m³ olarak bulmuştur (M. Sagawa vd., 1984).

Croat J.J vd., NdFeB mıknatısları melt spinning yöntemi ile üretmiş ve üretimde farklı disk hızlarının manyetik özellikler üzerine etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, değişen disk hızının manyetik özelliklere etkisini 16-20 m/s'lik hızlar için incelemişler ve maksimum enerji ürününün, disk hızının 19 m/s olduğu deneylerde 14 MGOe olarak kaydedilmiştir. Yapılan XRD analizlerinde kristallilik derecesinin disk hızının artmasıyla birlikte artan soğuma hızından dolayı azaldığı tespit edilmiştir (Croat vd., 1984b). S. Pandian ve arkadaşlarının NdFeB mıknatıslara Al, Cu, Ga ve Nb elementlerinin ilavesi ile manyetik özelliklerdeki ve mikro yapıdaki değişimleri inceledikleri çalışmalarında, 36Nd- 1,2B- 1,0M-Fe (M =Al, Cu, Ga veya Nb) kompozisyondaki alaşımı vakum altında ergiterek bakır kalıplara dökmüşler ve 1,5 saat öğütme işlemine tabi tutarak parçacık boyutunu ~5µm'ye düşürmüşlerdir. Ardından numuneler presleme işlemine tabi tutulmuş, bu işlemi takiben 1355 K sıcaklıkta 1 saat sinterleme ve kademeli olarak 875-675 K sıcaklıkla arası ısıl işlem gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler neticesinde, belirli oranda ilave edilen her elementin koersiviteyi arttırdığı, kalıcı mıknatıslığı ve Curie sıcaklığını düşürdüğü ortaya konmuştur. Katkısız 36Nd- 1,2B -Fe için koersivite, kalıcı mıknatıslık ve Curie sıcaklığı değerleri sırasıyla; 710 kA/m, 1,22 T, 585 K; 36Nd- 1,2B- 1,0Al -Fe alaşımı için; 820 kA/m, 1,07 T, 570 K; 36Nd- 1,2B - 1,0Cu -Fe alaşımı için; 880 kA/m, 1,15 T, 580 K; 36Nd- 1,2B- 1,0Ga -Fe alaşımı için; 820 kA/m, 1,18 T, 590 K; 36Nd-1,2B- 1,0Nb-Fe alaşımı için; 1050 kA/m, 1,20 T, 585 K olduğu gösterilmiştir. Al ve Cu eklenen alaşımda koersivite değerindeki artışın yönlenmiş taneler arasındaki sınırdaki Nd'ca zengin fazın dağılımındaki modifikasyondan kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Pandian vd., 2002).

Li W.F vd. NdFeB mıknatıslara Cu ilavesiyle koersiviteyi iyileştirmek için yapmış oldukları çalışmalarda, NdFeB alaşım içerisine atomik olarak %0,13 oranında Cu katkılamışlardır. Gerçekleştirilen VSM ölçümleri neticisende koersivitede artma olduğu tespit edilmiştir. Element katkısız alaşımın koersivite değeri 3,6 kOe, Cu elementi ilaveli alaşımın koersivite değeri 13,6 kOe olarak ölçülmüştür. Koersivitedeki bu denli önemli artışın nedenini olarak, sadece Nd₂Fe₁₄B fazının mikroyapısal özelliklerinin değişiminin yeterli olmadığı, ayrıca katkılanan Cu'ın tane sınırlarını belirginleştirerek fazlar arası izolasyonu sağladığını ileri sürmüşlerdir (W. F. Li vd., 2011).

Aru Yan vd. yapmış oldukları çalışmalarda Nd₂₂Fe₇₁B₇ kompozisyonuna sahip mıknatıslara Al, Mg, W, Mo (Al, Mg= ağ. %1, W, Mo= ağ. %0,1) elementlerinin ilavesinin manyetik özelliklere etkilerini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında, geleneksel toz metalürjisi yöntemini kullanan araştırmacılar, üretilen tozları ortalama toz boyutu 3 μm olacak şekilde öğütme işlemine tabi tutmuşlar, ardından 20 kOe manyetik alan altında preslemiş ve vakum atmosferi altında 1273 K'de sinterlemişlerdir. Gerçekleştirilen manyetik ölçümler neticesinde, ergime sıcaklıkları nispeten düşük olan Al ve Mg elementlerinin koersivte değerini artırdığını ancak toplam enerji ürününü azalttığını tespit etmişlerdir. Alaşıma katkılanan W ve Mo elementlerinin ise koersivite değerinde kayda değer bir

katkılarının olmadığını ve bu elementlerin ilavesi ile toplam enerji ürünü değerinde çok küçük azalmalar meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Katkısız Nd₂₂Fe₇₁B₇ alaşımının koersivite değeri ve toplam enerji ürünü değeri sırasıyla 16,7 kOe ve 23,8 MGO iken, katkılı alaşımlar için koersivite ve toplam enerji ürünü değerleri sırasıyla NdFeB-Al için 20 kOe ve 21 MGOe; NdFeB-Mg için 20,4 kOe ve 22,4 MGOe; NdFeB-W için 17,7 kOe ve 23,3 MGOe ve NdFeB-Mo için 17,9 kOe ve 23,3 MGOe olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar Al ve Mg katkılanan alaşımlardaki koersivite değerindeki artışın bu elementlerin tane sınırlarında çözünerek Nd'ca zengin fazın etkisinin azalmasına dayandırılmıştır (Yan vd., 1997).

L.O. Yu ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışma kapsamında, Nd_{29.5} $Fe_{bal}B_{1,1}Dy_{2,0}A_{10,25}Gd_xCu_y$ alaşımına (x = 0–1,0, y = 0–0,5 % ağ.) formüne uygun olarak, önce Gd elementi, ardından Gd katkılanmış alaşıma Cu ilavesinin alaşımın manyetik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yapılan manyetik ölçümler neticesinde yalnızca Gd ilavesinin kalıcı mıknatıslık ve toplam enerji ürünü değerlerinde önemli ölçüde düşüşe sebep olduğu ve koersiviteyi bir miktar artırdığı tespit edilmiştir. Gd içeren alaşıma değişik oranlarda Cu ilavesi kalıcı mıknatıslık, toplam enerji ürünü ve koersivite değerlerinde artış sağlamış, optimum artışı sağlayan bakır içeriğinin %0,2 olduğu tespit edilmiştir. Başlangıçta H_c ve B_r değeleri sırasıyla 1178 kA/m ve 1,332 T iken, Gd ilavesi ile 1267 kA/m ve 1,265 T olmuştur. Gd içeren alaşıma Cu ilavesi ile bu değerler 1415 kA/m ve 1,35 T değerlerine ulaşmıştır. Araştırmacılar, Cu ilavesi ile artan manyetik özellikleri, alaşıma Cu ilave edilmesiyle taneler arası faz dağılımının optimizie olmaya başlaması, dolayısı ile fazların birbirinden izole olarak yoğunluğun artmasıyla ilişkilendirmişlerdir (L. Q. Yu vd., 2008).

Bai G. ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışmalarda, Nd_{31-x}Dy_xFe_{bal}Co₂B₁ alaşımına (x= 1-7) (% ağ.) Dy elementi ilavesi ile manyetik özelliklerdeki değişimi incelemişlerdir. Melt spinning yönteminin kullanıldığı çalışmada hazırlanan tozlar, 1020 °C'de sinterlenmiş, 880 °C'de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuşlar ve ardından 5T manyetik alan altında yönlendirilmişlerdir. Gerçekleştirilen manyetik ölçümler neticesinde, koersivite değerinin artan Dy içeriği ile arttığını, Br ve (BH)_{max} değerlerinin ise artan Dy içeriği ile düşüş gösterdiğini tespit etmişlerdir. Başlangıçta 14 kOe olan koersivite, ağ. %7 Dy ilavesi ile maksimum değeri olan 31 kOe ulaşmıştır. Br ve (BH)_{max} değerleri ise sırasıyla 14 MGOe'den 12 MGOe'e ve 45 MGOe'den 35 MGOe'e düşmüştür. Koersivitedeki artışın nedeni, Dy

ilavesinin sert fazın anizotropi alanı ve mıknatısın mikroyapısı üzerindeki etkilerinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Katkı elementi Dy atomları Nd₂Fe₁₄B fazına girererek Nd atomları ile yer değiştirdiğini ve Nd₂Fe₁₄B'den (7,6 T) daha büyük anizotropi alanına sahip Dy₂Fe₁₄B (15,8 T) fazını oluşturduğunu belirtmişlerdir. Br ve (BH)_{max} değerlerinin düşük oluşu, oluşan yeni fazın Dy₂Fe₁₄B içersindeki Dy'nin manyetik momentinin 3d geçiş metali Fe'e göre ters olmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Bu durumun Dy₂Fe₁₄B fazının doyum manyetizasyonunun Nd₂Fe₁₄B'den çok daha düşük olmasına sebebiyet verdiği, düşük manyetik polarizasyonun hem Br'yi ve hem de (BH)_{max}'ı azalttığını ileri sürmüşlerdir (Bai vd., 2007).

Yu L.Q ve arkadaşları $Nd_{29,5}Fe_{69,15-x-y}B_{1,1}A_{10,25}Dy_xNb_y$ (x, y=0-3 % ağ.) kompozisyonuna sahip alaşıma önce Dy elementi katkılamış, ardından Dy elementi ile katkılanmış alaşıma Nb elementi katkılayarak manyetik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir. İndüksiyon sistemi ile argon atmosferi altında ergitilen alaşım çeşitli öğütme işlemlerinden geçirilerek ortalama toz boyutu 4,5 µm olan tozlar haline getirilmiştir. Üretilen tozlar izostatik pres altından 1600 kg/cm² basınç ve 20 kOe manyetik alan altında preslenmiştir. Preslenen tozlar 1125 °C'de 2,5 saat sinterlenmiş, ardından 520 ° C'de 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Yapılan ölçümler neticesinde yalnızca Dy içeren alaşımın koersivite değeri artan Dy ilavesi ile artış gösteririken, Br ve (BH)max değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Tüm özelliklerin artış gösterdiği ağ. %1 oranında Dy katkılanmış alaşıma Nb elementi ilavesi kalıcı mıknatıslık ve koersivite değerlerinde artış sağlamış ancak toplam enerji ürünü değerinde düşüşe sebep olmuştur. Başlangıçta koersivite ve kalıcı mıknatıslık değerleri sırasıyla 10,1 kOe ve 13,5 kGs iken, ağ. %7 oranında Dy ilavesi ile 17,34 kOe ve 1,195 T olduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça %1 oranında Dy katkılanmış alaşıma Nb ilavesi ile başlangıçta 11,4 kOe olan koersivite değeri 17,65 kOe'e, kalıcı mıknatıslık değeri ise 1,155 T'den 1,339 T'ya değiştiği tespit edilmiştir. Artışın sebebei olarak artan Nb ilavesiyle mikroyapıda ana fazın (Nd₂Fe₁₄B) tane büyüklüğünün önemli ölçüde düştüğünü ve tane sınırlarının belirgin hale gelerek, diğer fazlardan izole olmasını öne sürmüşlerdir (L. Q. Yu vd., 2004).

MuNan Yang ve arkadaşlarının Nd-Fe-B şeritlerin koersivitlerinin arttırılması amacıyla atomik olarak %0-1 arasında Ce ilave ederek termal ve manyetik özelliklerdeki değişimi incelemişlerdir. Gerçekleştirdikleri VSM ölçümü sonuçlarında Ce miktarının artmasına karşın koersivitede aynı miktarda bir artış görülmemiştir. Belirli miktarda (at. %0,2) Ce içeren NdFeB şerit için koersivite değeri 18,7 kOe olarak bulunurken, %0,2 ile %1 arasındaki diğer değerlerde koersivite sürekli olarak azalmış, atomik olarak %1 oranında Ce içeren şeritler için koersivite değeri 6 kOe olarak tespit edilmiştir. Buna paralele olarak NdFeB alaşımındaki Ce katkısının artması ile birlikte Curie sıcaklığı 575 K den 425 K'e kadar azalmıştır. Koersivite ve Curie sıcaklığındaki değişim faz oranları ve kafes parametresi olan c'nin artması ilişkilendirilmiştir (M. Yang vd., 2017).

Xuchao Wang ve arkadaşları NdFeB alaşımına ağırlıkça farklı oranlarda (%50-90) Ce ilavesi yaparak alaşımın manyetik özelliklerini ve mikro yapısını incelemişlerdir. Gerçekleştirdikleri VSM ölçümü sonuçlarında Ce miktarı arttıkça şeritlerin manyetik özelliklerindeki bozulmanın kademeli olarak artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Oluşan Ce₂Fe₁₄B fazının manyetik polarizasyonu ve kristal anizotropisi Nd₂Fe₁₄B fazından düşük olduğundan, koersif kuvvet ve kalıcı manyetiklikte kademeli olarak bir azalma meydana gelmiştir. Ayrıca manyetik özelliklerdeki bozunma, artan Ce içeriği ile çekirdeklenme mekanizmasının koersif mekanizmayı bastırması ile ilişkilendirilmiştir (X. Wang vd., 2015).

A. Melsheimer ve arkadaşları nanoyapılı NdFeB kalıcı manyetik şeritlerde atomik olarak %10 ve %20 Co katkısının manyetik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Çalışmada şeritler melt spinning yöntemi ile üretilmiş, üretilen şeritlerin kimyasal, termal ve manyetik olarak analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre katkısız alaşımın Curie sıcaklığı 585 K iken, %10 ve %20 Co katkılı mıknatıslarda Curie sıcaklığı sırasıyla 680 K ve 780 K olarak tespit edilmiştir. Artan Co elementi ilavesi ile kalıcı manyetiklikte bir artış söz konusu iken, koersivite değerlerinde aynı oranda bir azalma görülmüştür (Melsheimer vd., 1999).

S. Szyumura ve arkadaşları Co ilavesi ile NdFeB kalıcı mıknatısların manyetik özelliklerini ve korozyon direncini iyileştirme ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada eklenecek Co miktarı atomik olarak %0-30 arasında değişkenlik göstermektedir. Yaptıkları manyetik ölçümler sonucu Curie sıcaklığının ilave edilen Co miktarı ile değişkenlik gösterdiği, Co miktarının at. %15'ten düşük olması halinde Curie sıcaklığındaki artışın 11,8 K, Co miktarının %15'ten büyük olması durumunda (en fazla %30) sıcaklığın 7,8 K artış sergilediğini göstermişlerdir. Kalıcı mıknatıslık %15 Co ilavesine kadar Co miktarının artışı ile düşüş göstermiş, ancak %15'ten daha fazla ilave ile (%30 'a kadar) bir artış gösterip ilk değerle aynı seviyeye ulaşmış, kalıcı manyetiklik değerinde ise bir değişim görülmemiştir. Koersif kuvvet değeri, artan Co ilavesi ile düşüş göstermiş, bu durum alaşımın kompozisyonunun değişimi ile ilişkilendirilmiştir (Szymura vd., 1991).

H. W. Kwon ve arkadaşları Nd₁₅(Fe_{1-x}Co_x)₇₇B₈ alaşımını kullandıkları çalışmada, alaşıma Co ilavesi (x=0~0.6) ile manyetik özelliklerdeki değişimi incelemişlerdir. Külçe halindeki alaşım Ar atmosferinde 1050 °C'de 3 gün tavlama ısıl işlemine tabi tutulmuş, ardından 100 µm boyutunda toz halinde öğütülmüştür. Tozlar termomekanik analiz yöntemi (TMA) ile 850 °C'ye hızlı ısıtılmış ve VSM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemelerde, manyetizasyonun 120 °C ve 530 °C'de düşüş sergilediği gözlemlenmiştir. 120 °C'deki düşüşün amorf fazın manyetik geçişinden kaynaklandığı, 530 °C'deki düşüşün ise Nd₁₅F₁₄B içerisindeki amorf fazın kristalizasyonundan kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Söz konusu alaşıma Co ilavesinin kristalizasyon sıcaklığını önemli ölçüde düşürdüğü gözlemlenmiştir. Artan Co ilavesi ile koersivite ve kalıcı mıknatıslıkta kademeli olarak bir düşüş söz konusu olmuştur (Kwon ve Yang, 2002).

