İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NdFeB ESASLI KALICI MIKNATISLARIN MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDE Al VE Cu KATKILARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Gülten SADULLAHOĞLU

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NdFeB ESASLI KALICI MIKNATISLARIN MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDE Al VE Cu KATKILARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Gülten SADULLAHOĞLU
(521032011)

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Okan ADDEMİR
Eş Danışman: Doç. Dr. Baki ALTUNCEVAHİR

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521032011 numaralı Doktora Öğrencisi **Gülten SADULLAHOĞLU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"NdFeB ESASLI KALICI MIKNATISLARIN MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDE Al VE Cu KATKILARININ İNCELENMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmustur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. A. Okan ADDEMİR** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Eş Danışman :	**Doç. Dr. Baki ALTUNCEVAHİR** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Fatma Zehra TEPEHAN İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Beril TUĞRUL İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Arif Nihat GÜLLÜOĞLU Marmara Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **14 Şubat 2011**
Savunma Tarihi : **12 Haziran 2012**

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında maddi ve manevi her türlü imkan ve desteği sağlayan saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Okan ADDEMİR' e ve tez sürecinde çalışmalarımı yönlendiren sayın Doç. Dr. Baki ALTUNCEVAHİR'e teşekkür ederim.

Presleme çalışmalarında yardımlarından dolayı Met.Yük.Müh. Cem AKARSU'ya, tez çalışmam sırasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan arkadaşlarım Dr. Burcu ERTUĞ ve Dr. Ayşen KILIÇ'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında değerli fikir ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım beni destekleyen ve yüreklendiren değerli hocam sayın Prof. Dr. Lütfü ÖVEÇOĞLU'na teşekkürlerimi borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım süresince XRD laboratuvarı imkanını sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Fatma Zehra TEPEHAN'a, ve bu konuda yardımlarını esirgemeyen Fiz.Yük. Müh. Tansu ERSOY'a, SEM cihazını kullanmamı sağlayan değerli hocam sayın Prof. Dr. Sabri KAYALI'ya Araş. Gör. Mert GÜNYÜZ'e, SEM ve EDS analizi konusunda, TÜBİTAK Malzeme araştırma Enstitüsü'nden Orhan İPEK ve Cem BERK'e teşekkür ediyorum.

Manyetizasyon ölçümleri sırasında laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan OTDÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinden sayın Prof. Dr. Vedat AKDENİZ'e ve yardımcı olan Araş. Gör. Mehmet YILDIRIM'a, İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği bölümünde Doç. Dr. Orhan KAMER'e Balıkesir Üniversitesi Fizik Bölümünden sayın Prof. Dr. Hakan KOÇKAR'a ve yardımlarından dolayı Araş.Gör. Öznur KARAAĞAÇ'a teşekkür ederim.

DTA ölçümleri için Termal analiz çalışmalarında yardımlarından dolayı sayın Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a, Met. Müh. Miray ÇELİKBİLEK'e TÜBİTAK, MAM Malzeme Enstitüsü Müdür Yardımsıcı sayın Doç.Dr. VolkanGÜNAY, Yasemin KILIÇ ve Termal analiz konusunda her zaman bana yardımcı olan sayın Yard. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a teşekkür ediyorum.

Son olarak, doktora eğitimim boyunca sabırla beni destekleyen canım anneme, kardeşime ve şu an yanımda olmasa da manevi olarak varlığını her zaman yanımda hissettiğim canım babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2012 Gülten SADULLAHOĞLU

Fizikçi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
SEMBOLLER ..... **xxi**
ÖZET ..... **xxiii**
SUMMARY ..... **xxv**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. FERROMANYETİZMA **5**
2.1 Manyetizma ve Histerezis Eğrisi 5
2.2 Manyetik Anizotropi ve Kristal Anizotropisi 9
2.2.1 Kristal Anizotropisi 10
2.2.2 Şekil Anizotropisi 14
2.2.3 Stres Anizotropisi 15
2.3 Magnetostatik Enerji ve Maksimum Enerji Çarpanı $(BH)_{max}$ 16
2.4 Koerzivite Mekanizmaları 19
2.5 Curie Sıcaklığı 21
3. $NT_2Fe_{14}B$ BİLEŞİĞİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ **23**
3.1 Nadir Toprak ve Fe Atomlarının Manyetik Momentlerinin Etkileşimi 23
3.2 NT – NT Etkileşimi 25
3.3 Fe – Fe Etkileşimi 25
4. KALICI MIKATISLAR VE NdFeB TİPİ KALICI MIKNATISLARIN ENDÜSTRİYEL OLARAK ÖNEMİ **27**
5. $Nd_2Fe_{14}B$ BİLEŞİĞİNİN ÜÇLÜ Nd-Fe-B FAZ DİYAGRAMINDA DEĞERLENDİRİLMESİ **31**
6. $Nd_2Fe_{14}B$ KALICI MIKNATISIN AÇIK KALIPTA PRESLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ **35**
6.1 Açık Kalıpta Sıcak Presleme İşleminde $Nd_2Fe_{14}B$ Tanelerinin Yönlenmesi 37
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **41**
7.1 Deneylerde kullanılan malzemeler 41
7.2 Deneylerde kullanılan cihazlar 41
7.2.1 İndüksiyon ergitme cihazı 41
7.2.2 Sıcak presleme cihazı. 41
7.2.3 Yoğunluk ölçümü ve Arshimedes yöntemi 42
7.2.4 X-Işını difraksiyon cihazı 43
7.2.5 Titreşimli örnek magnetometresi (VSM) 43
7.2.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 45
7.2.7 Termal analiz cihazı (DTA/DSC) 46
7.3 Deneylerin Yapılışı 47
7.3.1 Ergitme 47

7.3.2 Külçelerin sıcak deformasyonu 48
7.3.3 Sıcak deformasyon sonrasında uygulanan ısıl işlem 49
8. DENEYSEL BULGULAR 51
8.1 Katkısız HD0 Örneğine Ait Karakterizasyon Sonuçları 51
8.1.1 Katkısız HD0 külçesine ait karakterizasyon sonuçları 51
8.1.1.1 Katkısız HD0 külçesine ait mikroyapı analizi 51
8.1.1.2 Katkısız HD0 külçesine ait faz analizi 52
8.1.1.3 Katkısız HD0 külçesine ait manyetizasyon ölçümleri 53
8.1.2 Al ve/veya Cu katkısız HD0 örneğinin 710°C sıcaklıkta deformasyon sonrası karakterizasyo sonuçları 55
8.1.2.1 Al ve/veya Cu katkısız HD0 örneğinin 710°C sıcaklıkta deformasyon sonrası mikroyapı analizi 55
8.1.2.2 Al ve/veya Cu katkısız HD0 örneğinin 710°C sıcaklıkta deformasyon sonrası termal analizi 57
8.1.2.3 Al ve/veya Cu katkısız HD0 örneğinin 710°C sıcaklıkta deformasyon sonrası manyetizasyon ölçümleri 57
8.1.3 Katkısız HD0 örneğinin 750°C sıcaklıkta deformasyon sonrası karakterizasyon sonuçları 59
8.1.3.1 Katkısız HD0 örneğinin 750°C sıcaklıkta deformasyon sonrası mikroyapı analizi 59
8.1.3.2 Katkısız HD0 örneğinin 750°C sıcaklıkta deformasyon sonrası termal analizi 60
8.1.3.3 Katkısız HD0 örneğinin 750°C sıcaklıkta deformasyon sonrası manyetizasyon ölçümleri 61
8.1.4 Katkısız HD0 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası karakterizasyon sonuçları 62
8.1.4.1 Katkısız HD0 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası mikroyapı analizi 62
8.1.4.2 Katkısız HD0 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası termal analizi 63
8.1.4.3 Katkısız HD0 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası faz analizi 64
8.1.4.4 Katkısız HD0 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası manyetizasyon ölçümleri 65
8.2 Al katkılı HD2 Örneğine Ait Karakterizasyon Sonuçları 67
8.2.1 Al katkılı HD2 külçesine ait karakterizasyon sonuçları 68
8.2.1.1 Al katkılı HD2 külçesine ait mikroyapı analizi 68
8.2.1.2 Al katkılı HD2 külçesine ait manyetizasyon ölçümleri 69
8.2.2 Al katkılı HD2 örneğinin 710°C sıcak deformasyon sonrasında karakterizasyon sonuçları 71
8.2.2.1 Al katkılı HD2 örneğinin 710°C sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı analizi 71
8.2.2.2 Al katkılı HD2 örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon ölçümleri 72
8.2.3 Al katkılı HD2 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında karakterizasyon sonuçları 73
8.2.3.1 Al katkılı HD2 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı analizi 73
8.2.3.2 Al katkılı HD2 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon ölçümleri 75

8.2.4 Al katkılı HD2 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası karakterizasyon sonuçları 76
8.2.4.1 Al katkılı HD2 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası mikroyapı analizi 76
8.2.4.2 Al katkılı HD2 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası termal analizi 77
8.2.4.3 Al latkılı HD2 örneğinin 800^0C sıcak deformasyon sonrasında faz analizi 80
8.2.4.4 Al katkılı HD2 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon ölçümleri 81
8.3 Al ve Cu Katkılı HD3T Örneğine Ait Karakterizasyon Sonuçları 83
8.3.1 Al ve Cu katkılı HD3T külçesine ait karakterizasyon sonuçları 83
8.3.1.1 Al ve Cu katkılı HD3T külçesine ait mikroyapı analizi 83
8.3.1.2 Al ve Cu katkılı HD3T külçesine ait manyetizasyon ölçümü 84
8.3.2 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 710°C sıcak deformasyon sonrasında karakterizasyon sonuçları 86
8.3.2.1 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 710°C sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı analizi 86
8.3.2.2 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 710°C sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon ölçümleri 87
8.3.3 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında karakterizasyon sonuçları 88
8.3.3.1 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı analizi 89
8.3.3.2 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında termal analizi 90
8.3.3.3 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında faz an.alizi 90
8.3.3.4 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon sonuçları 91
8.3.4 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında karakterizasyon sonuçları 92
8.3.4.1 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı anaizi 92
8.3.4.2 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında termal analizi 93
8.3.4.3 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon sonuçları 94
8.4 Cu katkılı HD4 Örneğine Ait Karakterizasyon Sonuçları 96
8.4.1 Cu katkılı HD4 külçesine ait karakterizasyon sonuçlar 96
8.4.1.1 Cu katkılı HD4 külçesine ait mikroyapı analiz 96
8.4.1.2 Cu katkılı HD4 külçesine ait manyetizasyon ölçümleri 97
8.4.2 Cu katkılı HD4 örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra karakterizasyon sonuçları 99
8.4.2.1 Cu katkılı HD4 örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra mikroyapı analizi 99
8.4.2.2 Cu katkılı HD4 örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra faz analizi 101
8.4.2.3 Cu katkılı HD4 örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra termal analizi 101

8.4.2.4 Cu katkılı HD4 örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra manyetizasyon ölçümleri 102
8.4.3 Cu katkılı HD4 örneğinin 750°C sıcak deformasyon işleminden sonra karakterizasyon sonuçları..... 103
8.4.3.1 Cu katkılı HD4 örneğinin 750°C sıcak deformasyon işleminden sonra mikroyapı analizi..... 103
8.4.3.2 Cu katkılı HD4 örneğinin 750°C sıcak deformasyon işleminden sonra manyetizasyon sonuçları. 105
8.4.4 Cu katkılı HD4 örneğinin 800°C sıcak deformasyon işleminden sonra karakterizasyon sonuçla 106
8.4.4.1 Cu katkılı HD4 örneğinin 800°C sıcak deformasyon işleminden sonra mikroyapı analizi 106
8.4.4.2 Cu katkılı HD4 örneğinin 800°C sıcak deformasyon işleminden sonra termal analizi..... 107
8.4.4.3 Cu katkılı HD4 örneğinin 800°C sıcak deformasyon işleminden sonra faz analizi 107
8.4.4.4 Cu katkılı HD4 örneğinin 800°C sıcak deformasyon işleminden sonra manyetizasyon ölçümleri 108
8.5 Manyetizasyon ölçümlerinin karşılaştılması 110
8.6 Yoğunluk Ölçümleri..... 124
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 127
KAYNAKLAR..... 129
ÖZGEÇMİŞ..... 137

KISALTMALAR

DTA	**:**	Differential Thermal Analysis
XRD	**:**	X-ray diffraction
SEM	**:**	Scanning Electron Microscopy
CIP	**:**	Cold Isostatik Press
VSM	**:**	Vibratin Sample Magnetometer
BSE	**:**	Back Scattered Electron
RKKY	**:**	Ruderman-Kittel-Kasuyan-Yosida
GM	**:**	Geçiş Metali
NT	**:**	Nadir Toprak
DVD	**:**	Digital Video Disk
MRI	**:**	Magnetic Resonance Imaging
DSC	**:**	Differential Scanning Calorimetry
EDS	**:**	Energy Dispersive Spectroscopy

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : $NT_2Fe_{14}B$ bileşiğindeki Nadir Toprak (NT) atomlarının manyetik momentlerinin demir manyetik momentleriyle etkileşimleri 23
Çizelge 4.1 : Bazı kalıcı mıknatısların manyetik özellikleri 28
Çizelge 5.1 : Nd-Fe-B üçlü sistemde yer alan reaksiyonlar 33
Çizelge 7.1 : NdFeB külçe alaşımların bileşimleri 47
Çizelge 7.2 : Külçelere uygulanan sıcak deformasyon sıcaklıkları 48
Çizelge 7.3 : Sıcak deformasyon sonrasında numunelere uygulanan sıcaklık değerleri 50
Çizelge 8.1 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesinin farklı bölgelerine ait EDS analiz Sonuçları 52
Çizelge 8.2 : 710^oC'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 57
Çizelge 8.3 : 750^oC'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 60
Çizelge 8.4 : 800^oC'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 63
Çizelge 8.5 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ külçesinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 69
Çizelge 8.6 : 710^oC sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 72
Çizelge 8.7 : 750^oC sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 74
Çizelge 8.8 : 800^oC sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 77
Çizelge 8.9 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 84
Çizelge 8.10 : 710^oC sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 87
Çizelge 8.11 : 750^oC sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 90
Çizelge 8.12 : 800^oC sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 93
Çizelge 8.13 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 97
Çizelge 8.14 : 710^oC sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 100
Çizelge 8.15 : 750^oC sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 104

Çizelge 8.16 : 800^{o}C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları 107
Çizelge 8.17 : Farklı sıcaklıklarda sıcak deformasyon işleminden sonra örneklere ait manyetik özellikler ve yoğunluk değerleri..... 123
Çizelge 8.18 : Sıcak preslenmiş örneklere ait yoğunluk ölçümleri 124
Çizelge 8.19 : Külçelere ait yoğunluklar 125
Çizelge 8.20 : Sıcak deformasyon sonrasında küçülme oranları 125

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Manyetik malzeme içerisinde ve dışında oluşan manyetik alan ve demanyetizasyon alanlarının yönlenmeleri 7
Şekil 2.2 : Kalıcı (a) ve kalıcı olmayan (b) mıknatıslara ait histerezis eğrileri 8
Şekil 2.3 : Kalıcı bir mıknatısa ait histerezis eğrisi 9
Şekil 2.4 : Demir kristaline ait kolay ve zor eksenin uygulanan bir H alanı ile manyetizasyonu (a) ve kolay ve zor yönlerin kafes eksenleri üzerinde gösterilmesi 10
Şekil 2.5 : Tb ($\alpha_J < 0$) ve Sm ($\alpha_J > 0$) elementlerinin 4f kabuğundaki elektron bulutunun şekli 12
Şekil 2.6 : Manyetizasyonun c ekseni (θ) ve izdüşümünün a ekseniyle yaptığı açı (φ) 13
Şekil 2.7 : H manyetik alan şiddeti uygulanmış olan elipsoid şeklindeki manyetik parçacık 15
Şekil 2.8 : Kristalin manyetik domenlere bölünmesi 17
Şekil 2.9 : Demir kristaline ait manyetik domenlerin yönlenmeleri ve domen sınırlarındaki manyetik momentlerin yönlenmeleri 18
Şekil 3.1 : Bethe – Sleter eğrisi 26
Şekil 4.1 : Kalıcı mıknatısların manyetik özelliklerinin boyutlarına göre karşılaştırılması 28
Şekil 4.2 : Kalıcı mıknatısların yıllara göre küresel olarak üretim miktarları 29
Şekil 4.3 : Kalıcı mıknatısların dünyada yıllara göre US doları cinsinden satış tutarı 30
Şekil 5.1 : Nd-Fe-B üçlü faz diyagramı 32
Şekil 5.2 : Nd-Fe ikili faz diyagramı 34
Şekil 6.1 : Silindir şeklindeki külçe numunenin sıcak deformasyon işlemi öncesinde (a) ve sıcak deformasyon sonrasında şekli(b) 35
Şekil 6.2 : Açık kalıpta sıcak presleme sırasında $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin yönlenme aşamaları 38
Şekil 6.3 : Sıcak deformasyon sonucu $Nd_2Fe_{14}B$ kristallerinin belirli eksenler yönünde yönlenmeleri 39
Şekil 7.1 : Sıcak presleme cihazı 42
Şekil 7.2 : Titreşimli örnek magnetometresinin çalışma prensibi 44
Şekil 7.3 : Titreşimli örnek magnetometresi (VSM) 45
Şekil 7.4 : İndüksiyon fırında ergitme sonrası elde edilen külçe 48
Şekil 8.1 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde alınan SEM mikro görüntüsü. 52
Şekil 8.2 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesinin sıcak deformasyondan önce X ışını difraksiyon paterni 53
Şekil 8.3 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesine ait manyetizasyon eğrisi 53
Şekil 8.4 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesinin 600°C'de 30 d ısıl işlem sonrası manyetizasyon eğrisi 54

Şekil 8.5 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesine ait manyetik duygunluk-sıcaklık eğrileri; (a) 710°C, (b) 750°C ve (c)800°C 'de presleme öncesindeki külçeler 55
Şekil 8.6 : 710°C'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ numunesinin mikroyapı görüntüsü. Oklar sıcak presleme yönünü göstermektedir 56
Şekil 8.7 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DSC grafiği 57
Şekil 8.8 : Katkısız HD0 örneğinin 710°C sıcaklıkta deformasyon sonrası demanyetizasyon eğrisi 58
Şekil 8.9 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC manyetik duygunluk grafiği 58
Şekil 8.10 : 750°C'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ numunesinin , mikroyapı görüntüsü 59
Şekil 8.11 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DSC grafiği 60
Şekil 8.12 : Katkısız HD0 örneğinin 750°C sıcaklıkta deformasyon sonrası demanyetizasyon eğrisi 61
Şekil 8.13 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği 62
Şekil 8.14 : 800°C'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ numunesinin mikroyapı görüntüsü 63
Şekil 8.15 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DTA grafiği 64
Şekil 8.16 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra X ışını difraksiyon paterni 64
Şekil 8.17 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında demanyetizasyon eğrisi. 66
Şekil 8.18 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği 66
Şekil 8.19 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde alınan SEM mikro görüntüsü 68
Şekil 8.20 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ külçesinin manyetizasyon eğrisi 69
Şekil 8.21 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ külçesinin 600°C'de ısıl işlem sonunda manyetizasyon eğrisi 70
Şekil 8.22 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ kompozisyonunun (a) 710°C, (b) 750°C ve (c) 800°C sıcak deformasyon öncesi külçelerine ait AC manyetik duygunluk-sıcaklık eğrileri 70
Şekil 8.23 : 710°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü 71
Şekil 8.24 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında demanyetizasyon eğrisi 72
Şekil 8.25 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği 73
Şekil 8.26 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü 74
Şekil 8.27 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin demanyetizasyon eğrisi 75

Şekil 8.28 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği76
Şekil 8.29 : 800°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü 77
Şekil 8.30 : Al – Nd – Fe üçlü sistemin 750°C'de izotermal kesiti 78
Şekil 8.31 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DTA grafiği 79
Şekil 8.32 : Nd-Co ikili faz diyagramı 80
Şekil 8.33 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra X ışını difraksiyon paterni 81
Şekil 8.34 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra alınan demanyetizasyon eğrisi 81
Şekil 8.35 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği 82
Şekil 8.36 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde alınan SEM mikro görüntüsü 83
Şekil 8.37 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ külçesinin manyetizasyon eğrisi 84
Şekil 8.38 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ külçesinin 600°C ısıl işlem sonrası manyetizasyon eğrisi 85
Şekil 8.39 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ külçelerine ait 710°C presleme öncesinde (a), 750°C presleme öncesinde (b) ve 800°C presleme öncesinde (c) hazırlanan külçelere ait AC manyetik duygunluk-sıcaklık eğrileri 85
Şekil 8.40 : 710°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü 86
Şekil 8.41 : 710°C'de sıcak deformasyon işlemi uygulanan $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğine ait demanyetizasyon Eğrisi 88
Şekil 8.42 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği 88
Şekil 8.43 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü 89
Şekil 8.44 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DSC grafiği 90
Şekil 8.45 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra X ışını difraksiyon paterni 91
Şekil 8.46 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ numunesinin 750°C'de presleme sonrasında alınan demanyetizasyon eğrisi 91
Şekil 8.47 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği 92
Şekil 8.48 : 800°C sıcaklıkta preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü 93
Şekil 8.49 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DTA grafiği 94
Şekil 8.50 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 800°C'de presleme sonrasında demanyetizasyon eğrisi 95
Şekil 8.51 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği 95
Şekil 8.52 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde alınan SEM mikro görüntüsü 97

Şekil 8.53 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ külçesinin manyetizasyon eğrisi 98
Şekil 8.54 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ külçesinin manyetizasyon eğrisi 98
Şekil 8.55 : HD4 külçesinin külçenin manyetik duygunluk – sıcaklık eğrileri, (a) 710°C, (b) 750°C ve (c) 800°C sıcak presleme için üretilen Külçeler 99
Şekil 8.56 : 710°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü. Oklar presleme yönünü göstermektedir 100
Şekil 8.57 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra X ışını difraksiyon paterni 101
Şekil 8.58 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DSC grafiği 102
Şekil 8.59 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de presleme sonrasında demanyetizasyon eğrisi 102
Şekil 8.60 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği 103
Şekil 8.61 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü 104
Şekil 8.62 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin demanyetizasyon eğrisi 105
Şekil 8.63 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği 105
Şekil 8.64 : 800°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü 106
Şekil 8.65 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DTA grafiği 107
Şekil 8.66 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra X ışını difraksiyon paterni 108
Şekil 8.67 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de presleme sonrasında alınan demanyetizasyon eğrisi 108
Şekil 8.68 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği 109
Şekil 8.69 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin Br değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi 111
Şekil 8.70 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin Hc değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi 111
Şekil 8.71 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin Br değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi 113
Şekil 8.72 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin Hc değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi 113
Şekil 8.73 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin Br değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi 114
Şekil 8.74 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin Hc değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi 115
Şekil 8.75 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin Br değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi 116
Şekil 8.76 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin Hc değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi 116
Şekil 8.77 : 3 farklı sıcaklıkta açık kalıpta preslenmiş HD0, HD2, HD3 ve HD4 örneklerinin Br değerlerinin karşılaştırılması 117

Şekil 8.78 : 3 farklı sıcaklıkta açık kalıpta preslenmiş HD0, HD2, HD3 ve HD4 örneklerinin H_C değerlerinin karşılaştırılması 118
Şekil 8.79 : 710°C sıcaklıkta açık kalıpta preslenen katkılı ve katkısız örneklerin demanyetizasyon eğrileri 118
Şekil 8.80 : 750°C sıcaklıkta açık kalıpta preslenen katkılı ve katkısız örneklerin demanyetizasyon eğrileri 120
Şekil 8.81 : 800°C sıcaklıkta açık kalıpta preslenen katkılı ve katkısız örneklerin demanyetizasyon eğrileri 120

SEMBOLLER

μ_{NT}	:	Nadir toprak atomunun 4 Kelvin sıcaklığındaki manyetik momenti
g	:	Lande faktörü
G	:	Gennes faktörü
J	:	Toplam açısal momentum
L	:	Toplam yörünge açısal momentumu
S	:	Toplam spin açısal momentumu
μ_B	:	Bohr magnetronu
k_f	:	Fermi dalga faktörü
H	:	Etkileşim hamiltonyeni
S_j^{GM}	:	j. Alt kafesteki geçiş metali spin operatörü
S_i^{NT}	:	i. Alt kafesteki nadir toprak spin operatörü
J(q)	:	Değiş-tokuş integrali
k'	:	Fermi yüzeyindeki iletkenlik elektronlarının saçılma öncesindeki dalga faktörü
k	:	Fermi yüzeyindeki iletkenlik elektronlarının saçılma sonrasındaki dalga faktörü
J_{ex}	:	Değiş-tokuş integrali
S_i	:	i kabuğundaki toplam spin manyetik momenti
S	:	j kabuğundaki toplam spin manyetik momenti
E_{ex}	:	Değiş tokuş enerjisi
H	:	Manyetik alan şiddeti
M	:	Manyetizasyon
B	:	Manyetik akı yoğunluğu (manyetik indüksiyon)
Bs	:	Uygulanan en yüksek manyetik alan şiddetindeki manyetik akı yoğunluğu
Br	:	Kalıcılık
X	:	Manyetik duygunluk
μ_o	:	Boşluğun manyetik geçirgenliği
H_d	:	Demanyetizasyon alanı
N	:	Demanyetizasyon faktörü
M_r	:	Kalıcı manyetizasyon
M_s	:	Doyum manyetizasyonu
E_{ms}	:	Magnetostatik energi
D	:	Tek domenli tane için kritik yarıçap
K	:	Anizotropi sabiti
A	:	Değiştokuş sertliği
$(BH)_{max}$	:	Maksimum enerji çarpanı
E	:	Elektromotor kuvveti
$Ø_B$	:	Manyetik akı
F	:	Sıvının kaldırma kuvveti
V_{cisim}	:	Cismi hacmi
$d_{sıvı}$	:	Sıvının yoğunluğu
g	:	Yerçekimi ivmesi

$\mathbf{d_{cisim}}$	**:**	Cismin yoğunluğu
$\mathbf{M_h}$	**:**	Cismin havadaki kütlesi
D	**:**	Preslenmiş örneklerin yoğunluğu
m	**:**	Elektronun manyetik moment
I	**:**	Akım
A	**:**	Alan
$\mathbf{H_A}$	**:**	Anizotropi alanı

NdFeB ESASLI KALICI MIKNATISLARIN MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDE Al VE Cu KATKILARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, sıcak deformasyon yöntemi ile üretilen $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ alaşımına Cu ve Al katkıları değişen oranlarda ilave edilerek manyetik özelliklere etkileri incelenmiştir.

Alaşım elementleri kapalı ortam kutusunda argon atmosferinde karıştırılıp preslendikten sonra indüksiyon fırında vakum altında ergitilip yaklaşık 1 cm çapında külçeler elde edilmiştir.

Manyetizasyon ölçümleri Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) cihazı ile elde edilmiştir. Ölçüm sonuçları bileşim ve sıcaklık parametresine bağlı olarak değişmektedir.

Mikroyapı oluşumları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımı ile geri salınımlı elektron (BSE) modunda çalışılarak elde edilmiştir. Numunelerin görüntüleri presleme yönüne paralel düzlemlerden alınmıştır. Bunun nedeni presleme yönüne paralel tane yönlenmeleri sonucu oluşan uzunlamasına büyüyen katmanlı $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerini görebilmektir.

Külçelere uygulanan sıcak deformasyon 710^oC, 750^oC ve 800^oC 'de argon atmosferinde yapılmıştır. Sıcak deformasyon sonrası örneklerdeki küçülme miktarı %70'in üzerindedir.

Tetragonal yapıdaki $Nd_2Fe_{14}B$ kristallerinin c ekseninin presleme yönüne paralel yönlenmeleri sıcak deformasyon uygulanmış örneğin X ışını difraksiyon analizinde görülmüştür. (006), (105) ve (008) düzlemlerine ait pik şiddetlerin izotropik tanelere sahip külçe numuneye kıyasla arttığı görülmüştür.

$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesinde, Nd yönünden zengin faz ve kalıcı manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazın yanısıra oluşan kalıcı olmayan ferromanyetik demir (Fe) fazı Al ve Cu katkılı külçelerde görülmemiştir.

Al katkılı örneklerde sıcak deformasyon işleminden sonra taneler arası bölgede Nd yönünden zengin fazın yanı sıra NdFeAl kompozisyonu oluşmuştur. Bu kompozisyon deformasyon sıcaklığındaki artışla birlikte kalıcı manyetik μ fazına dönüşmüş ve 800^{o}C'de Hc, Br ve $(BH)_{max}$ değerleri sırasıyla 8.21 kOe, 7.67 kG ve 22.2 MGOe 'e yükselmiştir. Bu örneğin Curie sıcaklığı 370^{o}C'dir.

Cu katkılı örnekte ise bakırın tamamı taneler arası bölgede bulunan Nd yönünden zengin fazda bulunmaktadır ve manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin yapısına girmemiştir. 750^{o}C'de preslenmiş Cu katkılı örneğe Al ilavesi ile Hc, Br ve $(BH)_{max}$ değerleri sırasıyla 5.89 KOe, 6.32 kG ve 10.1 MGOe'den 7.3 kOe, 7.33 kG ve 14.88 MGOe'e yükselmiştir.

INVESTIGATION OF Al AND Cu ADDITIONS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF NdFeB BASED PERMANENT MAGNETS

SUMMARY

In this study, Al and Cu were added into $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ alloy at different ratios and investigated their effects on the magnetic properties of them.

The components of the alloy compositions were mixed and pressed in the glove box under argon atmosphere and then melted in an induction furnace under vacuum to obtain ingots cylindirical shaped with 1 cm in diameter.

Hot working were applied to the ingots at the temperatures of 710°C, 750°C and 800°C under argon atmosphere. The reduction of the sample in height is above 70% after the hot working.

Magnetic measurements were carried out at room temperature by using vibrating sample magnetometre (VSM). According to the results magnetic properties of the samples change depending on composition and hot working temperature. For the magnetic measurements, three pieces from different parts of the every sample about 2 mm x 2 mm x 2 mm were taken and the three measurements were averaged to give the result for a sample. External magnetic field strength applied along the easy axes of the sample was up to 21 kOe.

Micrographs of the hot deformed samples were obtained by Scanning Electron Microscope (SEM), which were taken from the section parallel to the pressing direction to examine lamellar $Nd_2Fe_{14}B$ crystalls growing longitudinally due to the grain alignment parallel to the pressing direction.

The grain alignment along c axis after hot working in the tetragonal $Nd_2Fe_{14}B$ grains were observed in the XRD pattern of the sample hot deformed. The peak insensities of (006), (105), (004) and (008) planes increase compared with the ingot sample with isotropic $Nd_2Fe_{14}B$ grains.

Magnetic properties of the cast Al and/or Cu doped and undoped ingots annealed at 600°C for 30 minute to obtain more homogenous microstructure. The remanence (Br) and coercivity (Hc) values of all cast ingots are low with respect to that obtained after hot deformation process.

The specimen hot deformed at 710°C has the highest Hc ve Br values in the undoped and hot pressed samples. The microstructure picture of this material showed that the magnetic grains are well separated by the intergranular paramagnetic Nd-rich phase. The isolation of hard magnetic grains by any paramagnetic phase leads to high coercivity. When the pressing temperature increased to 750°C hard magnetic $Nd_2Fe_{14}B$ grains are mostly in contact each other.

According to the EDS analysis of the undoped sample hot deformed at 710°C, Nd-rich phase is composed of $Nd_{36}(Fe,Co)_{34}$ in the intergranular region with the majority of iron as transition metal in the composition. When the temperature increased to

800°C, the Nd-rich phase composed of Nd_3Co phase which observed in the XRD analysis.

In the EDS anaylsis oxygen contamination detected in the intergranular regions of all samples was occured most probably during the preparation of the materials for SEM micrographs.

The densities of the undoped samples after hot deformation process decrease with the increase in pressing temperature. The densities of the specimens hot deformed at 710°C, 750°C and 800°C are 7.12, 6.77 and 6.34 g/cm^3 respectively. The Curie temperatures of these samples are 362°C, 362°C and 389°C are respectively.

The soft ferromagnetic iron phase formed in the $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ cast ingot in addition to Nd-rich and hard ferromagnetic $Nd_2Fe_{14}B$ phases was not observed in the Al and Cu added cast ingots.

For the Al added samples, NdFeAl composition formed in addition to Nd-rich phase in the intergranular region after hot deformation process. This composition changed into a hard magnetic μ phase by increasing hot deformation temperature and Hc, Br and $(BH)_{max}$ values increased to 8.21 kOe, 7.67 kG and 22.2 MGOe respectively at 800°C. μ phase ($Nd_{33}Fe_{67-x}Al_x$; $2.5<x<5$) is hard ferromagnetic with a high anisotropy field ($\mu_o H_A>8$ Tesla) and formed by peritectic reactions at about 750°C. In the Al added samples hot deformed at different temperatures, magnetic grains are mostly isotropic and grain alignment is not good, grain alignment leads to high remenans and high coercivity. Although grain alignment is not good the magnetic preperties of the Al added samples improved with the increase in deformation temperature. The best magnetic properties were obtained for the sample hot deformed at 800°C. The presence of the hard magnetic μ phase in the microstructure was detected by AC-susceptibility measurements and DTA analysis for the sample hot pressed at 800°C.

In the XRD pattern of the Al doped specimen hot deformed at 800°C, the peak intensity of (006) plane is low, this indicates that grain alignment is not good in this material. The Curie temperature of the Al added samples hot deformed at 710, 750 and 800°C are 364°C, 357°C and 370°C respectively.

For the Al and Cu doped samples, in the microstructural analysis small amount of Al detected in the hard magnetic phase however all of Cu remained in the intergranular region phase. The AC - magnetic susceptibility measurement of sample before and after hot deformation process at 710°C showed another ferromagnetic phase that its Curie temperature above 600°C in addition to hard magnetic $Nd_2Fe_{14}B$. This second ferromagnetic phase is soft because Hc and $(BH)_{max}$ values obtained after hot deformation process is low. The remenance (Br) is low most prabably due to that grain alignment is not good because high melting second phases in the intergranular region inthibits the moving and rotation of the magnetic grains in the liquid phase during hot deformation process. The best magnetic properties were obtained in the sample hot deformed at 750°C, its SEM micrographs showed that grain alignment is good and density is high (7.32 g/cm^3). High density leads to improved magnetic properties because the amount of hard magnetic material per volume increases. Also holes in the microstructure create self demagnetization fields opposite to the magnetization direction in the material, therefore Br and Hc values decrease. The coercivity (Hc), remenance (Br) and energy product $(BH)_{max}$ are 7.3 kOe, 7.33 kG

and 14.88 MGOe respectively. In the intergranular region only low melting Nd-rich phase was observed in the EDS analysis.

In microstructure of the Al and Cu added sample hot deformed at 800°C NdFeAl ternary composition was observed in the intergranular region in addition to the Nd rich phase. According to the DTA analysis there is one endothermic reaction peak belonging to the Nd-rich pase at 565.6°C. In the same graph, the endothermic reaction peak to the NdFeAl phase was not observed up to 850°C. In this case, NdFeAl composition had not a contribution to the grain rotation during hot deformation process and also poor grain alignment is displayed on the SEM micrograph of the sample. The density of this sample decreased to 6.95 g/cm^3 leading to lower Hc and Br values. The coercivity (Hc), remenance (Br) and energy product were 5.73 kOe, 5.75 kG and 9.94 MGOe respectively for this sample. The Curie temperatures of the samples hot deformed at 710, 750 and 800°C are measured as 362°C.

For the Cu doped samples hot deformed at 710, 750 and 800°C, according to the EDS analysis, Cu remained in the intergranular region and Co substituted for iron in the paramagnetic Nd-rich phase. Terbium (Tb) remained in the hard magnetic phase and intergranular composition contains only Nd-rich phase in all samples. Nd-rich phase composed of $Nd_3(Co,Cu)$ in the samples hot pressed at 710 and 750°C. was detected from the XRD pattern of the material hot deformed at 710°C. Nd_4Co_3 phase observed in the XRD analysis of the sample hot pressed at 800°C. According to the DTA analysis the melting temperature of the Nd-rich phase for this sample is 504.3°C, this temperature is above 600°C for the sample hot deformed at 710°C. The melting temperature of the Nd-rich phase depends on its atomic composition. The melting temperature of Nd_3Co phase is 646°C which decreases to about 565°C for $Nd_{64}Co_{36}$ composition.

The densities of the Cu added samples hot deformed at 710, 750 and 800°C are 7.14 g/cm^3, 7.15 g/cm^{3}and 7.43 g/cm^3 respectively.

From the hot deformed Cu added samples, the highest remenance (Br) value of 8.92 kG was obtained in the specimen hot pressed at 710°C. The highest coercivity (Hc) and energy product $(BH)_{max}$ are 5.93 kOe and 13.65 MGOe in the sample hot deformed at 800°C. For this sample, density is the highest value in all samples, the increase in density improved magnetic properties. The magnetic $Nd_2Fe_{14}B$ grains are mostly in contact in the SEM microstructure picture of the sample hot pressed at 800°C, this case leads to low Hc.

Hc, Br and $(BH)_{max}$ values increased from 5.89 kOe, 6.32 kG and 10.1 MGOe respectively to 7.3 kOe, 7.33 kG and 14.88 MGOe by Al addition to the Cu added sample hot deformed at 750°C.

Among all samples, the best magnetis properties were obtained for the Al doped sample hot deformed at 800°C with the $(BH)_{max}$ value of 22.2 MGOe. The amount of the hard magnetic μ phase formed in the intergranular region in addition to the Nd-rich phase has a great effect on the improvement of the magnetic properties of the Al added samples.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kalıcı mıknatıslar, manyetik alan üretmek için kullanılmaktadırlar, manyetik momentlerin aynı yönde yönelmeleri sonucu malzeme içerisinde yüksek bir manyetik akı yoğunluğu üretilmektedir. Bu malzemeler demanyetizasyona karşı güçlü bir direnç gösterirler, bu da sahip oldukları yüksek anizotropinin bir sonucudur. Demir kobalt gibi ferromanyetik elementler çok yaygın olarak kullanılmaktadır ve yüksek anizotropiye sahip nadir toprak elementleri ile yapmış oldukları bileşikler yüksek bir zorlayıcı alan değerine sahiptir. Sm-Co ve Nd-Fe-B nadir toprak mıknatısları yüksek $(BH)_{max}$ değerini verdikleri için teknolojik olarak önemli bir yere sahiptir [1].

Nadir toprak veya lantanit grubunun, ferromanyetik elementlerle yapmış oldukları bileşiklerde, demir grubu geçiş elementlerinin tam dolu olmayan en dış 3d kabuğundaki elektronların spin manyetik momentlerinin, lantanit grubunun tam dolu olmayan 4f iç kabuğundaki elektronların toplam açısal manyetik momentumları arasındaki kuantum-mekaniksel olarak değiş-tokuş kuvvetleri veya etkileşimleri sonucu paralel yönlenmeleri sonucu spontone manyetizasyon gerçekleşmektedir[1].

Fe iyonlarının anizotropisi kristal alan etkisiyle yörünge manyetik momentlerinin zayıflatılması nedeniyle Nd-Fe-B kalıcı mıknatıslarının anizotropisi tetragonal kristal yapıda bulunan nadir toprak elementinden kaynaklanmaktadır, diğer taraftan Fe elementi yüksek manyetizasyona ve Curie sıcaklığına sahiptir. Bileşikteki Fe-Fe manyetik etkileşimlerini latis içerisinde bulunan Fe atomlarının mesafesi, koordinasyon sayısı etkilemektedir[2].

Demir yerine diğer 3d geçiş elementlerinden Ti, Co, Ni, Mn, V, Sc yaklaşık %10 oranında katıldığında 3d-3d ve 4f-3d manyetik etkileşmelerde azalmaların neticesinde Curie sıcaklığı ve anizotropi alanı değişmektedir. Co ve Ni gibi ferromanyetik elementlerle manyetik momenti yüksek olan skandiyum Curie sıcaklığını 600 K'nin üzerine yükseltirken en düşük manyetik momente sahip mangan ilavesiyle T_C 350 K 'e düşmektedir[3].

Demir ve nadir toprak elementlerinin manyetik momentleri arasındaki değiştokuş etkileşimleri de Curie sıcaklığını arttırmaktadır. 4f alt kabuğunda 7 elektron bulunan gadolinyum (Gd) ile elde edilen $R_2Fe_{14}B$ bileşiği için T_c = 661 K 'dir. Aynı çalışmada anizotropi alanları yüksek olan Dy, Ho ve Tb, $R_2Fe_{14}B$ alaşımının anizotropisini de yükseltmektedir. Böylece yüksek zorlayıcı alana sahip Nd-Fe-B mıknatısları bu elementlerin ilavesiyle elde edilebilmektedir[4].

Nd-Fe-B tipi kalıcı mıknatısların sahip oldukları üstün manyetik özelliklerin yanısıra karşılaşılan en büyük problem termal olarak kararlılığının zayıf olması yani, düşük Curie (T_c) sıcaklığına sahip olmasıdır. Bunun dışında Nd elementi reaktif olması sebebiyle hava ortamında çok çabuk oksitlenmektedir[5].

Nd-Fe-B kalıcı mıknatısların sert manyetik özelliklerini geliştirmek amacıyla alaşıma bazı elementler ilave edilmektedir. Bunların arasında sahip oldukları yüksek anizotropi alanı nedeniyle Pr, Dy, Tb gibi nadir toprak metalleri yüksek zorlayıcı alan sağlamaktadırlar. Geçiş elementlerinden Co ve Ni gibi ferromanyetik metaller manyetizasyonu ve T_C Curie sıcaklığını yükseltirken, manyetik olmayan metallerden yüksek ergime sıcaklığına sahip Mo, Nb, Ti, V, W ve Ga, Al, Cu, Sn gibi düşük ergime sıcaklığına sahip elementler tane sınırlarında oluşturdukları fazlarla tane büyümesini önlemekte ve taneleraası manyetik etkileşimi azaltarak koerzivite değerinin artmasına neden olmaktadırlar. Bununla birlikte manyetik olmayan bu fazlarla kalıcılık azalmaktadır[6-11].

Mg, Al, gibi düşük ergime sıcaklığına sahip elementler sıvı faz sinterlemesine katkıda bulunmaktadır. Yüksek ergime sıcaklığındaki elementlerden Mo ve W 'in katkılarıyla tane sınırlarında oluşan T-Fe-B (T =W,Mo) fazı ile sinterleme süresince engellenmektedir, böylece daha ince bir mikroyapı elde edilmekte ve zorlayıcı alan artmaktadır. Al ve Mg ilave edilmiş mıknatıslarda ise katkısız mikroyapıyada oluşan taneleraası Fe-Nd-O fazı yerine oluşan Fe-Nd-O-M (M=Al,Mg) fazı daha az Fe ve böylece daha az manyetik geçirgenliğe (permeability) sahiptir, bu da $Nd_2Fe_{14}B$ taneleri arasındaki etkileşmeyi azaltmaktadır. Manyetik taneler arasında daha iyi izolasyon ve manyetik etkileşim olmaması da zorlayıcı alanın artmasına neden olmaktadır. Buna ilave olarak sinterleme süresince sıvı faz sinterlemesinin ıslatma ile arttırılması da diğer bir faktör olabilir[12]. Birçok araştırmalar sonucunda Nd-Fe-B kalıcı mıknatısların zorlayıcı alan değerleri Nb, Mo, W, Ti gibi yüksek ergime sıcaklıklarına sahip katkı elementleriyle yükselmiştir [13,14].

NdFeB esaslı kalıcı mıknatısların üretim yöntemleri arasında toz metalurjisi önemli yer tutmaktadır. Hızlı soğutma ile üretilen şeritlerin toz haline getirildikten sonra polimer veya reçine ile karıştırılarak veya sıcak presleme ile bulk malzeme elde edilmektedir. Tozların manyetik alanda presleme şeklinde anizotropik kalıcı mıknatıslanma değeri yüksek mıknatıs üretilebilmektedir. Bir diğer yöntem ise külçe veya sıcak preslenmiş tozların sıcak deformasyon yöntemiyle mekanik olarak manyetik tanelerin yönlenmesini sağlamaktır[15-20].

Sıcak deformasyon işlemi sırasında manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin yönlenmesi taneler arası bölgede bulunan nadir toprakça (Nd) zengin paramanyetik faz ile sağlanmaktadır. Aynı zamanda manyetik fazın tanelerinin izole ederek Hc, zorlayıcı alan değerini arttırmaktadır. Daha önce de bahsedilen Al, Ga, Cu gibi düşük ergime sıcaklığına sahip katkılar bu yöntemde tanelerin izolasyonunu arttırdığı ve böylece koerzivite değerini yükselttiği gözlenmiştir. J.P. Nozieres ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada NdFeB külçe sıcak deformasyon işlemi sonrasında alaşımdaki Al oranına bağlı olarak Hc değerlerinde en iyi özellikler %1.5 Al katkılı bileşikte elde edilmiştir [21]. Burada Al ilavesi koerzivite değerinde artışa sebep olurken diğer taraftan anizotropi alanı (H_A)'nı düşürdüğü görülmüştür, yine benzer çalışmalarda da Hc değeri artarken doyum manyetizasyonu ve H_A değerlerinde önemli düşme görülmüştür. Bu sonuçlara göre manyetik tanelerin sınırlarında oluşan NdFeAl kompozisyonu tanelerin izolasyonunu sağlamaktadır ve paramanyetik bir fazdır. Çünkü malzemenin manyetik özellikleri sadece mikroyapısal olarak değişmektedir ve doyum manyetizasyonu ve anizotropi alanı düşmektedir. Oysa taneler arası bölgede ferromanyetik bir fazın bulunması ile kalıcılık (Br) değerinde düşme beklenmemektedir. Bu çalışmalarda koerzivite değerinin artmasının nedeni mikroyapısal değişiklikler yani Al katkısının manyetik tanelerin izolasyonunun arttırdığı şeklinde yorumlanmıştır. Diğer taraftan yapılan deneysel çalışmalarda Al katkısıyla taneler arası bölgede oluşan NdFeAl veya $Nd(Fe,Al)_2$ fazları sadece manyetik tanelerin izolasyonunu sağlamasından dolayı Hc değerini arttırdığı ancak diğer taraftan Br değerinde düşmeye sebep olduğu görülmüştür[22-24]. Diğer taraftan, L. Legras ve diğerleri tarafından yapılan mikroyapı çalışmasında sinterlenmiş Al katkılı NdFeB kalıcı mıknatısın taneler arası bölgesinde kalıcı ferromanyetik ve politip kristal yapıda olan NdFeAl (μ) fazı tespit edilmiştir [25].

Bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak Al katkılı NdFeB alaşım külçeleri üretildikten sonra farklı deformasyon sıcaklıklarında preslenerek bu fazın oluşumu ile mikroyapı ve manyetik özellikler üzerindeki etkilerini incelenmesi çalışmanın bir kısmını oluşturmaktadır. Aynı zamanda Al ve Cu birlikte katılarak taneler arası bölgede oluşacak kompozisyonun farklı presleme sıcaklıklarında incelenmesi amaçlanmıştır. Diğer taraftan, sıcak deformasyon yöntemi ile üretilen Cu katkılı NdFeB mıknatıslarında uygulanan deformasyon sonrası ısıl işleme bağlı olarak taneler arasında farklı kompozisyonlar gözlenmiştir. Düşük sıcaklıkta ısıl işlem sonrası mikroyapıda $NdFe_2$, NdCu bulunurken 1000°C'de ısıl işlem sonrasında $Nd_3(Fe,Cu)_2$ ve Nd fazları gözlenmiştir [26]. Cu katkılı NdFeB mıknatıslarında koerzivite değerini artmasındaki etkisi diğer ergime sıcaklığı düşük olan katkılar arasında en düşük ötektik sıcaklığı NdCu için 523°C olduğu için önemli yeri vardır. Çalışmada Al ve Cu birlikte ve ayrı olarak katılarak deformasyon sıcaklığının taneler arası bölgede hangi fazların veya kompozisyonların oluşumu sağladığı ve bunların sonucunda malzemenin manyetik özelliklerinin ne şekilde etkilendiğinin incelenmesi amaçlanmış olup aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- Düşük oranlarda alınan Al ve Cu katkılarının etkilerinin farklı oranlardaki etkilerinin tane yönlenmesine ve malzemenin manyetik özelliklerine etkilerinin incelenmesi ve karşılaştırılması.
- Deformasyon sıcaklığının değiştirilerek mikroyapısal olarak arayüzey fazında olabilecek değişikliğin manyetik özellikler üzerinde etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. FERROMANYETİZMA

2.1 Manyetizma ve Histerezis Eğrisi

Elektronların atom çekirdeği etrafındaki yörüngesel hareketleri ile meydana gelen elektrik akımı manyetik momenti oluşturmaktadır.

$$m = I(\text{amper}) x\, A(m^2) \quad \textbf{(2.1)}$$

I elektronun çekirdek etrafındaki dolanımından kaynaklanan elektrik akımı, A ise akım çevriminin alanıdır. Atomların elektronlarının farklı kabuklardaki spin manyetik momentlerinin birbirleriyle etkileşimi değiştokuş enerjisini (E_{ex}) oluşturmaktadır ve aşağıdaki eşitlikte verilmektedir [27,28].

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j\cos\theta \quad \textbf{(2.2)}$$

Yukarıdaki formülde verilen J_{ex} değiştokuş integrali, θ açısı spinler arasındaki açı, S_i ve S_j sırasıyla i ve j kabuğundaki toplam spin manyetik momentleridir.

Mıknatısın toplam manyetizasyonu bütün dipol momentlerin vektörel toplamıdır, birim hacimdeki manyetik dipol momentleri ise M manyetizasyonu oluşturmaktadır. Manyetizasyon sadece malzemenin içinde mevcuttur.

Diğer taraftan, bir mıknatıs veya elektrik akımı tarafından üretilen serbest uzaydaki manyetik alan H(Oe), genellikle manyetik alan şiddeti olarak bilinir ve birimi Oersted ‘dir.

Şekil 2.1’de gibi bir mıknatıs malzemesine H dış manyetik alanı uygulandığında malzemede N ve S kutupları oluşmaktadır ve H alanının oluşturduğu manyetik akı yoğunluğu sadece akımdan kaynaklandığı için malzemenin varlığında veya boşlukta aynıdır. Aynı zamanda bu akı yoğunluğu N kutbundan S kutbuna doğru yönlenmekte olup malzemeyi mıknatıslandırmaktadır, yani manyetizasyon ile aynı yöndedir. Manyetizasyon çizgileri N kutbunun yüzeyinde birim yarıçaplı küreden $4\pi M$ manyetizasyon çizgileri yayınlanmaktadır. Böylece toplam birim yüzeyden geçen manyetik akı yoğunluğu aşağıda verilmektedir.

$$B = H + 4\pi M \text{ (cgs)} \quad \textbf{(2.3)}$$

Diğer taraftan dışarıdan uygulanan bu alan şiddeti, malzemenin içindeki toplam manyetik dipol momentinde değişikliğe neden olmaktadır, çünkü dipol momentler uygulanan H alanı ile aynı yönde yönlendiği için manyetik momentlerin vektörel toplamı değişmektedir.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \textbf{(2.4)}$$

Bu değişim denklem **(2.4)**'de verildiği gibi malzemenin manyetik duygunluğu (susceptibility) (χ)'dur. B manyetik akı yoğunluğu Sl sisteminde aşağıdaki gibidir.

$$B = \mu_o(H+M) \quad \textbf{(2.5)}$$

Formülde yer alan $\mu_o = 4\pi \times 10^{-7}$ NA^{-2} boşluğun manyetik geçirgenliğidir. Boşlukta, M=0 ve manyetik indüksiyon $B_o = \mu_o H$'dir. B'nin birimi SI sitemine göre Tesla, H ve M 'in birimleri kA/m 'dir.

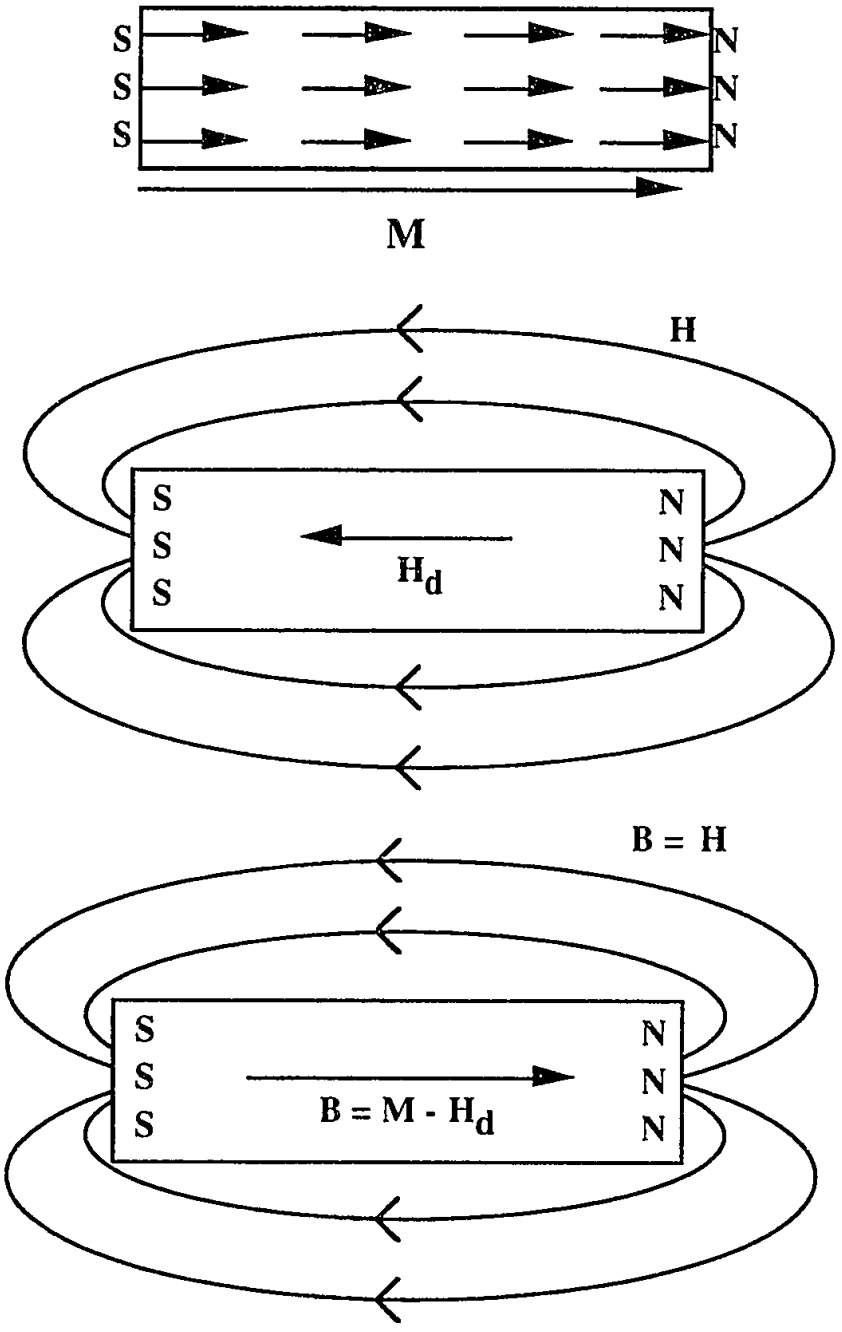
Uygulanan manyetik alan ile mıknatıslandırılan manyetik malzemede Şekil 2.2.' de görüldüğü gibi S ve N kutupları oluşmaktadır. H alan çizgileri N kutbundan yayınlanarak S kutbuna ulaşmaktadır. Bu alan aynı zamanda mıknatıs içinde N $\longrightarrow$ S yönünde H_d demanyetizasyon alanına neden olmaktadır. Demanyetizasyon alanı mıknatısın kutuplarının yüzeyleri arasındaki manyetik dipol momentlerin etkileşimleri ile oluşmaktadır ve M ile ters yöndedir. Manyetizasyon (M) sadece malzemenin içinde mevcuttur ve dışarıdan uygulanan manyetik alan şiddeti ile aynı yöndedir.

$$H_d = -NM \quad \textbf{(2.6)}$$

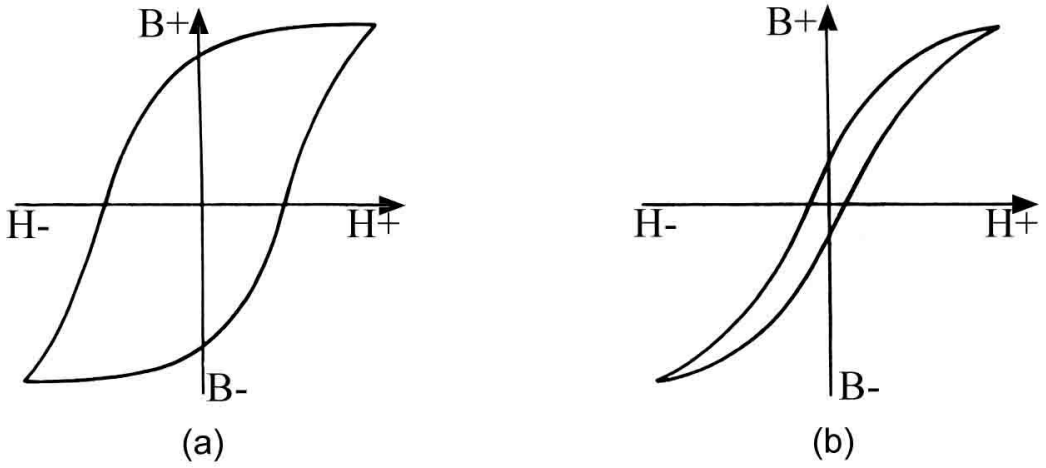
Formülde yer alan N demanyetizasyon faktörüdür ve manyetik malzemenin şekline bağlıdır. Örneğin küre şeklindeki bir malzeme için $N = \frac{4\pi}{3}$ 'dir.

Bu durumda malzeme içerisindeki manyetik indüksiyon veya manyetik akı yoğunluğu, $B = -H_d + 4\pi M$ (cgs),olarak yazılabilir. Akı yoğunluğu B malzeme içinde her zaman $4\pi M$ değerinden küçüktür ve M ile aynı yöndedir. Malzemenin dışında ise M=0 ve B=H olmaktadır. Böylece Şekil 2.1' deki dış manyetik alan H değeri ile B aynıdır. Malzeme içindeki B akı yoğunluğu çizgileri ve H_d demanyetizasyon alanı çizgileri sürekli değildir. B indüksiyon alan çizgileri merkeze doğru yaklaştıkça

daha yoğun iken uçlara doğru giderek azalmaktadır. H_d alan çizgileri ise tam tersine merkezde daha azalmaktadır [27,28].



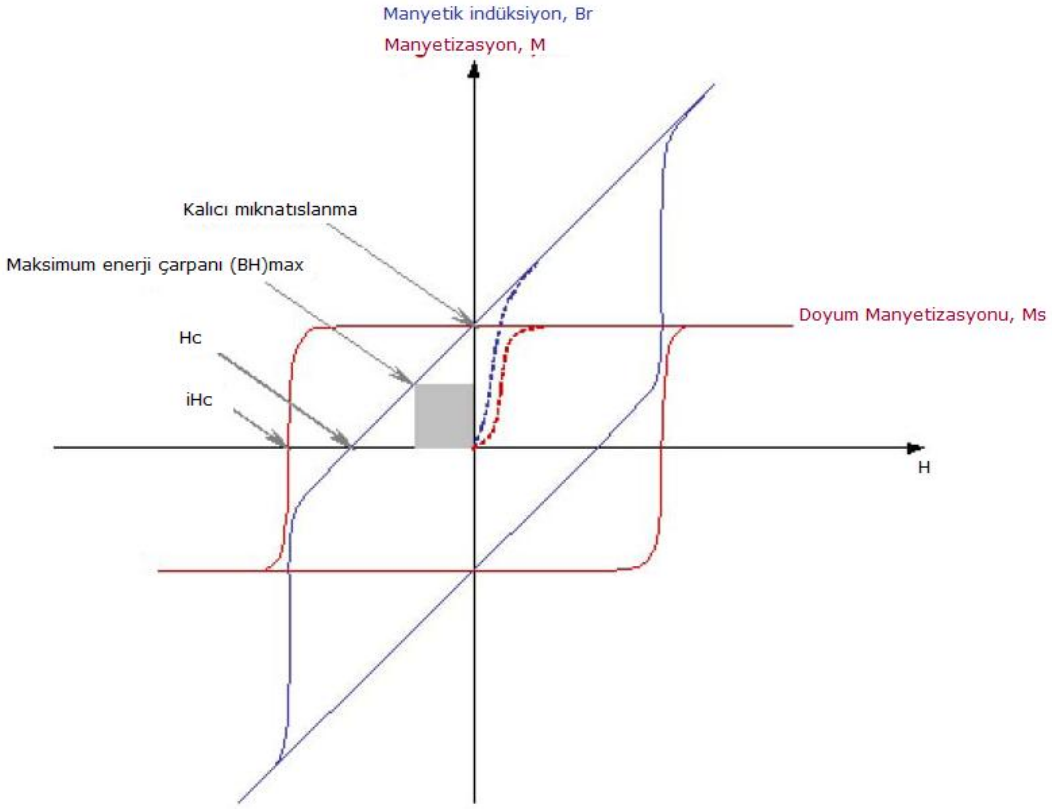
Şekil 2.1 : Manyetik malzeme içerisinde ve dışında oluşan manyetik alan ve demanyetizasyon alanlarının yönlenmeleri [29,33].



Şekil 2.2 : Kalıcı (a) ve kalıcı olmayan (b) mıknatıslara ait histerezis eğrileri[30].

Diğer taraftan, ferromanyetik bir malzemenin indüksiyon alanı (B) uygulanan manyetik alan şiddetine (H) bağlı olarak değişimi histerezis eğrisini oluşturmaktadır. Şekil 2.2'de verildiği gibi kalıcı olmayan ve kalıcı mıknatısların histerezis eğrileri birbirlerinden farklıdır. Kalıcı mıknatısların koerzivite (Hc) değeri kalıcı olmayanlara göre çok daha yüksek olup daha geniş bir histerezis eğrisi vermektedir (Şekil 2.2a).

Şekil 2.3' de görülen histerezis eğrisi ferromanyetik malzemenin uygulanan bir manyetik alan ile mıknatıslanma özelliğini vermektedir. Başlangıç noktasında domenler izotropik olarak yönlenmiştir ve malzeme içerisindeki toplam manyetizasyon sıfırdır. Dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında manyetik alana en yakın olan domenler alan yönünde yönlenmeye başlar ve bunlar giderek büyümektedir. Ferromanyetik malzeme içerisinde domen duvarları uygulanan alan arttıkça giderek ortadan kalkmaktadır. Bütün domenler alana en yakın kolay manyetizasyon yönünde yönlendikten sonra alanın daha da artmasıyla rotasyonel olarak H ile paralel yönlenmesiyle atık doyum manyetizasyonuna (Ms) ulaşılmıştır.
Bu alan azalarak sıfıra düşmesiyle domenler tekrar manyetik alana en yakın kolay manyetizasyon yönünde yönlenerek kalıcı mıknatıslanmayı (Mr) oluşturmaktadırlar. Daha sonra malzemenin içerisinde yukarıda bahsedilen demanyetizasyon alanı (H_d) den dolayı mıknatıslanma bir miktar azalmaktadır. Demanyetizasyon alanı malzemenin boyutlarına bağlı olarak bağlı olarak mıknatıslandırılma doğrultusundaki eksenin buna dik yöndeki eksene oranına bağlıdır. Böylece uygulanan alana dik düzlem ne kadar kalın ise veya alana dik yöndeki eksenin boyutuna göre daha kısa ise demanyetizasyon alanı daha büyüktür.
Şekil 2.3'de B (T) ve M(kA/m) 'ye göre histerezis eğrileri verilmektedir.



Şekil 2.3 : Kalıcı bir mıknatısa ait histerezis eğrisi [31].

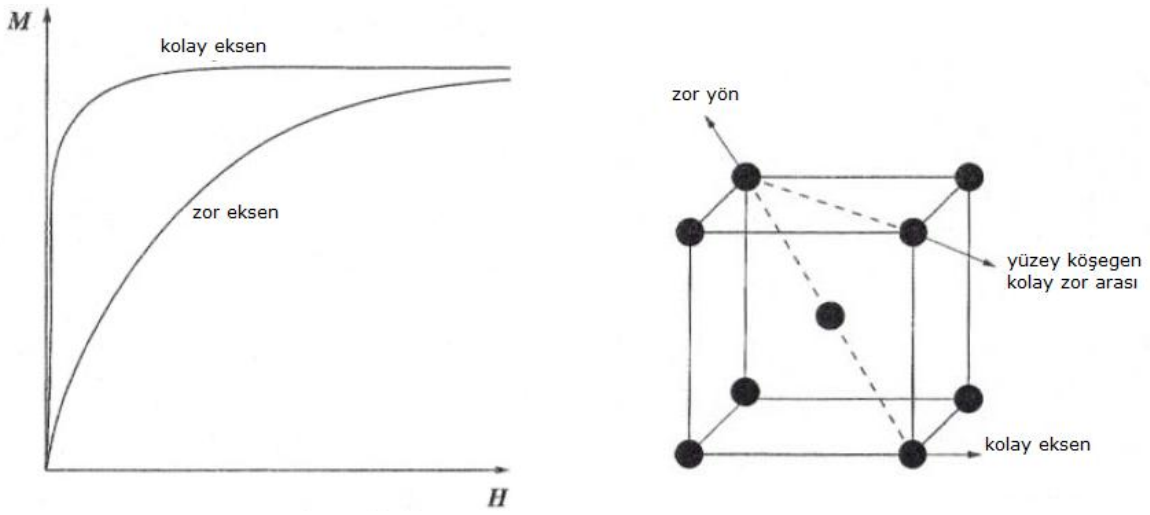
Histerezis eğrisinin demanyetizasyon bölgesinde ters yönde alan uygulandığında malzemenin içersisinde toplam manyetizasyonu sıfıra götüren iHc değeri koerzivite olarak tanımlanmaktadır. Şekilde görülen Hc ise indüksiyon alanı veya manyetik akı yoğunluğu B ‘ yi sıfır yapan değerdir ve malzemenin boyutlarına bağlı olup değeri iHc ‘den daha küçüktür. Çünkü uygulanan alan kalktığında malzeme içerisinde bulunan indüksiyon alanı aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$B = H_d + 4\pi M \qquad \textbf{(2.7)}$$

Koerzivite değeri ferromanyetik malzemenin manyetik anizotropisine bağlıdır.

2.2 Manyetik Anizotropi ve Kristal Anizotropisi

Manyetik anizotropi malzemenin manyetik özelliklerinin belirli kristalografik yönlere bağlı olarak değişmesidir ve histerezis eğrisinin şeklini belirlemektedir. Mıknatıs malzemesinin manyetizasyon yönü belirli eksenler doğrultusunda dışarıdan bir manyetik alan uygulanmaksızın yönlenmektedir, buna kolay manyetizasyon yönü denilmektedir. Bunun nedeni kristal anizotropisidir. Şekil 3.4. de demir kristali için kolay manyetizasyon yönleri verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 2.4 : Demir kristaline ait kolay ve zor eksenin uygulanan bir H alanı ile manyetizasyonu (a) ve kolay ve zor yönlerin kafes eksenleri üzerinde gösterilmesi (b)[30].

Şekil 2.4 (a) 'da uygulanan H manyetik alanı ile demir kristalinin kolay ve zor eksen yönündeki manyetizasyon eğrilerinde görülmektedir ki malzemenin doyum manyetizasyonuna ulaşmak için kolay eksen yönünde daha az manyetik alana ihtiyaç vardır. Zor eksen yönünde ise uygulanan manyetik alan daha yüksektir. Şekil 2.4 (b) de ise *bcc* (hacim merkezli kübik) birim hücresi için kolay manyetizasyon yönleri gösterilmektedir. [100] yönleri kolay manyetizasyon, [111] yönleri ise zor manyetizasyon yönleridir [32,33].

2.2.1 Kristal anizotropisi

Yörünge manyetik momentleri komşu atomların elektriksel alanından (veya kristal alan) etkilenmektedir. Bu etkileşim çok güçlüdür, hatta yörünge manyetik momentlerini yönlerinden saptırarak neredeyse yok etmeye yetecek kadar güçlüdür. Kristal anizotropisi spin-orbit etkileşiminden oluşmaktadır. Elektronun spin manyetik momenti ile atom çevresinde dolanımlarından dolayı sahip oldukları yörünge manyetik momentlerinin etkileşimleri spin-yörünge etkileşimini oluşturmaktadır. Komşu atomların spin manyetik momentlerinin etkileşimleri çok güçlüdür ve aralarındaki değiş tokuş enerjisi kristalografik yönlere değil sadece birbirlerine göre yönlenme açısına bağlıdır, bu nedenle kristal anizotropisine katkıları yoktur.

Anizotropinin kalıcı mıknatıslarda oluşmasının başlıca sebebi kristal alan katkısıdır. Kristal yapıdaki atomların elektronlarının yörüngesel hareketleri komşu atomlardan kaynaklanan kristal alana maruz kaldıklarında elektronun spin-orbit etkileşiminin bundan etkilenmesiyle elektron bulutunun şekli değişmektedir. Böylece yörünge manyetik momentinin kristal yapı içerisinde belirli bir yönü bulunmaktadır. Bu durum kristal anizotropisini oluşturmaktadır. Spin manyetik momentinin yörünge manyetik momenti ile etkileşimi oldukça güçlüdür ve bu nedenle yönü yörünge manyetik momenti doğrultusunda eğilmektedir, böylece spin manyetik momentinin de tercih edilmiş belirli bir yönü bulunmaktadır[34,35].

Nadir toprak elementi içeren kalıcı mıknatıslarda manyetik anizotropi alt kafesteki nadir toprak atomunun anizotropisinden kaynaklanmaktadır. Periyodik tabloda ferromanyetik geçiş elementlerinin (Fe,Ni,Co) anizotropisi ise oldukça zayıftır. Bu elementlerin manyetik malzemeye katkıları yüksek manyetizasyon ve Curie sıcaklığıdır. Nadir toprak içeren kalıcı mıknatıslarda bu atomların 4f kabuğunda bulunan elektronlar daha iç kabukta bulundukları için burada kristal alan etkisi oldukça zayıftır. Bu elektronlar için spin-orbit etkileşimi çok güçlüdür. Bu sebeple kristal alanın spin-orbit etkileşimine etkisi çok az veya pertürbasyon olarak düşünülebilir. Diğer taraftan, nadir toprak içeren bu atomların 5d ve 6p dış kabuğunda bulunan valans elektronları da mevcuttur. Bu elektronlara ait yük bulutu komşu diğer atomlardan etkilenmektedir ve oluşan enerji seviyelerine göre farklı şekildedir yani küresel şekilde değillerdir. Bu yük bulutlarının oluşturduğu elektrostatik alan 4f kabuğundaki elektronlar için komşu atomların oluşturduğu alandan daha büyüktür. Birkaç intermetalik bileşik için yapılan band hesaplarında bu valans elektronların 4f kabuğundaki elektronları etkileyen anizotropiye katkısı doğrulanmıştır [34,36,37].

Aşağıda nadir toprak iyonu ile kristal alan etkileşimini veren kristal alan Hamiltonyeni verilmektedir.

$$H_c = \sum \sum A_n^m \Theta_n^m < r^n > O_n^m = \sum \sum B_n^m O_n^m \qquad \textbf{(2.8)}$$

Eşitlikte yer alan A_n^m terimi kristal alan parametresidir, kristal alan büyüklüğünü ve simetrisini göstermektedir. Her bir nadir toprak iyonu için toplam manyetik moment J için O_n^m değerleri yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Θ_n^m indirgenmiş matris elemanları J'ye bağlıdır. Bütün bu değerler Hutchings tarafından yapılan çalışmada

yeralmaktadır. $< r^n >$, 4f kabuğunun yarıçapının beklenen değerleri Freeman ve Desclaux tarafından listelenmiştir. Θ_n^m terimi, 4f kabuğundaki elektron yük bulutunun şeklinin sıcaklıkla olabilecek değişimleri için zamana göre ortalaması alındığı için $< \Theta_n^m >$ şeklinde beklenen değer veya termal ortalama olarak yazılmaktadır. Deney sonuçlarında nadir toprak elementleri için B_2^2 değeri sıfır bulunmuştur[36,37].

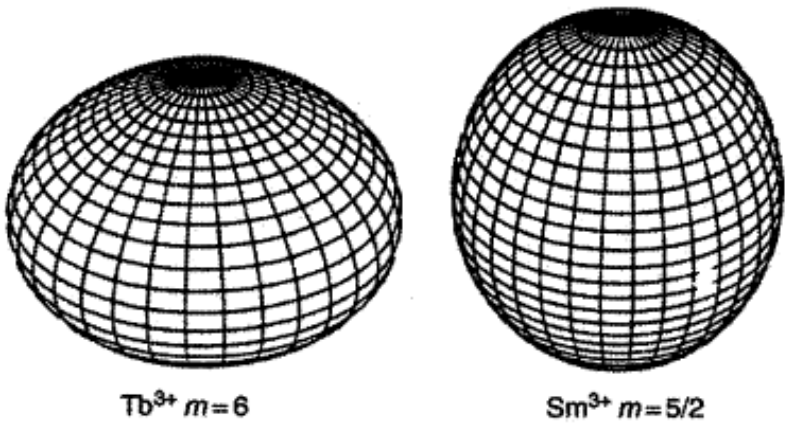
Bu durumda kristal alan etkileşimi;7

$$H = B_2^0 < O_2^0 > \qquad \textbf{(2.9)}$$

$< O_2^0 >$ = < $3J_z^2 - J(J+1)$ >, $B_2^0 = \alpha_J < r^2 > A_2^0$ ve değiştokuş etkileşimi kristal alandan çok daha büyükse o zaman kristal alan etkileşimi E_1 aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$E_1 = \alpha_J < r^2 > A_2^0(2J^2 - J) \qquad \textbf{(2.10)}$$

α_J ikinci derece Stevens faktörüdür. Nadir toprak atomlarında 4f kabuğundaki elektron yük bulutunun şekli α_J'nin işaretine göre değişmektedir. Yani nadir toprak elementlerinde kolay manyetizasyon yönü veya manyetik momentin doğrultusu $\alpha_J < 0$ veya $\alpha_J > 0$ için farklıdır. Aşağıdaki şekilde Tb ve Sm atomlarının yük bulutunun şekli verilmektedir.



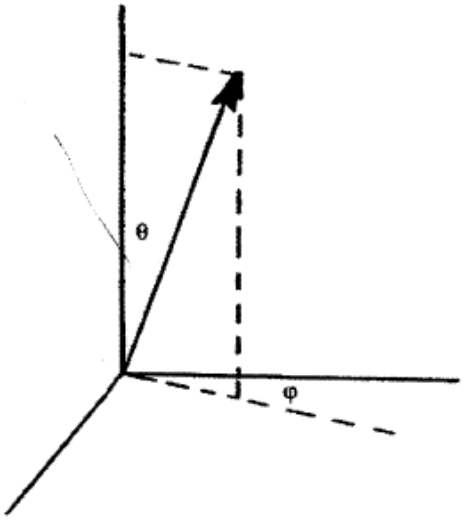
Şekil 2.5 : Tb ($\alpha_J < 0$) ve Sm ($\alpha_J > 0$) elementlerinin 4f kabuğundaki elektron bulutunun şekli [36].

Manyetik momentlerin yönününü kolay manyetizasyon yönünden zor manyetizasyon yönüne değiştirmek için çok yüksek bir manyetik alan gerekmektedir, bu alan anizotropi alanıdır (H_A), uygulanan enerji de anizotropi enerjisidir (E_A).

Anizotropi enerjisi (E_A) tetragonal veya hexagonal simetriye sahip ve tek eksenli yani c ekseni yönünde kolay manyetizasyon yönü olan bir malzeme için aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$E_A = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + K_3\sin^4\theta\cos\varphi\ldots, \qquad \textbf{(2.11)}$$

Yukarıdaki denklemde yer alan K_1, K_2 ve K_3 anizotropi sabitleri ve θ ve φ kutupsal açıları da sırasıyla spontone manyetizasyon ile c ekseni doğrultusundaki ve manyetizasyonun izdüşümünün a ekseniyle arasındaki açıdır. Aşağıdaki Şekil 2.6.' da manyetizasyonun kutupsal açıları gösterilmektedir.



Şekil 2.6 : Manyetizasyonun c ekseni (θ) ve izdüşümünün a ekseniyle yaptığı açı (φ) [37].

Hexagonal veya tetragonal kristal yapılarında eğer $K_1 > 0$ ise manyetizasyonun doğrultusu z veya c ekseni yönündedir. Eğer $K_1 < 0$ ise o zaman kolay manyetizasyon ile c ekseni arasındaki açı 90°'dir. $K_1 > 0$ için; $\theta = 0$ olduğunda E_A en düşük değerdedir ve manyetizasyon doğrultusu ile c ekseni aynı yöndedir. Eğer manyetizasyon yönü c ekseninden θ açısı ile saparsa E_A önce artar ve $\theta = 90°$ olduğunda en yüksek değerine ulaşır, daha sonra tekrar azalmaya başlar ve $\theta = 180°$ 'de yine en düşük değerdedir.

Kolay manyetizasyon yönüne dik doğrultuda uygulanan bir H manyetik alanı ile c ekseni doğrultusundaki Ms (spontone manyetizasyon) θ açısına bağlı olarak kolay manyetizasyon yönünden sapmaya başlar. Böylece H alanı kendi yönüne paralel yapmak için Ms'e $L = H.Ms\cos\theta$ torkunu uygulamaktadır. Ancak diğer taraftan kolay manyetizasyon yönünden sapmış olan Ms'i yine c ekseni yönüne geri

döndürmek için oluşan torku aşağıdaki anizotropi enerjisinin θ sapma açısına göre değişimi vermektedir [36,37].

$$\frac{dE_A}{d\theta} = \frac{d}{d\theta}(K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta \quad \textbf{(2.12)}$$

Bu iki tork eşitlendiğinde;

$$H = \frac{2K_1 \sin\theta + 4K_2 \sin^3\theta}{M_S} \quad \textbf{(2.13)}$$

H alanı Ms manyetizasyonunu kendi doğrultusuna paralel olarak yönlendirdiğinde ise sinθ=1 olmaktadır, bu durumda anizotropi alanı H_A aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$H_A = \frac{2K_1 + 4K_2}{M_S} \quad \textbf{(2.14)}$$

2.2.2 Şekil anizotropisi

Şekil anizotropisi diğer bir manyetik anizotropi mekanizmasıdır ve malzemenin uzun eksen yönünde mıknatıslandırılması kısa eksen yönündekinden daha kolay olmaktadır. Çünkü malzeme içerisinde bulunan ve daha önce bahsedilen demanyetizasyon alanı (H_d) kısa eksen boyunca daha güçlüdür. Bu eksen yönünde uygulanan manyetik alan bu yüzden daha fazla olmalıdır. Aşağıdaki eşitlikteki birinci terim elipsoidin c yönünde mıknatıslandırıldıktan sonra sahip olduğu magnetostatik enerjiyi vermektedir.

$$E_{ms} = \frac{1}{2} M^2 N_c + \frac{1}{2}(N_a - N_c) M^2 \sin^2\theta \quad \textbf{(2.15)}$$

Oysa bizim burada göstermek istediğimiz manyetizasyonun θ açısıyla dönmesi ile enerjideki değişimdir. Bu enerji aşağıdaki eşitlikte verilmektedir.

$$E_A = K_s \sin^2\theta \quad \textbf{(2.16)}$$

K_s şekil anizotropi sabitidir,

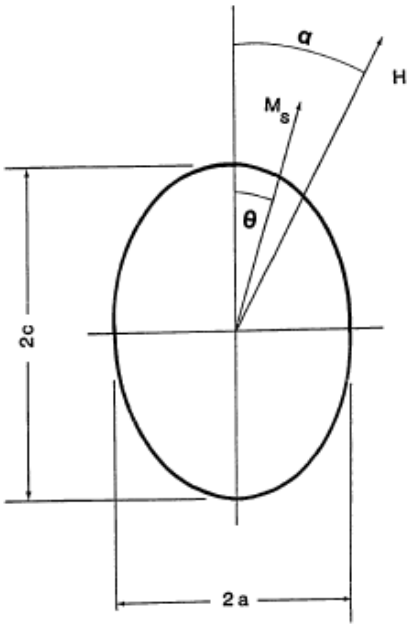
$$K_s = \frac{1}{2}(N_a - N_c) M^2 \quad \textbf{(2.17)}$$

Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi c/a oranı aynı zamanda şekil anizotropisinin şiddetini vermektedir ve $(N_a - N_c)$ 'yı belirlemektedir. $N_a = N_c$ olduğunda K_s=0 olur,

şekil küreseldir ve şekil anizotropisi ortadan kalkmaktadır. c/a oranı sonsuza yaklaştırıldığında ve M = Ms olduğunda doyum manyetizasyonuna ulaşılmıştır ve en yüksek anizotropi sabiti aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$K_s^{max} = \pi M_s^2 \qquad \textbf{(2.18)}$$

Şekil 2.7'de verilen elipsoid (çubuk veya silindir de olabilir) uzun eksen c yönünde kısa eksen ise a ile gösterilmektedir.