X. G. Cui ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Nd-Fe-B alaşımına ağırlıkça %0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0 oranlarında ilave ettikleri Ni tozlarının, NdFeB alaşımının manyetik özelliklerinde ve mikro yapısında meydana getirdiği değişimleri incelemişlerdir. Yapılan histerezis ölçümleri sonucunda artan Ni oranıyla kalıcı mıknatıslık ve maksimum enerji ürünü kademeli olarak azalırken, koersivitenin başlangıçta arttığı, ancak artan Ni oranıyla düşüş gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Koersivite maksimum değerine ağırlıkça %0,3'lük Ni katkısında erişmiş, ulaşılan maksimum değerin katkısız mıknatısın koersivite değerinden yaklaşık %12,3 kadar büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca, mıknatıslar için ayırt edici bir özellik olarak kullanılabilen (BH)max + Hcj değeri artan Ni içeriği ile artmış, maksimum değerine ağırlıkça %0,3 Ni içeren alaşımda erişmiştir. 0,3 Ni katkılı mıknatısın koersivite değerinde artışı, Fe yerine gelen Ni'in nadir toprak elementinin alt kafes yapısını etkileyerek anizotropiye sebep olduğunu ve koersivitenin anizotropiye bağlı bir parametre olmasından dolayı artışın Hcj = cHA- NMs (c ve N mikroyapısal sabitler) formülüne göre gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir (Cui vd., 2017).

Marzena Spyra ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada atomik olarak %7 ve %8 Nd içeren alaşımlara atomik olarak %0-4 arasında Ti elementi ekleyerek melt spinning yöntemi ile ilgili alaşımın şeritlerini üretmişlerdir. Farklı bileşimlerde üretilen şeritler 953-973 K arasında 20 dak tavlanarak şeritlerin kristal yapılı olması sağlanmıştır. Yapılan manyetik ölçümler sonucunda, %7 Nd içeren alaşımda %4 Ti katkısının manyetik özellikler üzerinde önemi bir etkisinin olmadığı, %8 Nd içeren alaşımda %4 Ti katkısının mikro yapıdaki tane boyutunun küçülmesine (30-50 nm) sebep olup manyetik özellikleri artırdığını ileri sürmüşlerdir. %8 Nd elementi içeren alaşımın koersivite değeri 319 kA/m olarak bulunurken, atomik olarak %4 Ti elementi katılması ile bu değer 648 kA/m değerine ulaşmıştır (Spyra vd., 2010).

Derewnicka D. ve arkadaşları melt spinning yöntemini kullandıkları çalışmalarında, Nd₈Fe_(78-x)B₁₄Ti_x (x= 0,4) alaşımından, disk hızı 30 m/s olacak şekilde şeritler üretmişlerdir. Üretilen şeritleri 953 K'de 20 dakika ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Gerçekleştirilen VSM ölçümleri sonucu, artan Ti ilavesi ile alaşımın koersivite ve (BH)_{max} değerlerinde lineer bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek değerleri maksimum ilave olan %4 değerinde tespit etmişlerdir. %4 Ti ilavesi ile koersivite değeri 230 kA/m'den 648 kA/m'ye, (BH)_{max} değeri 154 kJ/m³'ten 300 kJ/m³'e yükselmiştir. Arştırmacılar, malzemenin manyetik özelliklerindeki bu artışın nedenini bulmak adına yaptıkları karakterizasyon incelemeleri sonucu, koersivite artışını Ti elementi ilavesi ile uniform nanokristalin bir tane yapısının oluştuğunu ve tane yapısının küçüldüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca, küçük miktarlarda eklenen Ti'un tane büyümesini sınırladığını ve nanokristalin oluşumunu artırdığını ifade etmişlerdir. Toplam enerji ürünü atışını ise, Nd₈Fe₇₈B₁₄ alaşımına %4 Ti ilavesinin yumuşak faz olan Nd₂Fe₂₃B₃ fazını Nd₂Fe₁₄B sert fazına dönüştürerek ve paramanyetik faz olan Nd_{1,1}Fe₄B₄ fazını azaltarak mayetikliği arttırması ile ilişkilendirmişlerdir (D Derewnicka vd., 2012).

Hirosawa S. ve arkadaşları Nd_{8,5}Fe_{77,5}xB₁₄Ti_x (x=at. %3) alaşımını kullanarak melt spinning yöntemiyle şerit üretmişlerdir. Üretilen şeritler argon atmosferi altında 740 °C'de 6 dakika tavlama ısıl işlemine tabi tutulmuş, ardından 3,2 T manyetik alan altında yüklenmiştir. Yapılan analizler neticesin atomik olarak %3 Ti ilavesinin alaşımın kalıcı mıknatıslık ve koersivite değerlerinde artış sağladığı gözlemlenmiştir. Ti katkısız alaşımın kalıcı mıknatsılık ve koersivite değerleri sırasıyla 0,75 T ve 512 kA/m olarak ölçülürken, Ti katkılı alaşımın ise 0,85 ve 700 kA/m olarak tespit edilmiştir. Manyetik özelliklerdeki bu artışın sebebi olarak, Ti ilavesinin α -Fe oluşumunu engellemesi ve Nd₂Fe₁₄B fazının oluşumunu teşvik etmesi gösterilmiştir (Hirosawa vd., 2004).

Leonowicz M. ve arkadaşları Nd₉Fe_{77-x}B₁₄M_x (M=Ti, Mo, Nb) (x= at. %4) alaşımından melt spinning yöntemi ile disk hızı 20 m/s olacak şekilde şeritler üretmişlerdir. Üretilen şeritler 983 K'de 20 dakika ısıl işleme tabi tutulmuş, ardından 2 T manyetik alan altında yüklenmiştir. Yapılan manyetik ölçümler neticesinde katkılanan tüm elementlerin koersivite ve toplam enerji ürünü değerlerinde artış sağladığını gözlemlemişlerdir. Katksız

Nd₉Fe₇₇B₁₄ alaşımın koersivite ve toplam enerji ürünü değerleri sırasıyla 456 kA/m ve 56 kJ/m3 olarak, Ti katkılı Nd₉Fe₇₃B₁₄Ti₄ alaşımının 907 kA/m ve 99 kj/m3, Mo katklı Nd₉Fe₇₃B₁₄Mo₄ alaşımının 1030 kA/m ve 87 kJ/m3 ve Nb katkılı Nd₉Fe₇₃B₁₄Nb₄ alaşımın 822 kA/m ve 87 kJ/m3 olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar manyetik özelliklerdeki artışın sebebi olarak, ilave edilen elementlerin mikroyapıda homojenlik sağladığını, ayrıca alaşımın kristalizasyon eğilimini arttırdığını ileri sürmüşlerdir (Leonowicz vd., 2011).

Zhang Pengyue ve arkadaşları, melt spinning yöntemi ile ürettikleri α -Fe/Nd₂Fe₁₄B alaşımına farklı oranlarda (at. %1-8) Ti elementi ekleyerek söz konusu alaşımın manyetik özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan manyetik ölçümler neticesinde, ilgili alaşımın kalıcı manyetizasyon değeri %1 Ti ilavesi ile 0,9 T den 0,99 T'ye, koersivite değeri %5 Ti ilavesi ile 595 kA/m'den 1006 kA/m değerine ulaşmıştır. Bu durumun sert ve yumuşak manyetik fazların tanelerinin büyümesiyle, α -Fe fazının hacminin azalmasından kaynaklandığı ileri sürmüşlerdir (P. Zhang vd., 2010).

Bu tez çalışmasında, Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımına Co, Ni ve Ti elementleri eklenerek, mikro yapısal ve manyetik özelliklerin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, Co, Ti ve Ni katkı elementleri, Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımına Nd₃₃Fe_(66-y)BM_y (y= 2 ağ.% M=Co, Ti ve Ni) formülüne uygun şekilde eklenmesiyle, katkı elementli Nd-Fe-B kalıcı mıknatıs üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu mıknatıs üretimi, manyetik malzemelerin en önemi üretim yöntemlerinden biri olan melt spinning yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Nd₃₃Fe_(66-y)BM_y komposizasyonuna sahip alaşımlardan manyetik toz üretimi, yüksek vakum altında (10⁻⁷ mbar), 0,5 bar'lık püskürtme gaz basıncı, 52 m/s disk hızı, -5 °C disk sıcaklığı ve 1650 °C sıvı metal sıcaklığı parametreleri kullanılarak üretilmiştir. Üretilen numunelerin mikroyapıları SEM, TEM, XRD, termal özellikleri DSC ve manyetik özelikleri VSM çalışmalarıyla ayrıntılı olarak incelenmiş, mikroyapı ile manyetik ve termal özellikler arasındaki ilişkiler ortaya konmuştur.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Kullanılan Malzemeler

Bu tez çalışmasında, element katkılı sert (kalıcı) mıknatıs üretmek amacıyla, $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (% at.) veya $Nd_{33}Fe_{66}B$ (% ağ.) alaşımı temel alaşım olarak kullanılmıştır.

Nd₃₃Fe₆₆B alaşımına Co, Ni ve Ti elementleri belirli oranlarda katılarak Nd₃₃Fe₆₆B alaşımının manyetik ve termal özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Katkı elementli alaşım oluşturmak amacıyla Nd₃₃Fe₆₆B alaşımı esas alınmış, Co, Ni ve Ti elementleri katılırken gerekli element oranlarını tutturmak amacıyla Nd, Fe ve B elementlerinin alaşımdaki oranlarında değişimler yapılmıştır. Belirtilen katkı elementleri de Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Kullanılan elementlerin özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo	2.	1.	Katk1	elementli	Nd33Fe66B	alaşımı	oluşturmak	amacıyla	satın	alınan
			eleme	ntlerin öze	llikleri ve sa	ıflık oran	ıları.			

Malzeme	Cinsi	Saflığı (%)	Boyutu
Kobalt (Co)	Toz	99,8	-100+325 mesh
Nikel (Ni)	Toz	99,8	-100+325 mesh
Titanyum (Ti)	Toz	99,5	-200 mesh
Demir (Fe)	Toz	99,9	-200 mesh
Neodyum (Nd)	İngot	99,1	1 cm^3
Bor (B)	Toz	99,9	-200 mesh

2.2 NdFeB Esaslı ve Element Katkılı Manyetik Malzeme Üretimi

Bu tez kapsımda $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ temel alaşımına belirli oranlarda Co, Ti ve Ni elementleri katılarak $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı esaslı kalıcı mıknatıs üretimi gerçekleştirilmiştir. Co, Ti ve Ni katkı elementleri, $Nd_{33}Fe_{66}B$ temel alaşımına $Nd_{33}Fe_{(66-y)}BM_y$ (y= 2 %ağ. M=Co, Ti ve Ni) ağırlık oranlarında katılarak katkı elementli manyetik alaşımı tozları yüksek vakum altında melt spinning yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen kaba boyutlu ve katkı elementli tozlar yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Üretilen tozların SEM, TEM, XRD, DSC ve VSM analiz ve ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

2.3 Melt Spinning Düzeneği

Tez kapsamında NdFeB esaslı katkı elementli kaba boyutlu toz üretme işlemi Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan ve Şekil 2.1'de fotoğraf görüntüsü verilen melt spinning cihazında gerçekleştirilmiştir.

Bir hızlı katılaştırma prosesi olan melt spinning yöntemi, temelinde indüksiyon sistemi ile ergitelen sıvı metalin basınçlı inert gaz yardımı ile yüksek hızda dönmekte olan ve yüksek ısıl iletkenliğe sahip bakır malzemeden disk üzerine püskürtülerek şerit (veya toz) halinde malzeme üretme tekniğidir.

Melt spinning ünitesi genel itibariyle 5 ana bölümden oluşmaktadır (Şekil 2.1). Bu bölümler şunlardır:

- 1) Pota hareket mekanizması
- 2) Basınçlı gaz gönderme sistemi
- 3) Kontrol paneli
- 4) Vakum odası
- 5) İndüksiyon ünitesi



Şekil 2. 1. Çalışmalarda kullanılan melt spinning cihazı.

Nozul ile disk arasındaki mesafe, soğuma hızı ve şerit kalınlığını doğrudan etkileyen bir faktör olduğundan, melt spinning yöntemi için oldukça önemli bir parametredir. Pota hareket mekanizması bu mesafenin ayarlanmasına imkân sunarak, üretimin kontrol edilebilirliğini sağlamaktadır.

İndüksiyon sistemi ile ergitilen sıvı metalin dönen disk üzerine püskürtülmesi basınçlı gaz ile sağlanmaktadır. Basınçlı gaz gönderme sisteminde, oksitlenmeyi önlemek için yüksek saflıkta argon gazı kullanılmaktadır.

İndüksiyon sistemi 30 kW gücünde ve 50 KHz frekansındadır. Bu sistem, indüksiyon cihazı ve bakır boruları soğutmada kullanılan soğutma ünitesinden oluşmaktadır.

Vakum odası, indüksiyon sistemi ile hegzagonal bor nitrür pota içerisinde ergitilerek sıvı hale getirilen ingot alaşımın, gaz basıncı ile disk üzerine gönderilip şerit halinde katılaşmasının sağlandığı yerdir. Kontrol ünitesi üzerinde bulunan butonlar sayesinde, cihaz üzerindeki indüksiyon sisteminin, vakum kontrol sisteminin, sıcaklık kontrol cihazının, pota hareket mekanizmasının ve disk hızının istenilen parametrelerde ayralanabilmesini ve üretimin kontrolünü sağlamaktadır.

2.4 Bakır Diskin Soğutma İşlemi

Bu tez kapsamında kullanılan melt spinning diski ek bir bakır soğutucu blok aracılığı ile soğutulmuştur. Bakır diskin soğutulmasındaki esas amaç, üretilen tozların soğuma (katılaşma) hızını artırmak, bu sayede daha ince mikroyapılı toz elde ederek malzemenin manyetik ve termal özelliklerini geliştirmektir.

2.5 Melt Spinning Yöntemi ile Element Katkılı Nd33Fe66B Alaşımı Tozların Üretimi

Bu tez kapsamında, melt spinning yöntemiyle $Nd_{33}Fe_{66}B$ (veya $Nd_{15}Fe_{77}B_8$) temel alaşımına $Nd_{33}Fe_{(66-y)}B_1M_y$ (y= 2 ağ.% M=Co, Ti ve Ni) formülasyonu çerçevesinde Co, Ni ve Ti element katkılı tozların üretimi gerçekleştirilmiştir. Katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ esaslı toz üretiminde işlem parametreleri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

2.5.1 Element Katkılı Nd33Fe66B Alaşımı Tozların Üretimi

Nd₃₃Fe_(66-y)B₁M_y (y= 2 ağ.% M=Co, Ti ve Ni) oranlarda Co, Ni, ve Ti elementleri katkılı Nd₁₅Fe₇₇B₈ esaslı tozların üretimi Tablo 2.2'de verilen üretim parametreleri baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Element katkılı (Co, Ni, Ti) Nd₃₃Fe₆₆B esaslı ön alaşımların hazırlanmasında mevcut melt spinning düzeneği ve bu düzeneğe ait hegzagonal bor nitrürlü pota ve indüksiyon ıstma sistemi kullanılmıştır. Katkı elementli ön alaşım elde etmek amacıyla bor nitrür pota içerisine konan temel alaşım ve katkı elementleri vakum atmosferi altında yaklaşık olarak 1650 °C'ye ısıtılarak eritme işlemi yapılmıştır. Katkı elementlerinin

ana alaşım içerisinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla eritme işlemi üç kez tekrarlanmıştır. Katkı elementlerinden Co, Ni ve Ti elementleri, sabit %2 (ağ.) oranında katılmıştır. Fe elementi yerine katılması planlanan %2 Co, Ni, Ti (ağ.%) elementlerini alaşıma eklemek için ilk olarak alaşıma Nd ve B elementleri eklenerek alaşımın Fe oranı yüzdesinin ağırlıkça %66'dan %64'e düşürülmesi sağlanmış daha sonra katkı elementleri eklenmiştir. Tablo 2.3'te 100 g'lık Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımına Co, Ni ve Ti elementlerinin katkı oranları detaylı şekilde verilmiştir. Aşağıda ayrıntılı olarak kimyasal bileşimi verilen alaşımlar hassas terazi yardımıyla tartılarak hazırlanmıştır.

Disk türü	Düz
Disk yüzey sıcaklığı (°C)	-5
Disk hızı (m/s)	52
Sıvı metal püskürtme basıncı (bar)	0,5
Disk- nozul arası mesafe (mm)	1
Alaşım sıcaklığı (°C)	1650
Nozul boyutları (mm)	8x0,5

Tablo 2. 2. Melt spinning yöntemiyle Co, Ni ve Ti element katkılı Nd₃₃Fe₆₆B alaşımı tozların üretiminde kullanılan parametreler.

Tablo 2. 3. Co, Ni ve Ti element katkılı Fe_{66-x}M_xNd₃₃B alaşımlarının kimyasal kompozisyonları.

	Element Katkılarının ağırlıkları (g)						Elementlerin ağırlıkça oranları (%ağ.)			
	$Fe_{64}Co_2Nd_{33}B_1$		$Fe_{64}Ni_2Nd_{33}B_1$		$Fe_{64}Ti_2Nd_{33}B_1$		Fau Co. Nd., R.	Fou Ni-Nd-R	Four Tin Ndu P	
	Mevcut	Eklenen	Mevcut	Eklenen	Mevcut	Eklenen	1°64C021N033D1	1°C641 1121 1033 D1	1°C641121NU33D1	
Fe	66	-	66	-	66	-	64,00	64,00	64,00	
Nd	33	1,031	33	1,031	33	1,031	33,00	33,00	33,00	
В	1	0,0312	1	0,0312	1	0,0312	1,00	1,00	1,00	
Co	-	2,0625	-	-	-	-	2,00	-	-	
Ni	-	-	-	2,0625	-	-	-	2,00	-	
Ti	-	-	-	-	-	2,0625	-	-	2,00	

2.6 Vakum Ortamında ve Koruyucu Atmosferde Bilyeli Öğütme İşlemi

Tablo 2.2'de verilen üretim parametreleri kullanılarak melt spinning yöntemiyle üretilen element katkılı Nd₃₃Fe₆₆B alaşımı tozlar, üretilmiş oldukları boyut bakımından ve optimum manyetik özelliklerin elde edilmesi açısından oldukça kaba boyuta sahiptirler. Bu nedenle, üretilen tozlar yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır.

Öğütme işlemi, tek hazneli Fritsch Pulverisette model 6 (Şekil 2.2) öğütme cihazında, bilye/toz oranı 10:1 olacak şekilde, 300 dev/dk'lık sabit hızda gerçekleşmiştir. Bu işlem, alaşım tozlarının oksijen afinitesinin yüksek olmasından dolayı vakum altında ve koruyucu yüzey aktif madde kullanılarak uygulanmıştır. Vakum ortamı, Şekil 2.3'te görülen, özel olarak tasarlanıp takım çeliğinden üretilmiş 250 ml hacminde ve iç yüzeyi bor karbür ile yüzey sertleştirme işlemine tabi tutulmuş öğütme kabıyla sağlanmıştır. Koruyucu ve yüzey aktif madde olarak oleik asit ve oleik asidi çözmek amacıyla hekzan ve heptan organik sıvıları kullanılmıştır. Ön deney işlemleri sonrası yapılan VSM manyetik özellik ölçümünden en optimum öğütme süresinin 390 dakika olduğu tespit edilmiştir. Öğütülen tozlar, hekzan ile yıkanarak oleik asitten arındırılmış, ardından süzülüp kurutulmuştur. Kurutma işlemi Şekil 2.4'de verilen Teknosem marka Toros V2 model liyofilizatör yardımıyla -48 °C sıcaklıkta 3,1x10⁻¹ mbar basınç altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. 2. Öğütme işleminin yapıldığı tek hazneli Fritsch Pulverisette model 6 marka öğütme cihazı.



Şekil 2. 3. Öğütme işleminin gerçekleştirildiği koruyucu atmosferli öğütme kabı.



Şekil 2. 4. Kurutma işlemlerinin gerçekleştirildiği liyofilizatör.

2.7 Ortalama Toz Boyut Ölçümü

Üretilen kaba boyutlu element katkılı NdFeB tozları, Retch marka (Şekil 2.5) titreşimli eleme cihazı kullanılarak, boyutlarına göre ayrılmıştır. Ayrım işlemi, 30 dakika boyunca 36, 45, 90, 180, 250 ve 355 µm'luk elek serisinde gerçekleşmiştir. Gerek melt spinning yöntemiyle üretilmiş gerekse öğütme işlemine tabi tutulmuş tozların ortalama toz boyutunun hesaplanması işlemi Malvern Mastersizer 2000 E model (Şekil 2.6) lazer ışınımı saçınım cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. 5. Retch marka elek analizi cihazı.



Şekil 2. 6. Malvern Mastersizer 2000 E model lazer saçınımlı parçacık boyut ölçüm cihazı.

2.8 Metalografik İşlemler

Melt spinning yöntemiyle üretilen element katkılı Nd₃₃Fe₆₆B alaşımı tozlar mikroyapı incelemeleri için metalografik numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Bu amaçla, her bir elek aralığından alınan tozlar, mikro yapı incelemeleri için soğuk bakalite alma işlemiyle kalıplanmışlardır. Zımparalama işleminde 1000, 1200, 1500, 2500 meshlik zımpara kâğıtları kullanılmıştır. Parlatma işlemi ise, 3 µm'luk ve 1µm'luk yağ bazlı elmas solüsyon kullanılarak yapılmıştır. Dağlama işleminden önce numunelere ultrasonik temizleme işlemi uygulanmıştır. Ultrasonik temizleme işlemi ise %99,99 saflıkta etil alkol içerisinde 20 dak süre ile tatbik edilmiştir. Mikro yapıyı ortaya çıkarmak için kimyasal dağlama yapılmış, dağlama ayıracı olarak %3'lük nital çözeltisi kullanılmış olup, dağlama işlemi 15 saniye süresince numune üzerine damlatma şeklinde uygulanmıştır.

2.9 Üretilen Tozların Morfoloji ve Mikro Yapı İncelemeleri

Tez kapsamında üretimi gerçekleştirilen Nd₃₃Fe₆₆B esaslı ve element katkılı manyetik alaşımı tozların morfoloji ve mikroyapı incelemeleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme laboratuarında bulunan Zeiss EVO LS10 model taramalı elektron mikroskobunda (SEM) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.7). Mikroyapıdaki elementel dağılımı belirlemek için, üretilen tozların EDX analizleri yine bu cihaza bağlantılı Bruker EDX (123 eV) aparatı ile yapılmıştır. Mikroyapı incelemelerinde ayrıca, Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FEI marka Nova Nano SEM 450 (Şekil 2.8) cihazı kullanılmış, görüntüler FEG (field emission gun) modunda alınmıştır. Aynı taramalı elektron mikroskobunda bulunan EDAX TEAM Basic EDS kullanılarak faz bölgelerinin kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Element katkılı tozların detaylı mikroyapı incelemeleri yine Bayburt Üniversitesinde bulunan FEI marka Talos F200S 200 kV model geçirimli elektron mikroskobunda (TEM) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2. 7. Zeiss EVO LS10 model taramalı elektron mikroskobu.



Şekil 2. 8. FEI Nova Nano 450 model taramalı elektron mikroskobu.



Şekil 2. 9. FEI marka Talos F200S model geçirimli elektron mikroskobu (TEM).

2.10 X- Işını Kırınımı Ölçümleri

Üretilen element katkılı Nd₃₃Fe₆₆B alaşımı tozlarının XRD analizleri KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan PANalytical X'pert Powder3 model XRD cihazında (Şekil 2.10) CuK α (λ =1,5418) ışınımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm kırınım desenleri oda sıcaklığından 20≤2 θ ≤90 aralığında 0,35 derece/saniye hızında tek kristal silikon numune tutucu kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 2. 10. X'pert Powder³ model X-ışını difraktometresi.

2.11 Termal Analizler

Tez çalışması kapsamında üretilen element katkılı Nd₃₃Fe₆₆B alaşımı tozların Curie sıcaklıklarını ortaya çıkarmak amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri yapılmıştır. Analizler 5 °C/dak ısıtma hızında ve %99,99 saf argon gazı atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Analizlerde KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Linseis PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı (Şekil 2.11) ve LN₂ gaz soğutma sistemine sahip Hitachi 7020 model DSC (Şekil 2.12) cihazları kullanılmıştır.



Şekil 2. 11. Linseis marka PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı.



Şekil 2. 12. Hitachi marka 7020 model DSC cihazı.

2.12 Titreşimli Örnek Manyetometresi

Tez çalışması kapsamında üretilen element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların manyetik alan duyarlılığı (µ), doyum mıknatıslanma (M_s), koersif alan (H_c), artık mıknatıslanma (M_r) gibi temel manyetik parametrelerini belirlemek için VSM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, TUBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsünde bulunan1,5 T'lık LDJ Electronics 9600 cihazında (Şekil 2.13) ve Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan ADE EV9 Model VSM cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2. 13. LDJ marka 9600 model VSM cihazı.



Şekil 2. 14. ADE marka EV9 Model VSM cihazı.

3 BULGULAR VE İRDELEME

Bu tez kapsamında $Nd_{33}Fe_{66}B$ (ağ.%) manyetik alaşımı tozlarının yapılan ön deneylerle optimum üretim parametreleri belirlenmiş ve elde edilen optimum parametreler kullanılarak, $Nd_{33}Fe_{(66-y)}B_1M_y$ (y= 2 ağ.% M=Co, Ti ve Ni) oranlarda katkı elementleri katılarak $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ (ağ.%) manyetik alaşımı tozları melt spinning yöntemiyle üretilmiştir. Co, Ni ve Ti elementleri %2 (ağ.%) sabit oranda $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına Fe elementi üzerinden katılarak katkı elementli alaşımlar üretilmiştir.

• Co, Ni ve Ti element katkılı tozların morfolojiler Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımı ile aynı olduğu için tezde yalnızca temel alaşımın morfolojisi verilmiştir.

• Belirli bir sürede (390 dakika) öğütülmüş Co, Ni ve Ti element katkılı tozların öğütme sonrası morfolojileri Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımı ile aynı olduğundan yalnızcca temel alaşımın öğütme sonrası morfolojileri verilmiştir.

• Mikroyapı incelemeleri kapsamında Co, Ni ve Ti katkılı Nd₃₃Fe₆₆B alaşımı tozların mikroyapıları ortaya konmuştur. Her bir parametre ile üretilen tozların XRD analizleri gerçekleştirilmiş, mikroyapı incelemeleri SEM ve TEM olmak üzere ayrı ayrı yapılmış, önemli bölgeler için EDS analizleri yapılmıştır. Ayrıca, TEM çalışmalarından elde edilen mikroyapılardan atom düzlemleri arası mesafeler ölçülmüş, elde edilen sonuçlar XRD bulguları ile ilişkilendirilerek tane içi ve tane sınırı fazlar belirlenmiştir.

• Çeşitli üretim parametreleri kullanılarak üretilen katkı elementli Nd₃₃Fe₆₆B alaşımı tozların manyetik özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan VSM ölçümleri.

• Çeşitli üretim parametreleri kullanılarak üretilen katkı elementli Nd₃₃Fe₆₆B₁alaşımı tozların Curie sıcaklıklarını belirlemek amacıyla yapılan DSC ölçümleri.

3.1 Nd33Fe66B Temel Alaşım Tozlarının Morfolojik İncelemeleri ve Karakterizasyonu

Tozların morfoloji incelemeleri için öncelikle eleme işlemi yapılmış, ardından 25, 36, 45, 63, 90, 125, 180, 250 µm'luk elekler üzerinde kalan tozlardan örnekleme yöntemiyle numune alınarak SEM'de (Taramalı Elektron Mikroskobu) morfoloji incelemeleri yapılmış ve mikrofotoğraflar elde edilmiştir.

3.1.1 Üretilen Tozların Morfolojik Karakterizasyonu

Melt spinning yöntemi esas itibari ile sürekli ve kesintisiz formda şerit üretme yöntemidir. Ancak literatür incelemeleri, tezde temel alaşım olarak kullanılan Nd₃₃Fe₆₆B alaşımının gevrek karakterli olmasından dolayı sürekli şerit formunun üretilemeyeceğini göstermektedir. Alaşım sürekli formda şerit yerine kaba boyutlu toz haline katılaşmaktadır (J. F. Liu vd., 2005; Xiaoya vd., 2013). Bu tezde gerçekleştirilen üretim neticesi literatür taramaları (J. Ding vd., 1998; Öztürk vd., 2016) ile örtüşmüş ve kaba boyutlu tozlar üretilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri, toz şekillerinin küresel, lifsi, düzensiz, çubuksu, yapraksı ve pulsu yapıda olduğunu göstermiştir. -25 µm boyutlu tozlar genellikle küresel ve lifsi şekle sahipken (Şekil 3.1), toz boyutu büyümesi ile lifsi ve küresel şekilli toz oranı azalmış (Şekil 3.3), düzensiz ve pulsu tozların oranı artmıştır (Şekil 3.1-3.5). Toz boyutunun artması ile yapının homojenleştiği ve tüm tozların pulsu (flake) şekle sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.4-3.5). Pulsu tozların genişlikleri 25-100 µm, uzunlukları 80-600 µm ve kalınlıkları ise 5-50 µm aralığında değişmiştir.


Şekil 3. 1. Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımı tozlarının SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -25 µm/tava.



Şekil 3. 2. Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımı tozlarının SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -45/+36 μ m.



Şekil 3. 3. Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımı tozlarının SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -90/+63 µm.



Şekil 3. 4. Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımı tozlarının SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -180/+125 µm.



Şekil 3. 5. Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımı tozlarının SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -250/+180 μm.

3.1.2 Öğütülen Tozların Morfolojik İncelemeleri

NdFeB miknatısların mikroyapısındaki değişimler, bu miknatısların manyetik özellikleri üzerinde olumlu veya olumsuz bir etki doğrabilir. Bu konuda gerçekleştirilen birçok araştırma göstermiştir ki; yüksek koersivite ve kalıcı manyetizasyon değerlerine sahip NdFeB esaslı mıknatıslar elde etmek için, ana faz Nd₂Fe₁₄B'nin küçük bir ortalama tane boyutuna sahip olması ve Nd₂Fe₁₄B taneciklerinin paramanyetik Nd'ca zengin faz ile çevrelenmesi gerekmektedir (Bai vd., 2007; Kim ve Camp, 1996; Vial vd., 2002; Vial vd., 1998; Woodcock vd., 2012; N. Yu vd., 2013). Koersivite değeri azalan parçacık boyutu ile artmaktadır. Ancak bu artış, kritik bir parçacık boyut aralığı ile mümkün olmaktadır. Parçacık boyut aralığı bu kritik değerin üstünde veya altında kaldığında koersivite değeri düşüş göstermektedir (Fischer vd., 1996; Kodama, 1999; Lidong vd., 2014; Namkung vd., 2011; Nothnagel vd., 1991; Su vd., 2013). Çeşitli araştırmalar, koersivitenin artması için gerken kritik parçacık boyut aralığını 3-5 µm olarak göstermiştir (Croat vd., 1984a; Khazdozian vd., 2015; Nothnagel vd., 1991; M. Sagawa vd., 1984).