Şekil 2.7 : H manyetik alan şiddeti uygulanmış olan elipsoid şeklindeki manyetik parçacık [38].

Elipsoidin a ve c eksenlerinden dolayı sahip olduğu demanyetizasyon faktörleri sırasıyla N_a ve N_c olmak üzere mıknatıs içindeki demanyetizasyon alanı aşağıdaki şekilde verilmektedir [33-35, 38].

2.2.3 Stres anizotropisi

Manyetik malzeme uygulanan mekanik sıkıştırma malzeme içerisindeki domen yapısını etkileyerek manyetik anizotropiye neden olmaktadır, bu stres anizotropisidir. Mıknatıslandırılmamış bir manyetik malzemeye uygulanan stres domen duvarlarının hareketine neden olabilir. Stres aynı zamanda kolay manyetizasyon yönü yaratabilir. Bu durumda malzemeye mekanik basınç uygulandığında diğer anizotropi mekanizmalarının yanında stres anizotropisini varlığı da düşünülmelidir. Manyetik malzemeye uygulanan gerilme stresi veya sıkıştırıcı stres ile kolay manyetizasyon yönü bu eksenlere paralel veya dik olabilmektedir.

Bu manyetik anizotropi malzemeye uygulanan baskının büyüklüğüne ve manyetik küçülme sabitine ($\lambda_{s[hkl]}$) göre değişmektedir. Örneğin çok kristalli nikele uygulanan 70 MPa basınçtaki basınç malzemenin manyetik geçirgenliğini 2 katına çıkarmıştır.

Çok taneli malzemelerde toplam manyetik küçülme her bir tane içindeki deformasyonun bütün malzemedeki manyetik küçülme için ortalması alındığı için izotropik kabul edilmektedir. Manyetik küçülme izotropik alındığında buna karşılık gelen manyetoelastik enerjisi aşağıda verilmektedir.

$$E_{me}=\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\sin^2\theta \qquad \textbf{(2.19)}$$

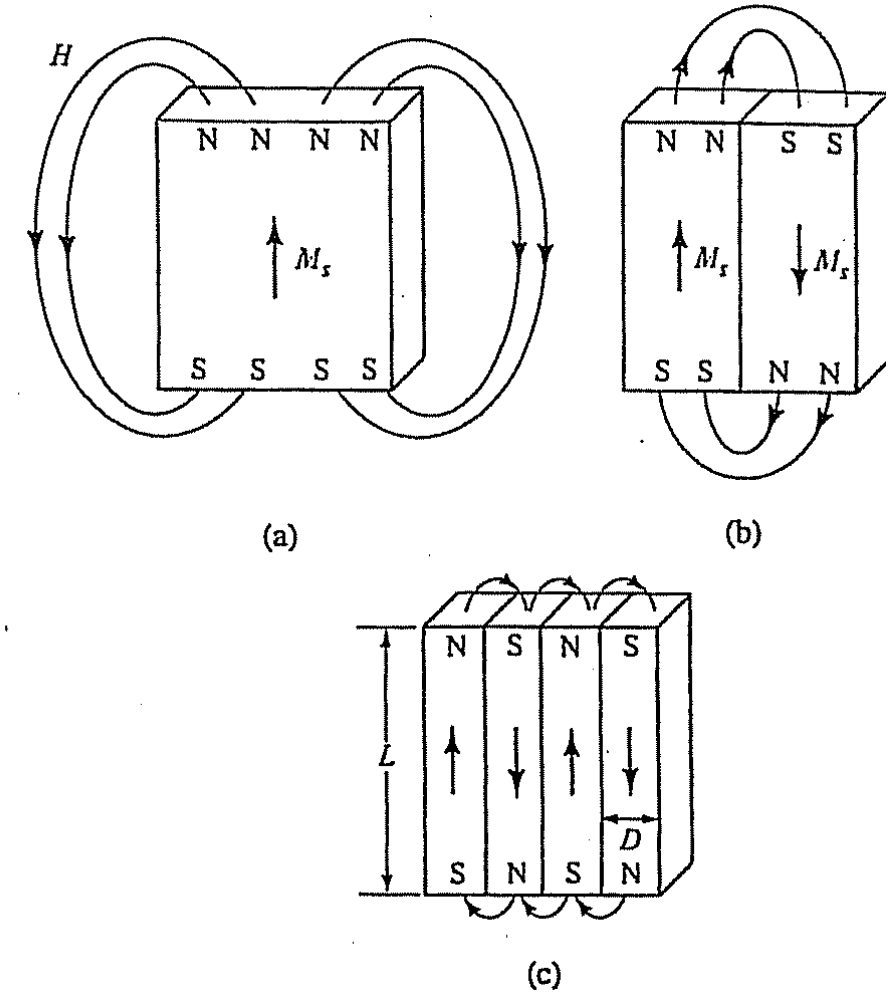
λ_s, manyetik küçülme sabiti, σ (N/m^2), basınç, θ ise manyetizasyon ile σ arasındaki açıdır. Yapılan çalışmalarla elde edilen sonuçlara göre malzemenin manyetik küçülme sabiti λ ile manyetik özellikleri arasında yakın bir ilişki olduğu görülmüştür. Le Charelier prensibine göre bir manyetik malzeme pozitif bir λ'ne sahipse mıknatıslandırıldığında manyetizasyon yönündeki eksen uzamakta ve manyetizasyon değeri artmaktadır. Malzemeye uygulanan germe (uzatma) işlemi manyetizasyonu arttıracak, basınç ise düşmesine neden olacaktır. Daha önce bahsedilen nikel örneğinde λ negatiftir ve uygulanan basınç manyetizasyonun artmasına uzatma ise azalmasına neden olmuştur. [33,34,38,39].

2.3 Magnetostatik Enerji ve Maksimum Enerji Çarpanı $(BH)_{max}$

Mıknatıs malzemesini doyum manyetizasyonuna ulaşıncaya kadar mıknatıslandırıldıktan sonra Şekil 2.4. de görülen tek domenli kristal uygulanan alan kaldırıldığında malzemenin iki ucunda oluşan kutuplardan dolayın dipol momentlerin etkileşimleri sonucunda manyetizasyona zıt yönde H_d demanyetizasyon alanı oluşmaktadır. Malzemenin yarı kararlı durumdan daha düşük enerji durumunda kararlı duruma gelebilmesi için H_d demanyetizasyon alanının büyüklüğüne bağlı olarak tek kristal manyetik domenlere bölünmektedir. Magnetostatik enerji manyetik malzemenin kendi sahip olduğu enerji olarak aşağıdaki şekillerde verilmektedir [33].

$$E_{ms}=\frac{1}{2}N_dM^2 \text{erg/cm}^3\text{(cgs)} \text{ veya } E_{ms}=\frac{1}{2}\mu_0N_dM^2 \text{ joule/m}^3\text{(Sl)} \qquad \textbf{(2.20)}$$

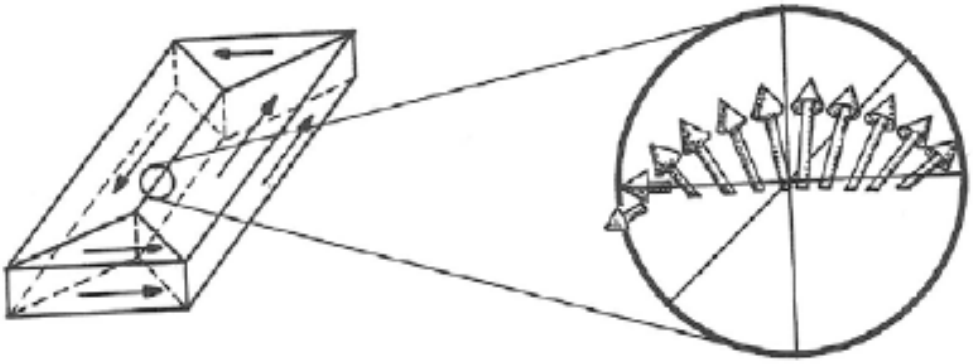
Maksimum enerji çarpanı kalıcı mıknatıs malzemesinin boyutlarına bağlı bir büyüklük olup B – H histerezis eğrisinin II. çeyreğinde elde edilen enerji değeridir. Maksimum enerji çarpanının yüksek olması için hem Br kalıcı mıknatıslanma değeri hem de zorlayıcı alan değerinin yüksek olması gerekmektedir. Bu değer B – H histerezis eğrisinin II. çeyreğinde en büyük alana eşit olan dörtgene karşılık gelmektedir ve teorik olarak $\mu_0 M_r^2/4$ değerini eşittir [33].



Şekil 2.8 : Kristalin manyetik domenlere bölünmesi [33].

Ferromanyetik malzemelerde değiştokuş etkileşimleri daha önce bahsedildiği gibi komşu atomların manyetik momentlerinin birbirlerine paralel yönlenmelerini sağlamaktadır. Dışarıdan bir manyetik alan uygulanmasa bile ferromanyetik malzemelerde bu mevcuttur. Fakat mıknatıslandırılma olmadan malzeme içerisinde toplam manyetizasyon sıfırdır. Her bir domen birbirine paralel manyetik momentlerden oluşmaktadır. Komşu domenler arasında sınırlar vardır ve bu bölgeler

domen duvarları olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.9'da demir kristalinde bulunan domenler ve domen sınırındaki manyetik momentlerin yönlenmeleri verilmektedir.



Şekil 2.9 : Demir kristaline ait manyetik domenlerin yönlenmeleri ve domen sınırlarındaki manyetik momentlerin yönlenmeleri [41].

Domenlerin oluşması ferromanyetik malzemede toplam manyetik enerjinin azalmasını sağlamaktadır. Şekil. 2.9'de görüldüğü gibi belirli bir manyetik moment yönünde yönlenmiş olan bir domenden diğerine geçildiğinde manyetik momentler domen sınırlarında dereceli olarak yönlerini değiştirmektedir. Domen duvarlarına Bloch duvarları da denilmektedir. Aynı şekilde zıt yönde yönlenmiş iki domen arasındaki bölgede manyetizasyonun rotasyonel olarak dönmesi nedeniyle enerji domenlerin enerjisinden daha yüksektir. Bloch duvarındaki bu değiştokuş enerjisi en aza düştüğünde duvar kalınlığı δ genişleme eğilimindedir. Domen duvarındaki manyetik momentler kolay eksen yönünden θ açısıyla kademeli olarak saparak yön değiştirdikleri için kristal anizotropi enerjisi domen duvarlarında bulunmaktadır. Sahip olduğu anizotropi sabiti K ile spinler kolay eksen yönünden zor eksen yönüne dönerken anizotropi enerjisi de artmaktadır ve bu enerjiyi en aza düşürmek için anizotropi enerjisi bloch duvarının kalınlığını azaltma eğilimindedir. Bu iki enerjinin etkisiyle domen duvarının kalınlığı aşağıdaki gibidir [34,38].

$$\delta=\pi\sqrt{\frac{A}{K_1}} \qquad \textbf{(2.21)}$$

A momentlerin değiştokuş sabiti (J/m veya erg/cm), K_1 anizotropi sabitidir (erg/cm^3).

$$A=\frac{nJS^2}{a} \qquad \textbf{(2.22)}$$

Denklem **(2.22)**'de yer alan n birim hücredeki atom sayısı, a latis sabiti, J değiştokuş integrali, S^2 ise komşu spin manyetik momentlerdir. J değeri direkt olarak ölçülemez ve Curie sıcaklığı ile olan $J \approx 0.3kT_c$ bağıntısından elde edilmektedir. Demir için $J \approx 4x10^{-14}$ erg elde edilmiştir.

Domen duvarı enerjisi ise kristal yapıdaki domenlerin yönlenmelerine yani aralarındaki açıya bağlıdır. Domenler arasındaki 180° açı olan kristal için domen duvarı enerjisi aşağıda verilmektedir.

$$\gamma = 4\sqrt{AK_1} \qquad \textbf{(2.23)}$$

Yüksek anizotropi alanına sahip nadir toprak metalleri veya intermetalik bileşiklerinin mikroyapısında domen duvarlarının enerjisi çok yüksektir ve birkaç atom kalınlığındadır.

2.4 Koerzivite Mekanizmaları

NdFeB esaslı kalıcı mıknatıslarda koerzivite tek eksenli magnetokristal anizotropisinden kaynaklanmaktadır. Malzemenin mikroyapısı, sıcaklık, kimyasal kompozisyon bileşiğin manyetik anizotropisi zorlayıcı alan değerini etkilemektedir. Kalıcı bir mıknatıs malzemesinin manyetik domenlerinin manyetizasyon yönleri kolay bir şekilde dönmez veya domen duvarları kolay ilerleyemez, tersinir domenlerin çekirdeklenmeleri zordur. Malzemenin domenlerinin manyetizasyon yönlerini muhafaza etmesi için güçlü bir tek eksenli magnetokristal anizotropisi gerektirmektedir [40,41].

Manyetik malzemelerde tersinir domenlerin çekirdeklenip büyümesi demanyetizasyona neden olmaktadır. Aslında doyum manyetizasyonu çok yüksek de olsa kalıcı mıknatıslanma bundan çok daha düşük olabilir. Yani negatif yönde demanyetizasyon alanı uygulanmasa da malzemenin içinde uygulanan manyetik alan kaldırıldığında bir tersinir manyetizasyon bulunmaktadır. Histerezis eğrisinin 2.ci çeyreğinde bulunan demanyetizasyon eğrisi malzemenin geometrisine oldukça bağlıdır. Aşağıda H manyetik alanı ile mıknatıslandırılan bir malzemenin manyetik akı eşitliği verilmektedir [35,36].

$$B = J + \mu_o H = \mu_o B_r + \mu_o H \qquad \textbf{(2.24)}$$

B_r uygulanan alan şiddeti (H) kaldırıldığında malzemenin içinde kalan akı yoğunluğudur. Eğer uzun çubuk veya silindir gibi mıknatısların içindeki toplam manyetizasyonu sıfır yapacak demanyetizasyon alanları küçüktür ve çalışma noktası B eksenine yakın noktalarıdır. Disk şeklindeki bir mıknatısın çalışma noktası yatay eksene paraleldir. Bu iki örneğin BH çarpanları düşüktür ve dikdörtgen şeklindedir.

Daha önce de bahsedildiği gibi domenler mikroyapıdaki magnetostatik enerjiyi azaltmak için oluşmaktadırlar. Ancak diğer taraftan oluşan domen duvarı enerjisi de sistemin enerjisini arttırmaktadır. Bu nedenle manyetik malzemelerin domenlere bölünmesi sürekli değildir ve magnetostatik enerjideki azalma domen duvarını oluşturmak için gereken enerjiden fazla olana kadar devam etmektedir.

Manyetik tanenin boyutu azaldığı zaman kritik bir boyutta tane 2 domene bölündüğünde magnetostatik enerjideki azalma oluşacak domen duvarı enerjisindeki artıştan daha az olduğunda domen oluşumu artık devam etmez ve bu partiküller artık kritik tane boyutunun altında ise bunlara tek domenli taneler denilmektedir.

Küresel bir tek domenli tane için kritik yarıçap aşağıdaki denklemde verilmektedir.

$$d \approx 36\frac{\sqrt{AK}}{\mu_o M_s^2} \qquad \textbf{(2.25)}$$

Denklemde yer alan M_s doyum manyetizasyonudur, NdFeB mıknatısları d değeri yaklaşık 107 nm, $SmCo_5$ için 764 nm ve $Sm_2Fe_{17}N_3$ için ise 190 nm ‘dir.[42].

Bir malzemede en yüksek koerzivite değeri H_A anizotropi alanı kadardır. Çekirdeklenme mekanizmasında oluşan domen duvarları tane içerisinde kolaylıkla ilerlemektedir. Yüksek koerzivite elde etmek için domen duvarlarının ilerlemesi tane sınırlarında bulunan impüriteler veya hatalardan, düzensizliklerden dolayı engellenmektedir. Çekirdeklenme mekanizmasında düşük alanda manyetik duygunluk tersinir domenlerin yerdeğiştirmesinin bir ölçüsüdür ve çok büyük değerler almaktadır. En yüksek koerzivite değerini elde etmek için doyum manyetizasyonunun elde edildiği H manyetik alan şiddeti uygulanması gerekmektedir. Ters yöndeki domenlerin çekirdeklenmesi için negatif yönde uygulanan H manyetik alanın çekirdeklenme alanı (H_N) ‘na eşit olmalıdır. Manyetik davranışı çekirdeklenme mekanizması ile belirlenen kalıcı mıknatıslar kolayca mıknatıslandırılır, fakat demanyetizasyonu oldukça zordur, çünkü bu yeni ters yöndeki domenlerin çekirdeklenmesini gerektirmektedir[33]. Sinterleme yöntemiyle

üretilen $Nd_2Fe_{14}B$ esaslı kalıcı mıknatıslarda ferromanyetik olmayan tane sınırları ters yöndeki domenlerin çekirdeklenmesini zorlaştırmaktadır.

Pining (domen duvarlarınının safsızlık ve kusurlara takılması) mekanizmasında Bloch domen duvarları tane içerisindeki homojensizlikten dolayı bütün tane içerisinde kolaylıkla ilerleyemez. Pinning (takılma) bölgeleri sert mıknatıslar için manyetik olmayan safsızlık unsurları ve mikroyapıdaki kusurlardan oluşturmaktadır. Bu bölgelerin manyetik özellikleri ana manyetik fazdan farklıdır. Burada hatalar tane sınırındaki enerjiyi düşürerek çekirdeklenme bölgeleri yaratabilecekleri gibi pining (takılma) merkezleri oluşturarak domen duvarlarının ilerlemesini engelleyebilirler. Büyük süreksizlikler veya hatalar çekirdeklenme için küçük hata bölgeleri pining mekanizması için etkindir. Burada domenlerin ilerlemesi için pining alanından (H_P) daha büyük bir alan gereklidir. Bu nedenle manyetizasyon prosesi tersinir değildir (irreversible). Böylece tersinir manyetizasyon için çok daha fazla negatif yönde H alanı gerekmektedir, yani Hc değeri çekirdeklenme tipi manyetizasyondakinden daha yüksektir. Burada düşük alanda fazla manyetizasyon elde edilemediği için düşük alanda çekirdeklenme mekanizmasında görülen düşük alandaki yüksek manyetik duygunluğa ulaşılamaz ve düşük alandaki manyetik duygunluk değeri düşüktür [33,42]. Doyum manyetizasyonuna ulaşmak için pining merkezlerinin oluşturduğu potansiyel mikroyapıdaki süreksizlikler domen duvarı enerjisi bölge bölge değişiyorsa bu enerji bariyerleri domen duvarının ilerlemesini engellemektedir [41].

2.5 Curie Sıcaklığı

Ferromanyetik bir malzemenin manyetizasyonu Curie sıcaklığına ulaşıldığında kaybolmaktadır. Malzemenin domenlerini oluşturan birbirlerine paralel yönlenmiş olan manyetik momentler bu sıcaklıktan itibaren izotropik olarak yönlenmektedir. Çünkü termal enerji manyetik momentler arasındaki değiş tokuş enerjisini aştığında manyetik momentler yönlerinden sapmakta böylece malzeme paramanyetik faza geçmektedir [41].

3. $NT_2Fe_{14}B$ BİLEŞİĞİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ

3.1 Nadir Toprak ve Fe Atomlarının Manyetik Momentlerinin Etkileşimi

$NT_2Fe_{14}B$ bileşiğinde nadir toprak ve demir atomlarının manyetik momentlerinin etkileşimi NT-Fe ikili alaşımlardaki etkileşimlerle benzer olduğu gözlenmiştir[43,44]. $NT_2Fe_{14}B$ tetragonal birim hücresinde Fe atomlarının manyetik momentleri ferromanyetik olarak etkileşmektedir. Bileşikteki nadir toprak atomlarının manyetik momentleri (μ_{NT}) demir manyetik momentleriyle ferromanyetik veya antiferromanyetik olarak etkileşimleri Çizelge 3.1' de verilmektedir.

Çizelge 3.1 : $NT_2Fe_{14}B$ bileşiğindeki Nadir Toprak (NT) atomlarının manyetik momentlerinin demir manyetik momentleriyle etkileşimleri [44].

Bileşik	μ_{NT} (μ_B)	gJ	Temel seviye	J	L	S	g	G
$Pr_2Fe_{14}B$	3.1	3.2	$4f^2\ ^3H_4$	4	5	1	4/5	4/5
$Nd_2Fe_{14}B$	3.2	3.3	$4f^3\ ^4I_{9/2}$	9/2	6	3/2	8/11	81/44
$Sm_2Fe_{14}B$	1	0.7	$4f^5\ ^6H_5$	5/2	5	5/2	2/7	125/28
$Gd_2Fe_{14}B$	-6.8	7	$4f^7\ ^8S_{7/2}$	7/2	0	7/2	2	63/4
$Tb_2Fe_{14}B$	-9.1	9	$4f^8\ ^7F_6$	6	3	3	3/2	21/2
$Dy_2Fe_{14}B$	-10.1	10	$4f^9\ ^6H_{15/2}$	15/2	5	5/2	4/3	255/36
$Ho_2Fe_{14}B$	-10.1	10	$4f^{10}\ ^5I_8$	8	6	2	5/4	9/2
$Er_2Fe_{14}B$	-9.3	9	$4f^{11}\ ^4I_{15/2}$	15/2	6	3/2	6/5	51/20
$Tm_2Fe_{14}B$	-6.7	7	$4f^{12}\ ^3H_6$	6	5	1	7/6	7/6
$Yb_2Fe_{14}B$	-4.2	4	$4f^{13}\ ^2F_{/2}$	7/2	3	1/2	8/7	9/28

Çizelgede yer alan (μ_{NT}) $NT_2Fe_{14}B$ bileşiğindeki her bir nadir toprak atomunun 4 Kelvin sıcaklığındaki manyetik momenti, manyetik kuantum sayıları J, L, S, Lande faktörü g, ve Gennes faktörü G değerleridir.

Çizelge 3.1' de görüldüğü gibi demir manyetik momenti hafif nadir toprak atomlarının manyetik momentleriyle ferromanyetik olarak, ağır nadir toprak atomlarıyla antiferromanyetik olarak etkileşmektedirler. Hund kurallarına göre hafif

nadir toprak toprak atomları (Pr,Nd,Sm) için toplam manyetik moment J=L-S ile verilmektedir, bunun anlamı bu atomların yörünge manyetik momenti ile spin manyetik momenti antiferromanyetik yani, yörünge-spin etkileşimi zayıf, bu aynı zamanda toplam manyetik moment ile spin manyetik momentinin antiparalel olduğunu göstermektedir. Ağır nadir toprak atomlarında (Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb) ise J=L+S 'tir, yani yörünge – spin manyetik momentlerinin etkileşimleri güçlüdür ve toplam manyetik moment ile spin manyetik momenti birbirine paraleldir [45].

Wallace (1968) ve Buschow'un (1971) 3d-4f manyetik momentlerinin kaplaşımı ile ilgili olarak ileri sürdükleri modele göre; demir atomunun 3d kabuğundaki elektronların nadir toprak atomunun s kabuğundaki elektronların manyetik momentlerinin etkileşimleri pozitif ve s-4f etkileşimi ise Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) tipindedir. Bu durumda etkileşim Hamiltyoniyeni aşağıdaki gibi yazılabilir [46].

$$H_{NT\text{-}GM} \infty j_{sf} j_{sd} \sum_{i \neq j} F(2k_f R_{ij})\, S_i^{NT}.S_j^{GM} \qquad \textbf{(3.1)}$$

j_{sf} ve j_{sd} sırasıyla 4f-s ve 3d –s değiştokuş integralleri, GM, geçiş metali, S_i^{NT}. ve S_j^{GM} sırasıyla i ve j alt kafeslerde bulunan nadir toprak atomu ve geçiş metali spin operatörleri, k_f ise Fermi dalga vektörüdür. Genel olarak RKKY fonksiyonu

$$F(x) \equiv (x\cos x - \sin x)/x^4 \qquad \textbf{(3.2)}$$

olarak verilmektedir. Wallace, NT-Metal bileşiklerinde NT ile metal atomlarının mesafesinin manyetik momentlerinin etkileşimini önemli ölçüde etkilediğini savunmuştur. Böylece 4f-3d manyetik momentlerinin değiştokuş etkileşmileri antiferromanyetiktir. Ancak bu model daha sonra yapılan deneysel sonuçları açıklamakta yetersiz kalmıştır. Daha gerçekçi bir model Campbell (1972) tarafından ileri sürülmüştür. Buna göre, nadir toprak atomunun 4f kabuğunda bulunan elektronların manyetik momentlerinin 5d kabuğundaki elektronlarla değiştokuş etkileşimleri ferromanyetiktir. Böylece demir atomunun 3d kabuğundaki elektronlarının nadir toprak atomunun 5d kabuğundaki elektronlarla etkileşimi dolaylı olarak 3d-4f etkileşimini oluşturmaktadır. Campbell aynı zamanda 3d-5d etkileşiminin antiferromanyetik olabileceğini savunmuştur. Böylece dolaylı olarak 3d-4f elektronlarının kaplaşımı da antiferromanyetiktir. Diğer taraftan, nadir toprak

elementlerinin periyodik tabloda geçiş elementi olarak kabul edildiğinden ve ilk yarısında yer aldığından d kabuğundaki manyetik momentleri ferromanyetik olmaktadır. Böylece f kabuğundaki elektronların spinleriyle d kabuğundaki momentlerin etkileşimleri ferromanyetik, Fe ve Co geçiş grubunun ikinci yarısında bulunduğu için bunların manyetik momentleri ile nadir toprak spin manyetik momentleriyle antiferromanyetik olarak örtüşmektedir [46,47].

3.2 NT – NT Etkileşimi

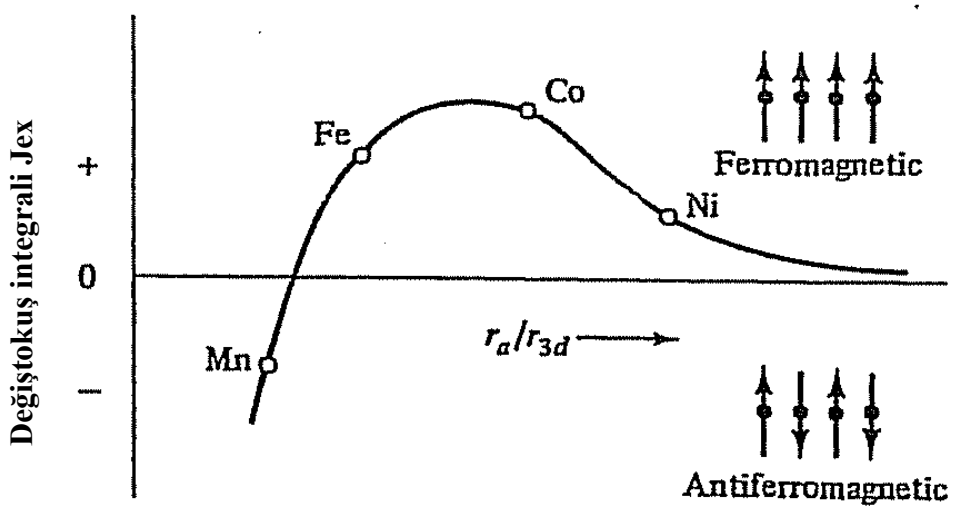
Nadir toprak atomlarının 4f kabuğunda bulunan elektronların dalga fonksiyonları çok zayıftır ve birim hücrenin farklı kafes noktalarında bulunan nadir toprak atomlarının 4f kabuğundaki elektronların dalga fonksiyonları örtüşmezler. Nadir toprak içeren metal alaşımlarında 4f kabuğunda bulunan spin manyetik momentleri s kabuğunda bulunan iletkenlik elektronları tarafından çevrilmiştir. Bu iletkenlik elektronları 4f elektronları ile aşağıda verilen değiştokuş etkileşimi ile aynı yönde yönlenirler.

$$H = -2J(q)s.S \qquad \textbf{(3.3)}$$

denklemde yer alan s Fermi yüzeyindeki iletkenlik elektronlarını temsil etmektedir. Formülde değiştokuş integrali J(q) = (k'-k) fermi yüzeyindeki iletkenlik elekronlarının saçılmalardan önce (k) ve saçılma sonrasındaki (k') dalga vektörlerini göstermektedir. Ancak yukarıda sözedilen yönlenme atomlar arasındaki mesafeye bağlı olarak değişmektedir yani kararlı değildir, salınımlı bir karakteri vardır. Bunun sonucunda 4f manyetik momentleri paralel yönlenebildiği gibi antiparalel olarak ta örtüşebilirler. Bu etkileşim yukarıda bahsedilen Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) tipindedir [48,49].

3.3 Fe – Fe Etkileşimi

Fe atomlarına ait manyetik momentlerin değiştokuş etkileşimleri kafeste yer alan Fe atomları arasındaki mesafeye bağlıdır [27,50-52]. Demir atomları arasındaki değiştokuş etkileşimini bu mesafeye bağlılığı Bethe-Sleter eğrisiyle tanımlanmaktadır. Bu eğriye göre Fe atomları arasındaki uzaklık yaklaşık olarak $2.45A^{o}$ 'dan daha küçükse değiştokuş integrali negatif olmaktadır. Aşağıda atomlar arası mesafeye bağlı olarak değiştokuş integralinin değişimi verilmektedir.



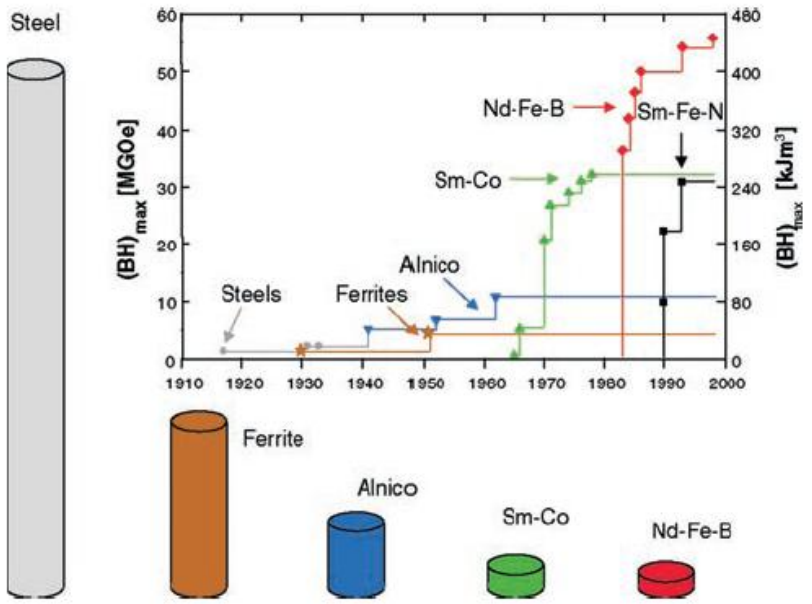
Şekil 3.1. Bethe – Sleter eğrisi [52].

4. KALICI MIKATISLAR VE NdFeB TİPİ KALICI MIKNATISLARIN ENDÜSTRİYEL OLARAK ÖNEMİ

Modern yaşamda kalıcı mıknatısların yeri giderek büyümektedir. Özellikle nadir toprak içerek kalıcı mıknatıslar sahip oldukları yüksek kalıcı manyetizasyon ve zorlayıcı alan değerlerinden dolayı çok küçük boyutlarda kullanılabilme avantajına sahiptir. Şekil 4.1' de kalıcı mıknatısların yıllara göre manyetik özelliklerindeki artış ve boyutsal olarak karşılaştırılması verilmektedir [53].

Nadir toprak içeren $SmCo_5$ mıknatısları ilk olarak 1960 yılında, Sm_2Fe_{17}1970'li yıllarda geliştirilmiştir. Bu mıknatıslar sahip oldukları yüksek Curie sıcaklıklarından dolayı uçak ve uzay teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan geliştirme çalışmaları sonucunda bu sıcaklık 550^oC'ye kadar yükseltilmiştir[54,55].

Daha sonra NdFeB mıknatısı 1983 yılında ilk olarak tanıtılmıştır. Son 20 yılda manyetik özellikleri ve termal kararlılığı ile ilgili önemli gelişmeler olmuştur. Günümüzde NdFeB esaslı kalıcı mıknatıslar motorlar, maglev, hibritle çalışan elektrikli araçlar uygulama alanlarının en başında gelmektedir. NASA tarafından uydular için enerji depolama projesinde, radyal ve eksenel rulmanlarda bu mıknatıslar kullanılmaktadır. Kompozisyon, mikroyapı ve üretim yöntemi bu malzemelerin manyetik özellikleri için önemli faktörlerdir. NdFeB esaslı kalıcı mıknatıslar, mıknatıs tozlarının sinterleme, polimer bağlayıcı veya reçine ile karıştırılıp preslenmesi, sıcak presleme ve sıcak deformasyon metodlarına göre sınıflandırılabilir. Sinterlenmiş mıknatıslar için enerji çarpanı $(BH)_{max}$ 30-50 MGOe arasındadır, soğuk izostatik presleme (CIP) kullanılarak malzemenin kalıcı mıknatıslanma değeri arttırılmış ve yaklaşık %98 teorik yoğunluk ile enerji çarpanı 55,6 MGOe'e ulaşmıştır. Bu değer polimer bağlı olanlarda 10-18 MGOe ve sıcak deformasyon yöntemiyle üretilen malzemelerde ise 15-46 MGOe değerleri arasındadır. [15,56,57].



Şekil 4.1 : Kalıcı mıknatısların manyetik özelliklerinin boyutlarına göre karşılaştırılması[53].

Bunun başlıca sebebi NdFeB esaslı kalıcı mıknatıslar sahip oldukları üstün manyetik özelliklerdir. Bu mıknatıslar en yüksek kalıcı manyetizasyon değerine sahiptir, aynı zamanda yüksek zorlayıcı alan değeriyle birlikte birim hacimde en yüksek manyetik enerjiye sahipir. Aşağıdaki tabloda bazı kalıcı mıknatısların manyetik özellikleri karşılaştırılmıştır[53].

Çizelge 4.1 Bazı kalıcı mıknatısların manyetik özellikleri [58].

Malzeme	**B_r (T)**	**H_c (MA/m)**	**$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)**
Sr Ferit	0.43	0.20	34
Alnico 5	1.27	0.05	44
Alnico 9	1.05	0.12	85
$SmCo_5$	0.95	1.3	176
Sm_2Co_{17}	1.05	1.3	208
$Nd_2Fe_{14}B$	1.36	1.03	350

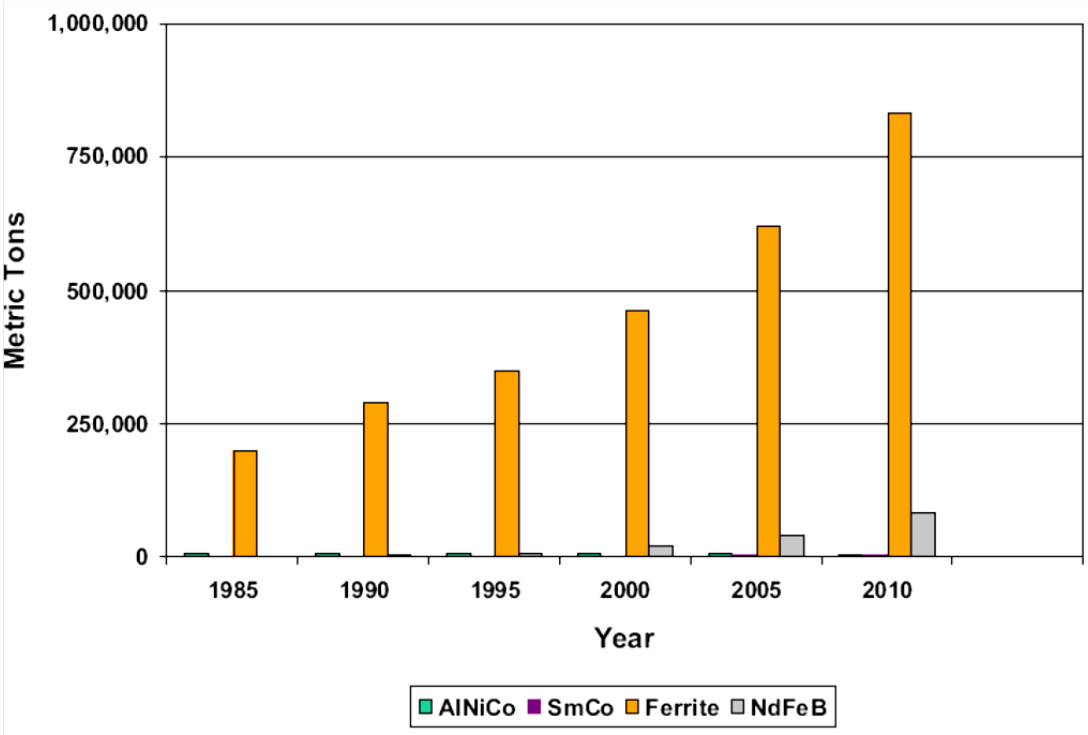
NdFeB esaslı kalıcı mıknatıslar çok yaygın bir kullanım alanına sahiptir. %97.5 verim sağlayarak güneş enerjisiyle çalışan yarış otomobillerinde sinterlenmiş NdFeB kalıcı mıknatısları kullanılmaktadır[59]. Bunun dışında hibrit elektrikli araçlarda kalıcı mıknatıs jenaratör kullanımı daha az yakıt maliyeti ve daha az hava kirliliğine sebep olmaktadır. Burada içten yanmalı motor yüksek enerji çarpanına sahip olan kalıcı mıknatıs jeneratörle bağlantılıdır ve aynı zamanda çalıştırıcı motor görevini

yapmaktadırDiğer taraftan, yine içeren elektrikli scooterlar, elektrikli bisiklet ve elektrikli motorsikletler Çin'de üretilmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Çin'de yılda 25-30 milyon civarında üretilen NdFeB mıknatıslı elektrik motoru ile çalışan iki tekerlekli araç küresel ihtiyacın %90'ını karşılanmaktadır [60,61]. Son 20 yıl içinde nadir toprak içeren mıknatıslarda çok büyük gelişmeler gözlenmiştir.

Aşağıda NdFeB kalıcı mıkantısların kullanım alanları verilmektedir [15,58,59,61].