Melt spinning yöntemi ile üretilen element katkılı NdFeB alaşım tozları parçacık boyutlarının küçültülmesi, esasında kritik parçacık boyutuna ulaşmak amacıyla öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi, yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazında (Şekil 2.4), bilye/toz oranı 10:1 olacak şekilde, 300 dev/dk'lık sabit hızda, 390 dakika gerçekleşmiştir. Bu işlem, alaşım tozlarının oksijen afinitesinin yüksek olmasından dolayı vakum altında ve koruyucu yüzey aktif madde kullanarak gerçekleşmiştir. Vakum ortamı, Şekil 2.3'te görülen, özel olarak tasarlanıp takım çeliğinden üretilmiş 250 ml hacminde ve iç yüzeyi bor karbür ile yüzey sertleştirme işlemine tabi tutulmuş öğütme kabıyla sağlanmıştır. Koruyucu ve yüzey aktif madde olarak oleik asit ve oleik asidi çözmek amacıyla hekzan ve heptan organik sıvıları kullanılmıştır. Öğütülen tozlar, hekzan ile yıkanarak oleik asitten arındırılmış ardından süzülüp kurutulmuştur. Kurutma işlemi Şekil 2.5'de verilen liyofilizatör yardımıyla -48 °C sıcaklıkta 3,1x10⁻¹ mbar basınç altında gerçekleştirilmiştir. 390 dakikalık öğütme sonrası tozların mikrofotoğrafi Şekil 3.6'de verilmiştir.

Öğütme öncesi pulsu şekilde olan tozların öğütme sonrası düzensiz şekle dönüştüğü görülmektedir. 390 dakikalık öğütme sonuucu parçacık boyutu 0,26 µm olarak ölçülmüştür. Mikro fotoğraftan tozlarını topaklandığı açıkça görülmektedir. Yüzey etken madde olarak kullanılan oleik asit öğütme anında tozların topaklanmasını engellese de öğütme sonrası toz yüzeylerinde ki oleik asitin hekzan ile yıkanıp kurutulmasının ardından tozlar tekrar topaklanmışlardır. Topaklanma, oleik asitten arındırılmış parçacıkların hem yüksek yüzey enerjisine sahip olması hem de manyetik karakterli olmasından dolayı meydana gelmiştir (Su vd., 2013).



Şekil 3. 6. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 390 dk.

3.2 Element Katkılı Nd-Fe-B Esaslı Alaşım Tozlarının Üretimi

Co, Ti ve Ni katkı elementleri Nd₃₃Fe₆₆B (veya Nd₁₅Fe₇₇B₈) temel alaşımına Nd₃₃Fe_(66-y)BM_y (y= 2 ağ.% M=Co, Ti ve Ni) ağırlık oranlarında katılarak katkı elementli Nd-Fe-B kalıcı mıknatıs üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, yukarıdaki formülasyon gereği Co, Ni ve Ti elementleri Nd₃₃Fe₆₆B alaşımına Fe elementi kontenjanından ağırlıkça %2 oranında katılmıştır. Co, Ni, Ti elementlerinin Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımına katılma şekli ve element oranları Bölüm 2.5.1 ve Tablo 2.3 ayrıntılı şekilde açıklanmıştır. Uygun oranlarda hazırlanan Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımı ve katkı elementleri melt spinning cihazına ait indüksiyon ünitesinde hegzagonal bor nitrür pota içerisinde eritilerek katkı elementli ön alaşımlar hazırlanmıştır. Katkı elementlerinin ana alaşıma homojen şekilde karışmasını sağlamak amacıyla hazırlanan ön alaşım üç kez tekrarlı şekilde eritilmiştir. Aşağıda Şekil 3.7 'de hazırlanan katkı elementli alaşımların makro fotoğrafları gösterilmiştir.

Hazırlanan element katkılı ön alaşımlardan melt spinning yöntemiyle toz üretme çalışmalarında, daha önce ön deneylerden elde edilen optimum parametreler kullanılmıştır.

Bu doğrultuda Co, Ni ve Ti katkı elementli Nd₃₃Fe₆₆B alaşımından toz üretme işlemlerinde en optimum parametreler olan -5 °C'ye soğutulan düz yüzeyli disk ve 52 m/s disk hızı parametreleri kullanılmıştır.



Şekil 3. 7. Co, Ni ve Ti elementi eklenerek üretilmiş Nd₃₃Fe₆₆B esaslı ön alaşımlar

3.3 Mikroyapı İncelemeleri

NdFeB miknatısların manyetik özellikleri, sahip oldukları mikroyapıdan önemli ölçüde etkilenir. Üretim yöntemi ve yöntemin değişkenleri, kritik oranlarda element ilavesi, ısıl işlem vb. işlemler tümüyle mikroyapıyı ve dolayısı ile manyetik özellikleri belirlemektedir. NdFeB esaslı mıknatıslarda ana faz olan Nd₂Fe₁₄B fazının ve Nd'ca zengin fazın, mikroyapıdaki dağılımları ve boyutu mıknatısın özelliklerinde tayin edici faktörlerdir (Lidong vd., 2014; Mo vd., 2007; Tang vd., 1988; C. Wang ve Yan, 2009; S. Y. Zhang vd., 2007).

Melt spinning yöntemi ile üretilen element katklı NdFeB alaşım tozlarının mikroyapıları, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), ve x-ışını difroktometresi (XRD) cihazlarında karakterize edilmiş ve sonuçları ortaya konmuştur.

3.3.1 Co Katkılı Nd33Fe64Co2B Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri

Pulsu toz formunda üretilen Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımı tozlarına ait mikroyapı görüntüleri Zeis ve FEI marka taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenerek elde edilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 3.8-3.9'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere eş eksenli ve nispeten ince taneli bir mikroyapı elde edilmiştir. Şekil 3.8'de verilen 14 verilen 14 µm kesit kalınlığında pulsu toz için ortalama hücre boyutu 0,18-0,64 µm arasında ölçülmüştür. Şekil 3.9'daki 6 µm kalınlığındaki pulsu toz için ortalama mikroyapı tane boyutu Image J programı kullanılarak 60 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. 8. Co elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 µm.



Şekil 3. 9. Co elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 6 µm.

Şekil 3.10'da Nd₃₃Fe₄₄Co₂B alaşımı tozlarına ait EDS analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 3.10.a'da gösterilen mikroyapı fotoğrafi üzerinde gri bölgelerden (tane içi) alınan noktasal EDS analizine göre bu bölgelerin ağırlıkça %68,03 Fe, %26,47 Nd ve %2,88 oranında Co elementlerini içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.10.d). Bu değerler, tane içi bölgenin sert manyetik faz olan Nd₂Fe₁₂Co₂B fazı olduğunu göstermektedir. Aynı mikroyapı üzerinde tane sınırlarından alınan EDS analizi sonuçlarına göre (ağırlıkça %84,82 Nd), tane sınırı bölgesinin Nd'ca zengin faz olduğuna işaret etmektedir (Şekil 3.10.e). Şekil 3.10.b ve Şekil 3.10.c'deki mikroyapılardan FEI marka elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla tane içi bölgede yapılan EDS analizi sonuçları (Şekil 3.10.f), Şekil 3.10.d'deki EDS analiz değerleri ile benzerlik göstermesi sonuçların doğruluğunu teyit etmektedir.



Şekil 3. 10. a), b), c) Co katkı elementli Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımı pulsu tozların mikroyapıları.
d) Tane içi bölgenin EDS analizi, e) tane sınırı bölgenin EDS analizi, f) tane içi bölgenin EDS analizi.

Co katkı elementli Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımı pulsu tozların XRD analizi sonucu Şekil 3.11'de verilmiştir. XRD analizine göre yapının Nd'ca zengin faz ve Nd₂(Fe,Co)₁₄B fazından oluştuğu görülmektedir. Rietveld analizine göre, tetragonal kristal kafes yapısına sahip, P42/mnm uzay grubunda yer alan ve uzay grup numarası 136 olan Nd₂(Fe, Co)₁₄B fazının (#98-061-2996) yapı içerisinde ağırlıkça oranı %96,3 olarak bulunurken, manyetik özelliklere olumlu yönde katkı yapan ancak paramanyetik özelliklere sahip Nd'ca zengin fazın ağırlıkça oranı %3,7 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. 11. Co katkı elementli Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımına ait tozların XRD deseni.

Şekil 3.12'de Co katkı elementli Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımına ait tozların geçirimli elektron mikroskobundan (TEM) alınan yüksek çözünürlüklü görüntüsü verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, üretilen pulsu tozların çok taneli bir yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 3.12.b'de kırmızı dikdörtgen içine alınan bölge üzerinde farklı kristagrofik yönlerde katılaşmış olan Nd₂(Fe,Co)₁₄B tanelerinin düzlemler arasındaki mesafeleri 0,209 ve 0,230 nm olarak ölçülmüş ve bu değerlere karşılık gelen düzlemlerin sırasıyla (133) ve (235) düzlemleri olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. 12. Co katkı elementli Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı.

3.3.2 Ni Katkılı Nd33Fe64Ni2B Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri

-5 °C'ye soğutulan disk kullanılarak yapılan Ni katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımı toz üretiminde de hızlı katılaştırılmış pulsu şekilli tozlar elde edilmiştir. Üretilen tozların SEM'de gerçekleştirilen mikroyapı analizleri sonucu çekilen mikrofotoğraflar Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'de sunulmuştur. Daha önceki toz mikroyapılarına benzer şekilde eş eksenli hücresel bir yapı elde edilmiştir. %2 oranında katılan Ni elementi ayrı bir faz olarak oluşmamış, yapı içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Şekil 3.13'de verilen 20 μm kalınlığındaki pulsu tozun ortalama tane boyutu 0,59 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.14'de verilen 14,5 μm kalınlığındaki pulsu tozun minimum ve maksimum tane boyutları 0,2 μm-0,84 μm aralığında değişmiştir.



Şekil 3. 13. Ni elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 20 μm.



Şekil 3. 14. Ni elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 µm.

Üretilen Ni elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımı tozlarına ait EDS analizleri Şekil 3.15'de verilmiştir. Şekil 3.15.a'da verilen mikroyapı üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, tane sınırları ağırlıkça %87,0 Nd, %2,54 Fe, %2,44 Ni ve %8,01 oranında B içermektedir. Elde edilen bu sonuçlar tane sınırının Nd'ca zengin faz olduğunu göstermektedir. Şekil 3.15.c'de FEG-SEM'de alınan mikroyapı görülmekte ve bu görüntü üzerinde tane içinden alınan EDS analizinden ağırlıkça %63,44 Fe, %34,68 Nd ve %1,88 Ni oranları elde edilmiştir. Bu oranlar yaklaşık olarak Nd₂(Fe,Ni)₁₄B sert manyetik fazının oranlarına yaklaşık olarak karşılık gelmektedir.



Şekil 3. 15. a) ve c) Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. b) Tane içi Nd₂Fe₁₄Ni₂B sert manyetik fazın EDS analizi sonucu, d) Nd'ca zengin fazın EDS analizi sonucu.

Şekil 3.16'da Ni katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B_8$ alaşımı tozlarına ait X-ışını kırınımı deseni sunulmuştur. Kırınım deseni incelendiğinde, yapıda Nd'ca zengin faz ve $Nd_2(Fe,Ni)_{14}B$ fazlarının bulunduğu HighScore Plus yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Söz konsusu fazların oranları ise Rietvelt analizine göre %93,2 oranında sert manyetik faz olan $Nd_2(Fe,Ni)_{14}B$ (#98-061-4100) ve %6,8 oranında tane sınırlarında oluşan Nd'ca zengin faz (#98-007-6593) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 16. Ni elementi katkılı Nd₃₃Fe₄₄Ni₂B alaşımı pulsu tozların XRD deseni.

Şekil 3.17'de Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B₈ alaşımı tozlarına ait TEM görüntüsü verilmiş ve kristografik yönlenmeleri farklı olan tanelerin düzlemler arasındaki mesafeleri ölçülmüştür. Şekil 3.17.b'de gösterilen kırmızı dikdörtgen içerisine alınan bölgenin büyütülmüş görüntüsü üzerinde düzlemler arası mesafeler her bir tane için hesaplanmıştır. Nd₂(Fe,Ni)₁₄B tanelerin düzlemler arasındaki mesafeler sırasıyla 0,212, 0,391, 438 ve 551 nm olarak ölçülmüş ve bu değerlere karşılık gelen düzlemler arasında (140), (120), (111) ve (020) düzlemleri olarak belirlenmiştir. Bu düzlemler arasında (140) düzlemi ise Nd₃₃Fe₄₄Ni₂B alaşımın manyetik özellik kazanmasını sağlayan Nd₂(Fe,Nİ)₁₄B fazının 44°'de ortaya çıkan %100'lük pikine karşılık gelmektedir.



Şekil 3. 17. Ni katkı elementli Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı.

3.3.3 Ti Katkılı Nd33Fe64Ti2B Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri

Nd₃₃Fe₆₆B alaşımına Fe elementi kontenjanından %2 ağırlık oranında katılan son element Ti elementidir. Hazırlanan Ti katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B ingot alaşımı melt spinning yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak toz haline getirilmiştir. Üretilen tozların SEM'de gerçekleştirilen mikroyapı analizleri sonucu çekilen mikrofotoğraflar Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da sunulmuştur. Co ve Ni katkılı alaşım tozlarının mikroyapılarına benzer şekilde, Ti katkılı alaşım tozları da eş eksenli hücresel yapıda katılaşmıştır. Ortalama hücre boyutunun pulsu toz kalınlığına bağlı olarak 0,3 µm-0,6 µm aralığında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. 18. Ti elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 21 µm.



Şekil 3. 19. Ti elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 4,6 µm.

Üretilen Ti elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozlarına ait EDS analizleri Şekil 3.20'de verilmiştir. Zeis marka taramalı elektron mikroskobundan Şekil 3.20.a'dan alınan EDS analizine göre tane içi bölgenin kompozisyonun ağırlıkça yaklaşık olarak %67,87 Fe, %26,78 Nd, % 2,59 Ti içerdiği tespit edilmiş ve tane içi bölgelerin Nd₁₅(Fe,Ti)₁₄B fazından oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 3.20.d). Aynı mikroyapı üzerinde tane sınırlarından alınan EDS analizi sonuçlarına göre, bu bölgelerin ağırlıkça %81,99 Nd içermesi bu fazın Nd'ca zengin faz olduğunu göstermektedir. FEI Nova Nano 450 marka SEM cihazında elde edilen ve Şekil 3.20.b ve c'de gösterilen mikroyapıdan tane içinden alınan EDS sonuçlarının %69,47 Fe, %28,43 Nd ve %2.10 Ti içermesi (Şekil 3.20.e) diğer EDS analiz sonucunu doğrulamaktadır.



Şekil 3. 20. (a), (b), (c) Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. (d) ve (e) tane içi bölgenin EDS analiz sonuçları, (f) tane sınırının EDS analizi.

Şekil 3.21'de ağırlıkça %2 Ti içeren Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozlarına ait X-ışını kırınımı deseni gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, yapıda Nd'ca zengin faz ve Nd₂(Fe,Ti)₁₄B fazı bulunmaktadır. Rietvelt analizine göre hesaplanan faz oranları ise %96,4 oranında sert manyetik faz olan Nd₂(Fe,Ti)₁₄B (#98-060-1411) fazı ve %3,6 oranında tane sınırlarında oluşan Nd'ca zengin faz (#98-015-0953) şeklindedir.



Şekil 3. 21. Ti elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı pulsu tozların XRD kırınım deseni.

Şekil 3.22'de Ti katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B_8$ alaşımı tozlarına ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü verilmiş ve kristografik yönlenmeleri farklı olan tanelerin düzlemler arasındaki mesafeler ImageJ yazılımı kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 3.22.b'de gösterilen kırmızı dikdörtgen içerine alınan bölgenin büyütülmüş görüntüsü üzerinde her bir $Nd_2(Fe,Ti)_{14}B$ tane için hesaplanan düzlemler arası mesafeler sırasıyla 0,143, 0,250, 0,168 ve 0,271 nm olarak ölçülmüş ve bu değerlere karşılık gelen düzlemler sırasıyla (161), (024), (342) ve (131) düzlemleri olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3. 22. Ti katkı elementli Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı.

3.4 Öğütülen Katkı Elementli Tozların XRD Analizleri

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere, melt spinning yöntemiyle üretilen katkı elementli Nd-Fe-B esaslı mıknatıs tozları doğrudan mıknatıs üretiminde kullanılamayacak kadar büyük boyutludurlar. Literatür çalışmalarından edinilen bilgilerden, Nd-Fe-B esaslı mıknatıs üretiminde optimum toz boyutunun 3-5 µm aralığında olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle, melt spinning yöntemiyle üretilen tozların vakum atmosferi altında ve yüzey etken madde ortamında bilyeli öğütme yöntemiyle öğütülüp boyutlarının küçültülmesi yoluna gidilmiştir.

3.4.1 Katkı Elementli Nd33Fe66B Alaşımı Tozlarının XRD Analizi

Tez kapsamında, -5 ° C 'ye soğutulan disk kullanılarak, Nd₃₃Fe₆₆B alaşımına Fe kontenjanından %2 oranında Co, Ni ve Ti elementleri katkılanarak, katkı elementli alaşım tozları üretilmiştir. Her bir katkı elementi kullanılarak üretilen tozların XRD analizi, karşılaştırma yapmak açısından, öğütülmemiş ve 390 dk.'ya öğütme süresi için birlikte verilmiştir.

i. Nd₃₃Fe₆₃Co₂B Alaşım Tozların XRD Analizi

-5 °C'ye soğutulan düz disk ile üretilen öğütülmemiş tozların ve koruyucu atmosfer altında 390 dk. öğütülmüş tozlara ait XRD kırınım deseni Şekil 3.23'de verilmiştir. Görüleceği üzere, her iki kırınım deseni arasında belirgin farklar bulunmaktadır. Melt spinning yöntemiyle üretilen pulsu tozlardaki (011) düzleminde yer alan paramanyetik Nd'ca zengin fazın şiddeti öğütme işlemi ile birlikte azalmaktadır. Uygulanan rietvelt analizi sonucunda öğütülen tozlardaki sert manyetik faz olan Nd₂(Fe,Co)₁₄B fazı oranı %99,8 ve Nd'ca zengin faz oranı ise %0,2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 23. Melt spinning yöntemiyle üretilen ve öğütülmemiş Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımı tozları ve aynı tozların 390 dak. öğütme sonucu elde edilen XRD desenleri.

ii. Nd₃₃Fe₆₄N_{i2}B Alaşım Tozlarının XRD Analizi

Ağırlıkça %2 oranında Ni içeren Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşım tozları ve 390 dak. öğütme sonrasında yapılan XRD analizi ile elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.24'de verilmiştir. Buna göre, %2 Co içeren alaşım tozlarının öğütülmesine benzer şekilde, 390 dk. öğütme işlemi sonucunda (011) düzleminde yer alan Nd'ca zengin faz neredeyse tamamen yok olmuş durumdadır. Rietvelt analizi sonucuna göre öğütme işlemiyle yapının tamamı Nd₂(Fe,Ni)₁₄B fazından oluşmaktadır. Öte yandan, öğütülmemiş tozlarda 47°'de yer alan kristalin piklerin 390 dk. öğütme işlemi sonucunda amorf yapıya dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 3. 24. Melt spinning yöntemiyle üretilen ve öğütülmemiş Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımı tozların ve aynı tozların 390 dak. öğütme sonucu elde edilen XRD desenleri.

iii. Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B Alaşımı Tozlarının XRD Analizi

Ti elementi katkılı öğütülmemiş Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozları ile 390 dak öğütme sonrasında elde edilen XRD desenleri Şekil 3.25'de verilmiştir. Burada en belirgin olarak ortaya çıkan özellik, (011) düzleminde yaklaşık 31°'de görünen Nd'ca zengin fazın pik şiddeti öğütme işlemiyle büyük bir azalma göstermiştir. Öğütme işlemi sayesinde, tane sınırlarının yapı içerisinde kırılması ile serbest kalan Nd'ca zengin fazın Nd₂(Fe,Ti)₁₄B fazına katılarak bu fazın oranının artmasına neden olmaktadır. Öğütülmemiş %2 Ti katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozlarda 47°'de ortaya çıkan Nd₂(Fe,Ti)₁₄B kristalli faz, 390 dk. öğütme işlemi sonucunda amorf yapıya dönüşmüştür. Rietvelt analizine göre yapının tamamı Nd₂(Fe,Ti)₁₄B fazından oluşmaktadır.



Şekil 3. 25. Melt spinning yöntemiyle üretilen öğütülmemiş Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozların ve aynı tozların 390 dak. öğütme sonucu elde edilen XRD desenleri.

3.5 Manyetik Özelliklerin İncelenmesi

Tez kapsamında üretilen malzemelerin manyetik karakteristiklerini belirlemen amacıyla titreşimli örnek manyetometresi (VSM) cihazı kullanılmıştır. Manyetik ölçümlere ingot halindeki Nd₃₃Fe₆₆B manyetik alaşımı ile başlanmış, yapılan ölçümlerle alaşımın manyetik özellikleri ortaya çıkartılmıştır. Daha sonra melt spinning yöntemi ile Co, Ni ve Ti katkı elementli olarak üretilen Nd₃₃Fe₆₆B alaşımı tozların optimum öğütme süresi sonrasında manyetik karakteristikleri VSM ölçümleri ile ortaya konmuştur.

3.5.1 İngot Alaşımın Manyetik Karakterizasyonu

Oda sıcaklığında manyetik ölçümleri yapılan ve Şekil 3.26'da M-H histerezis eğrisi verilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımında, kalıcı manyetizasyon ve koersivite değerleri sırasıyla 9,990 emu/g ve 359 Oe olarak bulunmuştur. $Nd_{33}Fe_{66}B$ temel alaşımının sahip olduğu dendritik kaba mikroyapı ve yapı içerisinde bulunan yumuşak manyetik fazın (α -Fe)

miktarlarının yüksek olması, koersivite değerinin nispeten düşük olmasına neden olmuştur. Ayrıca, yapı içeresindeki Nd'ca zengin fazın bazı bölgelerde tane sınırlarında bulunması, bazı bölgelerde ise ayrı faz bölgeleri oluşturmasından dolayı kalıcı mıknatıslık değeri düşük bulunmuştur.



Şekil 3. 26. a) Nd₃₃Fe₆₆B ingot alaşımının M-H eğrisi, b) ikinci bölgeden alınan demanyetizasyon eğrisi.

3.6 Element Katkılı Nd₃₃Fe₆₆B Alaşımı Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu

Element katkılı tozların üretiminde -5 ° C 'ye soğutulmuş düz disk kullanılarak üretim gerçekleştirilmiş ve bu tozlar 390 dak. sürede öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Element katkılı tozların manyetik karakterizasyonu ile ilgili sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.6.1 Co Katkılı Nd33Fe64Co2B Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu

Yapılan araştırmalar neticesinde, düşük oranda katkılanan Co elementi ilavesinin Nd-Fe-B alaşımında Curie sıcaklığını arttırcı yönde etki yaptığı anlaşılmıştır. Nd33Fe66B manyetik alaşımının termal özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla Fe elementi üzerinden ağırlıkça %2 oranında Co elementi katılarak Co katkılı Nd33Fe64Co2B alaşımı tozları üretilmiştir. Bu tozların vakum altında ve koruyucu yüzey aktif madde ortamında (oleik asit+hegzan+heptan) 390 dak'lık öğütme süresi sonucunda elde edilen manyetizasyon

eğrileri Şekil 3.27'de verilmiştir. Melt spinning yöntemiyle üretilmiş Co katkılı Nd33Fe66B alaşımı pulsu şekilli tozların öğütülmemiş haldeki koersivite değeri 0,980 kOe olarak elde edilirken, 390 dk. öğütme işlemi sonucunda 4,06 kOe'e ulaşmıştır. Yapılan literatür araştırmalarından, Co elementinin Nd₃₃Fe₆₆B alaşımına esas katılma sebebinin koersiviteyi artırmak olmayıp, tam aksine manyetik özelliklerden ödün vererek Nd-Fe-B esaslı alaşımların Curie sıcaklığını artırmaya yönelik olduğu görülmüştür (Kwon ve Yang, 2002; B.-M. Ma ve Narasimhan, 1986; Melsheimer vd., 1999; Szymura vd., 1991). S. Szymura ve arkadaşları, Co ilavesi ile NdFeB esaslı kalıcı mıknatısların manyetik özelliklerini ve korozyon direncini iyileştirme adına gerçekleştirdikleri çalışmalarda, Nd₁₆Fe_{76-x}Co_xB₈ (x=0-30 %at.) kompozisyonuna sahip alaşımı geleneksel toz metalurjisi yöntemiyle üretmişlerdir. Yaptıkları manyetik ölçümler sonucu, Curie sıcaklığının ilave edilen Co miktarı ile değişkenlik gösterdiğini, Co oranının at. %15'ten düşük olması halinde Curie sıcaklığındaki artışın 11.8 K, Co oranının at. %15'ten yüksek olması durumunda (en fazla %30) sıcaklığın 7.8 K artış sergilediğini göstermişlerdir. Kalıcı mıknatıslık değeri %15 Co ilavesine kadar Co miktarının artışı ile düşüş göstermiş, ancak %15'ten daha fazla Co katılması durumunda artarak başlangıç kalıcı mıknatıslık değerine kadar ulaşabilmiştir. Koersivite değeri ise artan Co ilavesi ile düşüş göstermiştir (Szymura vd., 1991) . H. W. Kwon ve arkadaşlarının Nd₁₅(Fe_{1-x}Co_x)₇₇B₈ alaşımını kullandıkları bir başka çalışmada, alaşıma Co ilavesi (x=0~0.6 %at.) ile manyetik özelliklerdeki değişimi incelemişlerdir. Yapılan incelemelerde artan Co ilavesi ile koersivite ve kalıcı mıknatıslıkta kademeli olarak bir düşüşün söz konusu olduğunu belirtmişlerdir (Kwon ve Yang, 2002).



Şekil 3. 27. Co katkılı Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

3.6.2 Ni Katkılı Nd33Fe64Ni2B Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında Ni elementi ağırlıkça %2 oranında Nd₃₃Fe₆₆B alaşımına katılarak katkı elementli Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımı üretilmiş ve bu alaşımın hızlı katılaştırma ve öğütme işlemleri sonrasında manyetik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Yapılan literatür araştırmasında, Ni elementinin Nd-Fe-B esaslı mıknatısların manyetik özelliklerini iyileştirdiği belirtilmekte ancak, yapılan pek çok çalışmada Ni elementinin esas fonksiyonunun Nd-Fe-B esaslı mıknatısların korozyon direncini arttırmak olduğu

vurgulanmıştır (Shen vd., 2017; Y. Wang vd., 2011; X. Yang vd., 2010). Melt spinning yöntemiyle üretilen ve daha sonra koruyucu atmosfer altında 390 dak. öğütülen Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşım tozlarına ait M-H grafikleri Şekil 3.28'de verilmiştir. Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşım tozların öğütülmemiş durumda ve 390 dak. öğütme işlemi sonrası koersivite değerleri sırasıyla 1,2 kOe ve 5,6 kOe olarak bulunurken, kalıcı mıknatıslık değerleri ise sırasıyla 11 emu/g ve 43 emu/g olarak belirlenmiştir. X. G. Cui ve arkadaşlarının Ni ilavesi ile Nd-Fe-B mıknatısların mikroyapı ve manyetik özelliklerini inceledikleri çalışmada ve yapılan VSM ölçümlerinde, artan Ni oranıyla kalıcı mıknatıslık ve maksimum enerji ürününün kademeli olarak azaldığını, koersivitenin başlangıçta artış gösterdiği, ancak artan Ni oranıyla düsüs gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Koersivitenin maksimum değerine at. %0,3'lük Ni katkısında erişilmiş, ulaşılan maksimum değerin katkısız mıknatısın koersivite değerinden yaklaşık %12,3 kadar büyük olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, mıknatıslar için ayırt edici bir özellik olarak kullanılan (BH)max + Hcj değeri, artan Ni içeriği ile artmış, maksimum değerine at. %0,3 Ni içeren mıknatısta erişilmiştir. Ağırlıkça %0,3 Ni katkılı mıknatısın koersivite değerindeki artışın, Fe yerine gelen Ni'in nadir toprak elementinin (Nd) alt kafes yapısını etkileyerek anizotropiye sebep olması (koersivitenin anizotropiye bağlı bir parametre olması) nedeniyle gerçeklestiğini ileri sürmüşlerdir (Cui vd., 2017).



Şekil 3. 28. Ni katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

3.6.3 Ti Katkılı Nd33Fe64Ti2B Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu

Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar günümüzde birçok uygulamada koersivitelerinin yüksek olmasından dolayı tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında, Ti elementi koersiviteyi artırmaya yönelik olarak Nd₃₃Fe₆₆B yapısına ağırlıkça %2 oranında eklenmiştir. Melt spinning yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen ve sonrasında 390 dak süre ile öğütülen Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozlara ait M-H grafikleri Şekil 3.29'da gösterilmiştir. Melt spinning yöntemiyle üretilen ve öğütülmemiş haldeki Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozlarının

koersivite değeri 3.52 kOe olarak ölçülmüştür. Ti elementi katkılı Nd33Fe64Ti2B alaşımı tozların 390 dk. öğütülmesi sonucu koersivite 6,4 kOe olarak ölçülmüştür. Marzena Spyra ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, sırasıyla atomik olarak %7 ve %8 Nd içeren Nd₇Fe_{79-x}B₁₄Ti_x ve Nd₈Fe_{78-x}B₁₄Ti_x alaşımları içerisine %0-4 arasında Ti ekleyerek ark melting yöntemi ile alaşım üretmişlerdir. Elde edilen alaşımlar melt spinning yöntemi ile şerit haline getirilmiştir. Yapılan manyetik ölçümler neticesinde, Ti içermeyen Nd7Fe79B14 alaşımının koersivite değeri 2,7 kOe olarak ölçülürken, Ti elementi ilave edilen Nd₇Fe₇₅B₁₄Ti₄ alaşımının koersivitesinin ise 4,7 kOe olduğunu ifade etmişlerdir. Katkısız Nd₈Fe₇₈B₁₄ alaşımın koersivite değeri 4 kOe iken, Ti elementi ilave edilen Nd₈Fe₇₄B₁₄Ti₄ alaşımın koersivite değerinin ise 8,1 kOe olarak ölçüldüğünü belirtmişlerdir. %8 Nd içeren alaşımın daha yüksek sonuçlar vermesi, Ti katkısının mikroyapıda tane boyutunun küçülmesine sebep olmasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir (Spyra vd., 2010). Yapılan birçok çalışmada, koersivitenin artmasına neden olan mekanizmanın temelde çekirdeklenmeye dayandığı ve element katkısının manyetik özellikleri olumsuz yönde etkileyen α-Fe fazının oluşmasını engellediği gibi NdFeB mıknatısların yapısındaki sert manyetik fazın (Nd₂Fe₁₄B) kristallenmesine de yardımcı olduğu vurgulanmaktadır (Bilovol vd., 2014).