- Ofis uygulamalarında; Bilgisayar, fotokopi makinası ve yazıcı
- Otomobillerde; starter motor, sensör, elektrikli yakıt pompası
- Kamera, mikrofon, DVD oynatıcı, kol saati, cep telefonu
- Klima, güvenlik sistemleri, su pompaları,
- Üretim sektöründe; jeneratör, servo motor, pompa
- Tıbbi uygulamalarda; MRI, Tıbbi cihazlar

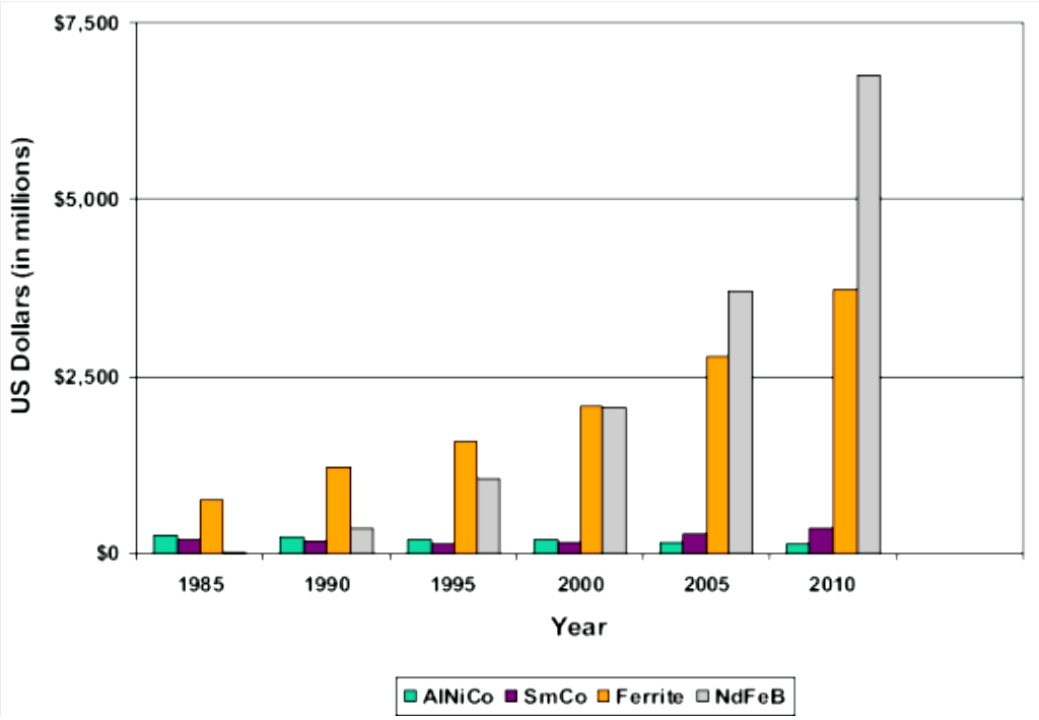
Aşağıdaki şekil 2.8 ve 2.9 de yıllara göre kalıcı mıknatısların tonaj olarak satış ve US dolar cinsinden satış tutarları verilmektedir[62].



Şekil 4.2 Kalıcı mıknatısların yıllara göre küresel olarak üretim miktarları [62].

Dünyada en yaygın kullanılan manyetik malzeme ferrittir ve Şekil 4.2'de verilen grafiğe göre üretimi giderek artmaktadır. Bunun başlıca sebebi ferritin ucuz olmasıdır. NdFeB mıknatısların kilogram başına fiyatı (US(dolar)/kg) ferritten 20 kat daha fazla olmasına rağmen üretimi giderek artmaktadır.

Şekil 4.3'de verilen grafikte görüldüğü gibi NdFeB kalıcı mıknatısın küresel olarak satış tutarı hızlı bir artış göstermektedir. 2006 yılı itibariyle dünyada toplam kalıcı mıknatıs satış tutarı 8 milyar olarak verilmektedir. Yapılan araştırmalara göre Sm-Co ve NdFeB mıknatısların birim fiyatı 1985-2005 yılları arasında giderek düşmüştür. Bununla birlikte neodimyum ham malzemesine duyulan ihtiyaç hızla artmaktadır.



Şekil 4.3 Kalıcı mıknatısların dünyada yıllara göre US doları cinsinden satış tutarı [62].

2005 yılında, Çin'de 31.160 ton sinterlenmiş, 1.800 ton bonded NdFeB magnet üretilmiş olup bu endüstride dünyada en fazla nadir toprak hammaddesini kullanan ülke yine Çin'dir. Dünyada Çin'in dışında sinterlenmiş 9.000 ton ve 2.500 ton bonded NdFeB mıknatısı üretilmiştir. Küresel olarak bu endüstride neodimyum hammaddesine duyulan ihtiyaç yaklaşık olarak 20.700 tondur [62].

Özellikle otomobil sektöründe kalıcı mıknatısların kullanımı motor, sensör, kumanda başta olmak üzere bir araçta en az 24 adet adet mıknatıs olduğu düşünülürse (lüks otomobillerde bunun sayısı artmaktadır) hibritli, elektrikli otomobil ve trenlerin kullanımı arttıkça kalıcı mıknatısa duyulan ihtiyaçta giderek artacaktır.

5. $Nd_2Fe_{14}B$ BİLEŞİĞİNİN ÜÇLÜ Nd-Fe-B FAZ DİYAGRAMINDA DEĞERLENDİRİLMESİ

NdFeB etkileşimi ile ilgili yapılan çalışmaları sonucunda üçlü faz diyagramları elde edilmiştir. [64-68] Şekil 5.1. de Nd-Fe-B Knotch tarafından yapılan faz diyagramında ve benzer çalışmalarda gösterilen semboller aşağıda verilmektedir.

Φ (veya T_1) = $Nd_2Fe_{14}B$

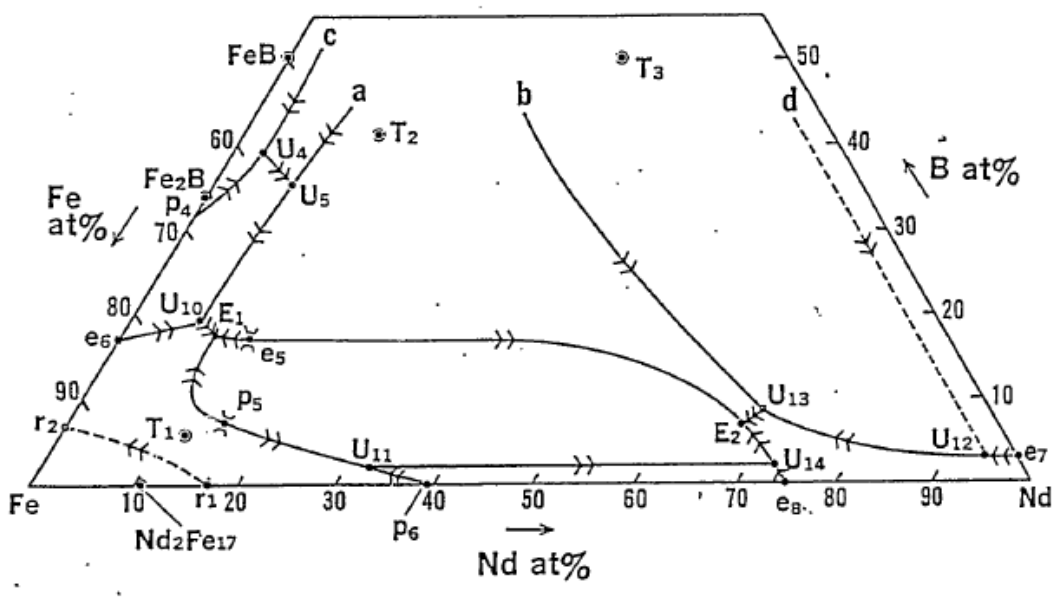
T_2 = $Nd_2Fe_7B_6$

T_3 = Nd_2FeB_3

η = $Nd_{1.1}Fe_4B_4$

ρ = $Nd_5Fe_2B_6$

Üçlü faz diyagramının demir yönünden zengin bölgesi kalıcı NdFeB kalıcı mıknatısların kompozisyonun kristallendiği bölge olduğu için yoğun olarak incelenen bölgesidir. NdFeB üçlü faz diyagramında $Nd_2Fe_{14}B$ fazı demir oranının yüksek olduğu bölgede kristallenmektedir, bu bölgede ilk kristallenme Υ- Fe fazıdır. Ergimiş durumdaki $Nd_2Fe_{14}B$ kompozisyonu soğuma sırasında yaklaşık 1280^oC civarında katılaşmaya başlar. Soğuma sırasında eriyikten kristallenen demir fazının miktarı 1180^oC'ye kadar giderek artmaktadır, bu sıcaklık aynı zamanda $Nd_2Fe_{14}B$ fazının peritektik ergime noktasına karşılık gelmektedir [68].



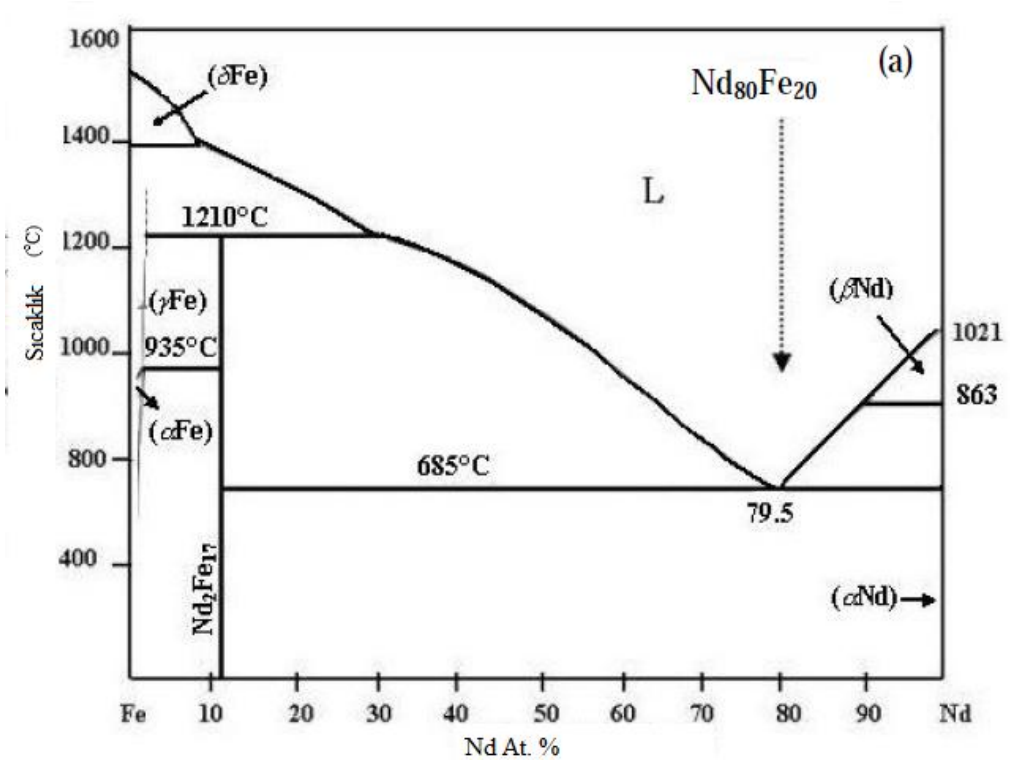
Şekil 5.1 Nd-Fe-B üçlü faz diyagramı [63].

Bu sıcaklığın altında demir kristalleri ve daha az demir içeren sıvı faz $Nd_2Fe_{14}B$ kristellerini oluşturmaktadır. $Nd_2Fe_{14}B$ fazı Fe kristallerinin etrafında oluşmaktadır. Bu sebeple döküm işlemi sırasında peritektik dönüşüm tamamlanamaz ve geride eriyikten ilk olarak kristellenen demir fazı $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin içinde bulunmaktadır [36,68] . Şekil 5.1.' de T_1 noktası ilk olarak kristallenen $Nd_2Fe_{14}B$ fazını göstermektedir. Buradan p_5'e kadar olan bölgede aynı zamanda γ-Fe fazı da katılaşmaya başlamaktadır, p_5 noktasın ulaşıldığında ise $L+\gamma\text{-Fe}\leftrightarrow T_1$ reaksiyonu yaklaşık 1155^oC civarında gerçekleşmektedir. [65].

Çizelge 5.1 Nd-Fe-B üçlü sistemde yer alan reaksiyonlar [63].

Sembol	Reaksiyon Tipi	Reaksiyon	Kompozisyon (Atom%) Nd	Fe	B	Sıcaklık (K)	Sıcaklık (K) Referans
p_4	peritektik	$L+FeB\leftrightarrow Fe_2B$	-	68	32		1680 [9]
P_5	peritektik	$L+\gamma\text{-}Fe\leftrightarrow T_1$	14	79	7	1428	
P_6	peritektik	$L+\gamma\text{-}Fe\leftrightarrow Nd_2Fe_{17}$	39	61	-		1458 [10]
r_1	yeniden ergitme	$\delta\leftrightarrow\gamma\text{-}Fe+L$	17	83	-		1665 [10]
r_2	yeniden ergitme	$\delta\leftrightarrow\gamma\text{-}Fe+L$	-	93	7		1654 [10]
e_5	ötektik	$L\leftrightarrow T_1+T_2$	12	71	17	1368	
e_6	ötektik	$L\leftrightarrow\gamma\text{-}Fe+Fe_2B$	-	83	17		1450 [10]
e_7	ötektik	$L\leftrightarrow Nd+Nd_2B_5$	97	-	3		1275 [11]
e_8	ötektik	$L\leftrightarrow Nd+Nd_2Fe_{17}$	75	25	-	963	913 [10]
U_4	dönüşüm	$L+FeB\leftrightarrow NdB_4+Fe_2B$	3	58	39		
U_5	dönüşüm	$L+NdB_4\leftrightarrow Fe_2B+T_2$	6	57	37		
U_{10}	dönüşüm	$L+Fe_2B\leftrightarrow T_2+\gamma\text{-}Fe$	7	74	19	1403	
U_{11}	dönüşüm	$L+\gamma\text{-}Fe\leftrightarrow Nd_2Fe_{17}+T_1$	32	66	2		
U_{12}	dönüşüm	$L+Nd_2B_5\leftrightarrow T_3+Nd$	94	3	3	1393	
U_{13}	dönüşüm	$L+T_3\leftrightarrow Nd+T_2$	68	24	8		
U_{14}	dönüşüm	$L+ Nd_2Fe_{17}\leftrightarrow T_1+Nd$	73	25	2	958	
E_1	üçlü ötektik	$L\leftrightarrow\gamma\text{-}Fe+T_1+T_2$	8	74	18	1363	
E_2	üçlü ötektik	$L\leftrightarrow Nd+T_1+T_2$	67	26	7	938	

Neodimyumca zengin bölge ise daha çok bu mıknatıslarda tane sınırı fazına karşılık gelen bölgedir. Şekil 5.2'de verilen Nd-Fe ikili faz diyagramında ötektik dönüşüm sıcaklığı yaklaşık atom yüzdeleri %80 Nd ve %20 Fe olduğunda 685°C'dir. Ancak bu ötektik sıcaklık katkı elementleriyle ve kompozisyona bağlı olarak değişmektedir, Çizelge 8.1'e göre atom yüzdeleri %75Nd ve %25 Fe olan ötektik sıvı faz 690°C derecede oluşmaktadır. Yapılan çalışmada neodimyumca zengin bölgede U tipi dönüşüm reaksiyonları üçlü ötektik $L\leftrightarrow Nd+T_1+T_2$ ile sonuçlanmaktadır. Ancak daha sonra yapılan çalışmalarda bu üçlü ötektik faz görülmemiş olup, bu araştırmaya göre, Nd tarafına yakın bölgedeki U tipi dönüşüm reaksiyonları dönüşüm reaksiyonları oluşmakta ve Nd-Fe neodimyumca zengin tarafında e_8 nolktası civarında ikili ötektik dönüşümü oluşmaktadır. [63,69] fakat yapılan çalışmalarda daha önce de bahsedildiği gibi sıcaklık değerleri değişmektedir, bu sebeple bu ikili ötektik nokta sabit değildir.

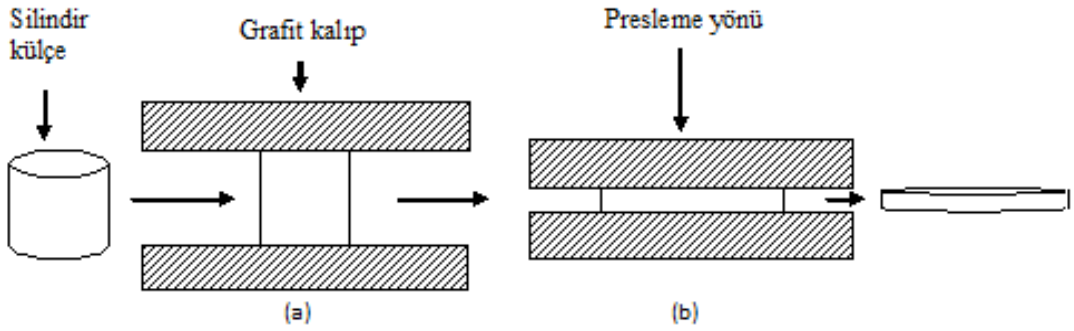


Şekil 5.2 : Nd-Fe ikili faz diyagramı [70].

6. $Nd_2Fe_{14}B$ KALICI MIKNATISIN AÇIK KALIPTA PRESLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ

NdFeB kalıcı mıknatıslarında anizotropik yani tetragonal yapıdaki $Nd_2Fe_{14}B$ fazının c ekseni yönünde yönlendirilmiş kristaller elde etmek için sinterleme yönteminden başka $Nd_2Fe_{14}B$ manyetik tanelerinin mekanik olarak presleme yönüne paralel yönlendirilmesinde sıcak deformasyon yöntemi de kullanılmaktadır [71,72]

Bu yöntemde en önemli faktör deformasyonun yapıldığı sıcaklıkta tane sınırlarında sıvı fazın bulunmasıdır, böylece yüksek basınç altında tetragonal yapıdaki $Nd_2Fe_{14}B$ taneleri bu sıvı faz içerisinde c ekseni presleme yönüne paralel olacak şekilde yönlenmektedir. Oluşan mikroyapıda taneler katmanlı bir yapı oluşturmaktadır [73]. Sıcak deformasyon işlemi aşağıdaki şekilde belirtildiği gibi silindirik külçe grafit kalıplar arasında alttan üstten preslenerek uygulanmaktadır.



Şekil 6.1 : Silindir şeklindeki külçe numunenin sıcak deformasyon işlemi öncesinde (a) ve sıcak deformasyon sonrasında şekli (b).

Numune grafit kalıplar arasına şekideki gibi yanal kısımlar serbest kalacak şekilde yerleştirilmektedir.

Sıcak deformasyon sırasında uygulanan mekanik işlem ve yüksek gerilme $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin kırılmasına ve boyutlarının 0.5 – 10 μm arasında küçülmesine neden olmaktadır. Bu tane küçülmesi kalıcı mıknatısın zorlayıcı alan değerinin yüksek olmasını sağlamaktadır. NdFeB kalıcı mıknatısları için deformasyon sıcaklığı 750^oC-850^oC arasındadır. Sıcak deformasyon işlemi sonunda malzemenin mikroyapısında $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin yanı sıra tane sınırı fazı neodimyumca zengin faz ve oksit ile $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ bulunmaktadır. Sıcak deformasyon işlemi sonunda uygulanan ısıl işlem

taneler arasında bulunan ergime sıcaklığı düşük olan fazın homojen bir şekilde dağılması $Nd_2Fe_{14}B$ fazının izolasyonu için önemlidir. Bu sıcaklık NdFeBAl alaşımı için yaklaşık 550^oC, NdDyFeBAl için ise 650^oC olarak ölçülmüştür [74].

Sinterlenmiş NdFeB kalıcı mıknatıslarında mıknatıs tozlarına presleme esnasında manyetik alan uygulanmakta ve c eksenine paralel taneler elde edilmektedir. Bu taneler sinterleme işleminden sonra malzemeye uygulanan manyetik alana paraleldir. Şekil 6.1' de sıcak deformasyon yönteminde tane yönlenmesi görülmektedir. Sıcak deformasyon yönteminde izotropik $Nd_2Fe_{14}B$ taneleri manyetik alan olmadan presleme sırasında manyetik tanelerdeki iç gerilmeler sonucu yönlenmektedir, c ekseninde bütün taneler birbirine paraleldir. Yani sinterleme yönteminde taneler manyetik olarak yönlendirilmekte, sıcak deformasyon sırasında ise manyetik taneler kristalografik olarak yönlenmektedir. Sıcak şekillendirme veya deformasyon tekniğinde külçelerin, preslenmiş toz veya şeritler halindeki malzemenin sıcak silindirden geçirerek uzatma, açık kalıpta presleme (die-upset) ve yüksek sıcaklıkta uzatma yöntemleri de kullanılmaktadır [75-77].

Deformasyon işlemi sırasında taneler arası bölgedeki Nd zengini fazın tanelerin yönlenmesini sağlayacak kadar sıvı olmasının yanında malzeme içinde muhafaza edilmesi de homojen bir mikroyapı elde edilmesi açısından önemlidir. NdFeBCu külçesi için 750^oC de deformasyon işlemi sırasında enerji çarpanı $(BH)_{max}$ 123 kJ/m^3, kalıcılık (Br) değeri 0.92 Tesla, en yüksek koerzivite (Hc) ise 559 kA/m ve homojen bir mikroyapı elde edilmiş, 850 ve 950^oC' lerde ise sıvı fazın yapıdan uzaklaştığı gözlenmiş, 950^oC için Hc 421 kA/m'ye, enerji çarpanı $(BH)_{max}$ ise 106 kJ/m^3 'e düşmüştür. Ayrıca deformasyon hızı ve sıvı fazın hacimsel miktarı da homojen bir mikroyapı elde edilmesinde etkilidir [78].

PrFeBCu alaşımlarında ise sıcak deformasyon sıcaklığının NdFeB bileşiğine kıyasla daha yüksek olduğu görülmüş, ayrıca sıcaklık 900^oC nin üzerine çıktığında alaşımdaki serbest demirin ortadan kalktığı gözlenmiştir, bunun nedeni ise sıcak deformasyon sırasında $Pr_2Fe_{14}B$ fazının taneleri çatlayarak tane sınırlarındaki Pr zengini faz tane içine girmekte ve sıvı-katı peritektik dönüşümü sonucunda $Pr_2Fe_{14}B$ fazını oluşturmaktadır. Döküm külçenin boyutlarının da alaşımdaki $Pr_2Fe_{14}B$ fazının tane boyutunu etkilediği aynı çalışmada gözlenmiş olup, 7 mm kalınlığındaki bir örnek için bu fazın tane boyutu yaklaşık 10 μm iken 30 mm kalınlığındaki külçe için

bu değer 18 μm civarındadır, çünkü külçenin kalınlığı arttıkça soğuma yavaşlamakta ve bu arada tane boyutu da büyümektedir [79].

PrFeCuB külçesinin sıcak presleme ve tavlama işlemi sonunda kalınlığında yaklaşık %65 azalma elde edilmiştir. Aynı zamanda bakır (Cu) katkısının külçedeki tane boyutunu küçülttüğü ve tane sınırlarındaki proseodimyum zengini fazın ergime sıcaklığını düşürdüğü gözlenmiştir. Alaşımdaki bakır tane sınırlarında muhtemelen daha iyi ıslanırlık davranışı ve 2:14:1 fazlarının izolasyonunu sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda Cu'ın yanı sıra, Zn, Ag, Au, ve Pd katkılarıda tane sınırındaki sıvı fazın ergime sıcaklığını düşürerek işlem sırasında deformasyonu arttırdığı, böylece manyetik özellikleri de olumlu etkilediği gözlenmiştir [80,81].

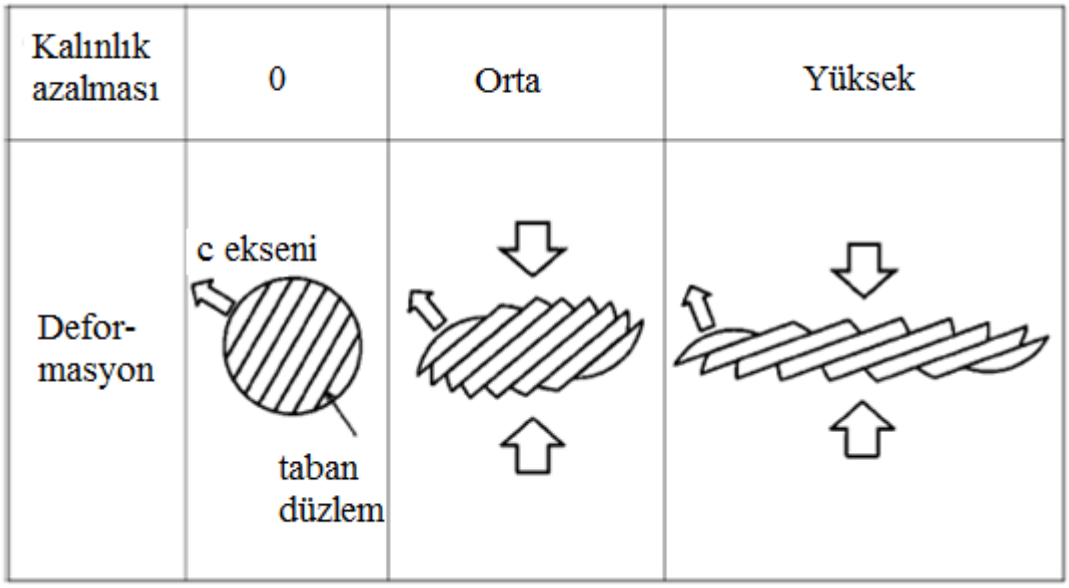
Sıcak şekillendirme işleminde bileşikteki nadir toprak elementi miktarı elde edilen malzemenin kalitesini etkilemektedir. Bu miktar atomik olarak %13'ten az olduğunda sıcak deformasyondan sonra malzemede çatlaklar oluşmakta veya boyutlarındaki değişim az olmaktadır. Galyum ilavesi de taneler arası akışkanlığı arttırdığı için hem sıcak işlenebilirliği hem de manyetik özellikleri olumlu etkilemektedir. [82-84].

Sıcak şekillendirme yönteminde uygulanan sıcaklık çok düşük olduğunda taneler arasında akışkanlığın az olmasından dolayı malzeme boyutundaki çok fazla küçülme olmamaktadır, çok yüksek sıcaklık ise aşırı tane büyümesine neden olmaktadır [85]. Bu her iki durum da manyetik özellikleri olumsuz etkilediğinden en iyi manyetik özelliklerin elde edildiği sıcaklık aralığının iyi belirlemesi gerekmektedir.

6.1 Açık Kalıpta Sıcak Presleme İşleminde $Nd_2Fe_{14}B$ Tanelerinin Yönlenmesi

NdFeB mıknatıslarında, yüksek kalıcı mıknatıslanma Mr ve enerji çarpanı (BH)max değerleri için malzemedeki $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin yönlenmesi önemlidir. Yapılan deneysel çalışmada nadir toprak elementinin alaşımdaki miktarı tane arayüzeylerinde yeterince sıvı faz oluşturmaya yetecek oranda olmadığı durumda sıcak deformasyon işleminde tanelerin yönlenmesinin $Nd_2Fe_{14}B$ tetragonal yapısının sıkı paketlenmiş (a,b) taban düzleminin kayma düzlemlerini oluşturarak gerçekleştiği görülmüştür. Bileşiğin elastiklik sabiti (Young's Modül) c eseni yönünde taban düzlemdeki sıkı paketli atomik sıra yönündekinden daha düşüktür. Bu durum aynı zamanda taban düzlemde atomların daha sıkı bir şekilde birbirlerine bağlı olduklarını

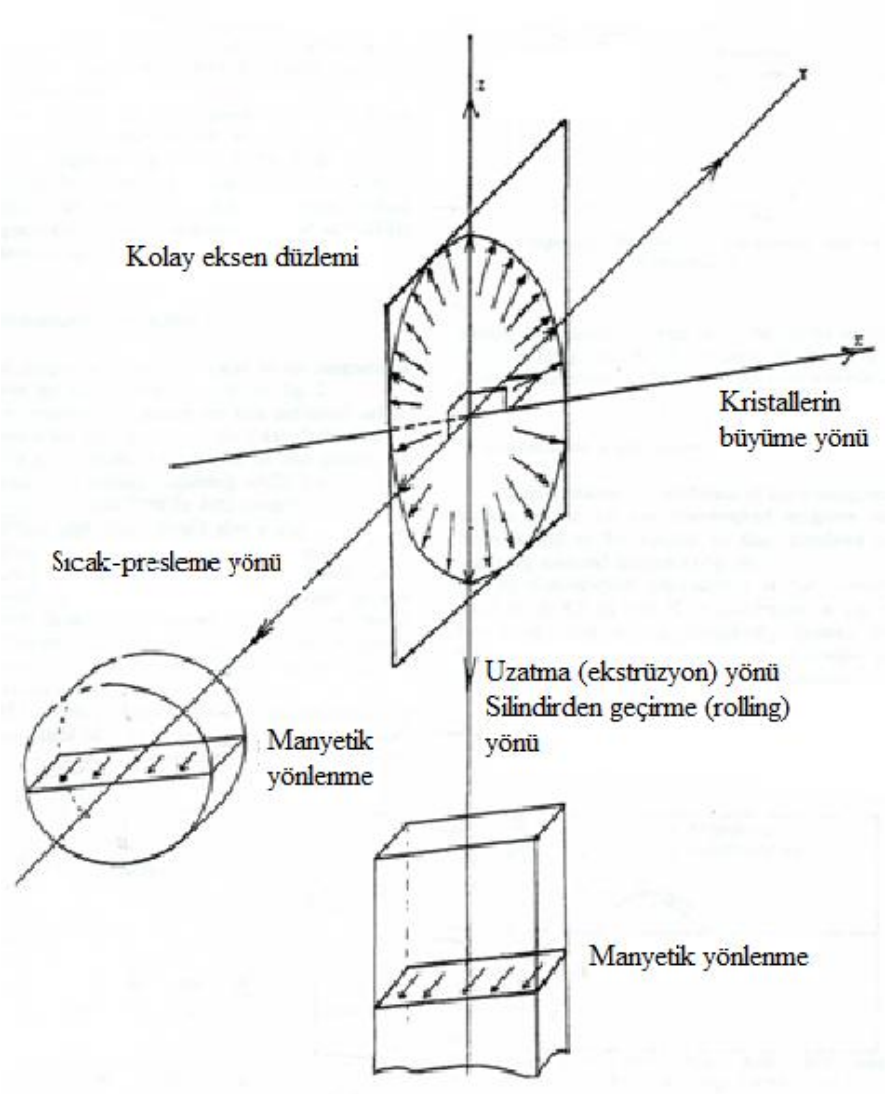
göstermektedir. Çünkü elastikiyet modülü atomlar arasında bağlanma şiddetini de göstermektedir. Yani bileşiğin taban düzlemindeki atomlar arasındaki bağlanma şiddeti c ekseni yönündeki atomlardan daha güçlüdür. Böylece $Nd_2Fe_{14}B$ tanesinde kayma düzlemleri taban düzlemlerdir. Deformasyon artarsa taban (a,b) düzlemler presleme yönüne dik olarak dönme eğilimi gösterirler. Çünkü $Nd_2Fe_{14}B$ tanesinin plastik deformasyonu taban düzleminin kayma yönünde olacaktır. Diğer taraftan c ekseni presleme yönüne paralel olduğunda tanenin toplam enerjisi presleme yönünde olmayan c eksenine sahip tanelerin enerjisinden daha düşüktür. Bu durumda sıcak deformasyon sırasında presleme yönüne paralel olmayan c eksenindeki taneler veya presleme yönüne paralel kayma düzlemlerini oluşturmakta ve dönerek dik olarak yönlenmektedir, aynı zamanda c ekseni de presleme yönüne paralel olarak yönlenmektedir. Şekil 6.2' de $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin sıcak deformasyon sırasında yönlenmesi gösterilmektedir [86].



Şekil 6.2 Açık kalıpta sıcak presleme sırasında $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin yönlenme aşamaları [86].

Taneler arasında bulunan sıvı fazı yeterince yüksek miktarda olduğunda sıcak deformasyon işlemi sırasında tane yönlenmesi mekanizması uygulanan basınç altında tanelerde oluşan gerilme enerjilerinden kaynaklanmaktadır. Baskı altında izotropik tanelerin gerilme enerjilerinin farklı olması manyetik tanelerinin anizotropik mekanik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Çünkü $Nd_2Fe_{14}B$ tetragonal yapıdadır ve kolay manyetizasyon yönü olan c ekseni yönündeki elastikiyet modülü zor manyetizasyon yönü olan a ekseninkindenden daha düşüktür. Böylece presleme

yönüne paralel c eksenine sahip tanelerin toplam enerjisi presleme yönüne paralel olmayan c eksenindeki toplam enerjiden daha düşüktür. Bu durumda c ekseni presleme yönüne paralel olmayan taneler daha fazla enerjiye sahip oldukları için sıcak deformasyon sürecinde neodimyumca zengin sıvı fazda hareket kabiliyetleri yüksek bir olasılıktır. Böylece presleme yönüne paralel olmayan taneler giderek azalırken c ekseni presleme yönüne paralel tanelerin sayısı artmaktadır. Sıcaklık çok yüksek olduğunda $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin elastikiyet modülü azalacağı ve uygulanan basınç altında gerilme enerjisinin de düşmesi beklenebilir. Bu taneler sıvı faz içerisinde daha az yönlenecek sonuçta presleme yönüne paralel olmayan c eksenine sahip taneler hala mevcut olacaktır. Aynı zamanda yüksek deformasyon sıcaklığında tane büyümesi de oluşmaktadır. Bu durum zorlayıcı alan değerinin azalmasına neden olmaktadır [86].



Şekil 6.3 : Sıcak deformasyon sonucu $Nd_2Fe_{14}B$ kristallerinin belirli eksenler yönünde yönlenmeleri [74].

Tanelerin şekillerinin yaklaşık küresel şekilden elipsoide dönüşmesi ve sonuçta enine büyüyen, ince ve geniş plaka şeklindeki taneler, presleme sırasında kütle transportu ile difüzyon yönünde anizotropik olarak gerçekleşmektedir. Difüzyon gradyanı tane içerisinde ve tane sınırlarında presleme yönüne dik yöndeki sıkıştırma bölgesinden serbest olan yan kısımlara doğru, genişleme bölgesine doğrudur. Bu mekanizma tanelerin şeklinin değişmesine sebep olmaktadır, kütle transportu tanelerin yanal olarak büyümesine neden olmaktadır. Presleme işlemi tane sınırındaki sıvı fazın ötektik sıcaklığına yakın veya üzerinde olmalıdır. Böylece tane sınırı hareket edebilmektedir. Aynı zamanda disk şeklinde büyüyen taneler malzeme içindeki boşlukları doldurmaktadır. Manyetik yönlenme külçelerin kristal yapısıyla yakından ilgilidir. İstenilen tane yapısı malzemedeki 2:14:1 fazının kolonumsu biçimde yani uygulanacak baskı tanelerin büyüme yönüne dik olmaktadır [87-89].

Sıcak deformasyon işlemi sırasında deformasyon miktarları tanelerin yönlenmesinde önemlidir ve kalıcı mıknatıslanma değerini etkilemektedir. Bununla ilgili olarak yapılan çalışmalarda deformasyon yüzdesi %43 olduğunda kalıcı mıknatıslanma 1,13 Tesla iken %76 'ya yükseldiğinde kalıcı mıknatıslanma değeri 1,34 Tesla'dır. Benzer başka bir çalışmada ise %30 deformasyon oranına karşılık kalıcı mıknatıslanma 1,1 Tesla iken %70 deformasyon miktarı için 1,34 Tesla elde edilmiştir [89,90].

Ayrıca yüksek ergime sıcaklığına sahip katkı elementlerinden olan Zr alaşıma ilave edildiğinde sıcak deformasyon sırasında tanelerin ilerlemesini ve taban düzlem boyunca büyümesini önleyerek daha çok eş eksenli bir mikroyapı görülmektedir. Zr içermeyen örneklerde ise taneler uzunlamasına kolonumsu bir şekilde büyümektedir. XRD analizinde de bu durum görülmektedir. (105), (006), (004) pikleri zirkonyum içeren örneklere kıyasla çok daha şiddetlidir [91].

Benzer şekilde Ti, Hf gibi katkılarda manyetik özellikleri kötüleştirmektedir. Al ilavesi ise tanelerin izolasyonunu arttırdığı için Hc değerini yükselttiği görülmüştür [21].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmada alaşımların hazırlanmasında kullanılan Nd, Tb, Al, Fe, Co, B ve Cu Alfa-Aesar firmasından temin edilmiştir. Nd, Tb ve Al külçe, diğer hammadeler ise toz halindedir.

7.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

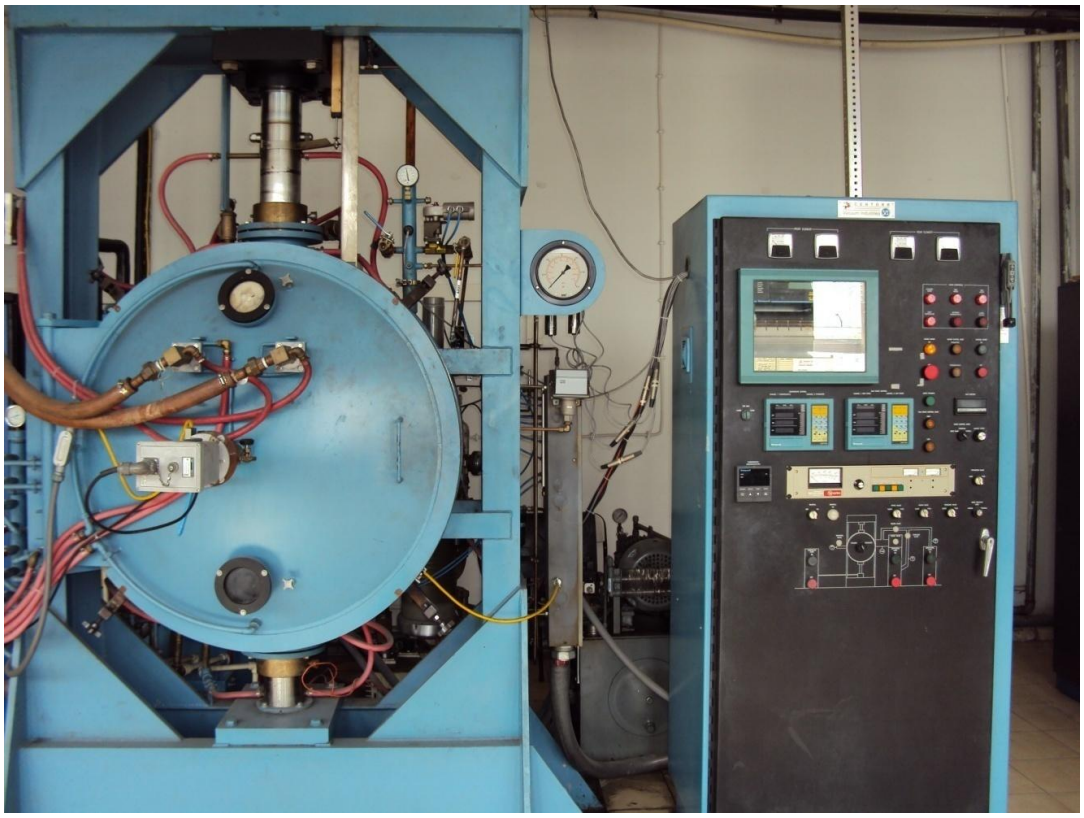
Malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu sürecinde kullanılan cihazlar ve yöntemler aşağıda verilmektedir.

7.2.1 İndüksiyon ergitme cihazı

İndüksiyon ergitme cihazında temel olarak alternatif güç kaynağı ve üzerinden akım geçen bir bobin kullanılmaktadır. Ergitilecek olan malzeme bobin sargılarının içine konulmaktadır. Akım geçen bobinin etrafında Amper kanununa göre zamana göre değişen bir manyetik alan oluşmaktadır. Bu manyetik alan bobin tarafından sarılan iletken malzemeye Faraday kanununa göre bir gerilim yüklemekte ve malzemede oluşan eddy akımlarından dolayı bir ısı enerjisi meydana gelmektedir. Deneysel çakışmalarda SAYKON^{TM} indüksiyon ergitme sistemi kullanılmıştır.