Şekil 3. 29. Ti katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

3.7 Termal Özelliklerin Karakterizasyonu

Nd-Fe-B 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 düşük Curie sıcaklıklarına sahip olmaları kullanımlarını sınırlamaktadır (G. Ding vd., 2015; Pinkerton vd., 2016; Zhong vd., 2017). NdFeB esaslı sert mıknatısların, keşfedildikleri günden bugüne, Curie sıcaklıklarını yükseltme konusundaki çalışmlara devam etmektedir (Kim, 1988; Kwon ve Yang, 2002; B.-M. Ma ve Narasimhan, 1986; Melsheimer vd., 1999; Pinkerton vd., 2016).

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. Hızlı katılaştırılarak üretilmiş ferromanyetik alaşımlarda domen boyutlarının azalmasına bağlı olarak Curie sıcaklığında bir miktar artış meydana geldiği belirtilmektedir.

Tez kapsamında melt spinning yöntemiyle ve farklı proses parametreleri ile üretilen katkısız ve katkı elementli tozların DSC analizi yoluyla Curie sıcaklıkları belirlenmiştir.

3.7.1 Temel Alaşımın Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Curie sıcaklığı ölçümlerine temel alaşım olan ingot haldeki Nd₃₃Fe₆₆B sert manyetik alaşımı ile başlanmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen DSC eğrileri Şekil 3.30'da sunulmuştur. 100-900 °C sıcaklıkları arasında alınan DSC eğrisinin tamamı verilmiştir. DSC ölçümünde elde edilen grafiklerdeki pik şiddeti çok düşük olarak ortaya çıkmıştır. Curie sıcaklığındaki değişimin daha kolay fark edilebilmesi için, diğer tüm DSC eğrilerinde sadece belirli bir sıcaklık aralığı verilerek Curie sıcaklığının daha belirgin şekilde ortaya çıkması sağlanmıştır. Bu yöntem literatürde de yaygın olarak kullanılmaktadır. İngot alaşımı üzerinde yapılan termal analiz sonucunda Curie sıcaklığı 279 °C olarak belirlenmiştir. Nd₃₃Fe₆₆B ingot alaşımının Curie sıcaklığının nispeten düşük çıkmasındaki en önemli neden, sert manyetik faz oranın diğer fazlara göre düşük olması ve mikroyapı tane boyutunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3. 30. Nd₃₃Fe₆₆B ingot alaşımına ait DSC eğrisi.

3.7.2 Nd₃₃Fe₆₆B Temel Alaşımı Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Ferromanyetik özelliklerin paramanyetik özelliklere dönüştüğü sıcaklık olan Curie sıcaklığı, -5 ° C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozlar için 342 ° C olarak bulunmuştur. (Şekil 3.31).



Şekil 3. 31. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.

Toz boyutunu küçültmek amacıyla vakumlu atmosfer altında yüzey etken madde kullanılarak gerçekleştirilen yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemi sonrası azalan parçacık boyutu Curie sıcaklığının artmasını sağlamıştır. -5 °C yüzey sıcaklığına sahip düz disk kullanılarak üretilen ve 390 dak. öğütülen Nd₃₃Fe₆₆B manyetik alaşımı tozların Curie sıcaklığı 346 ° C'ye yükselmiştir (Şekil 3.32).



Şekil 3. 32. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen Nd₃₃Fe₆₆B pulsu tozların 390 dak. öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi.

3.7.3 Katkı Elementli Nd₃₃Fe₆₆B Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Literatürde yapılan çalışmalarda Curie sıcaklığını yükseltmedeki en etkin yöntemin Nd-Fe-B esaslı alaşımlara belirli oranlarda element katkısı yapmak olduğu ifade edilmektedir (Dan; vd., 2014; Duc-The vd., 2009; Kwon ve Yang, 2002; Melsheimer vd., 1999; Pinkerton vd., 2016; Zhong vd., 2017).

Nd₃₃Fe₆₆B alaşımına katılan Co, Ni ve Ti elementlerinin Curie sıcaklığı üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla Hitachi marka DSC cihazı kullanılarak 5 ° C/dak. ısıtma hızında ve azot atmosferinde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen grafikler aşağıda sunulmuştur.

a) Co Katkılı Nd₃₃Fe₆₄Co₂B Alaşım Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Nd-Fe-B esaslı mıknatısların termal stabilizasyonunu sağlamak için yapıya katılan ve Curie sıcaklığını kesin olarak arttırdığı bilinen Co elementi bu tez kapsamında ağırlıkça %2 oranında eklenerek Curie sıcaklığındaki etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.33'te gösterilmiştir. Şekil 3.33.a'da verilen ve soğutmalı düz disk kullanılarak gerçekleştirilen pulsu tozlara ait DSC eğrisinden Curie sıcaklığının 376 °C olduğu belirlenmiştir. Hızlı katılaştırılarak üretilen pulsu tozların koruyucu ortamda yüksek enerjili bilyeli öğütme ile 390 dak. öğütülmesi bu sıcaklık değerini yaklaşık olarak 432 °C'ye ulaştırmıştır (Şekil 3.33.b). Melsheimer ve arkadaşçalarının melt spinning yöntemini kullanarak üretikleri Nd₁₂Fe₆₂Co₂₀B₆ esaslı alaşıma atomik olarak %12-24 arasında Co kattıkları alaşım için Curie sıcaklığını 407 °C olarak belirlemişlerdir. Co elementi oranının %10'dan daha fazla artırılması ile Curie sıcaklığının 507 °C ulaştığını ifade etmişlerdir. Ancak, artan Co oranıyla Curie sıcaklığında artış sağlanmasına rağmen koersivitenin önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir (Melsheimer vd., 1999).


Şekil 3. 33. Co katkılı Nd₃₃Fe₆₄Co₂B alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

b) Ni Katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B Alaşım Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Ağırlıkça %2 Ni içeren Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımına ait DSC eğrileri Şekil 3.34'de verilmiştir. Yapılan DSC ölçümleri sonucunda Ni elementi katkısının NdFeB mıknatısların Curie sıcaklığının artışı konusunda bir etkisinin olmadığı gibi, düşük bir miktarda da olsa Curie sıcaklığının düşmesine neden olduğu anlaşılmıştır. Ni katkılı öğütülmemiş duruda pulsu şekilli tozlar için Curie sıcaklığı 317 °C olarak ölçülürken, tozların 390 dak öğütülmesi ile Curie sıcaklığı 342 °C'ye yükselmiştir. (Şekil 3.34.b)



Şekil 3. 34. Ni katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ni₂B alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

c) Ti Katkılı Nd₃₃Fe₆₄T_{i2}B Alaşım Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Ti katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı pulsu tozlarının ve 390 dak. koruyucu atmosfer altında öğütülen tozlara ait DSC eğrileri Şekil 3.35'de verilmiştir. DSC eğrileri incelendiğinde, Curie sıcaklığında düşük oranda da olsa bir atışın gerçekleştiği görülecektir. Melt spinning yöntemiyle üretilen pulsu tozlara ait DSC eğrisinde Curie sıcaklığı 356 °C olarak tespit edilirken (Şekil 3.35.a), öğütme işlemi ile bu değer 370 °C'ye ulaşmıştır (Şekil 3.35.b). Termal ve manyetik özelliklerin her ikisinin de aynı anda incelendiğinde, tez kapsamında eklenen element katkıları arasında yüksek koersivite ve kalıcı mıknatıslığın yanında, Curie sıcaklığı konusunda her ne kadar Co katkısına göre düşük oranda artış sağlasa da, ağırlıkça %2 Ti içeren Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşım ön plana çıkmaktadır.



Şekil 3. 35. Ti katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

4 SONUÇLAR

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Melt spinning ünitesinde -5 ° C'ye soğutulmuş düz disk kullanılarak üretilen element katkılı $Nd_{32}Fe_{(67-y)}B_1$ (y= 2 ağ.% Co, Ti ve Ni) sert (kalıcı) manyetik alaşımı tozlarının şekli pulsudur.

2. Üretilen Nd₃₃Fe₆₆B alaşımı tozların XRD ve EDS analizleri sonucu mikroyapılarının esas itibariyle tane içinde yer alan Nd₂Fe₁₄B sert manyetik fazdan ve tane sınırında bulunan manyetik olmayan Nd'ca zengin faz oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun dışında, bazı tozlarda, az miktarda da olsa yumuşak manyetik faz olan α -Fe fazının mevcut olduğu anlaşılmıştır.

3. Melt spinning yöntemiyle çeşitli işlem parametreleri ile üretilen tozlar boyut küçültmek amacıyla vakum altında koruyucu etken madde ortamında 390 dakika öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Üretilen pulsu tozların öğütme işleminde elde edilen parçacık boyutu 0,26 µm olarak ölçülmüştür.

4. Üretilen tozlara boyut küçültmek amacıyla uygulanan, vakum altında koruyucu etken madde ortamında 390 dakika öğütme işleminin Curie sıcaklığını arttırıcı etkisi olduğu görülmüştür.

5. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların soğuma hızları toz boyutuna bağlı olarak $0,45 \times 10^6$ - $5,95 \times 10^6$ K/s olarak bulunmuştur.

6. Melt spinnig yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen Co katkılı Nd₃₃Fe₆₄Co₂B öğütülmemiş pulsu şekilli ve 390 dk. sürede koruyucu atmosfer altında öğütülen tozların koersivite değerleri sırasıyla 0,98 kOe ve 4,06 kOe, Curie sıcaklıkları ise 376 °C ve 432 °C olarak ölçülmüştür. Öğütme sonrası Co elementi ilave eklenmiş alaşımın hem Curie sıcaklığında hem de koersivite değerinde artış gerçekleşmiştir.

7. Melt spinnig yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen Ti elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozların öğütme öncesi koersiviteleri 3,52 kOe ve 390 dak süre öğütme sonrası 6,4 kOe olarak ölçülmüştür. Curie sıcaklığı ise öğütme işlemi ile birlikte 356 °C'den 370 °C'ye artmıştır.

8. Melt spinnig yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen Ni elementi katkılı Nd₃₃Fe₆₄Ti₂B alaşımı tozların öğütme öncesi koersiviteleri 1,2 kOe ve 390

dak süre öğütme sonrası 4,06 kOe olarak ölçülmüştür. Curie sıcaklığı ise öğütme işlemi ile birlikte 317 °C'den 342 °C'ye artmıştır.

5 ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen bulgulardan ve deneyimlerden, daha yüksek manyetik ve termal özelliklere sahip mıknatısların üretilmesi konusundaki öneriler aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- Kullanılan Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımındaki Nd, Fe ve B elementlerinin ağırlık veya atomik oranları değiştirilerek, yine Nd-Fe-B esaslı ancak daha farklı alaşımlar denenebilir.
- 2. Kullanılan Nd₃₃Fe₆₆B temel alaşımı yerine Nd₂₀Fe₇₆B₄, Nd₂₀Fe₇₄B₆, Nd₁₄Fe₇₇B₉ vb. gibi alaşımlar temel alaşım olarak denenebilir.
- 3. Ni, Ti ve Co elementleri yerine Cu, Al, vb. gibi farklı katkı elementleri denenebilir.
- Melt spinning ünitesinde diski soğutmak amacıyla kullanılan freon gazı yerine, soğutma etkisi daha yüksek gaz veya gaz karışımları kullanılarak diskin sıcaklığı --5 °C'den daha düşük değerlere indirilebilir. Böylece, daha ince bir mikroyapı ve daha yüksek manyetik özellikler elde edilebilir.

6 KAYNAKLAR

- Arvidson, B. R. ve Fritz, A. J., Congrès international de minéralurgie. 15 1985, New inexpensive high-gradient magnetic separator: 317-329.
- Askeland, D. R. ve Phulé, P. P., 2003. The science and engineering of materials.
- Ataca, C., 2008. MAGNETISM OF TRANSITION METAL NANOWIRES, July 2008, bilkent university, Department of Physics.
- Bai, G., Gao, R. W., Sun, Y., Han, G. B. ve Wang, B., 2007. Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 308,1, 20-23.
- Başoğlu, M. ve Yanmaz, E., 2013. Effects of Sintering Temperature on Microstructure and Magnetic Properties of Nd–Fe–B Magnets, <u>Journal of Superconductivity and Novel Magnetism</u>, 26,5, 1703-1705.
- Bilovol, V., Ferrari, S., Derewnicka, D. ve Saccone, F. D., 2014. XANES and XPS study of electronic structure of Ti-enriched Nd–Fe–B ribbons, <u>Materials Chemistry and Physics</u>, 146,3, 269-276.
- Brown, D., Ma, B.-M. ve Chen, Z., 2002. Developments in the processing and properties of NdFeBtype permanent magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 248,3, 432-440.
- Buschow, K. H. J., de Mooij, D. B., Sinnema, S., Radwanski, R. J. ve Franse, J. J. M., 1985. Magnetic and crystallographic properties of ternary rare earth compounds of the type R2Co14B, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 51,1, 211-217.
- Buschow, K. H. J., Naastepad, P. A. ve Westendorp, F. F., 1969. Preparation of SmCo5 Permanent Magnets, Journal of Applied Physics, 40,10, 4029-4032.
- Callister, W. D. ve Rethwisch, D. G., 2011. Materials science and engineering, 5, John Wiley & Sons NY.
- Campbell, P., 1996. Permanent magnet materials and their application, Cambridge university press.
- Chakka, V. M., Altuncevahir, B., Jin, Z. Q., Li, Y. ve Liu, J. P., 2006. Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling, *Journal of Applied Physics*, 99,8, 08E912.
- Chang, K. E. ve W. Warren, G., 1995. The effect of absorbed hydrogen on the corrosion behavior of NdFeB alloys, 31.
- Chaudhary, V. ve Ramanujan, R. V., 2016. Magnetocaloric Properties of Fe-Ni-Cr Nanoparticles for Active Cooling, 6.
- Chin, T. S., Lin, C. H., Huang, Y. H., Yau, J. M., Heh, S. J. ve King, F. D., 1993. Enhanced thermal stability of sintered (Nd,Dy)(Fe,Co)B magnets by the addition of Ta or Ti, <u>IEEE</u> <u>Transactions on Magnetics</u>, 29,6, 2788-2790.
- Christodoulou, C. N., Schlup, J. ve Hadjipanayis, G. C., 1987. Oxidation of Fe-R-B powders during preparation of permanent magnets, *Journal of Applied Physics*, 61,8, 3760-3762.

Coey, J., 1995. Rare-earth magnets, Endeavour, 19,4, 146-151.