7.2.2 Sıcak presleme cihazı

Sıcak deformasyon işlemine kullanılan sıcak presleme cihazının, ısıtma elemanı olarak grafit çubukla 2200^{o}C ‘ye kadar yüksek sıcaklıkta çalışılabilen çift dirençli, mekanik ve difüzyon pompaları ile 10^{-7} Torr ‘a kadar vakumlama özelliği bulunmaktadır. Presleme ortamında azot ve argon gazı kullanılabilmektedir. Sistemde kullanılan kalıplar yüksek sıcaklıkta mukavemeti fazla ve termal iletkenliği yüksek olan grafit malzemesinden yapılmıştır. Presleme sırasında malzemenin kalıba yapışmasını önlemek amacıyla kalıpların iç kısımlarına hexagonal bor nitrür uygulanmaktadır.



Şekil 7.1 : Centorr Vacuum Industries marka sıcak presleme cihazı.

Sıcaklık malzemeye dirençler veya kalıplar vasıtasıyla verilmektedir. Sıcak presleme sırasında ortamdaki azot veya argon gazının basıncı sıcaklık arttıkça 2.5 atmosfer basıncına kadar yükseltilebilmektedir.

7.2.3 Yoğunluk ölçümü ve Arshimedes yöntemi

Külçe ve sıcak preslenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri Arshimed prensibi ile yapılmıştır. Bu yöntemde suyun kaldırma kuvvetinden yaralanılarak yoğunluğu bilinen bir sıvıdan katının yoğunluğu hesaplanabilmektedir. Kaldırma kuvveti bir akışkan içinde bulunan cisimlere aşağıdan yukarı doğru, düşey olarak etki yapan kuvvettir .

$$F = V\,(\text{cisim}) \times d\,(\text{sıvı}) \times g \qquad \textbf{(7.1)}$$

$$F = M_h \times g - M_s \times g \qquad \textbf{(7.2)}$$

$$dc = \frac{F(\text{sıvı}) + V_s x d_s \times g}{V_c} = \frac{M_s + V_s x d_s}{V_c} \qquad \textbf{(7.3)}$$

$$\frac{dc}{ds} = \frac{M_h g}{M_h g - M_s g} \qquad \textbf{(7.4)}$$

Yukarıdaki eşitliklerde yer alan d_c cismin yopunluğu, d_s sıvının yoğunluğu, V_c cismin hacmi, V_s sıvının hacmi, M_h cismin havadaki kütlesi, M_s cismin sıvı içindeki kütlesi, g yerçekimi ivmesi (9.98 m/s^2). Numunelerin yoğunluk ölçümlerinde sıvı olarak mineral yağı kullanılmıştır. Öncelikle piknometrede mineral yağının T = 21^oC ortam sıcaklığında yoğunluğu ölçülmüştür. Üç farklı ölçümün ortalaması alındıktan sonra mineral yağının yoğunluğu 0.859 gr/cm^3 olarak elde edilmiştir. Sıvı olarak kullanılan mineral yağının 21^oC'de yoğunluğu sıvı piknometresi ile üç ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir. Herbir örnek kuru olarak tartıldıktan sonra parafin içerisinde 3 kez tartılıp kütlelerin ortalaması alınmıştır. Daha sonra yukarıdaki formül ile sıvının hacmi hesaplandıktan sonra yoğunluk formülünde yerine konularak örneklerin yoğunlukları elde edilmiştir. Bulunan sıvı hacmi aynı zamanda katının sıvı içerisinde kapladığı hacme eşittir. Herbir malzemenin kenar ve orta bölümlerinden kesitler alınarak yoğunlukları farklı bölgeler için hesaplanmış ve bunların ortalaması alınmıştır.

7.2.4 X-Işını difraksiyon cihazı

Bölüm 5.1' de sıcak deformasyon işleminden sonra numunelerde tetragonal $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin c ekseninin presleme yönüne paralel olarak yönlenmesinden bahsedilmişti, bu durumda sıcak preslenmiş malzemelerin XRD difraksiyonu analizinde tane yönlenmesinden dolayı izotropik $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin difraksiyon piklerinin bazılarının şiddetlerinin azalma bazılarında ise artış olmaktadır. Burada c ekseni yönünde tane yönlenmesi olduğu için alaşımın presleme yönüne dik düzleminin XRD difraksiyon paterninde (00L) düzlemlerine ait piklerin şiddetlerinde artış beklenmektedir. Hatta tanelerin yönlenmesi ne kadar kuvvetli ise XRD paterninde yer alan bu piklerin şiddetleri daha da kuvvetlidir. Yani bu durumda bu piklerin şiddeti anizotropinin derecesi hakkında fikir vermektedir.

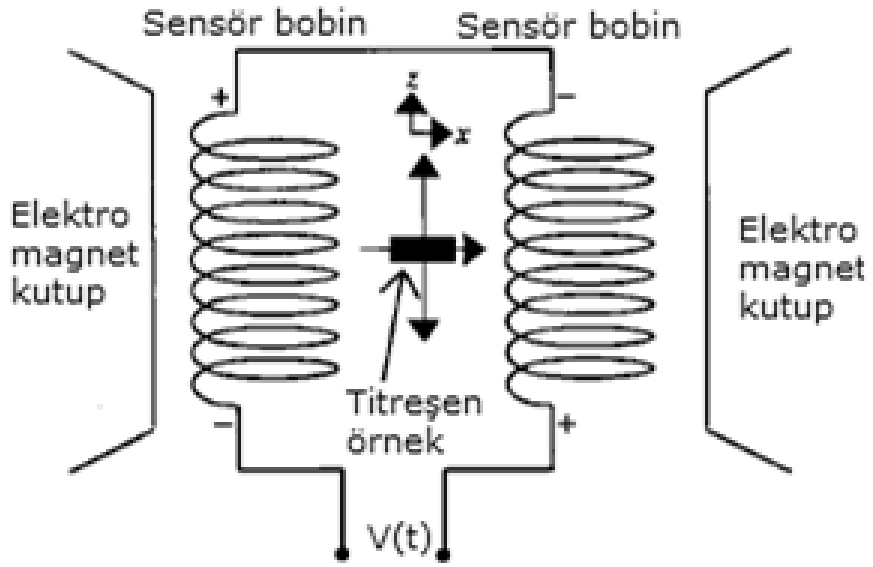
XRD ölçümü için 2θ açısı 20-80^o arasında, çekim hızı 0.8°/dakika alınmış, X ışını kaynağı olarak Cu K_α kullanılmıştır.

7.2.5 Titreşimli örnek magnetometresi (VSM)

Titreşimli örnek magnetrometresi ilk olarak S. Foner tarafından geliştirilmiştir ve Faraday indüksiyon kanununa göre çalışmaktadır. Buna göre numunenin zamana göre değişen manyetik akısı manyetik alan içerisindeki sargıda (algılayıcı bobin) elektromotor kuvvetinin oluşmasına neden olmaktadır.

$$\varepsilon = - \frac{d\Phi_B}{dt} \qquad \textbf{(7.5)}$$

Titreşimli örnek magnetometresinin çalışma prensibinde, manyetizasyonu manyetik alanla değişen bir manyetik örnek bobinlerin yakınında sinüzoidal bir şekilde titreştiğinde bobinde akı değişimine neden olmaktadır. Numuneye uygulanan manyetik alandaki artma veya azalmayla örneğin değişen manyetizasyonu ile bobinlerde oluşan elektromotor kuvvetindeki değişim genlik ve titreşim frekansı sabit tutulduğunda orantılıdır. Ölçümü alınacak numune manyetik olmayan bir çubuğun ucuna yerleştirilir, çubuğun diğer ucu mekanik vibratöre bağlıdır. VSM malzemenin manyetik momentini emu (1 emu = 10^{-3}A.m^2) olarak ölçmektedir, hassasiyeti oldukça yüksektir (10^{-5} emu) [92].

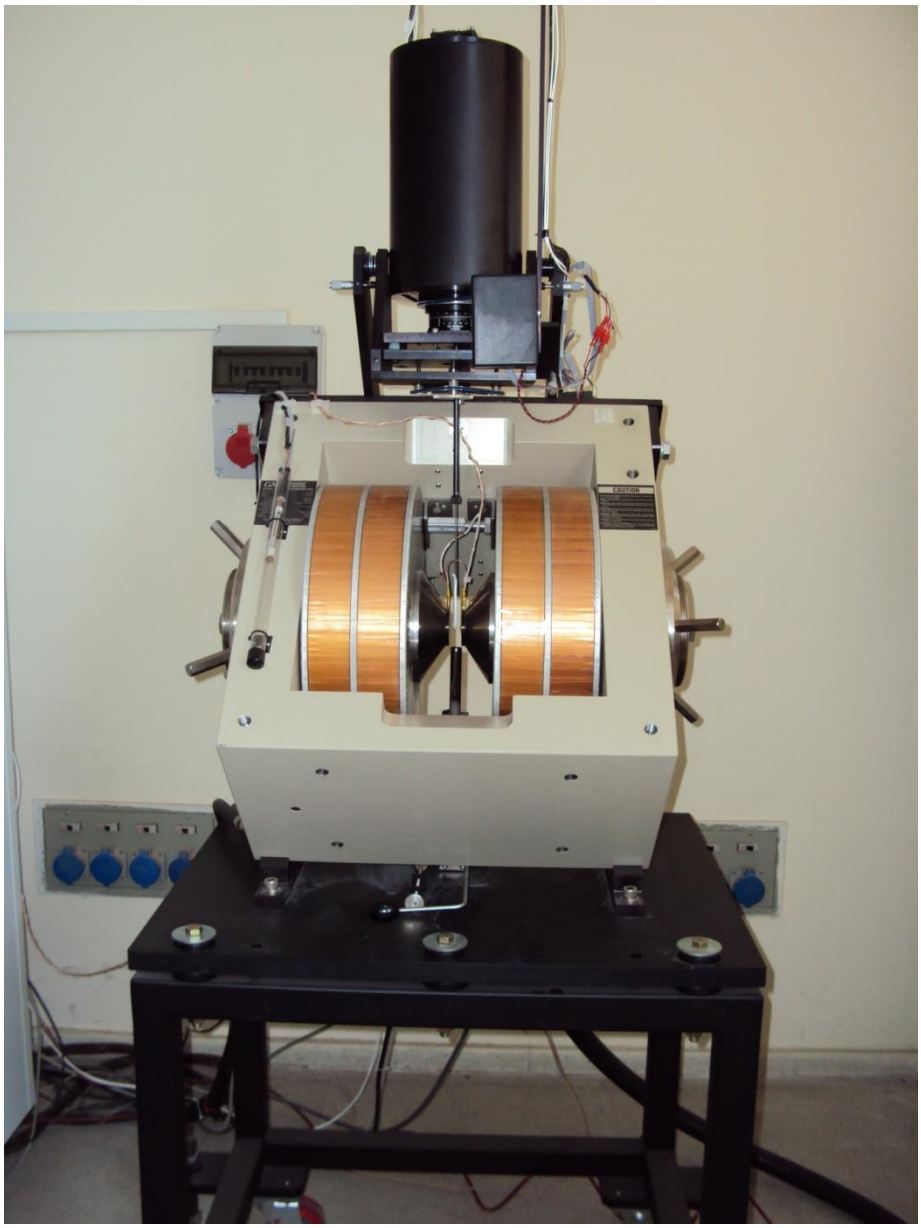


Şekil 7.2. : Titreşimli örnek magnetometresinin çalışma prensibi [92].

Örneklerin manyetizasyon ölçümleri AED Magnetics EV9 için Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ile yapılmıştır. Ölçüm sırasında örneklere uygulanan titreşim frekansı 75 Hertz, en yüksek manyetik alan 21 kOe'tir. Cihazın hassasiyeti 10^{-6} emu'dur. Numune tutucu olarak payreks cam kullanılmaktadır.

Manyetizasyon ölçümleri için hazırlanan numunelerin boyutları yaklaşık olarak 2x2x2‘dir. Numuneler önce 2.1 Tesla manyetik alanda mıknatıslandırıldıktan sonra uygulanan alan düşürülerek demanyetizasyon eğrileri elde edilmiştir.

Aşağıdaki Şekil 7.3’ de titreşimli örnek magnetometresi gösterilmektedir.



Şekil 7.3 : ADE EV/9 Titreşimli örnek magnetometresi (VSM).

7.2.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile vakum ortamında elektromagnetik lenslerle inceltilen elektron demeti incelenecek malzemeye gönderilerek yüksek çözünürlüklü görüntü elde edilmektedir.Yaklaşık 40 keV’a kadar enerjilere sahip

elektron demetinin malzemeye çarpmaları sonunda enerjilerindeki değişimler farklı sinyaller üretmektedir. Bu sinyaller toplanarak ekranda incelenen örneğin yüzey görüntüsü veya analiz imkanı sağlamaktadır. Yansıyan ikincil elektronların enerjileri (secondary electrons) düşüktür, yüksek enerjili geri saçılımlı elektronlar (Back scattered electrons), karakteristik X ışınları, Auger elektronları vs. yansıyan elektron veya ışımalardır [93].

Örnek yüzeyleri SEM mikroyapı analizi için hazırlanma aşamasında sırasıyla 800, 1200, 1500 ve 2000 'e kadar giderek en ince derecede zımparalanmıştır. Zımpara sırasında örneklerin yüzeylerini oksitlenmeden korumak için sıvı olarak parafin kullanılmıştır. Ardından yüzeyler mekanik parlatmadan sonra altınla kaplanmıştır.
Örneklerin mikroyapı analizleri JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu SEM) ile geri saçılımlı elektron (BSE) modunda yaklaşık 1000 büyütmeyle elde edilmiştir. Numunelerin görüntüleri presleme yönüne paralel düzlemlerden alınmıştır.

7.2.7 Termal analiz cihazı (DTA/DSC)

Bu yöntemde numune ve termal olarak kararlı olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. Bu iki madde aynı anda ısıtılmaktadır. Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşmaktadır. Örneğin sıcaklığı (Tö) ve referans maddesinin sıcaklığı (Tr) arasındaki ΔT farkı sürekli olarak kaydedilir. Isının soğurulduğu pozitif sıcaklık farkı ekzotermik bir olaydır. Negatif sıcaklık farkına karşılık gelen erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir.

Fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Numunenin termal çiftinin çıkışı mikrobilgisayara bağlanır. Numunedeki bir faz değişimi örneğin erime durumunda örnek sıcaklığı absorblayacağı için referans malzeme ile arasında negatif bir sıcaklık farkı olacaktır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemiyle benzer ancak numune ve referansın ısıtılması ayrı ayrıdır ve sıcaklık kontrolü ayrı yapılmaktadır. Eğer örnek numunenin sıcaklığı referanstan daha az ise hemen ısıtma devreye girerek referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkını sıfıra getirmektedir. Eğer ergime olduğunda sistemden sıcaklık alınır, kristallenme veya oksitasyon olduğunda ise sistem sıcaklığı absorbe etmektedir [94].

Sıcak deformasyon işleminden sonra elde edilen malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki endotermik/egzotermik reaksiyonları diferansiyel termal analiz cihazı (DTA) ve DSC ile belirlenmiştir.

7.3 Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmada farklı kompozisyonlarda argon atmosferinde hazırlanan alaşımlara ergitme, sıcak deformasyon ve ısıl işlem olmak üzere 3 aşamada işlem uygulanmıştır. Al ve Cu katkılı ve katkısız olmak üzere hazırlanan alaşım kompozisyonları aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Çizelge 7.1 : NdFeB külçe alaşımların bileşimleri.

Alaşımın Adı	**Kompozisyon (atomik %)**
HD0	$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$
HD2	$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$
HD3	$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$
HD4	$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$

HD0-HD4 alaşım kompozisyonlarında taneler arası bölgede neodimyumca (Nd) zengin fazın oluşması için Nd elementinin oranı oldukça fazladır. Üretim sırasında olası toz kayıpları ve oksitlenmeyi karşılamak için alaşımdaki bor miktarı $Nd_2Fe_{14}B$ fazındaki orandan daha fazla alınmıştır. Terbiyum (Tb) ilavesi zorlayıcı alan Hc değerini arttırmak için yapılmıştır, bölüm 4 te bahsedildiği gibi ağır nadir toprak grubu elementleri olan Dy, ve Tb yüksek manyetik anizotropi alanına sahiptir ve bu nedenle NdFeB kalıcı mıknatıslarına yüksek zorlayıcı alan elde etmek için ilave edilirler. Yine bölüm 4.'de kobalt katkısının mıknatısın Curie sıcaklığını arttırdığından bahsedilmişti, bu koşullar altında temel bileşik olarak HD0 belirlenmiş ve diğer üç bileşik ile Al ve Cu katkıları farklı oranlarda alınarak bunların manyetik özelliklere etkileri karşılaştırılmıştır.

7.3.1 Ergitme

Sıcak deformasyon yönteminde kullanılan NdFeB alaşım külçelerinin bileşimleri Çizelge 7.1' de verilmektedir. Bütün bileşenler kapalı ortam kutusunda saf argon atmosferinde hazırlanmış ve yaklaşık 25 MPa basınçta preslenmiştir. İndüksiyonla

ergitme işlemi 10^{-3} mbar vakum ortamda kuvartz tüp içerisinde yapılmıştır. Ergitilmiş külçelerin görünümü aşağıdaki gibidir.



Şekil 7.4 : İndüksiyon fırında ergitme sonrası elde edilen külçe.

Homojenliğin sağlanması için külçelere 3'er defa ergitme uygulanmış ve ergitilmiş numuneler suda soğutulmuştur. Suda soğutmanın sebebi tane büyümesini önlemektir.

7.3.2 Külçelerin sıcak deformasyonu

Tek eksen yönünde uygulanan sıcak presleme sürecinde 10 mm çapındaki her bir silindirik numune iki grafit kalıp arasına konularak yaklaşık 2 ton yük altında tek yönlü olarak preslenmiştir. Açık kalıpta presleme işlemi yüksek saflıkta argon gazı ortamında yapılmıştır. Sıcak deformasyon işlemi için sıcaklıklar belirlenirken en düşük sıcaklığın 700°C'den düşük alınmamasının sebebi tanelerarası fazın ergime sıcaklığının üzerinde çalışmaktır. Uygulanan üst sıcaklık seçilirken yine tane büyümesine ve tane yönlenmesini olumsuz etkilememesi için 800°C en yüksek deformasyon sıcaklığı olarak alınmıştır. Çizelge 7.2'de külçe numunelerin sıcak deformasyon sıcaklıkları verilmektedir.

Çizelge 7.2 : Külçelere uygulanan sıcak deformasyon sıcaklıkları.

Alaşımın adı	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	710	750	800
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	710	750	800
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$	710	750	800
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	710	750	800

Numuneler 50^oC/dakika ısıtma hızı ile ısıtılarak külçelerde homojen bir mikroyapı elde etmek için presleme öncesinde ortam 1 saat süreyle aynı sıcaklıkta bekletilmiştir. Sıcak presleme yaklaşık 20 saniye süreyle uygulanmıştır. Soğumanın hızlı olması için presleme sonrasında ortamdaki sıcak gaz atılarak örnekler vakum 10^{-3} mbar vakum ortamda soğumaya bırakılmıştır. Burada 4 farklı alaşımdaki katkıların ve presleme sıcaklıklarının tane yönlenmesine, mikroyapıya ve manyetik özelliklere etkilerinin görülmesi amaçlanmıştır. Herbir numune için taneler arası bölgede bulunan ve presleme sırasında manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin hareketini sağlayan neodimyumca zengin olan fazın ergime sıcaklığı farklı olduğu için sıcak deformasyon sıcaklıklarının bu numunelerin mikroyapısına ve manyetik özelliklere etkileri de değişmesi beklenmektedir.

7.3.3 Sıcak deformasyon sonrasında uygulanan ısıl işlem

Bölüm 6'da belirtildiği gibi sıcak deformasyon işlemi sonrasında uygulanan ısıl işlem taneler arası bölgede bulunan Nd yönünden zengin fazın daha homojen dağılmasını sağlamaktadır. Böylece manyetik tanelerin izolasyonu arttığı için koerzivite değeri yükseltmektedir. Çizelge 7.3'de uygulanan ısıl işlem sıcaklık değerleri verilmektedir. Bu sıcaklıklar yaklaşık olarak taneler arası bölgede bulunan kompozisyonun ergimeye başladığı yani endotermik reaksiyonun başladığı sıcaklığın biraz üzerinde seçilmiştir. Isıl işlem süresi 1 saat alınmıştır. 710^oC ve 750^oC'de preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ numunelerinin tanelerarası bölgelerindeki Nd yönünden zengin komposizyonların atom oranları 800^oC'de preslenmiş Al katkılı örneğin Nd zengini fazın kompozisyonuna yakın olduğu için ısıl işlem sıcaklıkları aynı alınmıştır. 710^oC'de preslenmiş olan $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ alaşımının tanelerarası kompozisyonu yine Cu katkılı ve 750^oC'de preslenmiş örneğin tanelerarası Nd zengini fazın kompozisyonundaki atom oranları birbirine yakın olduğu için iki örneğe 590^oC'de ısıl işlem uygulanmıştır. yakın olan aynı bileşikteki diğer fazın ısıl işlem sıcaklığıyla aynı seçilmiştir.

Çizelge 7.3 : Sıcak deformasyon sonrasında numunelere uygulanan sıcaklık değerleri.

Kompozisyon	**Deformasyon sıcaklığı (°C)**	**Isıl işlem sıcaklığı (°C)**	**Endotermik reaksiyon başlama sıcaklığı (°C)**
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	710	595	593
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	750	595	590
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	800	595	586
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	710	580	-
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	750	580	-
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	800	580	576
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$	750	560	533
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$	800	560	547
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	710	590	-
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	750	590	588
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	800	500	496

8. DENEYSEL BULGULAR

Ergitme işleminden sonra külçelerin ve farklı sıcaklıklarda tek yönlü olarak preslenmiş numunelerin karakterizasyon sonuçları bu kısımda sunulmaktadır. Mikroyapı görüntüleri ve EDS analiz sonuçlarına göre taneler arası bölgede presleme sonrasında oluşan kompozisyonlar ve mikroyapı görüntüleri incelenmiştir. Aynı bölümde sıcak deformasyon sonrasında elde edilen malzemelerin manyetik özellikleri ve Curie sıcaklıkları da verilmektedir.

8.1 Katkısız HD0 Örneğine Ait Karakterizasyon Sonuçları

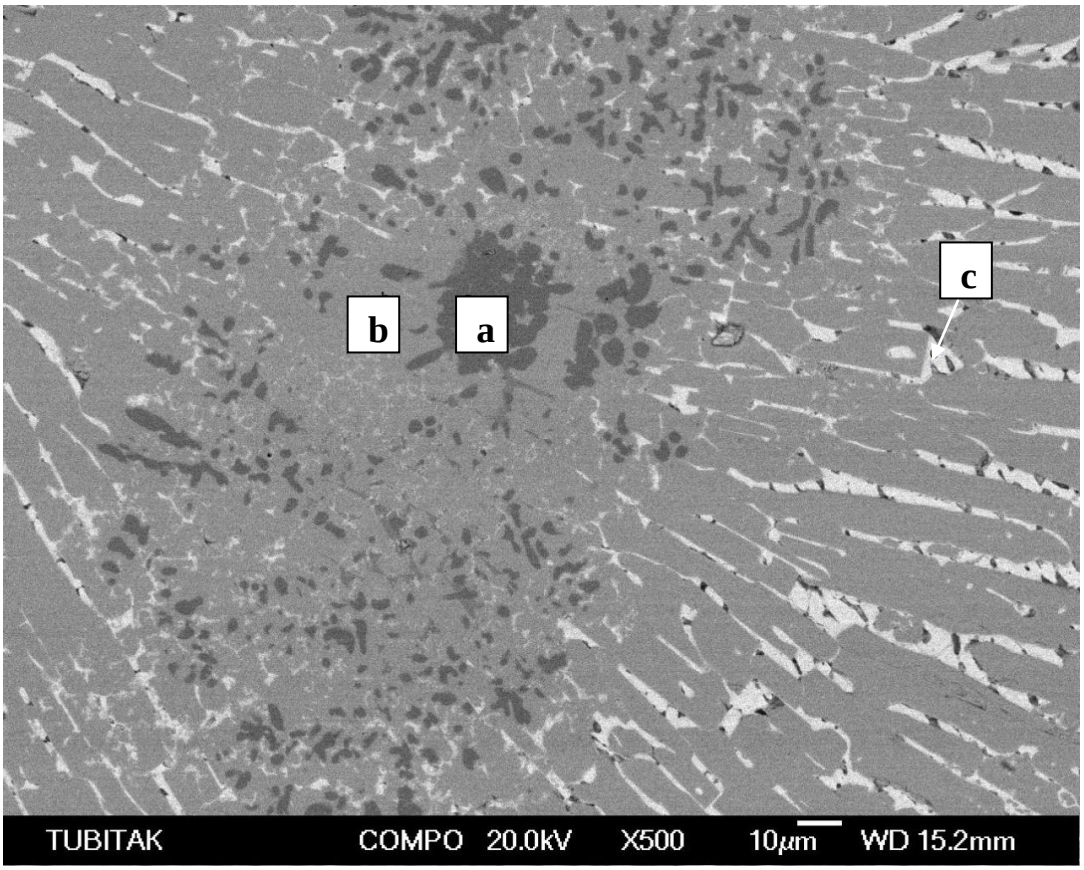
Külçelerin ve 800^{o}C'de sıcak deformasyon işlemi uygulanan örneklerinin mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi ile tane boyutu, şekli ve komposizyonlar elde edilmiş, XRD ve DTA analizleri ile tane yönlenmeleri, faz analizleri, bölüm 8.5'ten itibaren sıcak kalıpta preslenmiş örneklerin manyetik özellikleri karşılaştırılmıştır.

8.1.1 Katkısız HD0 külçesine ait karakterizasyon sonuçları

$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde mikroyapı görüntüsü, EDS analiz sonucu, XRD paterni ile manyetizasyon ölçüm sonuçları aşağıda verilmektedir.

8.1.1.1 Katkısız HD0 külçesine ait mikroyapı analizi

Şekil 8.1 'de görüldüğü gibi ergitme işleminden sonra mikroyapıda serbest demir bulunmaktadır. Bölüm 5. te bahsedildiği gibi ergimeden sonra soğuma sırasında $Nd_2Fe_{14}B$ kompozisyonu yaklaşık 1280^{o}C civarında katılaşmaya başlamaktadır. Aynı zamanda soğuma sırasında eriyikten kristallenen demir fazının miktarı 1180^{o}C'ye kadar giderek artmaktadır [68]. Şekil 8.1'de demir fazının etrafını saran manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin uzunluğu yaklaşık olarak 100 μm'yi bulmaktadır. Yani ince, uzun sütunsu morfolojileri vardır ve genişlikleri 10 μm civarındadır.



Şekil 8.1 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde alınan SEM mikro görüntüsü.

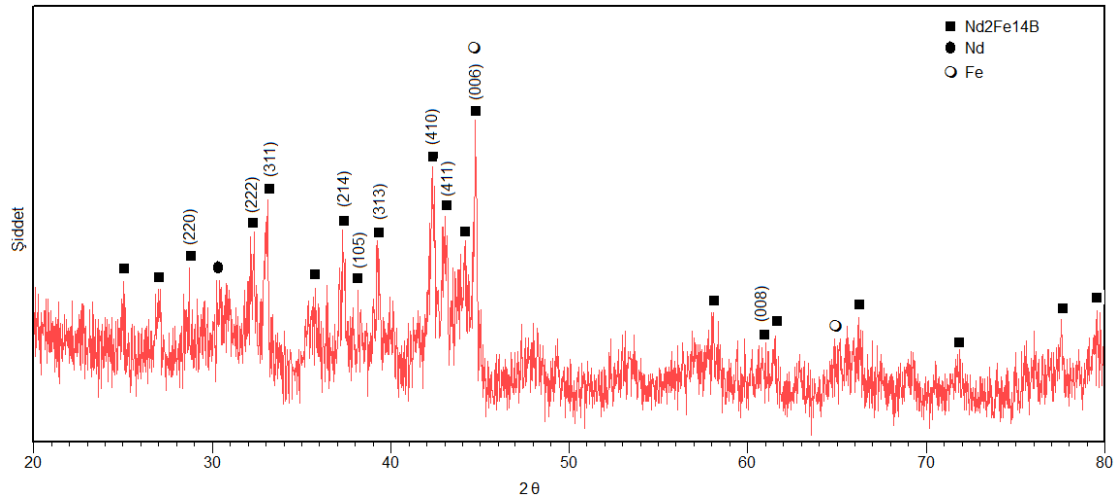
Çizelge 8.1'de verilen EDS analizine göre taneler arası bölgede bulunan Nd yönünden zengin fazda geçiş metal elementi olarak Fe ve az miktrda Co bulunmaktadır. Oksijen görülmesinin muhtemel nedeni ise numunelerin SEM için hazırlanma aşamasında ortamdaki oksijenle Nd'un reaksiyonudur.

Çizelge 8.1 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)				
	Fe	Nd	Co	Tb	O
a	100	_	_	_	_
b	82,05	11,69	4,98	1,29	_
c	13,52	75,23	5,48	_	5,76

8.1.1.2 Katkısız HD0 külçesine ait faz analizi

Şekil 8.2' de verilen $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ numunesinin ergitme işleminden sonra alınan XRD difraksiyon paterninde ergitme sırasında $Nd_2Fe_{14}B$ fazının yanı sıra demir fazına ait difraksiyon pikleri de bulunmaktadır.

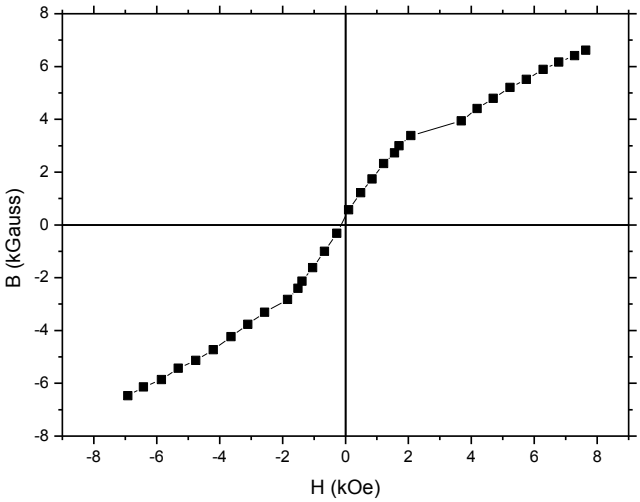


Şekil 8.2 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesinin sıcak deformasyondan önce X ışını difraksiyon paterni.

XRD analizinde aynı zamanda 2θ = 30.6311°'de Nd fazına ait piki görülmüştür. $Nd_2Fe_{14}B$ fazının (105), (006), (105) ve (008) difraksiyon düzlemlerinden gelen yansımaların şiddetleri tanelerin izotropik olmasından dolayı düşüktür.

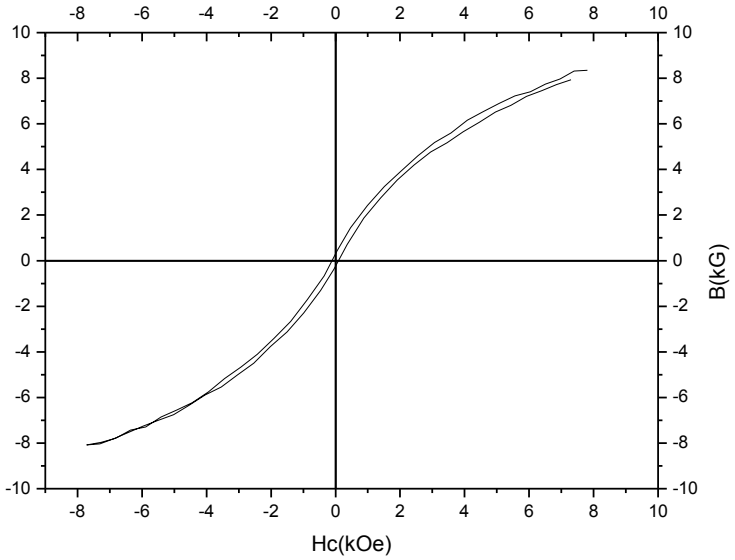
8.1.1.3 Katkısız HD0 külçesine ait manyetizasyon ölçümleri

Katkısız külçenin sıcak deformasyon öncesinde yaklaşık 17 kOe manyetik alanda mıknatıslandırıldıktan sonra 8 kOe manyetik alan şiddeti uygulanarak alınan manyetizasyon eğrisi Şekil 8.3'te verilmektedir. Koerzivite (Hc) ve kalıcılık (Br) şekilde de görüldüğü gibi çok küçük değerdedir. Kalıcı mıknatıslanma 0,46 kG, koerzivite değeri ise 150 Oe'dir.



Şekil 8.3 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesine ait manyetizasyon eğrisi.

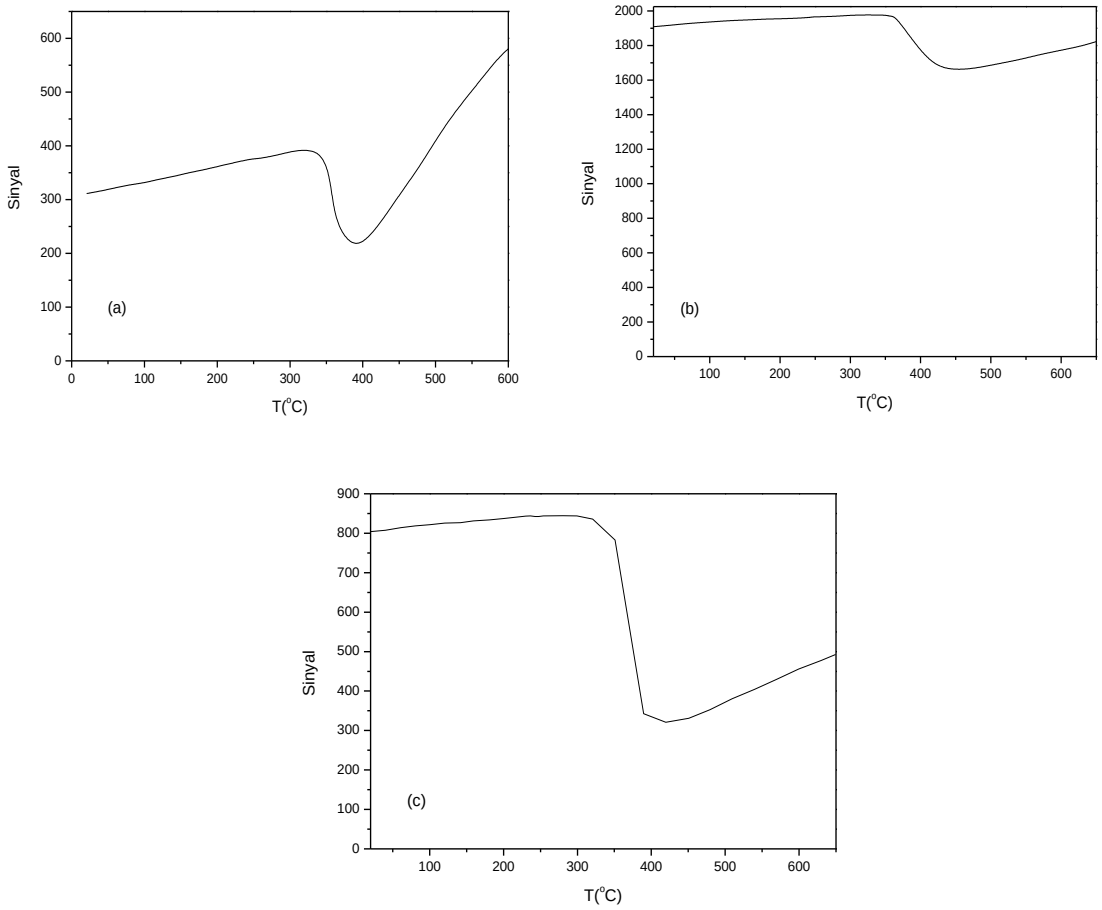
Şekil 8.4.'de aynı numuneye 600°C'de 30 dk. ısıl işlem uygulandıkta sonra alınan histerezis eğrisine göre manyetik özelliklerde değişim görülmüş ve en yüksek B değeri 8.35 kG, Br =0,29 kG Hc= 162 Oe olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.4 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesinin 600°C'de 30 d ısıl işlem sonrası manyetizasyon eğrisi.

Isıl işlem sonrasında manyetik özelliklerde görülen değişimin yapısal düzensizliklerin giderilmesinden dolayı oluştuğu söylenebilir.

Şekil 8.5.'de aynı külçenin AC-manyetik duygunluk – sıcaklık eğrileri verilmektedir. Alınan sinyal değerleri $Nd_2Fe_{14}B$ fazının Curie sıcaklığına (T_c) karşılık gelen sıcaklıkta sıfıra düşmemekte ve oldukça yüksek bir değerde kalmaktadır. Bu durum malzemede bulunan ve Curie sıcaklığı (T_C) 650°C'nin üzerinde olan ikinci bir ferromanyetik faz olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.5 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ külçesine ait manyetik duygunluk-sıcaklık eğrileri; (a) 710°C, (b) 750°C ve (c)800°C 'de presleme öncesindeki külçeler.

Şekil 8.2'de verilen XRD paternine göre bu faz kalıcı ferromanyetik olmayan demir fazıdır. Farklı sıcaklıkta preslenmiş örnekler için hazırlanan külçelerden alınan ölçümlerin her birinde benzer durum görülmektedir.

8.1.2 Al ve/veya Cu katkısız HD0 örneğinin 710°C sıcaklıkta deformasyon sonrası karakterizasyon sonuçları

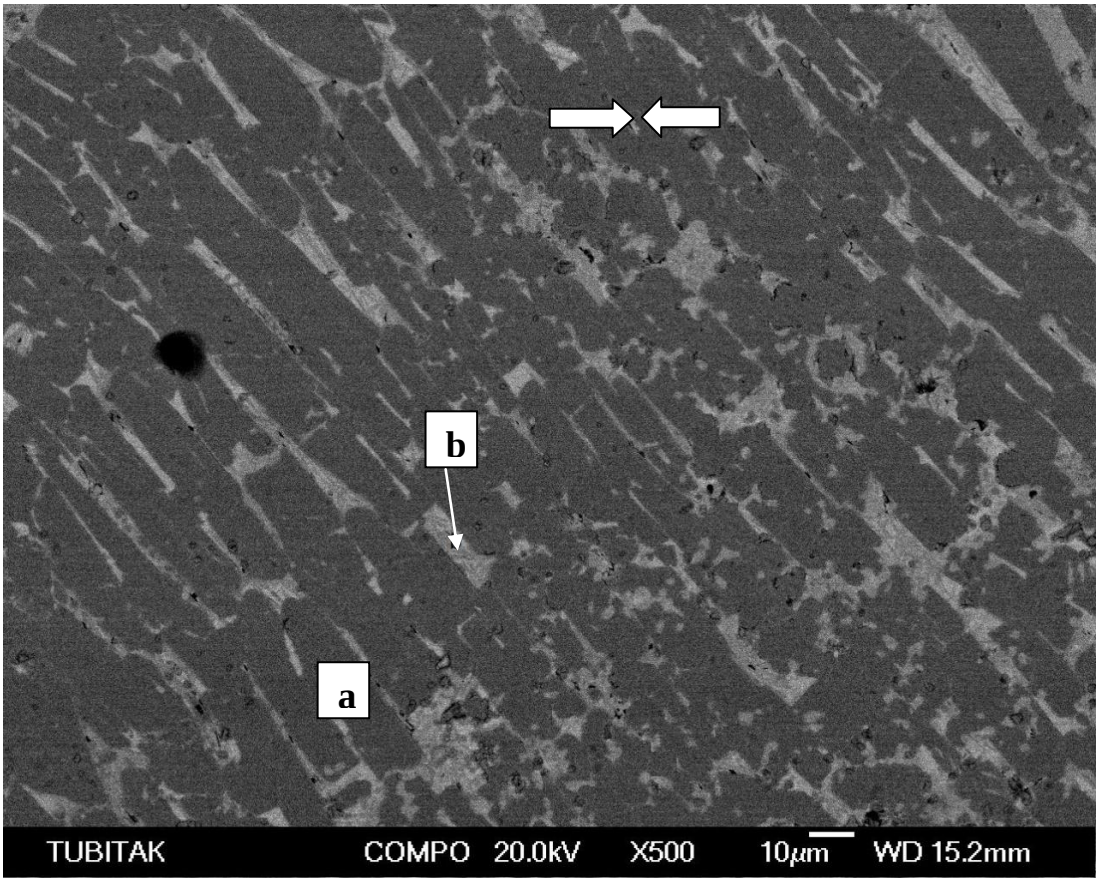
Katkısız HD0 külçesi 710°C'de açık kalıpta preslendikten sonra oluşan mikroyapı, taneler arası bölgede oluşan fazların kompozisyonu, termal analiz ve manyetizasyon sonuçları alt başlıklar halinde aşağıda verilmektedir.