- Coey, J. M., 2010. Magnetism and magnetic materials, Cambridge University Press.
- Coey, J. M. D., 1996. Rare-earth iron permanent magnets, Oxford University Press.
- Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W. ve Pinkerton, F. E., 1984a. High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets, <u>Applied Physics Letters</u>, 44,1, 148-149.
- Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W. ve Pinkerton, F. E., 1984b. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited), <u>Journal of Applied Physics</u>, 55,6, 2078-2082.
- Cui, X., Wang, X., Yin, G., Cui, C., Xia, C., Ma, T., Wang, C., Peng, B., Pan, J. ve Mei, P., 2017. Magnetic properties and microstructure of sintered NdFeB magnets with intergranular addition of Ni powders, Journal of Alloys and Compounds, 726, 846-851.
- Cullity, B. D. ve Graham, C. D., 2011. Introduction to magnetic materials, John Wiley & Sons.
- Dan;, N. H., Thanh;, P. T., Yen;, N. H. ve Hung;, L. T., 2014. Enhancing Coercivity of Sintered Nd-Fe–B Magnets by Nanoparticle Addition, <u>IEEE Transactions on Magnetics</u>, 50,6, 1-4.
- de Lacheisserie, É. d. T., Gignoux, D. ve Schlenker, M., 2002. Magnetism, Magnetostrictive materials, Springer, 213-234.
- Decurtins, S., 2003. Magnetic Materials. Fundamentals and Device Applications. Edited by Nicola Spaldin, <u>Angewandte Chemie International Edition</u>, 42,47, 5791-5791.
- Degri, M. J. J., 2014. The processing and characterisation of recycled NdFeB-type sintered magnets, University of Birmingham.
- Derewnicka, D., Lede, E., Pagnola, M., Saccone, F., Spyra, M., Leonowicz, M. ve G. Pampillo, L., 2012. Transformation of the crystalline and electron structures of the NdFeB alloys.
- Derewnicka, D., Lede, E., Pagnola, M., Saccone, F., Spyra, M., Leonowicz, M. ve Pampillo, L., Proceedings of the 22nd International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications 2012, Transformation of the crystalline and electron structures of the NdFeB alloys modified with Titanium: 313.
- Ding, G., Guo, S., Cai, L., Chen, L., Yan, C., Lee, D. ve Yan, A., 2015. Enhanced Thermal Stability of Nd-Fe-B Sintered Magnets by Intergranular Doping Y₇₂Co₂₈ Alloys, <u>IEEE Transactions</u> <u>on Magnetics</u>, 51,8, 1-4.
- Ding, J., Li, Y. ve Yong, P., 1998. A comparative study of melt-spun ribbons of Nd12Fe82B6 and Nd15Fe77B8, Journal of Physics D: Applied Physics, 31,20, 2745.
- Duc-The, N., Hong-Gam, D., Hoang-Hai, N., Chau, N., Mohammed, B. ve Duc-Quang, H., 2009. The microstructure, high performance magnetic hardness and magnetic after-effect of an α-FeCo/Pr 2 Fe 14 B nanocomposite magnet with low Pr concentration, <u>Nanotechnology</u>, 20,16, 165707.
- Durrant, A. J., 2014. The effect of microstructure and composition on HDDR processing of scrap magnets, University of Birmingham.

- Durst, K. D. ve Kronmüller, H., 1987. The coercive field of sintered and melt-spun NdFeB magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 68,1, 63-75.
- The Earth's Magnetic Field and Paleomagnetism. http://earthsci.org/education/teacher/basicgeol/platec/platec.html Earth Science Australia Plate Tectonics.
- Engelmann, H. J., Kim, A. S. ve Thomas, G., 1997. Microstructure and magnetic effects of small Cu additions to (Nd,Dy)FeB magnets, <u>Scripta Materialia</u>, 36,1, 55-62.
- Fang, X., Shi, Y. ve Jiles, D. C., 1998. Modeling of magnetic properties of heat treated Dy-doped NdFeB particles bonded in isotropic and anisotropic arrangements, <u>IEEE Transactions on</u> <u>Magnetics</u>, 34,4, 1291-1293.
- Fischer, R., Schrefl, T., Kronmüller, H. ve Fidler, J., 1996. Grain-size dependence of remanence and coercive field of isotropic nanocrystalline composite permanent magnets, <u>Journal of</u> <u>Magnetism and Magnetic Materials</u>, 153,1, 35-49.
- Goran Drazic, Spomenka Kobe ve Saje, B., http://sv.rkriz.net/classes/MSE2094 NoteBook/96ClassProj/examples/neodym.html Neodymium-Iron-Boron Application. 28.04.1996.
- Grössinger, R., 2008. Characterisation of hard magnetic materials, <u>J. Electrical Engineering</u>, 59, 15-20.
- Grössinger, R., Heiss, S., Hilscher, G., Kirchmayr, H., Krewenka, R. ve Wiesinger, G., 1989. The effect of substitutions on the hard magnetic properties of Nd-Fe-B based materials, Journal of magnetism and magnetic materials, 80,1, 61-66.
- Guozhi, X., Yuping, W., Xiaoyan, L., Zehua, W., Pinghua, L., Benxi, G. ve Youwei, D., 2006a. Ferromagnetic/antiferromagnetic exchange coupling in melt-spun NdFeB nanocomposites, Journal of Non-Crystalline Solids, 352,21, 2137-2142.
- Guozhi, X., Yuping, W., Xiaoyan, L., Zehua, W., Pinghua, L., Benxi, G. ve Youwei, D., 2006b. Ferromagnetic/antiferromagnetic exchange coupling in melt-spun NdFeB nanocomposites, Journal of Non-Crystalline Solids, 352,21-22, 2137-2142.
- Henderson, L., 1997. Gas atomization of neodymium-iron-boron hard magnetic materials, <u>Metal</u> <u>Powder Report</u>, 9,52, 45.
- Herbst, J., 1991. R 2 Fe 14 B materials: Intrinsic properties and technological aspects, <u>Reviews of</u> <u>Modern Physics</u>, 63,4, 819.
- Herbst, J. F., Croat, J. J., Pinkerton, F. E. ve Yelon, W. B., 1984. Relationships between crystal structure and magnetic properties inNd2Fe14B, <u>Physical Review B</u>, 29,7, 4176-4178.
- Hirosawa, S., Kanekiyo, H. ve Miyoshi, T., 2004. Unusual effects of Ti and C additions on structural and magnetic properties of Nd–Fe–B nanocomposite magnets in a B-rich and Nd-poor composition range, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 281,1, 58-67.
- İcin, K., 2016. Nd-Fe-B Esaslı Sert (Kalıcı) Mıknatısların Melt-Spinning Yöntemiyle Üretimi, Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Jiang, H. ve O'Shea, M., 2000. Structure and magnetic properties of NdFeB thin films with Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, and V buffer layers, Journal of magnetism and magnetic materials, 212,1, 59-68.
- Jiang, H. ve O'Shea, M. J., 2000. Coercitivity and its temperature dependence in NdFeB thin films with Cr, Mo, Ti, or Ta buffer layers, <u>Journal of Applied Physics</u>, 87,9, 6131-6133.
- Jiang, J., Zeng, Z., Yu, J., Wu, J. ve Tokunaga, M., 2001. The effect of Co addition on the fracture strength of NdFeB sintered magnets, <u>Intermetallics</u>, 9,4, 269-272.
- Jiles, D., 2015. Introduction to magnetism and magnetic materials, CRC press.
- Jiles, D. C., 2003. Recent advances and future directions in magnetic materials, <u>Acta Materialia</u>, 51,19, 5907-5939.
- Kaynar, M. B., 2014. Ferrit Tabanlı Nanokompozit Malzemelerde Mikrodalga Soğurma Özelliklerinin Araştırılması.
- Ketov, S. V., Yagodkin, Y. D., Lebed, A. L., Chernopyatova, Y. V. ve Khlopkov, K., 2006. Structure and magnetic properties of nanocrystalline SrFe12O19 alloy produced by high-energy ball milling and annealing, <u>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</u>, 300,1, e479-e481.
- Khazdozian, H. A., Hadimani, R. L. ve Jiles, D., 2015. Size Reduction of Permanent Magnet Generators for Wind Turbines Using Halbach Cylinders, <u>2015 Ieee Magnetics Conference</u> (Intermag).
- Kim, A. S., 1988. Magnetic properties of NdDyFeCoAlB alloys, <u>Journal of Applied Physics</u>, 63,8, 3975-3977.
- Kim, A. S. ve Camp, F. E., 1995. Effect of minor grain boundary additives on the magnetic properties of NdFeB magnets, <u>IEEE Transactions on Magnetics</u>, 31,6, 3620-3622.
- Kim, A. S. ve Camp, F. E., 1996. High performance NdFeB magnets (invited), Journal of Applied <u>Physics</u>, 79,8.
- Knoch, K., Grieb, B., Henig, E.-T., Kronmuller, H. ve Petzow, G., 1990. Upgraded Nd-Fe-B-AD (AD= Al, Ga) magnets: wettability and microstructure, <u>IEEE Transactions on Magnetics</u>, 26,5, 1951-1953.
- Kodama, R. H., 1999. Magnetic nanoparticles, <u>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</u>, 200,1– 3, 359-372.
- Kools, F., Morel, A., Grössinger, R., Le Breton, J. M. ve Tenaud, P., 2002. LaCo-substituted ferrite magnets, a new class of high-grade ceramic magnets; intrinsic and microstructural aspects, <u>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</u>, 242–245, Part 2, 1270-1276.
- Kronmüller, H., Fischer, R., Seeger, M. ve Zern, A., 1996. Micromagnetism and microstructure of hard magnetic materials, Journal of Physics D: Applied Physics, 29,9, 2274.
- Kumar, G., 2004. Structural and magnetic characterization of Nd-based Nd-Fe and Nd-Fe-Co-Al metastable alloys.
- Kunieda, R., Nakane, M., Baba, F., Iwasaki, M., Tanaka, S. ve Nakamura, H., Process for producing magnet. (2010).

- Kwon, H. ve Yang, C., 2002. Effect of Co-Substitution on the Crystallization and Magnetic Properties of a Mechanically Milled Nd 15 (Fe 1-x Co x) 77 B 8 (x= 0-0.6) Alloy, Journal of Magnetics, 7,4, 143-146.
- Lee, R., 1985. Hot-pressed neodymium-iron-boron magnets, Applied Physics Letters, 46,8, 790-791.
- Leonowicz, M., Spyra, M. ve Jezierska, E., 2011. Improvement of the Properties of Hard Magnetic NdFeb/Fe Nanocomposites by Minor Addition of Refractory Metals, <u>Mechanics of Advanced Materials and Structures</u>, 18,3, 181-184.
- Li, W. F., Ohkubo, T., Akiya, T., Kato, H. ve Hono, K., 2011. The role of Cu addition in the coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B permanent magnets, <u>Journal of Materials</u> <u>Research</u>, 24,02, 413-420.
- Li, W. F., Ohkubo, T. ve Hono, K., 2009. Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd–Fe–B permanent magnets, <u>Acta Materialia</u>, 57,5, 1337-1346.
- Li, W. F., Ohkubo, T., Hono, K. ve Sagawa, M., 2009. The origin of coercivity decrease in fine grained Nd–Fe–B sintered magnets, <u>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</u>, 321,8, 1100-1105.
- Li, Y., Evans, H., Harris, I. ve Jones, I., 2003. The oxidation of NdFeB magnets, <u>Oxidation of Metals</u>, 59,1, 167-182.
- Liang, L., Ma, T., Zhang, P., Jin, J. ve Yan, M., 2014. Coercivity enhancement of NdFeB sintered magnets by low melting point Dy32.5Fe62Cu5.5 alloy modification, <u>Journal of Magnetism</u> and <u>Magnetic Materials</u>, 355, 131-135.
- Lidong, L., Liu, J. P., Jian, Z., Weixing, X., Juan, D., Aru, Y., Wei, L. ve Zhaohui, G., 2014. The microstructure and magnetic properties of anisotropic polycrystalline Nd 2 Fe 14 B nanoflakes prepared by surfactant-assisted cryomilling, <u>Materials Research Express</u>, 1,1, 016106.
- Lillywhite, S., Williams, A., Davies, B. ve Harris, I., 2002. A preliminary electron backscattered diffraction study of sintered NdFeB-type magnets, Journal of microscopy, 205,3, 270-277.
- Lin, H., Gao, J., Zhou, Y., Lu, G., Ye, M., Zhang, C., Liu, L. ve Yang, R., 2013. Semantic decomposition and reconstruction of residential scenes from LiDAR data, <u>ACM</u> <u>Transactions on Graphics (TOG)</u>, 32,4, 66.
- Liu, J. F., Vora, P., Walmer, M. H., Kottcamp, E., Bauser, S. A., Higgins, A. ve Liu, S., 2005. Microstructure and magnetic properties of sintered NdFeB magnets with improved impact toughness, Journal of Applied Physics, 97,10, 10H101.
- Liu, X. B. ve Altounian, Z., 2012. The partitioning of Dy and Tb in NdFeB magnets: A first-principles study, Journal of Applied Physics, 111,7.
- Liu, Z. ve Davies, H., 2007. The practical limits for enhancing magnetic property combinations for bulk nanocrystalline NdFeB alloys through Pr, Co and Dy substitutions, <u>Journal of</u> <u>Magnetism and Magnetic Materials</u>, 313,2, 337-341.
- M. H. Saleh, E. A. O., F. Ismail, P. Hussain, M. Mohammad, 2005. The effect of TiC addition on magnetic properties of atomised NdFeB permanent magnetic powder, <u>Solid State Science</u> <u>and Technology</u>, 13,1, 268-275.

- Ma, B.-M. ve Narasimhan, K. S. V. L., 1986. NdFeB MAGNETS WITH HIGHER CURIE TEMPERATURE, <u>IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS</u>, 5,Solid-State Physics, 916-918.
- Ma, Y., Li, R., Yang, Z., Matsumoto, M., Morisako, A. ve Takei, S., 2005. Effects of additive elements (Cu, Zr, Al) on morphological and magnetic properties of NdFeB thin films with perpendicular magnetic anisotropy, <u>Materials Science and Engineering: B</u>, 117,3, 287-291.
- Machida, K. ve Suzuki, S., Rare earth-iron-bron based magnet and method for production thereof. (2007).
- Marashi, S. P. H., Abedi, A., Kaviani, S., Aboutalebi, S. H., Rainforth, M. ve Davies, H. A., 2009. Effect of melt-spinning roll speed on the nanostructure and magnetic properties of stoichiometric and near stoichiometric Nd–Fe–B alloy ribbons, <u>Journal of Physics D:</u> <u>Applied Physics</u>, 42,11, 115410.
- Matsuura, Y., 2006. Recent development of Nd–Fe–B sintered magnets and their applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 303,2, 344-347.
- Mattis, D. C., 1981. The Theory of Magnetism I, History of magnetism, Springer, 1-38.
- Mehboob, N., 2012. Hysteresis properties of soft magnetic materials, Wien.
- Melsheimer, A., Seeger, M. ve Kronmüller, H., 1999. Influence of Co substitution in exchange coupled NdFeB nanocrystalline permanent magnets, <u>Journal of magnetism and magnetic materials</u>, 202,2, 458-464.
- Mo, W., Zhang, L., Liu, Q., Shan, A., Wu, J., Matahiro, K. ve Shen, L., 2008. Microstructure and corrosion resistance of sintered NdFeB magnet modified by intergranular additions of MgO and ZnO, <u>Journal of Rare Earths</u>, 26,2, 268-273.
- Mo, W., Zhang, L., Shan, A., Cao, L., Wu, J. ve Komuro, M., 2007. Microstructure and magnetic properties of NdFeB magnet prepared by spark plasma sintering, <u>Intermetallics</u>, 15,11, 1483-1488.
- Mo, W., Zhang, L., Shan, A., Cao, L., Wu, J. ve Komuro, M., 2008. Improvement of magnetic properties and corrosion resistance of NdFeB magnets by intergranular addition of MgO, <u>Journal of Alloys and Compounds</u>, 461,1, 351-354.
- Momoh, O. D. ve Omoigui, M. O., Vehicle Power and Propulsion Conference, 2009. VPPC'09. IEEE 2009, An overview of hybrid electric vehicle technology: 1286-1292.
- Mriquestions, <u>http://mriquestions.com/what-is-ferromagnetism.html</u> Elster, Elster LLC What is ferromagnetism ? 20.11.2018.
- Nakayama, R., Takeshita, T., Itakura, M., Kuwano, N. ve Oki, K., 1991. Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B magnet powder produced by hydrogen treatment, <u>Journal of Applied Physics</u>, 70,7, 3770-3774.
- Namkung, S., Kim, D. ve Jang, T., 2011. Effect of particle size distribution on the microstructure and magnetic properties of sintered NdFeB magnets, <u>Rev. Adv. Mater. Sci</u>, 28, 185-189.
- Ni, J., Zhou, S., Jia, Z. ve Wang, C., 2014. Improvement of corrosion resistance in Nd–Fe–B sintered magnets by intergranular additions of Sn, Journal of Alloys and Compounds, 588, 558-561.

- Nothnagel, P., Müller, K. H., Eckert, D. ve Handstein, A., 1991. The influence of particle size on the coercivity of sintered NdFeB magnets, <u>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</u>, 101,1, 379-381.
- Öztürk, S., İcin, K., Kaftelen, H., Öztürk, B. ve Topal, U., 2016. FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NdFeB MAGNETIC POWDERS BY MELT SPINNING METHOD.
- Pandian, S., Chandrasekaran, V., Markandeyulu, G., Iyer, K. J. L. ve Rama Rao, K. V. S., 2002. Effect of Al, Cu, Ga, and Nb additions on the magnetic properties and microstructural features of sintered NdFeB, Journal of Applied Physics, 92,10, 6082-6086.
- Petzold, J., 2002. Advantages of softmagnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242, 84-89.
- Pinkerton, F. E., Balogh, M. P., Ellison, N., Foto, A., Sechan, M., Tessema, M. M. ve Thompson, M. P., 2016. Thermal aging of melt-spun NdFeB magnetic powder in hydrogen, <u>Journal of</u> <u>Magnetism and Magnetic Materials</u>, 417, 106-111.
- Raviprasad, K., Ravishankar, N., Chattopadhyay, K. ve Umemoto, M., 1998. Magnetic hardening mechanism in nanocrystalline Nd2Fe14B with 0.1 at. % addition of Cr, Cu, or Zr, <u>Journal of</u> <u>Applied Physics</u>, 83,2, 916-920.
- Rawlings, R. D., 2009. Encyclopedia of Life Support System, Materials Science and Engineering, 3, II, EOLSS Publisher/ UNESCO

49-84.

- Real, A. B., 2003. Isotropic Nanocrystalline (Nd,Pr)(Fe,Co)B Permanent Magnets, Technischen Universität Dresden der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden
- Rieger, G., Seeger, M., Sun, L. ve Kronmüller, H., 1995. Micromagnetic analysis applied to meltspun NdFeB magnets with small additions of Ga and Mo, <u>Journal of magnetism and</u> <u>magnetic materials</u>, 151,1-2, 193-201.
- Rodewald, W. ve Fernengel, W., 1988. Properties of sintered Nd-Fe-TM-B magnets, <u>IEEE</u> <u>transactions on magnetics</u>, 24,2, 1638-1640.
- Sadullahoğlu, G., 2012. Ndfeb esasli kalici miknatislarin manyetlk özellİklerİ üzerinde Al ve Cu katkilarinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H. ve Matsuura, Y., 1984. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited), <u>Journal of Applied Physics</u>, 55,6, 2083-2087.
- Sagawa, M., Fujimura, S., Yamamoto, H., Matsuura, Y. ve Hiraga, K., 1984. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds, <u>IEEE transactions on</u> <u>Magnetics</u>, 20,5, 1584-1589.
- Sagawa, M. ve Nagata, H., 1993. Novel processing technology for permanent magnets, <u>IEEE</u> <u>Transactions on Magnetics</u>, 29,6, 2747-2751.

- Sagnotti, L., 2011. Encyclopedia of Solid Earth Geophysics, Magnetic Anisotropy, H. K. Gupta editor, Springer Netherlands, 717-729.
- Saito, K., Doi, S., Abe, T. ve Ono, K., 2017. Quantitative evaluation of site preference in Dysubstituted Nd2Fe14B, Journal of Alloys and Compounds, 721, 476-481.
- Sellmyer, D. J. ve Skomski, R., 2006. Advanced magnetic nanostructures, Springer Science & Business Media.
- Sepehri-Amin, H., Une, Y., Ohkubo, T., Hono, K. ve Sagawa, M., 2011. Microstructure of finegrained Nd–Fe–B sintered magnets with high coercivity, <u>Scripta Materialia</u>, 65,5, 396-399.
- Sheikh Amiri, M., Thielen, M., Rabung, M., Marx, M., Szielasko, K. ve Boller, C., 2014. On the role of crystal and stress anisotropy in magnetic Barkhausen noise, <u>Journal of Magnetism</u> and <u>Magnetic Materials</u>, 372, 16-22.
- Shen, L., Wang, Y., Jiang, W., Liu, X., Wang, C. ve Tian, Z., 2017. Jet electrodeposition multilayer nickel on the surface of sintered NdFeB and corrosion behaviours, <u>Corrosion Engineering</u>, <u>Science and Technology</u>, 52,4, 311-316.
- Simeonidis, K., Sarafidis, C., Papastergiadis, E., Angelakeris, M., Tsiaoussis, I. ve Kalogirou, O., 2011. Evolution of Nd2Fe14B nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ballmilling, <u>Intermetallics</u>, 19,4, 589-595.
- Skulj, I., Evans, H. E. ve Harris, I. R., 2007. Oxidation of NdFeB-type magnets modified with additions of Co, Dy, Zr and V, Journal of Materials Science, 43,4, 1324-1333.
- Smith, J. A., 1992. Precursors to Peregrinus: The early history of magnetism and the mariner's compass in Europe, Journal of Medieval History, 18,1, 21-74.
- Sowjanya, M. ve Kishen Kumar Reddy, T., 2014. Cooling wheel features and amorphous ribbon formation during planar flow melt spinning process, <u>Journal of Materials Processing</u> <u>Technology</u>, 214,9, 1861-1870.
- Spyra, M., Derewnicka, D. ve Leonowicz, M., 2010. Lean neodymium Nd–Fe–B magnets containing minor addition of titanium, physica status solidi (a), 207,5, 1170-1173.
- Strnat, K. J., 1990. Modern permanent magnets for applications in electro-technology, <u>Proceedings</u> of the IEEE, 78,6, 923-946.
- Su, K. P., Liu, Z. W., Zeng, D. C., Huo, D. X., Li, L. W. ve Zhang, G. Q., 2013. Structure and sizedependent properties of NdFeB nanoparticles and textured nano-flakes prepared from nanocrystalline ribbons, Journal of Physics D: Applied Physics, 46,24, 245003.
- Sung, H. W. ve Rudowicz, C., 2002. A closer look at the hysteresis loop for ferromagnets-A survey of misconceptions and misinterpretations in textbooks, <u>arXiv preprint cond-mat/0210657</u>.
- Svoboda, J., 2004. Principles of Material Treatment by Magnetic Means, <u>Magnetic Techniques for</u> <u>the Treatment of Materials</u>, 1-66.
- Szymura, S., Bala, H., Pawłowska, G., Rabinovich, Y. M., Sergeev, V. ve Pokrovskii, D., 1991. Modification of the magnetic properties and corrosion resistance of Nd-Fe-B permanent magnets with addition of cobalt, <u>Journal of the Less Common Metals</u>, 175,2, 185-198.

- Tang, W., Zhou, S. ve Wang, R., 1988. On the neodymium-rich phases in Nd□ Fe□ B magnets, Journal of the Less Common Metals, 141,2, 217-223.
- Urse, M., Grigoras, M., Lupu, N. ve Chiriac, H., 2011. Structural and magnetic properties of NdFeB and NdFeB/Fe films with Mo addition, 303.
- Vial, F., Joly, F., Nevalainen, E., Sagawa, M., Hiraga, K. ve Park, K., 2002. Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment, <u>Journal of magnetism</u> <u>and magnetic materials</u>, 242, 1329-1334.
- Vial, F., Rozendaal, E. ve Sagawa, M., 1998. Improvement of the microstructure and magnetic properties of sintered NdFeB permant magnets.
- Vural, L., 2010. Sert Ferrit Ve Ndfeb Tipi Mıknatısların Karakterizasyonu Ve Tersinir Olmayan Kayıpların Yapı Üzerine Etkisi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- W;Kaszuwara ve Leonowicz, M., 2002. NdFeB–aFe nanocomposites containing small additions of Pb, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242-245.
- Walmer, M., Liu, J. ve Dent, P., Proceedings of 20th International Workshop on "Rare earth Permanent Magnets and their Applications," Sept 2008, Current status of permanent magnet industry in the United States: 8-10.
- Wang, C. ve Yan, M., 2009. Surface quality, microstructure and magnetic properties of Nd2(Fe,Zr,Co)14B/α-Fe alloys prepared by different melt-spinning equipments, <u>Materials</u> <u>Science and Engineering: B</u>, 164,2, 71-75.
- Wang, X., Zhu, M., Li, W., Zheng, L., Zhao, D., Du, X. ve Du, A., 2015. The microstructure and magnetic properties of melt-spun CeFeB ribbons with varying Ce content, <u>Electronic</u> <u>Materials Letters</u>, 11,1, 109-112.
- Wang, Y., Deng, Y., Ma, Y. ve Gao, F., 2011. Improving adhesion of electroless Ni–P coating on sintered NdFeB magnet, <u>Surface and Coatings Technology</u>, 206,6, 1203-1210.
- Widmer, J. D., Martin, R. ve Kimiabeigi, M., 2015. Electric vehicle traction motors without rare earth magnets, <u>Sustainable Materials and Technologies</u>, 3, 7-13.
- Woodcock, T., Zhang, Y., Hrkac, G., Ciuta, G., Dempsey, N., Schrefl, T., Gutfleisch, O. ve Givord, D., 2012. Understanding the microstructure and coercivity of high performance NdFeBbased magnets, <u>Scripta Materialia</u>, 67,6, 536-541.
- Wu, D., 2008. First-principles study on hard/soft samarium-cobalt/cobalt-iron nanocomposite magnetic materials, The University of Texas at Arlington.
- Xiaoya, L., Yuping, L. ve Lianxi, H., 2013. Nanocrystalline NdFeB magnet prepared by mechanically activated disproportionation and desorption-recombination in-situ sintering, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 330,Supplement C, 25-30.
- Xie, G., Yin, S., Zhang, F., Lin, P., Gu, B., Lu, M., Du, Y. ve Yuan, Z., 2004. Effects of Mn doping on structural and magnetic properties in NdFeB nanocomposites, <u>Materials Letters</u>, 58,5, 636-640.

- Yamamoto, H., Hirosawa, S., Fujimura, S., Tokuhara, K., Nagata, H. ve Sagawa, M., 1987. Metallographic study on Nd-Fe-Co-B sintered magnets, <u>IEEE transactions on magnetics</u>, 23,5, 2100-2102.
- Yan, A., Song, X. ve Wang, X., 1997. Effect of minor intergranular additives on microstructure and magnetic properties of NdFeB based magnets, <u>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</u>, 169,1, 193-198.
- Yang, M., Wang, H., Hu, Y., Yang, L., Maclennan, A. ve Yang, B., 2017. Increased coercivity for Nd-Fe-B melt spun ribbons with 20 at.% Ce addition: The role of compositional fluctuation and Ce valence state, Journal of Alloys and Compounds, 710, 519-527.
- Yang, S., Song, X., Li, S., Liu, X., Tian, Z., Gu, B. ve Du, Y., 2003. Effect of Cu and Ti additions on the microstructures and magnetic properties of Nd 8 Fe 86 B 6 nanocomposite magnets, <u>Journal of magnetism and magnetic materials</u>, 263,1, 134-140.
- Yang, X., Li, Q., Zhang, S., Gao, H., Luo, F. ve Dai, Y., 2010. Electrochemical corrosion behaviors and corrosion protection properties of Ni–Co alloy coating prepared on sintered NdFeB permanent magnet, Journal of Solid State Electrochemistry, 14,9, 1601-1608.
- Yu, L. Q., Wen, Y. H. ve Yan, M., 2004. Effects of Dy and Nb on the magnetic properties and corrosion resistance of sintered NdFeB, <u>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</u>, 283,2, 353-356.
- Yu, L. Q., Zhang, J., Hu, S. Q., Han, Z. D. ve Yan, M., 2008. Production for high thermal stability NdFeB magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320,8, 1427-1430.
- Yu, N., Pan, M., Zhang, P. ve Ge, H., 2013. The origin of coercivity enhancement of sintered NdFeB magnets prepared by Dy addition, <u>Journal of Magnetics</u>, 18,3, 235-239.
- Yutaka Masatura, Satoshi Hirosawa, Hitoshi Yamamoto, Setsuo Fujimura, Masato Sagawa ve Osamura, K., 1985. Phase Diagram of the Nd-Fe-B Ternary System, <u>Japense Jounal of Applied Phisics</u>, 24, L635-L637.
- Zhang, P., Pan, M., Jiao, Z., Wu, Q., Ge, H. ve Fu, R., 2010. Effect of titanium addition on the magnetic property of Nd2Fe14B/α-Fe nanocomposite alloys, <u>Journal of Rare Earths</u>, 28,6, 944-947.
- Zhang, P. Y., Hiergeist, R., Albrecht, M., Braun, K. F., Sievers, S., Lüdke, J. ve Ge, H. L., 2009. Enhancement in the coercivity in Nd2Fe14B/α-Fe nanocomposite alloys by Ti doping, Journal of Applied Physics, 106,7.
- Zhang, S. Y., Xu, H., Ni, J. S., Wang, H. L., Hou, X. L. ve Dong, Y. D., 2007. Microstructure refinement and magnetic property enhancement for nanocomposite Nd2Fe14B/α-Fe alloys by Co and Zr additions, <u>Physica B: Condensed Matter</u>, 393,1-2, 153-157.
- Zhang, X., Shi, M., Li, P., Dai, Y., Ma, Q. ve Li, Y., 2013. Effect of Ce addition on magnetic properties and microstructure of Nd Fe B based rare earth permanent magnets, <u>Chinese Rare Earths</u>, 34,8, 12.
- Zhang, Z., Sharma, P., Yubuta, K. ve Makino, A., 2012. Synthesis, microstructure and magnetic properties of low Nd content Fe90Nd5B3.5M1.5 (M = Hf, Ti and Ta) alloys, <u>Journal of</u> <u>Applied Physics</u>, 111,7.

- Zhong, H., Fu, Y., Li, G., Liu, T., Cui, W., Liu, W., Zhang, Z. ve Wang, Q., 2017. Enhanced coercivity thermal stability realized in Nd–Fe–B thin films diffusion-processed by Nd–Co alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 426, 550-553.
- Zhou, G. F., Zhong, Z. C., Sun, X. K. ve Chuang, Y. C., 1990. Investigations of the thermal stability of (Nd, Dy)-(Fe, Co)-B based magnets with small additions of niobium and gallium, <u>Journal of the Less Common Metals</u>, 166,2, 253-262.



ÖZGEÇMİŞ

Ömer ŞAHİN 1988 yılında Ankara'da doğdu. 2005 yılında Kayabayazıtoğlu Lisesi ve 2008 yılında Dumlupınar Üniversitesi İnşaat Bölümünü bitirdi. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı ve 2015 yılında "Metalurji ve Malzeme Mühendisi" ünvanı ile mezun oldu. 2016 yılında K.T.Ü Fen Bilimleri Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2014 yılında başlayan 114M501 kodlu "Hibrit ve Elektrikli Araçlar için Yüksek Performanslı (Sert) Kalıcı Mıknatısların Hızlı Katılaştırma Yöntemi ile Üretimi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi" TÜBİTAK araştırma ve geliştirme projesinde burslu yüksek lisans öğrencisi olarak yer aldı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.