8.1.2.1 Al ve/veya Cu katkısız HD0 örneğinin 710°C sıcaklıkta deformasyon sonrası mikroyapı analizi

Şekil 8.6'da 710°C'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ numunesinin mikroyapı görüntüsünde katmanlı taneler belirgin olarak görülmektedir, uzunlukları yaklaşık 50

µm genişlikleri ise 2 µm ile 10 µm arasında değişmektedir. Aynı zamanda taneler arası bölgede bulunan b fazı taneleri birbirinden ayırmaktadır ve bu fazın içindeki demir oranı kobaltın yaklaşık 4 katıdır. Terbiyumun tamamı ana fazda bulunmaktadır. Çizelge 2'de verilen EDS analizine göre taneler arası bölgedeki kompozisyon yaklaşık olarak $Nd_{66}(Fe,Co)_{34}$ oranına karşılık gelmektedir. Şekil 5.2'de verilen Nd-Fe ikili faz diyagramına göre bu oranda 685°C'de kısmi ergime başlamaktadır. $Nd_{80}Fe_{20}$ oranında ötektik sıcaklık 685°C'dir. Neodimyum oda sıcaklığında paramanyetik özelliktedir ve Nd oranı yüksek olan taneler arası bölgedeki faz da paramanyetik özelliktedir.

Mikroyapı analizinde ergitme sonrasında külçede görülen demir fazına rastlanmamıştır. Bu durum sıcak deformasyon sırasında tanelerin kırılması ile yüksek oranda neodimyum içeren fazdaki neodimyum ve borun serbest demirle reaksiyonu ile $Nd_2Fe_{14}B$ fazın oluşması ile açıklanabilir.



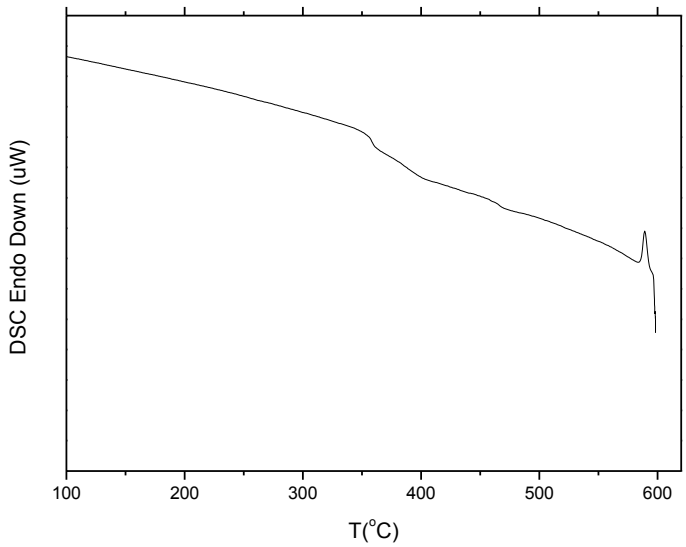
Şekil 8.6 : 710°C'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ numunesinin mikroyapı görüntüsü (a: manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazı, b: Nd yönünden zengin tanelerarası faz). Oklar sıcak presleme yönünü göstermektedir.

Çizelge 8.2 : 710°C'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)				
	Fe	Nd	Co	Tb	O
a	82,48	11,1	4,55	1,88	_
b	23,47	61,28	6,02	_	9,23

8.1.2.2 Al ve/veya Cu katkısız HD0 örneğinin 710°C sıcaklıkta deformasyon sonrası termal analizi

Şekil 8.7'deki DSC grafiğinde 350°C'nin üzerindeki endotermik reaksiyon piki $Nd_2Fe_{14}B$ fazının ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş yani Curie (T_c) sıcaklığına karşılık gelmektedir.



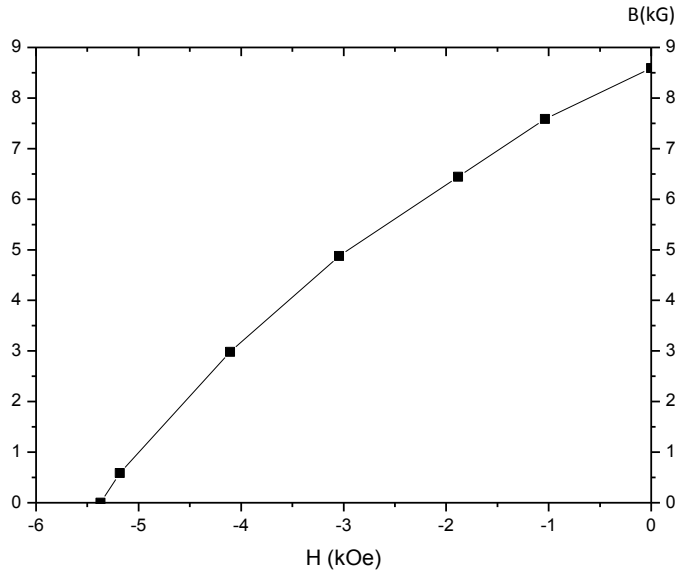
Şekil 8.7 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DSC grafiği.

DSC grafiği 600°C'ye kadar alınmıştır ve bu sıcaklıkta başlayan bir endotermik reaksiyona karşılık gelen pikin tamamlanamadığı görülmektedir. Bu reaksiyon taneler arasındaki fazın ergime sıcaklığına karşılık gelmektedir.

8.1.2.3 Al ve/veya Cu katkısız HD0 örneğinin 710°C sıcaklıkta deformasyon sonrası manyetizasyon ölçümleri

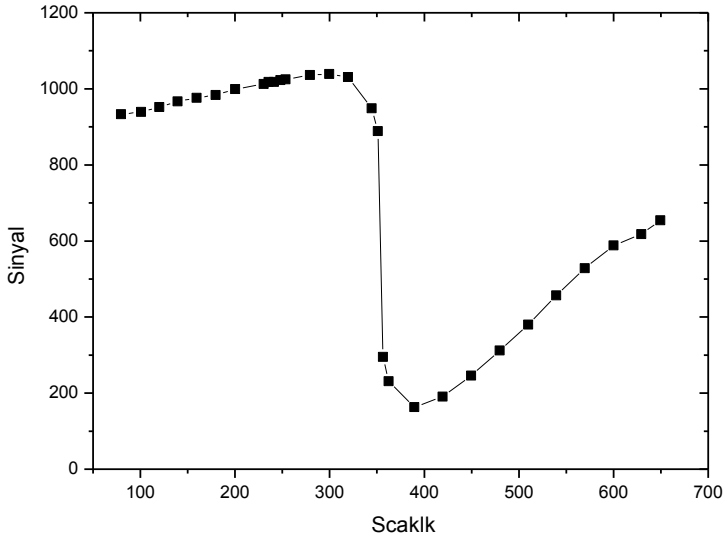
Aşağıdaki Şekil 8.8 ve 8.9'da $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında histerezis eğrisinin ikinci çeyreğine ait demanyetizasyon eğrisi ve AC-manyetik duygunluk grafiği (düşük AC manyetik

alanda manyetizasyon sıcaklık değişimi) verilmektedir. Oda sıcaklığında alınan ölçüm sonuçlarına göre kalıcı mıknatıslanma (Br) 8.59 kG, koerzivite değeri (Hc) ise 5.37 kOe olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.8 : Katkısız HD0 örneğinin 710°C sıcaklıkta deformasyon sonrası demanyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.9'da sadece $Nd_2Fe_{14}B$ manyetik fazın Curie sıcaklığı görülmektedir ve bu değer yaklaşık olarak, T_c = 362.5°C'ye karşılık gelmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte alınan sinyalde biraz yükselmektedir. Bu durumun ölçüm sırasında malzeme yüzeyinde oksitlenen neodimyumun oksitlenmesiyle birlikte ferromanyetik demirden alınan sinyalden dolayı olduğu düşünülmektedir.



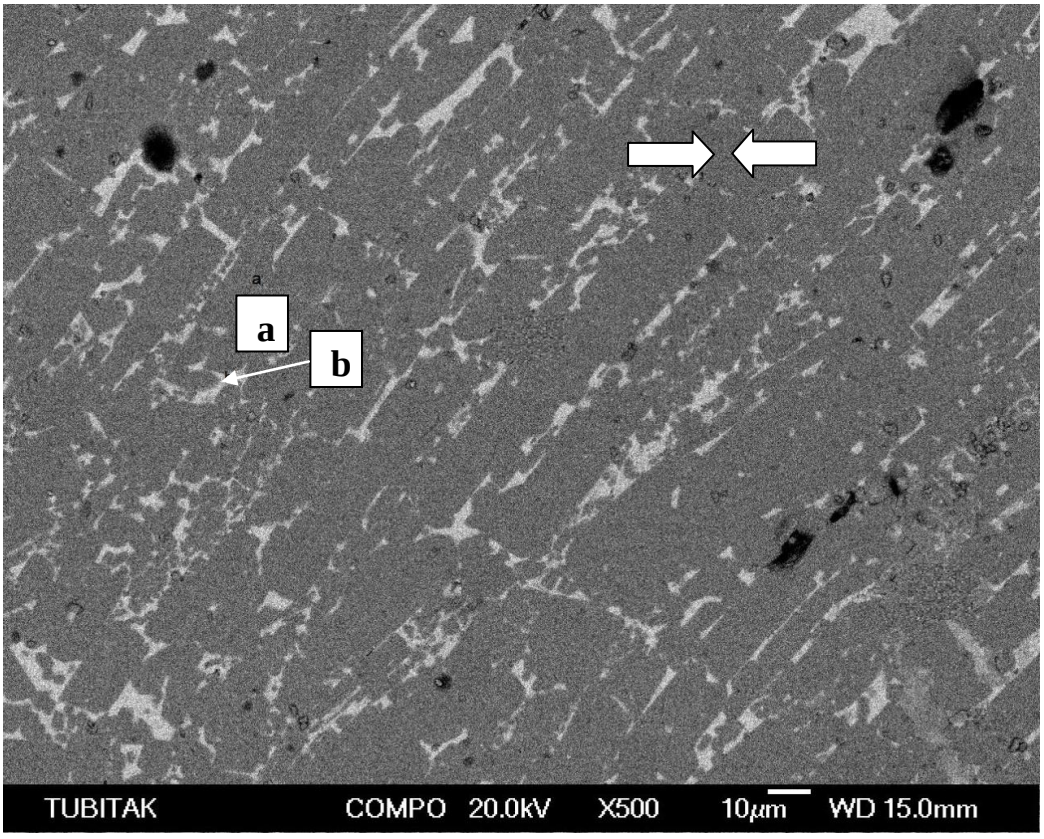
Şekil 8.9 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

8.1.3 Katkısız HD0 örneğinin 750°C sıcaklıkta deformasyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Aşağıda $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğininde 750°C'de presleme sonrasında mikroyapı analizi, DTA incelemesi, oda sıcaklığında alınan manyetik özellikler ve manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi aşağıda alt bölümler halinde verilmektedir.

8.1.3.1 Al ve/veya Cu katkısız HD0 örneğinin 750°C sıcaklıkta deformasyon sonrası mikroyapı analizi

Şekil 8.10' da 750°C'de sıcak deformasyon uygulanmış $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ örneğinin mikroyapısında yaklaşık 10 μm kalınlığında katmanlı taneler görülmektedir ve manyetik tanelerin birbiriyle temas etmektedir. 710°C'de preslenmiş olan örneğin Şekil 8.6'da verilen mikroyapı görüntüsünde manyetik tanelerin taneler arası faz ile daha iyi birbirinden ayrılmaktadır.



Şekil 8.10 : 750°C'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ numunesinin mikroyapı görüntüsü. Oklar sıcak presleme yönünü göstermektedir.

Çizelge 8.3'de verilen EDS analizine göre terbiyumun tamamının ana fazın içinde kaldığı görülmektedir.

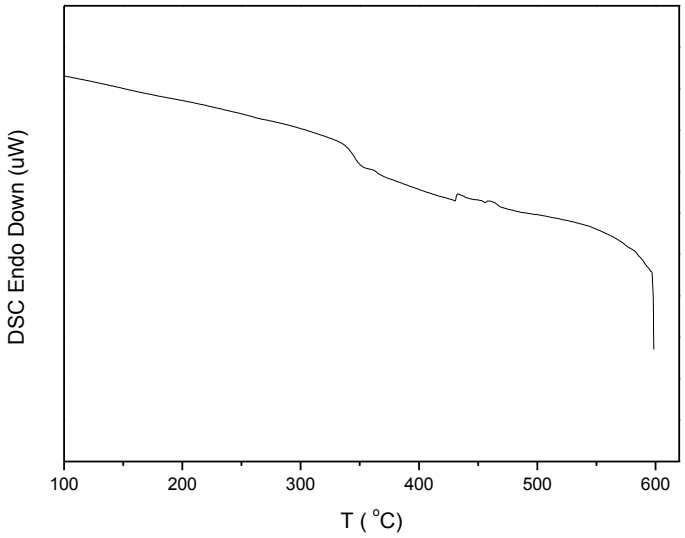
Çizelge 8.3 : 750°C'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)				
	Fe	Nd	Co	Tb	
a	82,49	10,71	4,31	2,49	_
b	11,78	61,86	18,25	_	8,1

Taneler arasındaki kompozisyonda oksit bulunmaktadır, oksitlenmenin SEM için örneklerin hazırlanma sürecinde olduğu düşünülmektedir, taneler arası bölgede neodimyum oranı fazladır ve Nd'un oksijenle reaktivitesi çok yüksektir.

8.1.3.2 Al ve/veya Cu katkısız HD0 örneğinin 750°C sıcaklıkta deformasyon sonrası termal analizi

Şekil 8.11'de $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DSC grafiğine bakıldığında 550-600°C arasında endotermik bir reaksiyon başlangıcı görülmektedir

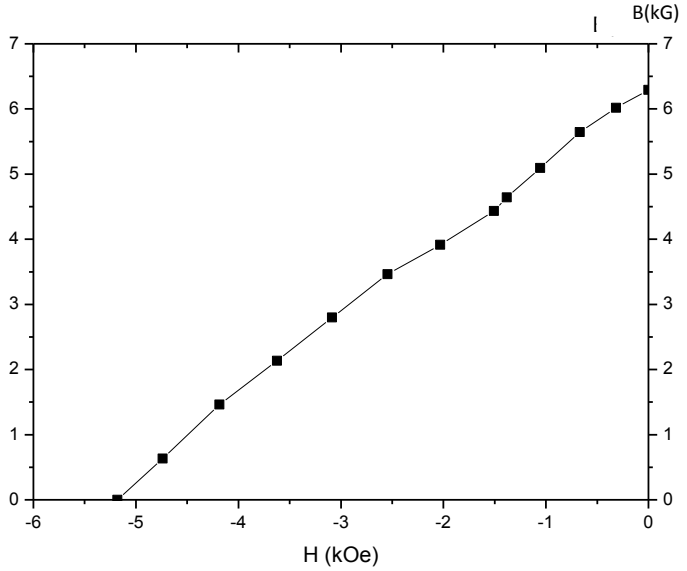


Şekil 8.11 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DSC grafiği.

DSC grafiği 600°C sıcaklığa kadar alındığı için pik tamamlanamıştır. Grafikte 350-380°C aralığında görülen endotermik reaksiyon piki ise ferromanyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazının paramanyetik faza geçiş sıcaklığıdır. Çizelge 8.3'de taneler arasındaki bölgeden alınan EDS değerlerinden neodimyumun geçiş elementleriyle atomik oranları $Nd_{65}(Fe,Co)_{35}$ civarındadır.

8.1.3.3 Al ve Cu katkısız HD0 örneğinin 750°C sıcaklıkta deformasyon sonrası manyetizasyon ölçümleri

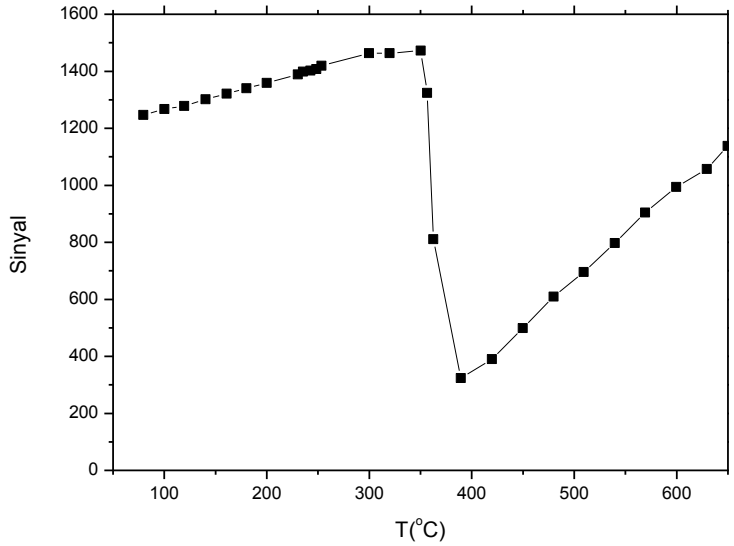
Şekil 8.12'de verilen $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 750^{o}C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasındaki demanyetizasyon eğrisinde Hc değeri 5.18 kOe, kalıcı mıknatıslanma (Br) değeri ise 6.29 kG olarak ölçülmüştür. Manyetik özellikler bir önceki örnekle kıyaslandığında daha düşük değerlerdedir. Şekil 8.10'daki mikroyapı görüntüsünde tanelerin birbiriyle temas ettiği ve taneler arası neodimyumca zengin sıvı fazın önceki örnekte taneleri birbirinden daha iyi ayırdığı görülmektedir.



Şekil 8.12: Katkısız HD0 örneğinin 750°C sıcaklıkta deformasyon sonrası demanyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.10'da verilen mikrogörüntüde tane boyutu önceki örnekle kıyaslandığında daha büyüktür ve manyetik taneler neodimyumca zengin paramanyetik fazla 710°C'de preslenmiş örnekte daha iyi birbirinden ayrılmıştır. Deformasyon sıcaklığı 750°C'ye yükseldiğinde manyetik özellikler biraz kötüleşmektedir. Çizelge 8.18'de verilen yoğunluk değerlerinde 710°C'de preslenmiş örneğin yoğunluğu 7.12 g/cm^3 iken 750°C'de preslemeden sonra 6.77 g/cm^3 olarak elde edilmiştir. Boşlukların olması halinde malzemenin birim hacminde manyetik fazın miktarı daha az olacağı için koerzivite ve manyetizasyon değerlerinin de azalması beklenmektedir.

Şekil 8.13'de verilen grafikte yaklaşık olarak T_c = 362°C olmak üzere ferromanyetik faza ait Curie sıcaklığı verilmektedir.



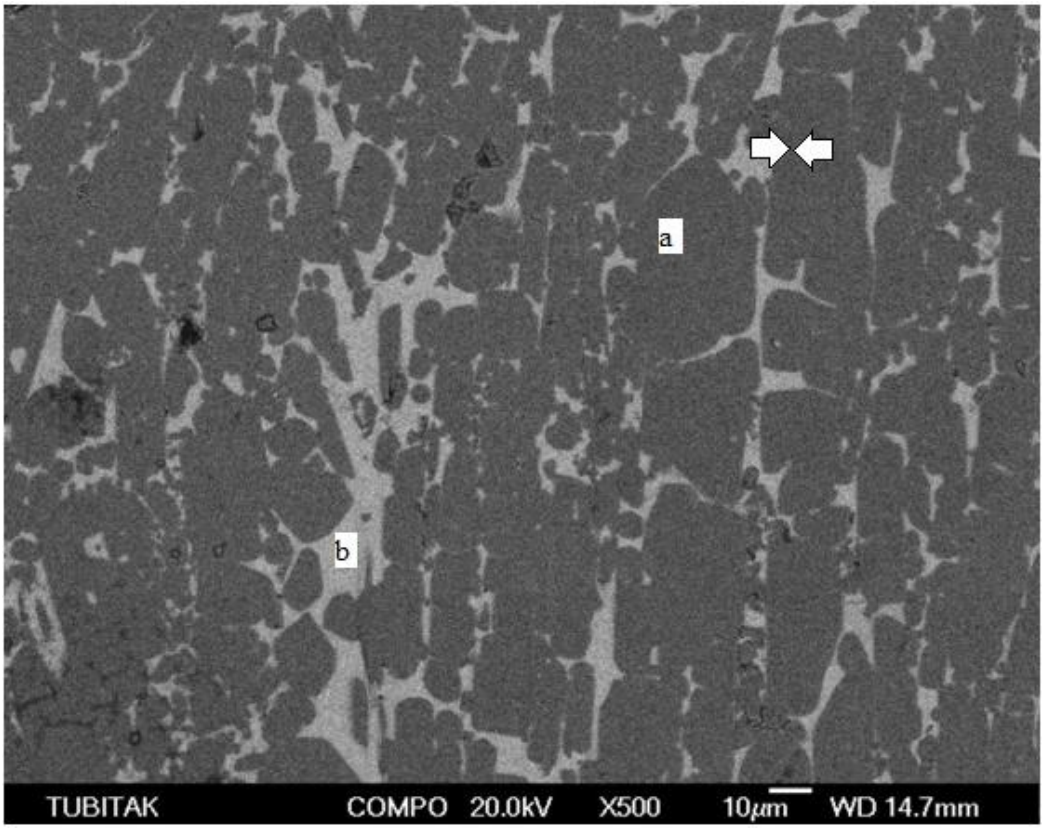
Şekil 8.13 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

8.1.4 Al ve Cu katkısız HD0 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası karakterizasyon sonuçları

800°C sıcaklıkta açık kalıpta preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ numunesinin mikroyapısının sıcak deformasyon sonrasında ne şekilde değiştiği, faz analizi ve termal reaksiyonların ve manyetik özelliklerin belirlenmesi amacıyla SEM mikrogörüntüsü, EDS analizi, XRD paterni, manyetizasyon ölçümleri ve DTA grafiği aşağıda alt bölümler olarak verilmektedir.

8.1.4.1 Al ve Cu katkısız HD0 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası mikroyapı analizi

Şekil 8.14 'de 800°C'de sıcak deformasyon işlemi uygulanan $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ örneğinin taramalı elektron mikroskobunun (SEM) geri saçılımlı elektron (BSE) modunda alınan mikroyapı görüntüsü ve Çizelge 8.4 'de belirli bölgelerden alınan EDS analiz sonuçları verilmektedir. Şekil 8.14'e bakıldığında tanelerin uzunlukları yaklaşık 50 μm civarındadır. EDS analizine göre taneler arası bölgede bulunan bu fazın ana içeriğini Nd ve Co oluşturmaktadır.



Şekil 8.14 : 800°C'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ numunesinin mikroyapı görüntüsü. Oklar sıcak deformasyon yönünü göstermektedir.

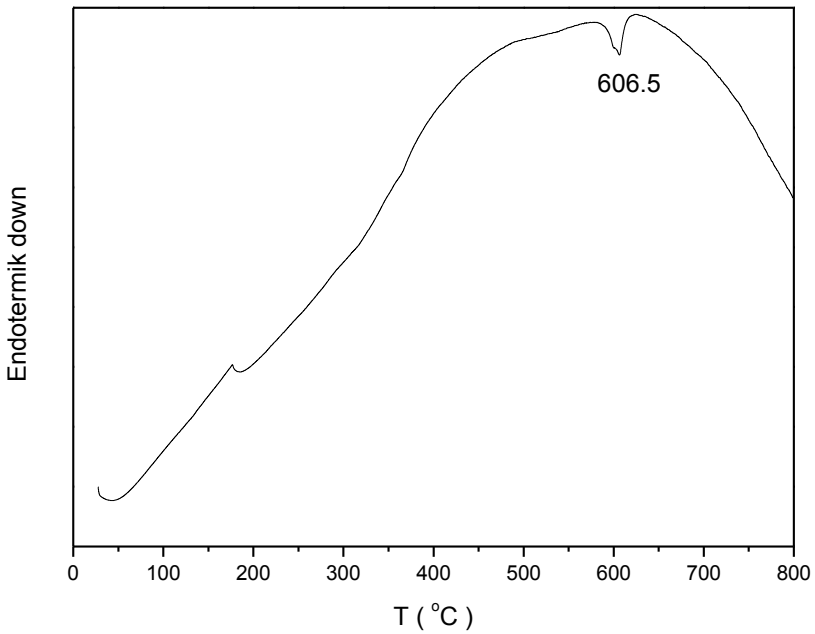
Çizelge 8.4 : 800°C'de sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)				
	Fe	Nd	Co	Tb	O
a	82,07	10,9	5,86	1,17	_
b	-	68,96	19,74	-	11,3

Mikroyapı görüntüsünde 710°C'de preslenmiş örneğin mikroyapısında bulunan katmanlı tanelerin yerini daha geniş ve birçok yerde dairesel görünümlü taneler almaktadır.

8.1.4.2 Al ve Cu katkısız HD0 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası termal analizi

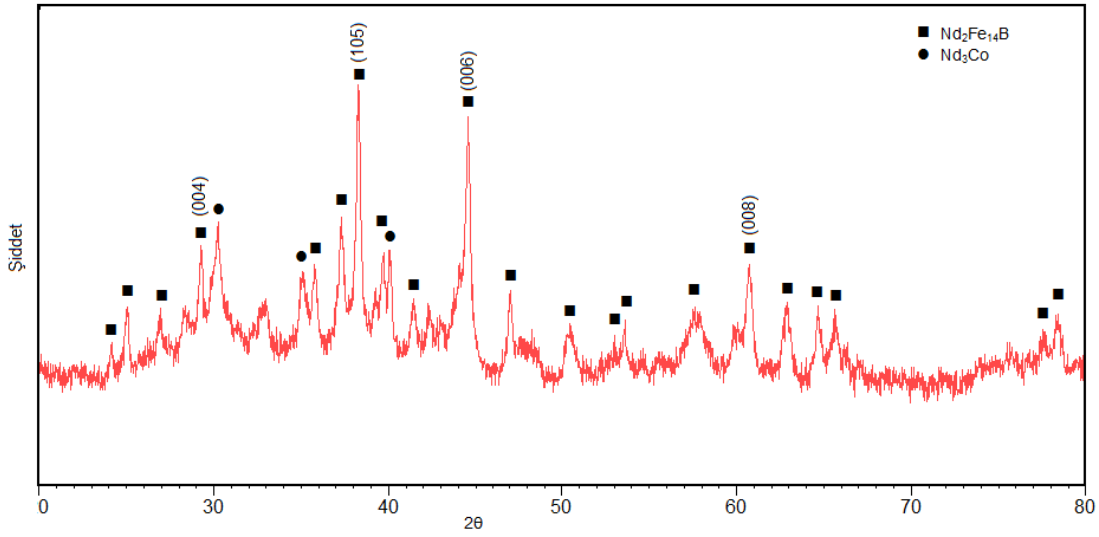
Şekil 8.15'de verilen DTA analizinde 800°C'de sıcak deformasyon işlemi uygulanan $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5B_8$ külçesinin taneler arasındaki bölgedeki neodimyumca zengin olan fazının ergime sıcaklığına karşılık gelen endotermik pik sıcaklığı 606.5°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 8.15 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DTA grafiği.

8.1.4.3 Katkısız HD0 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası faz analizi

Şekil 8.16'da aynı numunenin sıcak deformasyon işlemi sonrasında presleme yönüne dik düzleminden alınan X ışını difraksiyon paterninde $Nd_2Fe_{14}B$ fazının (004), (105), (006) ve (008) düzlemlerine ait pik şiddetlerinde tane yönlenmesinin etkisiyle artış olduğu görülmektedir. XRD paterninde Nd yönünden zengin taneleraası kompozisyona karşılık gelen faz Nd_3Co fazıdır.

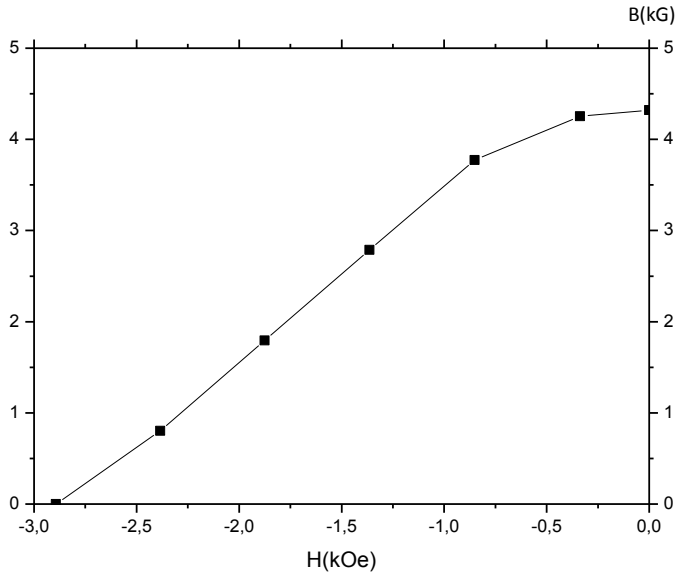


Şekil 8.16 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra X ışını difraksiyon paterni.

$Nd_2Fe_{14}B$ manyetik fazına ait tanelerin c ekseninin presleme yönüne paralel olarak yönlenmesinden dolayı (00L) düzlemlerine ait pik şiddetlerde artış olduğu daha önce belirtilmiştir. Nd_3Co fazına ait pik şiddetlerinin 2θ ve d değerleri ilgili referanstan alınmıştır [95,96].

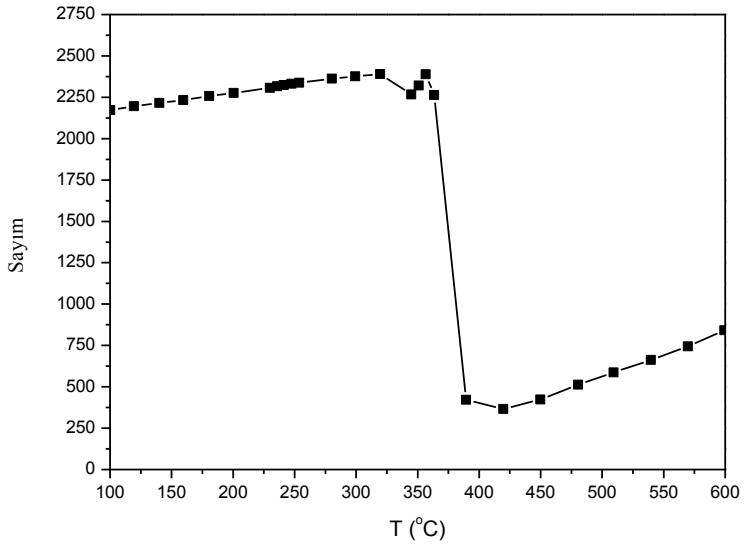
8.1.4.4 Al ve Cu katkısız HD0 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası manyetizasyon ölçümleri

Şekil 8.17'de verilen $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında demanyetizasyon eğrisine göre Br değeri 4.32 kGauss, koerzivite ise 2.89 kOe olarak ölçülmüştür. 710°C ve 750°C'de preslenmiş örneklerle kıyaslandığında bu değerlerin sıcaklık artışıyla birlikte oldukça düştüğü görülmektedir. Br/Bs oranı 0.377'dir. Manyetik olarak tanelerin yönlenmesi arttıkça bu oran 1'e yaklaşmaktadır. Presleme sıcaklığındaki artış tanelerin büyümesine neden olduğu için presleme sırasında tanelerde oluşan gerilme enerjisi düşmektedir. Bu tanelerin presleme sırasında hareket etmeleri ve yönlenmeleri zaman almaktadır. Bu durumda daha çok kırılmaların olması beklenmektedir. Kolay manyetizasyon yönü uygulanan alan yönünden sapmış olan tanelerde manyetik alan kaldırıldığında en yakın kolay manyetizasyon yönüne yönleneceğinden kalıcı mıknatıslanma değeri düşmektedir. Bu tanelere uygulanacak olan demanyetizasyon alanı yani malzeme içinde toplam manyetizasyonu sıfır yapacak olan ters yöndeki manyetik alan şiddeti veya çekirdeklenme alanı çok iyi yönlenmiş tanelere göre daha düşüktür. Bu durumda koerzivite değerinin de düşmesi beklenmektedir. Diğer taraftan bu numunenin yoğunluğu 6.34 g/cm^3'dür. Birim hacimdeki kalıcı manyetik malzeme miktarı azaldığında kalıcı mıknatıslanma ve koerzivite değerlerinde de düşme beklenmektedir.



Şekil 8.17 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında demanyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.18'de Curie sıcaklığı yaklaşık olarak T_c = 389°C olarak ölçülmüştür. Çizelge 8.4'de verilen EDS analizine göre kobaltın oranı manyetik fazda önceki örneklere kıyasla daha yüksektir.



Şekil 8.18 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

Kobalt NdFeB mıknatıslarında Curie sıcaklığını arttırmak için kullanılmaktadır. T_C'de görülen bu artışın da kobaltın ana fazdaki oranının artışından dolayı olması beklenmektedir.

Yukarıda üç örnekte uygulanan deformasyon sıcaklığının mikroyapıya ve tane yönlenmesine etkilerini özetlersek aşağıdaki değerlendirmeleri yapabiliriz;

- 710°C'de preslenmiş örneğin mikroyapı görüntüsünde katmanlı taneler belirgindir ve taneler arasındaki neodimyumca zengin faz ile birbirinden ayrılmıştır. Sıcaklık 750°C'ye yükseldiğinde tanelerin birbirine temas ettiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta tane yönlenmesi olmakta ancak boyutlarındaki artış görülmektedir.
- 800°C'de preslenmiş numunenin mikroyapı görüntüsünde tanelerin şekli daha çok dairesel görünümdedir. Tane yönlenmesi görülmekle birlikte ortalama kalınlıkları 30 μm'yi bulmaktadır.
- HD0 külçesinine ait XRD paterni ile 800°C'de preslenmiş örneğin XRD grafiği karşılaştırıldığında (105), (006) (004) ve (008) düzlemlerinden yansıyan piklerin şiddetlerinde artış görülmüştür. Ayrıca külçe numunenin manyetizasyon eğrisi sıcak preslenmiş örneklere ait demanyetizasyon eğrileri karşılaştırıldığında kalıcı mıknatıslanma ve koerzivite değerlerinde artış görülmektedir. Çünkü presleme yönüne paralel yönlenen manyetik tanelerin c eksenlerine paralel yönde uygulanan manyetik alan şiddeti kaldırıldığında malzemede kalıcı mıknatıslanmaya neden olmaktadır.
- Her üç örneğin manyetizasyon sonuçları karşılaştırıldığında Hc ve Br değerlerinde presleme sıcaklığı arttığında düşme görülmektedir. Manyetik tanelerin büyümesi ve izolasyonunun iyi olmaması koerzivite değerini azaltmaktadır. 750°C'de preslenmiş örneğin manyetik tanelerinin birbirine temas ettiği görülmektedir ve koerzivite değeri de 710°C'de preslenen örnekten daha düşüktür. Her üç örneğin yoğunluk değerleri presleme sıcaklığı artarken azalmaktadır. Bu durum manyetik özellikleri olumsuz etkilemektedir.
- Külçe numunelerde bulunan demir fazı sıcak şekillendirme işleminden sonra tespit edilmemiştir.

8.2 Al Katkılı HD2 Örneğine Ait Karakterizasyon Sonuçları

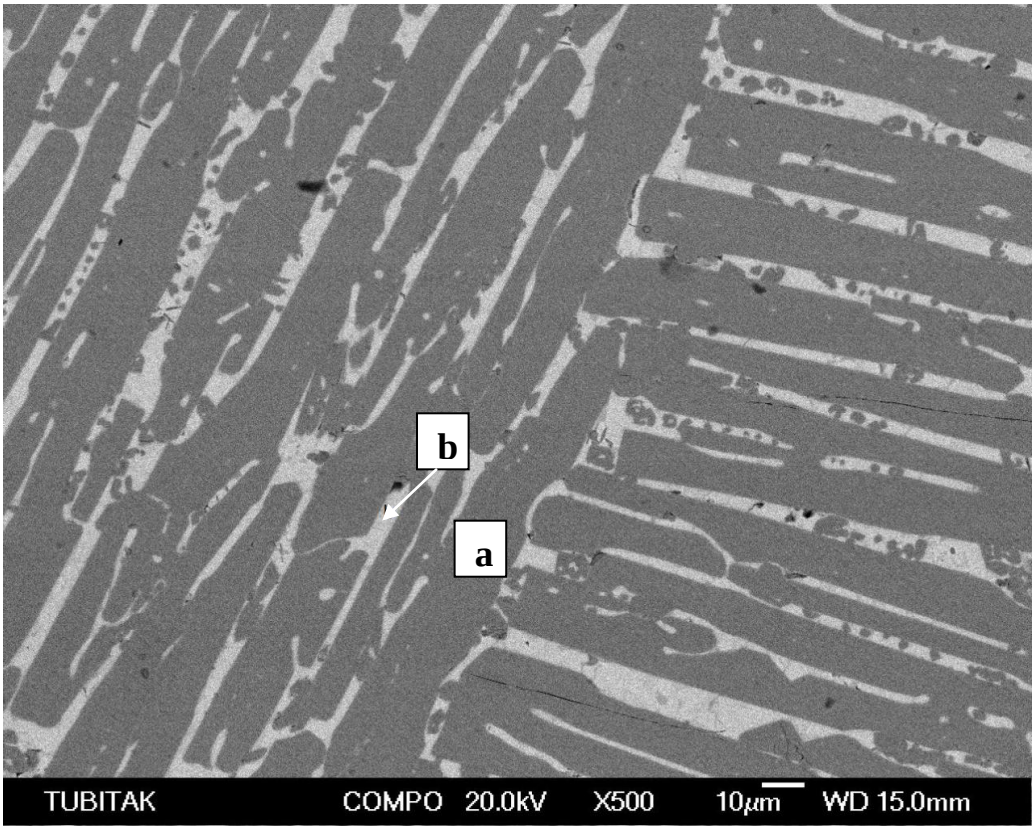
Aşağıda Al katkılı $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde ve sonrasında karakterizasyon sonuçları alt bölümler halinde verilmektedir.

8.2.1 Al katkılı HD2 külçesine ait karakterizasyon sonuçları

$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ külçesinin mikroyapı incelemesi, EDS analiz sonuçları ile manyetizasyon ölçüm sonuçları aşağıda verilmektedir.

8.2.1.1 Al katkılı HD2 külçesine ait mikroyapı analizi

Şekil 8.19'da verilen $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesindeki SEM mikroyapı görüntüsünde külçede farklı yönlerde kolonumsu şekilde $Nd_2Fe_{14}B$ fazına ait taneler arayüzeyde ise neodimyum oranı yüksek faz bulunmaktadır.



Şekil 8.19 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde alınan SEM mikro görüntüsü.

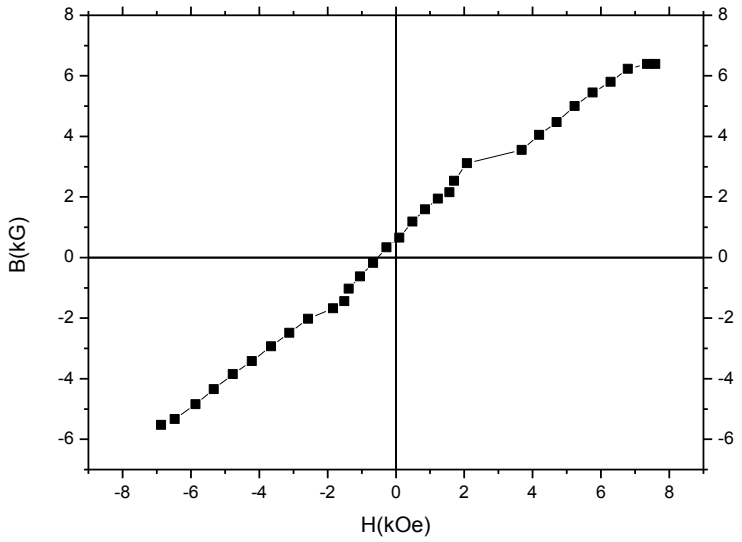
Külçenin mikroyapı görüntüsünde farklı yönlerde yönlenmiş taneler ve bu kristallerin arasında açık gri renkte bir kompozisyon görülmektedir. Çizelge 8.5'de bu iki farklı bölgeden alınan EDS analiz sonuçlarına göre aluminyumun bir kısmı manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazının kafesinin içine girmiş, kalanı ise taneler arası bölgedeki kompozisyonda kalmıştır. Aynı zamanda taneler arasındaki bölgede bir miktar oksit görülmektedir. Ayrıca EDS analizinde bir önceki katkısız HD0 külçesinde görülen serbest demir fazına rastlanmamıştır.

Çizelge 8.5 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ külçesinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)					
	Fe	Nd	Co	Tb	Al	O
a	80,24	11,21	5,01	2,39	1,16	_
b	4,66	66,94	17,61	_	3,68	7,11

8.2.1.2 Al katkılı HD2 külçesine ait manyetizasyon ölçümleri

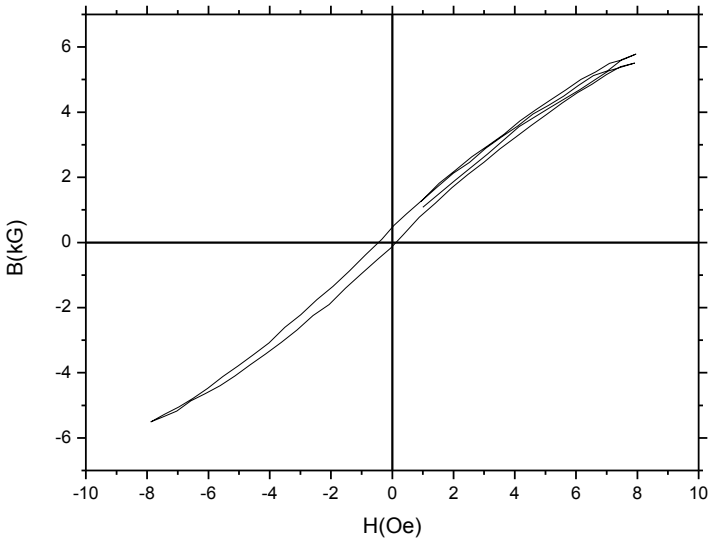
Şekil 8.20'de verilen HD2 külçesine ait manyetizasyon eğrisinde koerzivite değeri ve kalıcı mıknatıslanma değerleri çok düşüktür.



Şekil 8.20 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ külçesinin manyetizasyon eğrisi.

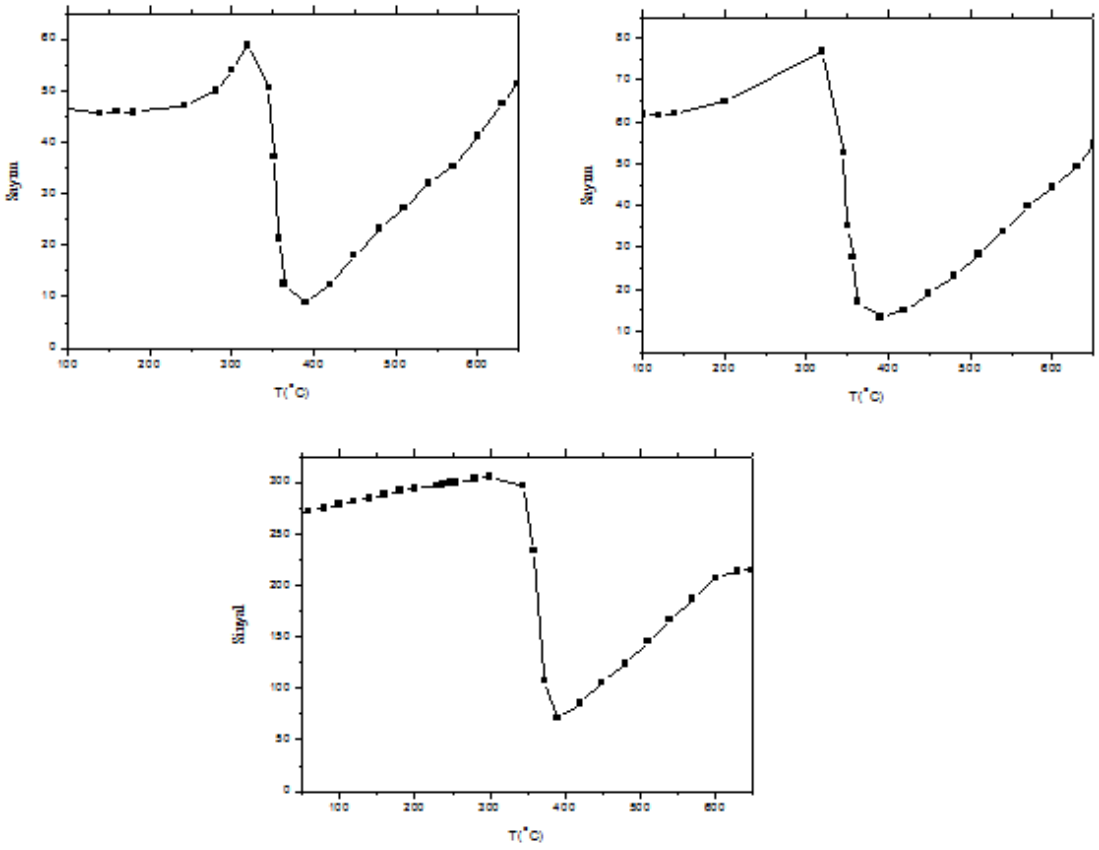
Manyetizasyon eğrisi HD0 külçesi ile karşılaştırıldığında başlangıçta uygulanan manyetik alan şiddeti karşısında mıknatıslanmanın daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek manyetik alanda HD2 külçesinin B değeri yaklaşık 6.39 kG olarak ölçülmüştür. HD0 külçesi için ise bu değer 8.8 kG'dur.

Şekil 8.21'de 600°C'de 30 dk. ısıl işlem sonrasında Hc 450 Oe, Br değeri ise 0.18 kG'dan 0.45 kG'a yükselmiştir.



Şekil 8.21 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ külçesinin 600°C'de ısıl işlem sonunda manyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.22'de üretilen üç adet Al katkılı HD2 külçenin manyetik duygunluk – sıcaklık eğrileri verilmektedir.



Şekil 8.22 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ kompozisyonunun (a) 710°C, (b) 750°C ve (c) 800°C sıcak deformasyon öncesi külçelerine ait manyetik duygunluk eğrileri.

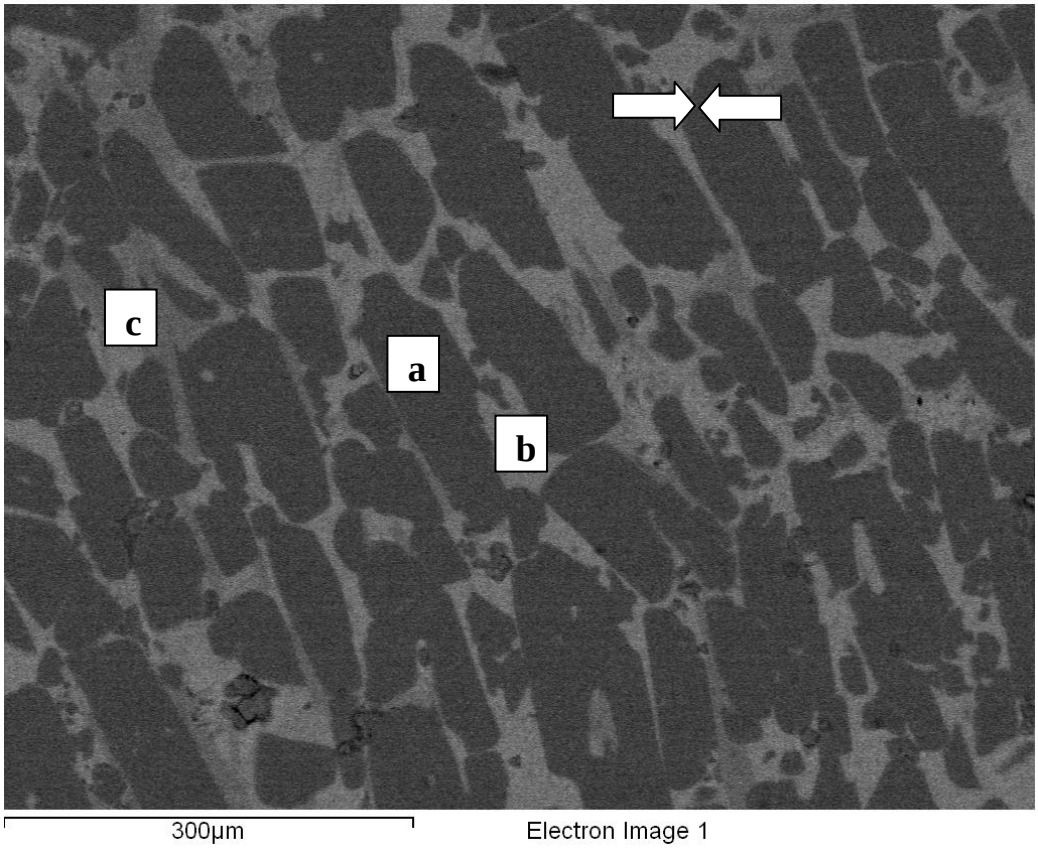
Alınan ölçüm sonuçlarında üç farklı deformasyon sıcaklığı için üretilen Al katkılı HD2 külçelerinde $Nd_2Fe_{14}B$ fazının dışında ferromanyetik faz tespit edilmemiştir.

8.2.2 Al katkılı HD2 örneğinin 710°C sıcak deformasyon sonrasında karakterizasyon sonuçları

Deformasyon sıcaklığı 710°C olduğunda örneklerin mikroyapı görüntüsü, EDS analiz sonuçları ve manyetizasyon ölçümleri aşağıda verilmekredir. Külçe halindeki $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ kompozisyonu ile presleme sonrasında mikroyapısındaki değişmeler aşağıda bölümler halinde verilmektedir.

8.2.2.1 Al katkılı HD2 örneğinin 710°C sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı analizi

Şekil 8.23'de 710°C sıcaklıkta preslenmiş numunenin mikroyapı görüntüsünde taneler arasında iki farklı renkte bölge görülmektedir. Açık gri b bölgesi neodimyumca zengin fazın olduğu, c bölgesi ise demir oranının daha yüksek olduğu kompozisyona karşılık gelmektedir.



Şekil 8.23 : 710°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü (oklar presleme yönünü göstermektedir).

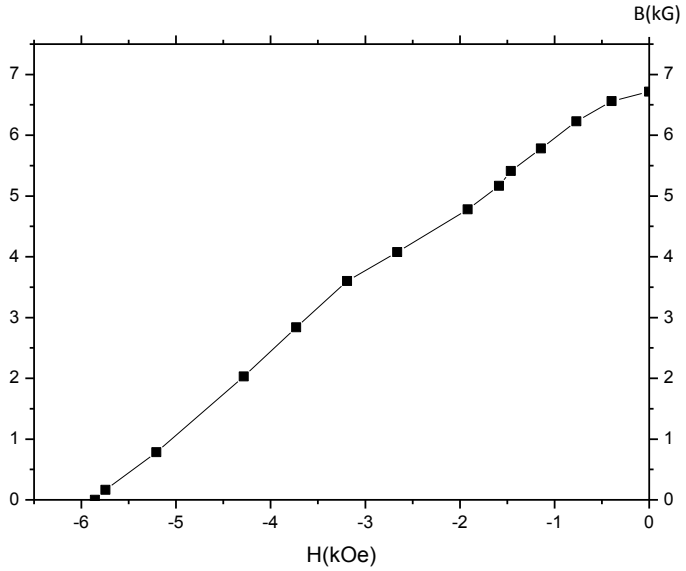
a ile gösterilen manyetik tanelerin uzunlukları en fazla 100 μm civarında olmakla birlikte mikroyapıda daha küçük taneler de bulunmaktadır. Sıcak deformasyon sırasında taneler arası bölgede Nd yönünden zengin fazın yanı sıra NdFeAl kompozisyonu da oluşmuştur. Çizelge 8.6'da verilen EDS analiz sonuçlarına göre c bölgesindeki bu üçlü kompozisyonda Nd ve Fe atom yüzdeleri yaklaşık olarak aynıdır. a bölgesini oluşturan manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ taneler b ve c kompozisyonları ile birbirinden ayrılmıştır. Aluminyumun neredeyse tamamı taneler arası bölgede bulunmakta ve Nd(Fe,Co,Al) kompozisyonunu oluşturmaktadır.

Çizelge 8.6 : 710°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)					
	Fe	Nd	Co	Tb	Al	O
a	81,55	10,95	4,71	2,07	0,71	_
b	3,44	66,53	18,12	_	_	11,91
c	40,25	44,29	4,33	_	3,71	7,41

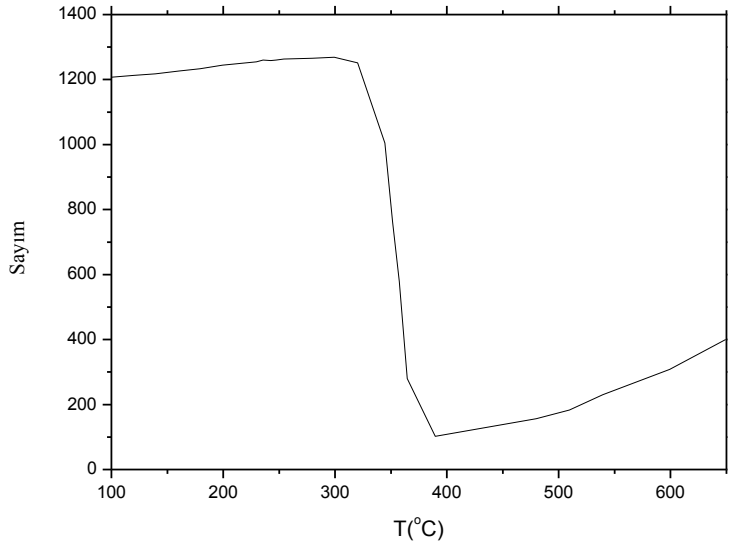
8.2.2.2 Al katkılı HD2 örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon ölçümleri

$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında demanyetizasyon eğrisi aşağıda Şekil 8.24'de verilmektedir. Buna göre, Hc = 5.86 kOe, Br = 6.72 kG olarak ölçülmüştür.



Şekil. 8.24 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında demanyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.25'de 710°C'de sıcak deformasyon işlemi uygulanan $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin Curie sıcaklığı yaklaşık 375°C'dir.



Şekil 8.25: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

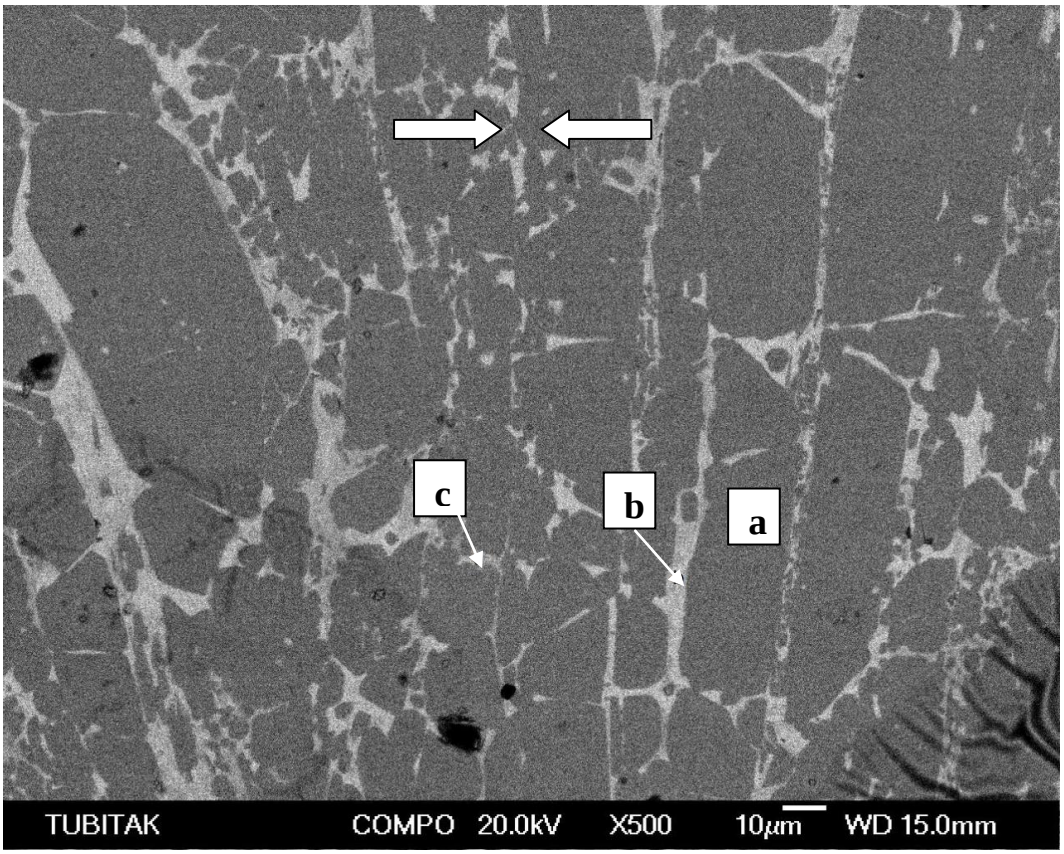
Grafikte Curie sıcaklığı noktasında sayım değeri yine tam olarak sıfır olmamaktadır. Bunun daha önce de belirtildiği gibi ölçüm sırasında malzemede bulunan neodimyumun oksitlenmesinden dolayı demirin serbest kalmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Çünkü demirin Curie sıcaklığı 650°C'nin üzerindedir.

8.2.3 Al katkılı HD2 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında karakterizasyon sonuçları

Al katkılı örneğinin mikroyapı analizi SEM mikrogörüntüsü ve EDS analiz sonuçlarına göre ve NdFeAl üçlü faz diyagramlarından yararlanılarak irdelenmiştir. Ayrıca manyetizasyon sonuçları da aşağıdaki alt bölümlerde verilmektedir.

8.2.3.1 Al katkılı HD2 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı analizi

750°C'de sıcak deformasyon işlemi uygulanan $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü Şekil 8.26'da verilmektedir. Tanelerin uzunluğu en fazla 50 μm genişliği ise 20 μm civarındadır.



Şekil 8.26 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü (oklar presleme yönünü göstermektedir).

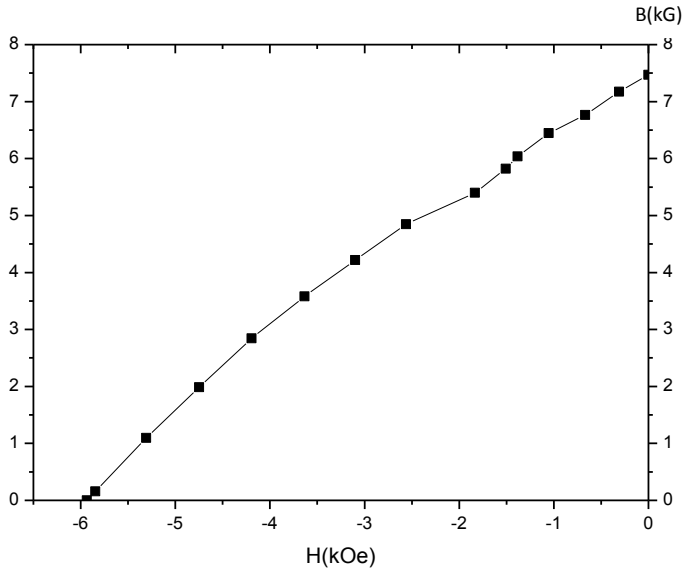
Çizelge 8.7'de verilen EDS analizine göre taneler arası bölgede açık gri b bölgesi neodimyumca zengin, daha koyu renkli c bölgesinde ise demir oranı daha yüksektir. Demir oranının fazla olduğu kompozisyonda bir önceki örneğin EDS analizinde (çizelge 8.6) c bölgesindeki kompozisyondaki neodimyum (Nd) oranında azalma görülmektedir.

Çizelge 8.7 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)					
	Fe	Nd	Co	Tb	Al	O
a	86,12	10,67	_	1,74	1,48	_
b	7,43	68,74	17,97	_	_	5,86
c	45,38	39,72	5,24	_	3,98	5,68

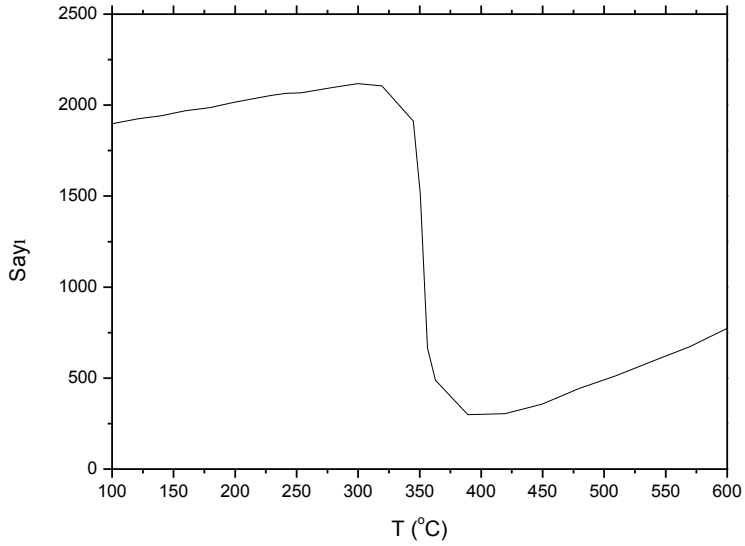
8.2.3.2 Al katkılı HD2 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon ölçümleri

$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ numunesinin 750°C sıcaklıkta presleme sonrasında alınan manyetizasyon ölçümlerinde demanyetizasyon eğrisi aşağıda verilmektedir. Manyetizasyon sonuçlarında koerzivite değeri 5.94 kOe, kalıcı manyetizasyon ise 7.47 kG olarak ölçülmüştür. Önceki örnekle kıyaslandığında manyetik özelliklerde bir miktar artış görülmektedir.



Şekil 8.27 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin demanyetizasyon eğrisi.

8.28'de yer alan grafikte $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ külçesinin 750°C'de sıcak deformasyon işlemi uygulandıktan sonra Curie sıcaklığı 356.6°C olarak elde edilmiştir. Bu sıcaklık 710°C'de preslenmiş numunenin Curie sıcaklığından daha düşüktür. Bunun sebebi ana manyetik fazda kobaltın bulunmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir, çünkü bu numuneye ait çizelge 8.7'de verilen EDS sonuçlarına göre manyetik ana fazda kobalt bulunmamaktadır.



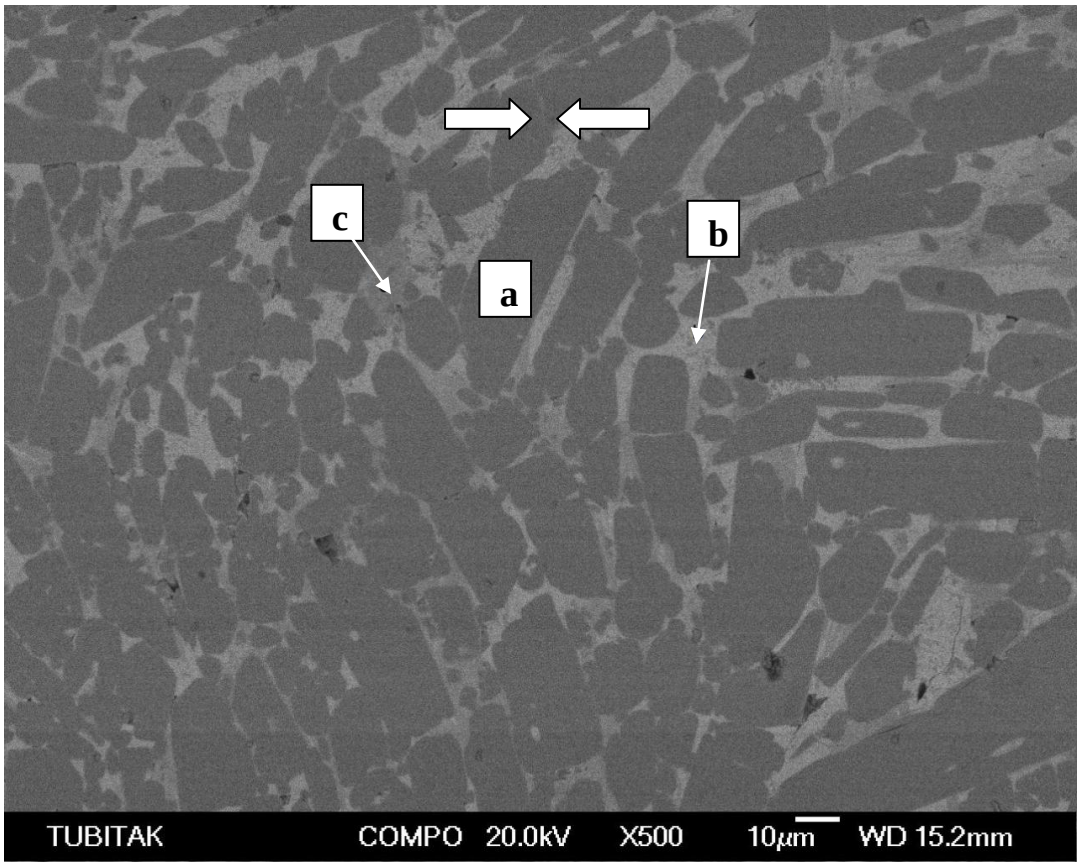
Şekil 8.28: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

8.2.4 Al katkılı HD2 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Aşağıda yer alan alt bölümlerde $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ külçesi 800°C sıcaklıkta açık kalıpta preslenmesi sonucunda oluşan mikroyapılar SEM mikrogörüntüsü, EDS, DTA analizi ve manyetizasyon ölçüm sonuçları verilmektedir.

8.2.4.1 Al katkılı HD2 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası mikroyapı analizi

Şekil 8.29'daki mikroyapı görüntüsünde $Nd_2Fe_{14}B$ fazına ait tanelerin boyutları 3 μm – 50 μm arasında değişmektedir. Uzun şekilli ve yanında çok miktarda küçük taneler bulunmakta ve tanelerin pek iyi yönlenmediği görülmektedir. Külçedeki taneler arası bölgede bulunan neodimyumca zengin olan fazın 800°C sıcaklıkta iki farklı kompozisyona ayrıldığı görülmektedir. Taneler arasındaki bölgeden alınan EDS analizine göre (Çizelge 8.8) neodimyum yönünden zengin ve sıcak deformasyon işlemi sırasında sıvı faz sadece Nd ve Co içeren içermektedir. Taneler arasındaki bölgede oluşan oksitlenmenin ise malzemenin SEM mikrogörüntüsünün alınması için hazırlanma aşamasında hava ortamında neodimyumun oksijenle reaksiyona girmesinden dolayı oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 8.29 : 800^{o}C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü (oklar presleme yönünü göstermektedir).

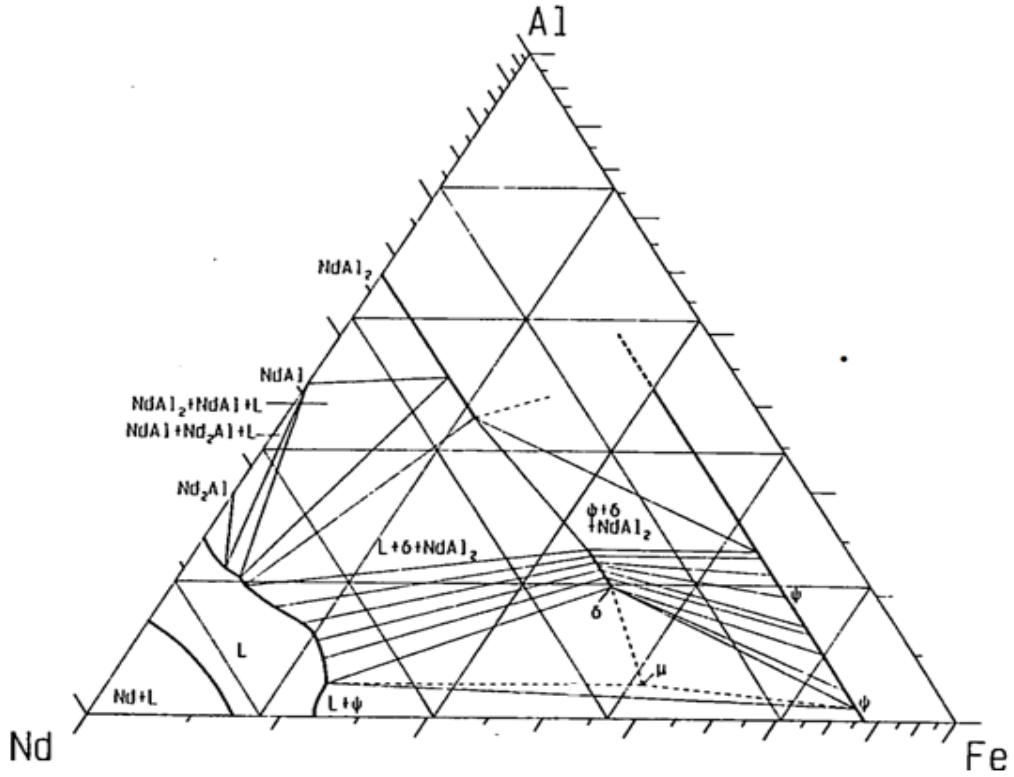
Çizelge 8.8 : 800^{o}C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)					
	Fe	Nd	Co	Tb	Al	O
a	80,29	11,25	5,28	1,93	1,25	_
b	_	62,55	20,79	_	_	16,66
c	59,33	30,72	_	_	3,94	6,02

8.2.4.2 Al katkılı HD2 örneğinin 800°C sıcaklıkta deformasyon sonrası termal analizi

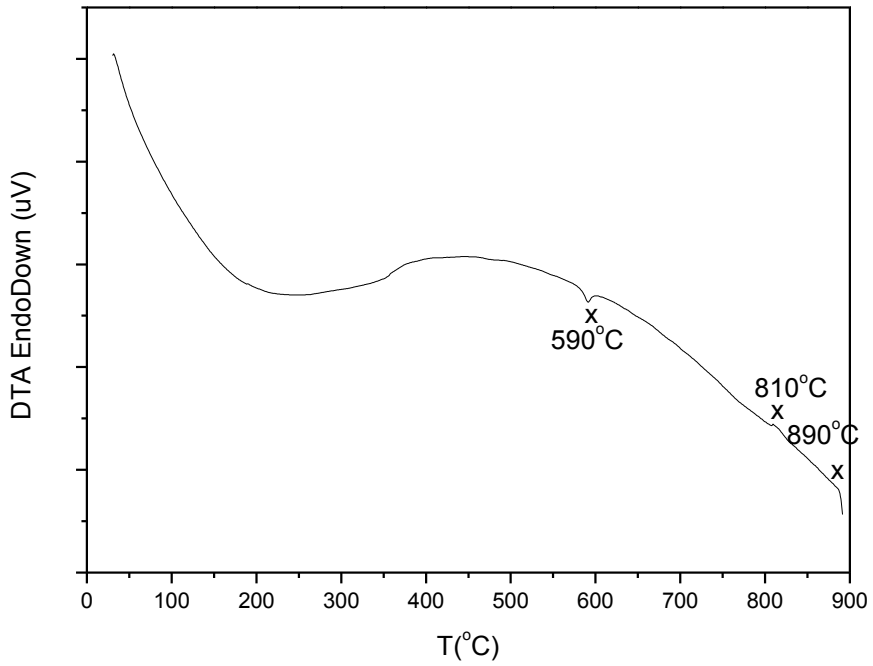
Şekil 8.31'de verilen faz diyagramında yaklaşık 900°C'de ergime sıcaklığına karşılık gelen endotermik reaksiyon öncesinde 800°C'de bir egzotermik reaksiyon piki görülmektedir. Çizelge 8.8.'de verilen EDS analiz tablosunda taneler arası bölgenin koyu gri c noktasından alınan değerler $Nd_{31}Fe_{64.4}Al_{4.36}$ kompozisyonudur. Bu kompozisyon kalıcı ferromanyetik μ ($Fe_{64.2-x}Nd_{62.2-x}Al_{2.5+x}$) katı fazının oluşma

sıcaklığı < 750^{o}C) fazına karşılık gelmektedir[93,94].. Şekil 8.30'da 750°C'de alınan Al – Nd – Fe üçlü sisteminin izotermal kesitinde μ fazı görülmektedir.



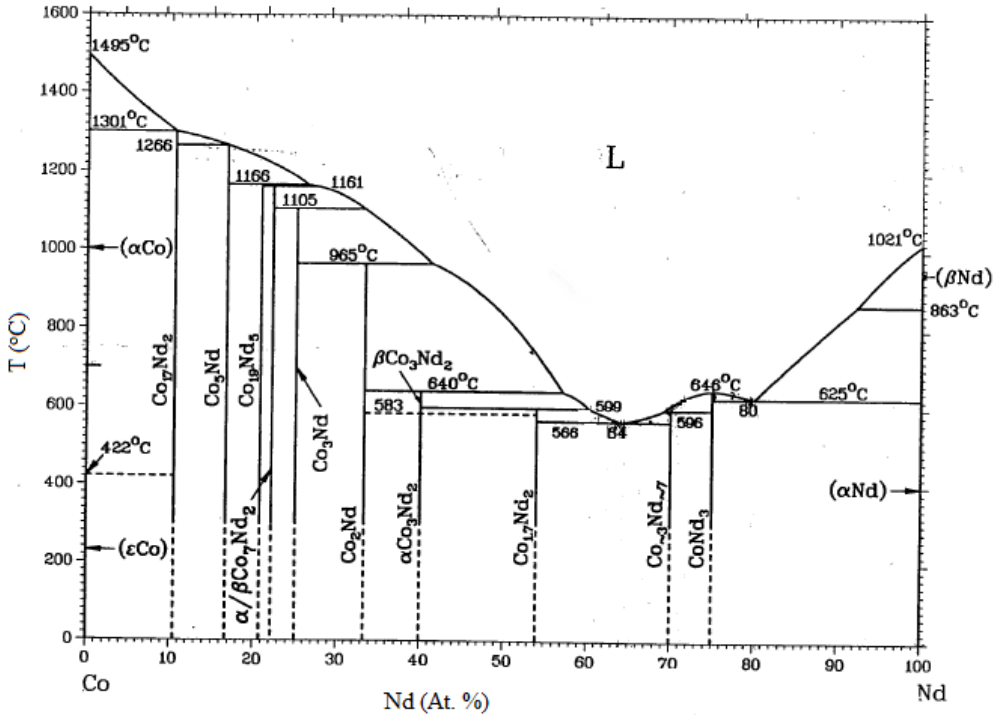
Şekil 8.30 : Al – Nd – Fe üçlü sistemin 750°C'de izotermal kesiti [97].

μ fazı 750°C'de $\mu \leftrightarrow L+\delta+Nd_2(Fe,Al)_{17}$ dönüşümü ile oluşmaktadır. δ ($Nd_{30}Fe_{62-x}Al_{8+x}$) fazı ise antiferromanyetiktir ve 900°C'de $L + Nd(Al,Fe)_2 + Nd_2(Fe,Al)_{17} \leftrightarrow \delta$ dönüşümü ile oluşmaktadır. μ fazının manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin yüzeyinde oluştuğu ve büyüme mekanizmasıyla bu manyetik tanelerin yüzeylerini düzgünleştirdiği gözlenmiştir. Aynı zamanda bu μ fazının sahip olduğu yüksek anizotropi alanından dolayı Al katkılı NdFeB mıknatıslarında bu fazın bulunması durumunda koerzivitelerindeki artış olması beklenmektedir. $\mu_o H_A$ = 10.7 Tesla, M_s = 0,846 Tesla olarak elde edilmiştir [98]. Şekil 8.31'de $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 800^{o}C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında termal dönüşüm reaksiyonları DTA grafiği verilmektedir.



Şekil 8.31 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DTA grafiği.

Yukarıdaki DTA grafiğine göre düşük ve daha yüksek ergime sıcaklığına karşılık gelen iki endotermik reaksiyon bulunmaktadır. Önceki bölümde de belirtildiği gibi çizelge 8.8'deki EDS analizine b bölgesindeki yaklaşık $Nd_{73}Co_{27}$ kompozisyonuna karşılık gelmektedir. Şekil 8.32'de verilen Nd-Co faz diyagramına göre yaklaşık Nd_3Co fazı 646°C'de sıvı hale geçmektedir. Nd_7Co_3 ve Nd_3Co arasında kalan bölge için ise kısmi ergime sıcaklığı 596°C 'dir. Bu değer DTA grafiğinde görülen 590°C'deki endotermik reaksiyon sıcaklığına oldukça yakındır. μ fazı, 805°C'de $L+\delta+\psi \leftrightarrow \delta+\psi_2$ (ψ, ψ_1 ve ψ_2 fazları $Nd_2(Fe+Al)_{17}$ bileşiği olup Fe ve Al oranları değişmektedir). 900°C'de $\delta+\psi_2 \leftrightarrow L+\psi_1+\delta$ dönüşümü ile kısmi ergime reaksiyonu oluşmaktadır. Bu durumda, Şekil 8.31'de verilen DTA grafiğinde 800°C'de oluşan ezgotermik reaksiyon $L+\delta+\psi \leftrightarrow \delta+\psi_2$ dönüşümüne ve 900°C'de oluşan endotermik reaksiyon ise $\delta+\psi_2 \leftrightarrow L+\psi_1+\delta$ dönüşümüne karşılık gelmektedir [97].

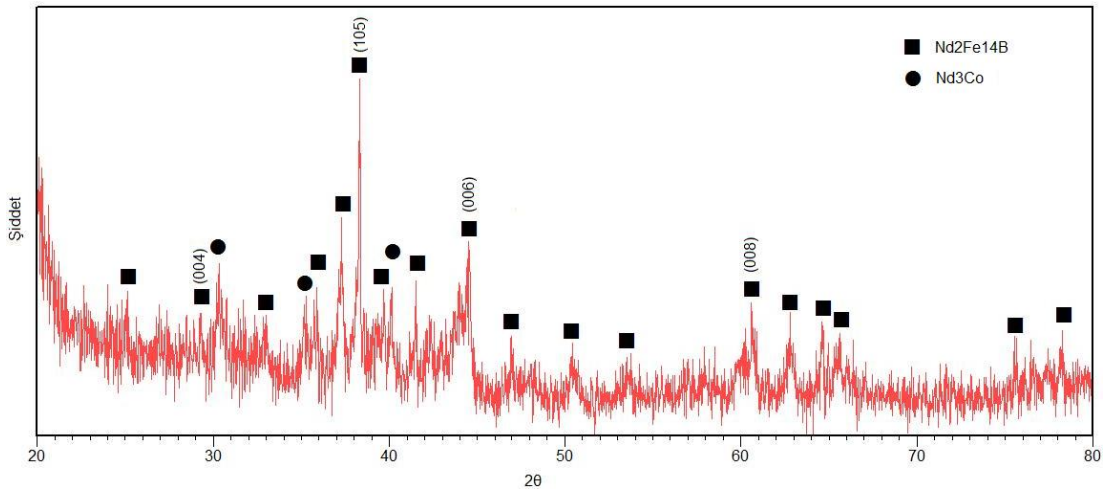


Şekil 8.32 : Nd-Co ikili faz diyagramı [100].

Diğer taraftan, mikroyapı görüntüsüne bakıldığında tanelerin sıcak deformasyon sonrasında yönlenmelerinin iyi olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni NdFeAl kompozisyonudur, çünkü taneler arası bölgede bulunan bu kompozisyonun yüksek ergime sıcaklığından dolayı her üç örnekte de sıvı faza katkısı bulunması beklenmemekte ve ayrıca bu faz presleme sırasında tanelerin hareketini de kısıtlamaktadır.

8.2.4.3 Al katkılı HD2 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında faz analizi

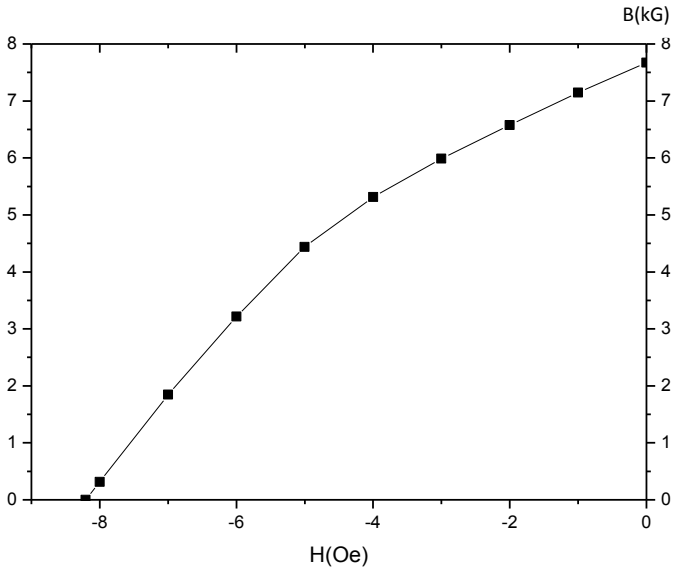
Şekil 8.33'de 800°C'de preslenmiş Al katkılı örneğin presleme yönüne dik düzleminden alınan X ışını difraksiyon paterninde özellikle (105) düzlemine ait pik en yüksek şiddeti vermekle birlikte (004) düzlemine ait pik şiddetinde bir artma gözlenmemiş, (006) düzlemine ait pik şiddetinde ise düşme görülmektedir. Burada yine tane yönlenmesinin pek iyi olmadığı söylenebilir.



Şekil 8.33 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra X ışını difraksiyon paterni.

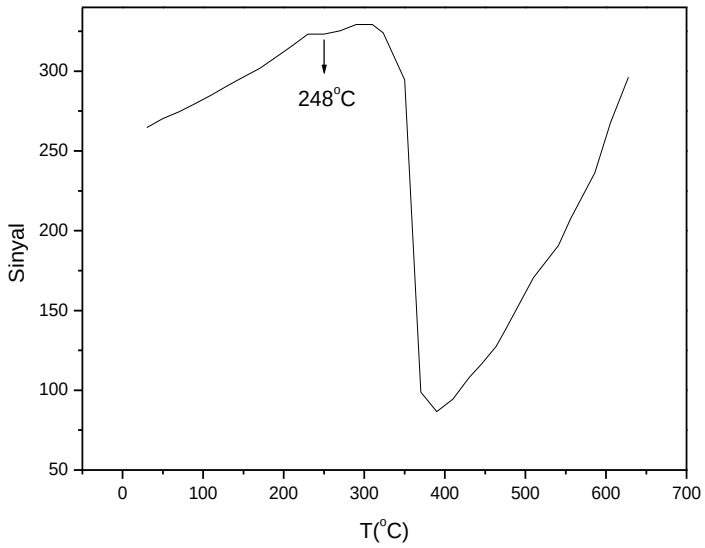
8.2.4.4 Al katkılı HD2 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon ölçümleri

$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra alınan manyetizasyon ölçümünde demanyetizasyon eğrisi aşağıda verilmektedir. Elde edilen sonuçlarda koerzivite değeri 8.21 kOe, kalıcı mıknatıslanma ise 7.67 kG'dur.



Şekil 8.34 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra alınan demanyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.34'de 800°C'de preslenmiş numunenin Curie sıcaklığı 370.02°C olarak ölçülmüştür. Yaklaşık 248°C civarındaki numunedeki diğer bir ferromanyetik fazın Curie sıcaklığına karşılık gelmektedir



Şekil 8.35: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiğinde.

Kalıcı ferromanyetik μ fazının Curie sıcaklığı 235°C (508 K)'dir. Bu durumda 370.02°C'nin altındaki bu ferromanyetik – paramanyetik geçiş sıcaklığı taneler arası bölgede oluşan μ fazına aittir.

Al katkılı örneklerin deformasyon sıcaklığının mikroyapıya ve manyetik özelliklere etkilerini özetlenirse Al katkılı örneklere ilişkin aşağıdaki değerlendirmeler yapılabilir;

- Al katkılı külçenin mikroyapı analizinde manyetik ana faz ile taneler arası bölgede sadece neodimyumca zengin faz görülmüştür. Ayrıca manyetizasyon eğrisinde doyum manyetizasyonu (Bs) 6.39 kG olarak ölçülmüştür. Katkısız örneğe ait Bs değeri ise 8.8 kG'dur. Katkısız örneğin doyum manyetizasyonunun yüksek olması taneler arası bölgede bulunan serbest demir fazından dolayı olması beklenmektedir.
- 3 farklı sıcaklıkta preslenmiş numunelerin mikroyapı görüntülerinde ve EDS analiz sonuçlarına göre taneler arası bölgede neodimyumca zengin fazın yanı sıra Al-Nd-Fe üçlü kompozisyonunun oluştuğu görülmektedir. Bu kompozisyonda Nd oranı presleme sıcaklığı arttıkça giderek azalmakta ve demirin oranı artmaktadır. En yüksek sıcaklık olan ise 800°C'de ferromanyetik μ fazına ait kompozisyon görülmüştür.
- Manyetizasyon ölçümlerinde en iyi manyetik özellikler 800°C'de preslenmiş numune için elde edilmiştir. Burada manyetik μ fazının kalıcı mıknatıslanma

değerinin artmasında etkili olduğu ve yüksek anizotropi alanından dolayı koerziviteyi bir miktar yükseltmesi beklenmektedir.

8.3 Al ve Cu Katkılı HD3T Örneğine Ait Karakterizasyon Sonuçları

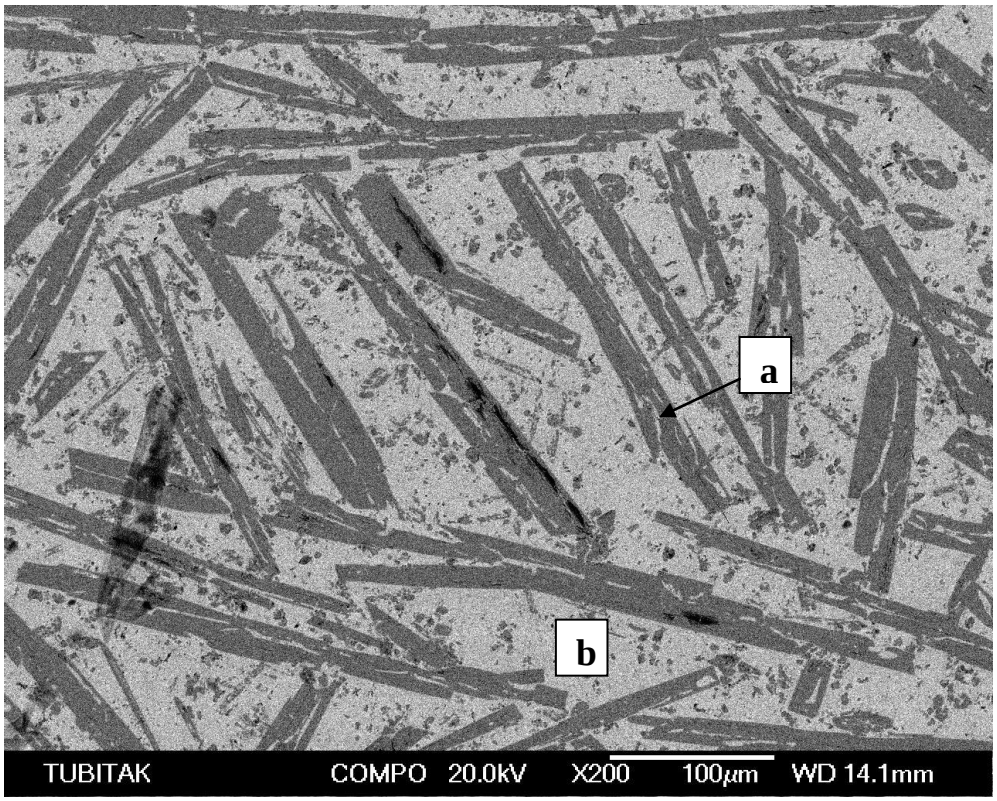
Al ve Cu katkılı örneklerin sıcak deformasyon öncesinde ve sonrasında elde edilen karakterizasyon sonuçları aşağıda alt bölümler halinde verilmektedir.

8.3.1 Al ve Cu katkılı HD3T külçesine ait karakterizasyon sonuçları

Al ve Cu katkılı külçenin mikroyapı görüntüsü ve oluşan kompozisyonlar SEM ve EDS analizi ile manyetizasyon ölçümlerinin sonuçları aşağıda verilmektedir.

8.3.1.1 Al ve Cu katkılı HD3T külçesine ait mikroyapı analizi

Şekil 8.36' da $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde alınan SEM mikro görüntüsünde boyutları yaklaşık 200 μm civarında çubuk şeklinde taneler görülmektedir.



Şekil 8.36 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde alınan SEM mikro görüntüsü (a: kalıcı manyetik faz, b:Nd yönünden zengin paramanyetik faz).

Mikroyapı görüntüsünde açık renkli b bölgesinde yaklaşık 1 – 5 μm boyutunda küçük taneler de bulunmaktadır. Çizelge 8.9'da açık gri renkteki b bölgesine ait

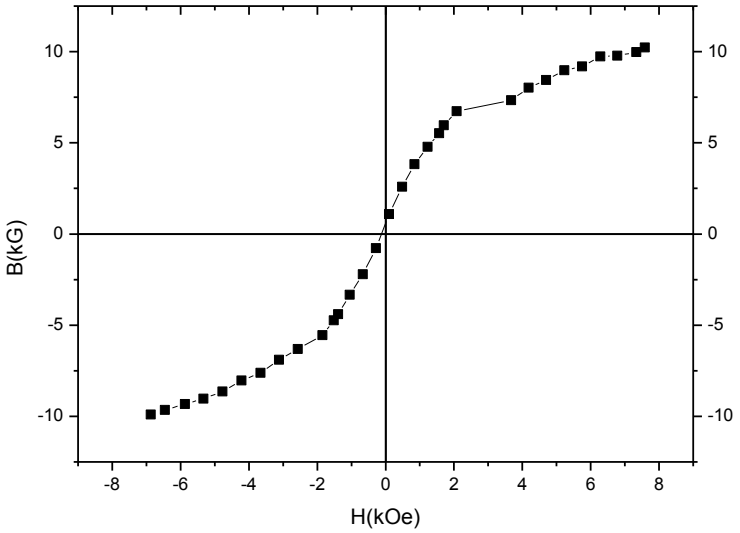
EDS analizine göre bakırın tamamı, aluminyumun ise büyük kısmı b fazında kalmıştır.

Çizelge 8.9 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)						
	Fe	Nd	Co	Tb	Al	Cu	O
a	85,53	11,48	_	2,13	0,85	_	_
b	10,62	60,66	13,65	_	1,72	2,75	10,55

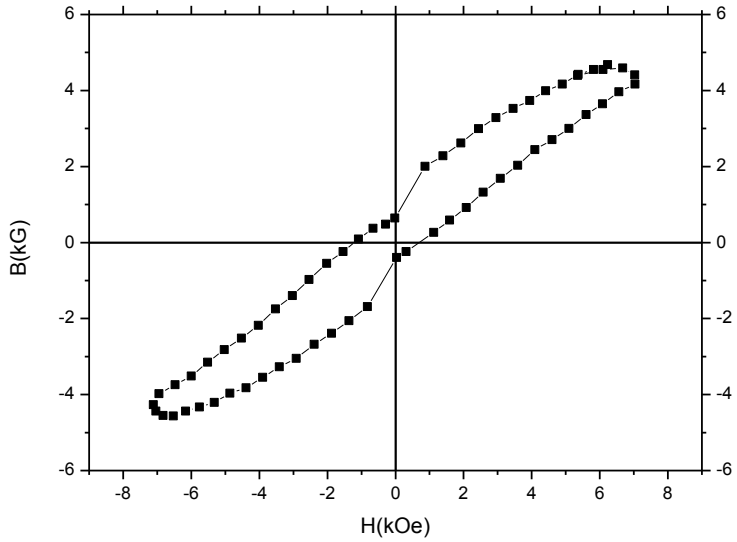
8.3.1.2 Al ve Cu katkılı HD3T külçesine ait manyetizasyon ölçümü

HD3 külçesi Şekil 8.36'da verilen manyetiasyon eğrisinde kalıcı olmayan manyetik malzeme özelliği göstermektedir. Uygulanan en yüksek manyetik alan şiddetinde manyetik indüksiyon değeri (Bs) 10.2 kG olarak ölçülmüştür.



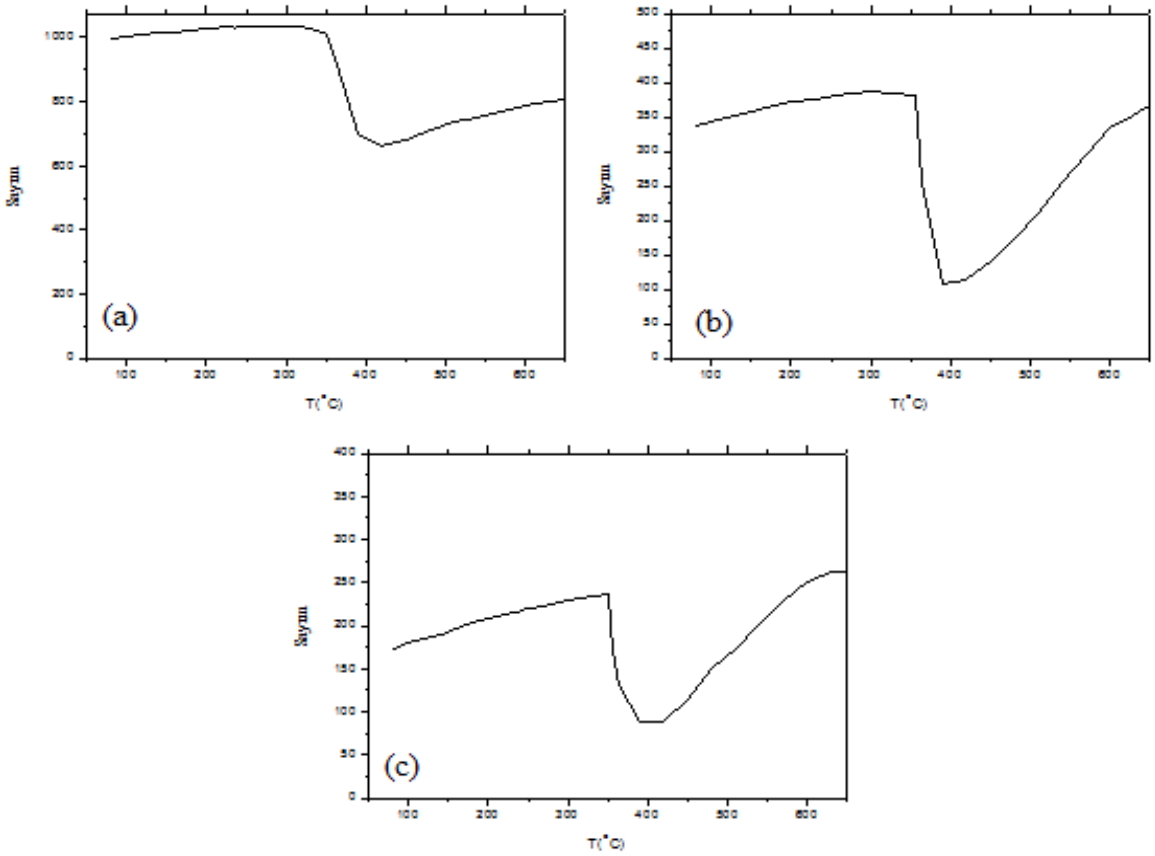
Şekil 8.37 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ külçesinin manyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.37'de 600°C ısıl işlem sonrasında Isıl işlem sonrasında Br=0.42 kG, Hc=1.21 kOe olarak ölçülmüştür.



Şekil 8.38 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ külçesinin 600°C ısıl işlem sonrası manyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.39'da verilen manyetik duygunluk-sıcaklık eğrilerine göre 710°C sıcak presleme öncesinde hazırlanan külçede kalıcı olmayan manyetik faz bulunmaktadır.



Şekil 8.39 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ külçelerinin (a) 710°C presleme öncesinde, (b)750°C presleme öncesinde (c) grafiği ise 800°C presleme öncesinde hazırlanan külçelere ait AC-manyetik duygunluk grafikleri.

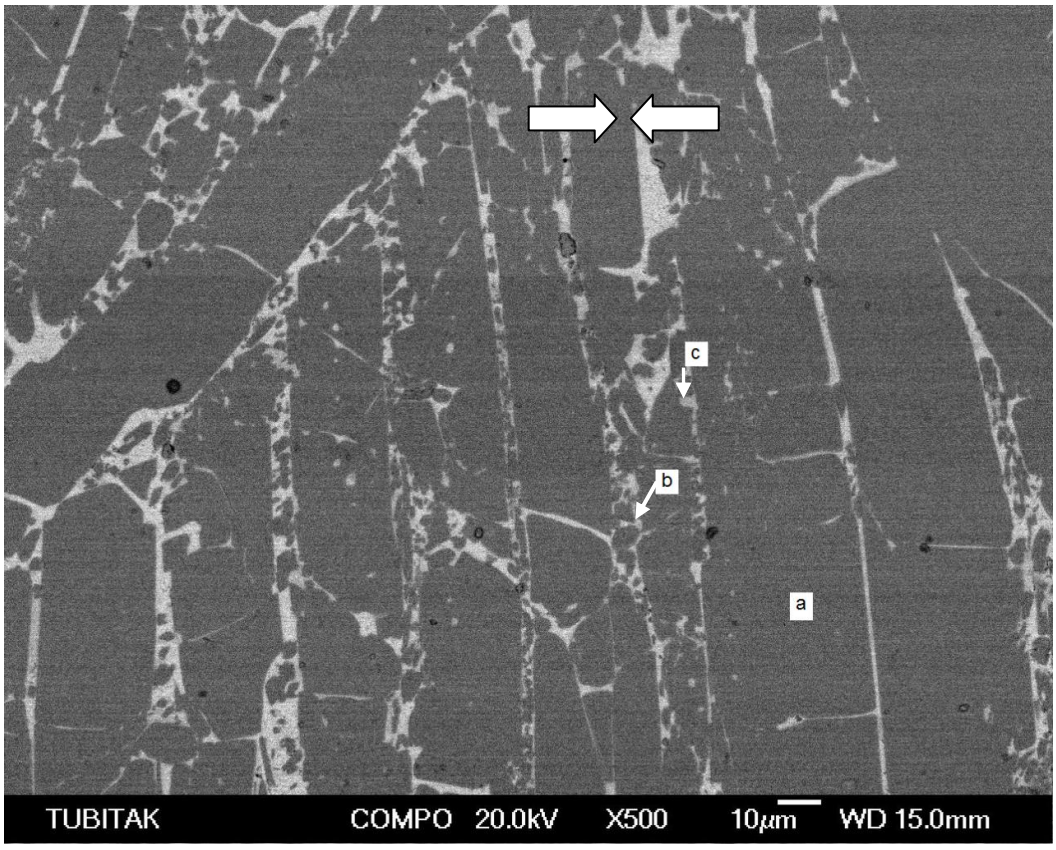
Diğer iki örnekte ise eğriler sadece manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazına ait Curie sıcaklıklarını göstermektedir.

8.3.2 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 710°C sıcak deformasyon sonrasında karakterizasyon sonuçları

Al ve Cu katkılı HD3 külçesinin deformasyon sıcaklığı 710°C olduğunda mikroyapı, termal analiz sonuçları ve manyetizasyon ölçümleri aşağıdaki bölümlerde verilmektedir.

8.3.2.1 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 710°C sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı analizi

Şekil 8.40'da cerilen Al ve Cu katkılı, 710°C'de preslenmiş örneğin SEM mikroyapı görüntüsünde tanelerde daha çok kırılmalar olduğu ve bazı çatlaklardan taneler arası bölge fazının sızdığı görülektedir.



Şekil 8.40 : 710°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü. Oklar presleme yönünü göstermektedir.

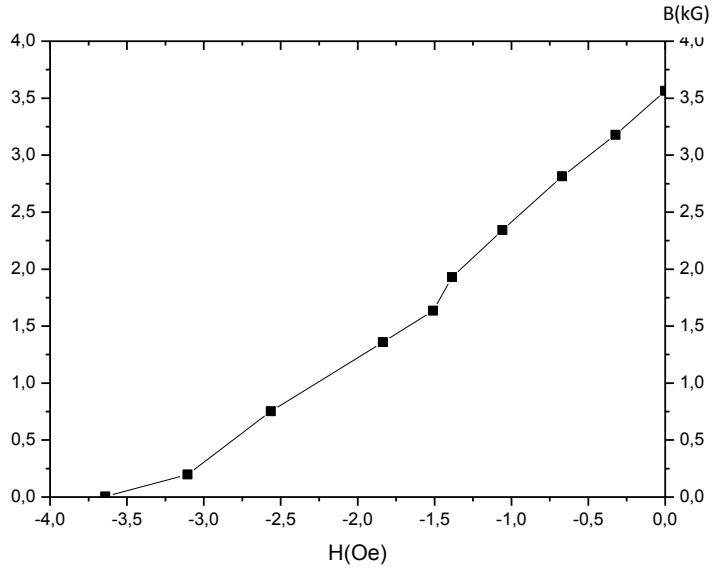
Çizelge 8.10'da 710°C sıcaklıkta deformasyon işlemi uygulandığında ise taneler arası bölgenin 3 farklı noktasından alınan EDS analizine göre neodimyumun kompozisyondaki atom oranı demir ve kobaltın toplam oranından daha fazla değildir. b bölgesine bakıldığında $Nd(Fe,Co,Al,Cu)_2$ oranlarının 1:2 olduğu görülmektedir. Bu kompozisyonda bakırın atom oranı %23 civarındadır. c bölgesine ait EDS analiz sonucuna göre Nd(Fe,Co,Al,Cu) oranı yaklaşık 1:1 'dir. Nd – Fe (Şekil 5.2) ikili faz diyagramında $Nd_{50}Fe_{50}$ oranına karşılık gelen kompozisyon kısmi ergime sıcaklığı 685°C'dir ve 710°C'de sıcak deformasyon sürecinde tane yönlenmesini sağlayan sıvı faza katkısı oldukça düşüktür. EDS analiz sonuçlarına göre taneler arası bölgedeki faz homojen değildir ve kompozisyonu farklı noktalardan alındığında değişmektedir.

Çizelge 8.10 : 710°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)						
	Fe	Nd	Co	Tb	Al	Cu	O
a	82,65	10,74	3,94	2,42	0,26	_	_
b	37,47	26,94	5,79	_	0,49	23,68	5,64
c	33,93	44,91	12,24	_	0,58	3,79	4,55

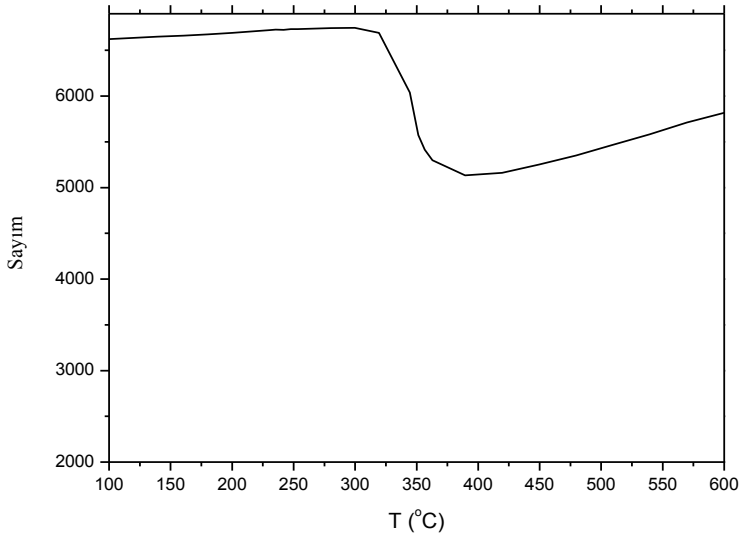
8.3.2.3 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 710°C sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon ölçümleri

Şekil 8.41'de 710°C'de sıcak deformasyon işlemi uygulanan Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin ait demanyetizasyon eğrisi verilmektedir. Elde edilen ölçüm sonuçlarında Br değeri oldukça düşüktür. Remenans (Br) değeri 3.56 kG, koerzivite (Hc) ise 3.64 kOe'dir.



Şekil 8.41 : 710°C'de sıcak deformasyon işlemi uygulanan $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğine ait demanyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.42'de verilen $Nd_2Fe_{14}B$ fazının Curie sıcaklığında Tc = 363°C'dir. Ancak grafik malzemede Curie sıcaklığı 600°C 'den daha yüksek bir manyetik faz bulunmakta olduğunu göstermektedir.



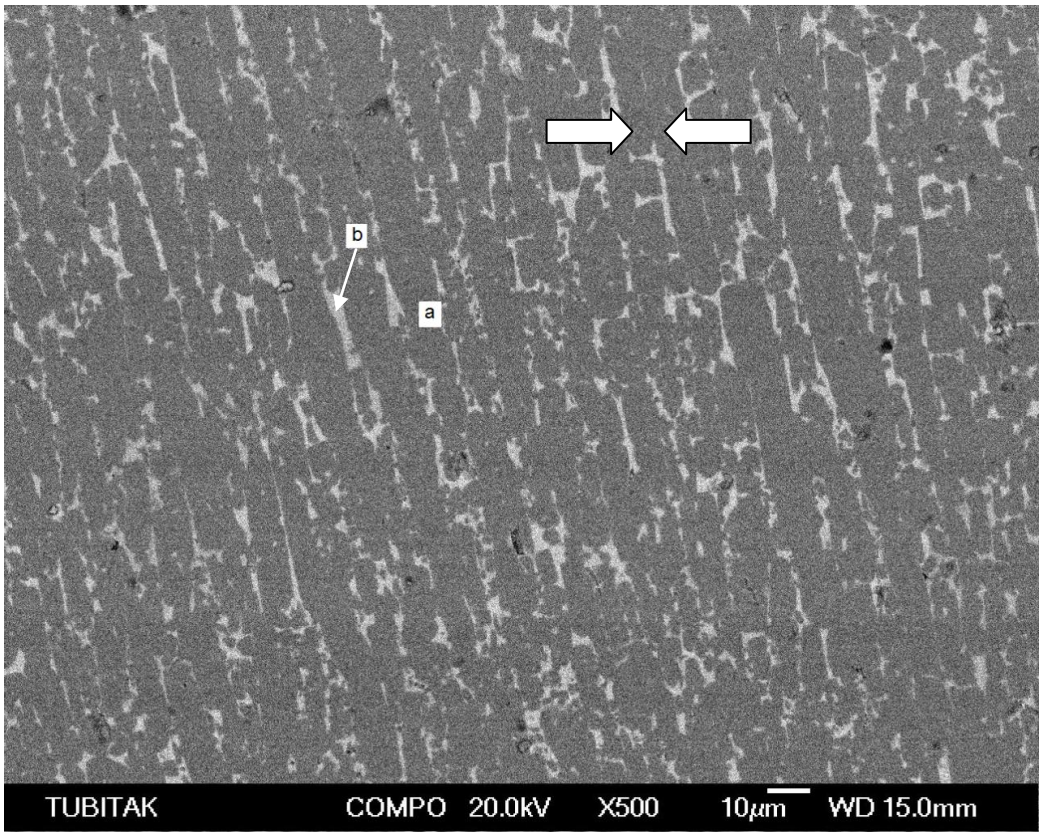
Şekil 8.42: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

8.3.3 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında karakterizasyon sonuçları

Aşağıda $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin deformasyon sıcaklığının 750°C'ye arttırıldığında alınan SEM, EDS, DSC ve manyetik ölçümlerin sonuçları alt bölümler olarak verilmektedir.

8.3.3.1 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı analizi

Şekil 8.43'de 750°C sıcaklıkta preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ kompozisyonuna ait mikroyapı görüntüsünde katmanlı taneler görülmektedir. Tane boyutu 5µm – 100 µm arasında olup, tane yönlenmesi önceki örneğe göre daha fazla olduğu görülmektedir. EDS analizine göre taneler arası b bölgesinde bulunan neodimyum yönünden zengin olan kompozisyon sıcak deformasyon işlemi sırasında tanelerin hareketini kolaylaştıran bir ortam sağladığı için katmanlı bir mikroyapı oluşmuştur.



Şekil 8.43 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü. Beyaz oklar presleme yönünü göstermektedir.

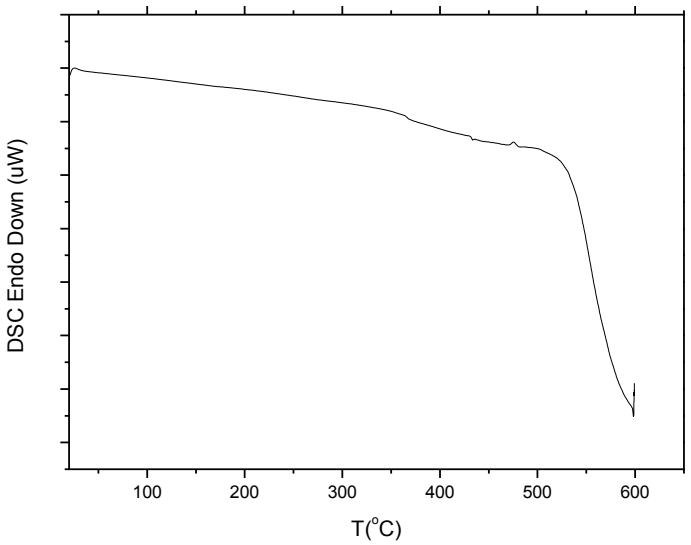
Çizelge 8.11'de yer alan EDS analizine göre b bölgesindeki neodimyumca zengin fazda kobaltın oranı çok düşüktür.

Çizelge 8.11 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)						
	Fe	Nd	Co	Tb	Al	Cu	O
a	80,74	10,77	5	2,42	1,06	_	_
b	20,35	62,69	3,81	_	3,67	9,48	_

8.3.3.2 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında termal analizi

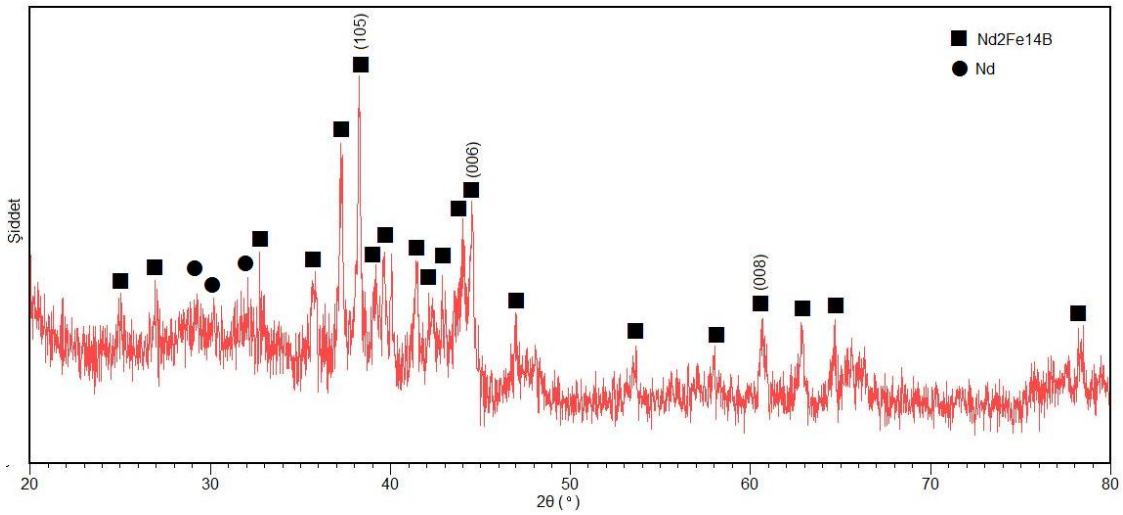
Şekil 8.44'de verilen $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğine ait DSC grafiğinde 600°C'de tamamen sıvı fazın bulunduğu endotermik bir reaksiyon piki görülmektedir. Çizelge 8.11'e göre taneler arası bölgede aynı zamanda Al ve Cu 'da bulunmaktadır. Bu katkıların neodimyumca zengin olan fazın ergime sıcaklığını düşürmesi beklenebilir. Çünkü Nd-Fe faz diyagramında ötektik sıcaklık 685°C iken Şekil 5.2'de verilen ikili faz diyagramına göre yaklaşık 600°C'de görülen endotermik reaksiyonda tamamen sıvı faz oluşmaktadır**.**



Şekil 8.44 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DSC grafiği.

8.3.3.3 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında faz analizi

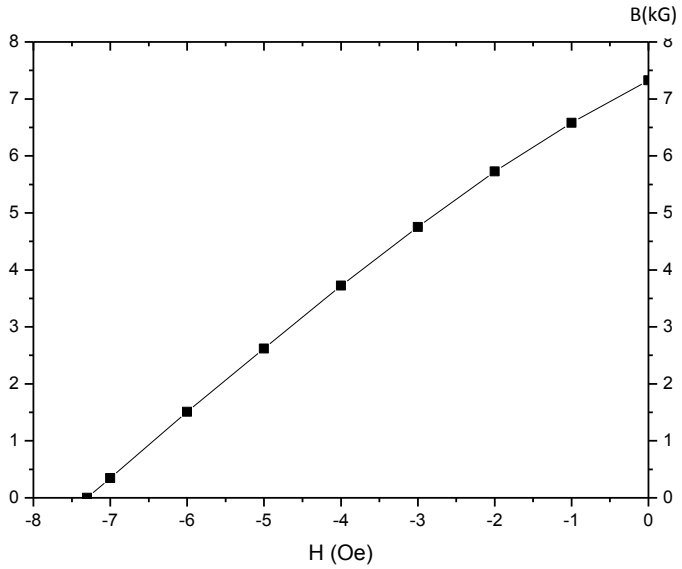
Şekil 8.45'de Al ve Cu katkılı örneğin 750°C'de sıcak deformasyon sonrasında alınan XRD paterninde (105), (006) ve (008) düzlemlerine ait pik şiddetleri tane yönlenmesini göstermektedir. Taneler arası bölgeye ait Nd fazına ait pik şiddetleri oldukça zayıftır.



Şekil 8.45 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra X ışını difraksiyon paterni.

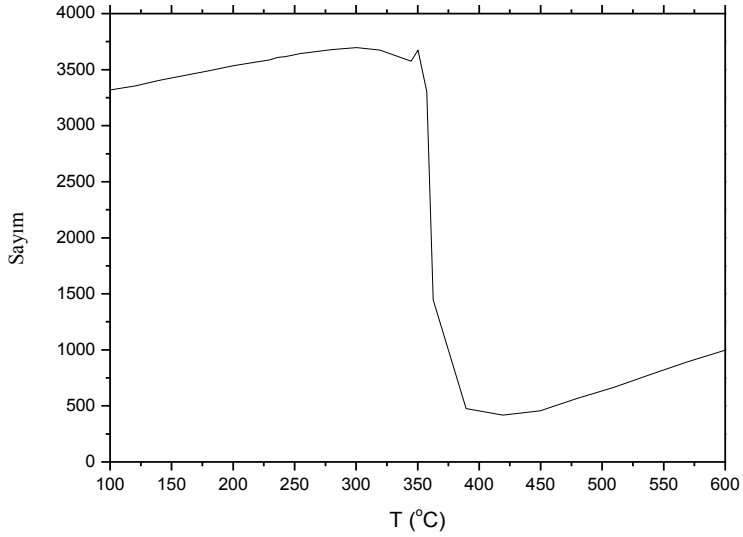
8.3.3.4 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 750°C sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon sonuçları

Şekil 8.46'da $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ numunesinin 750°C'de presleme sonrasında alınan demanyetizasyon eğrisi aşağıda verilmektedir. Kalıcı mıknatıslanma 7.33 kG, koerzivite değeri ise 7.3 kOe olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.46 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ numunesinin 750°C'de presleme sonrasında alınan demanyetizasyon eğrisi.

Manyetik özellikler önceki örneğe kıyasla daha iyi durumdadır. Şekil 8.47'de verilen grafikte T_c=363°C olarak ölçülmüştür.



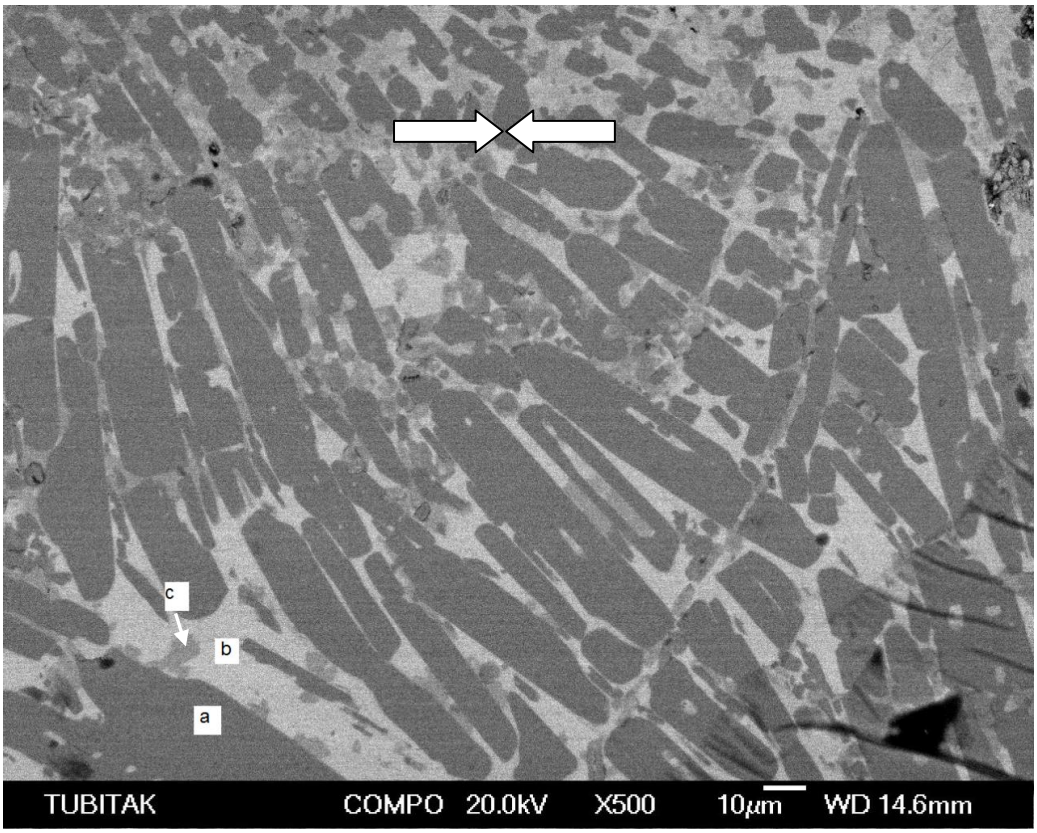
Şekil 8.47: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

8.3.4 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında karakterizasyon sonuçları

Aşağıda 800°C'de açık kalıpta preslenmiş Al ve Cu katkılı örneğin SEM mikrogörüntüsü, DTA analizi, manyetizasyon ölçümleri ve EDS sonuçları aşağıda bölümler halinde verilmektedir.

8.3.4.1 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı anaizi

Şekil 8.48'de 800^{o}C sıcaklıkta sıcak deformasyon uygulanmış $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsünde oluşan kolonumsu tanelerin bir kısmı presleme yönüne paralel yönlenmiştir. Tane boyutu yaklaşık olarak 3 μm ile 70 μm arasında değişmektedir.



Şekil 8.48 : 800°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü.

Çizelge 8.12'deki EDS analiz sonuçlarına göre, bakırın tamamı $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin arasındaki neodimyumca zengin açık gri (b) bölgesinde bulunmaktadır. Demir oranının yüksek olduğu koyu gri c bölgesinde ise üçlü NdFeAl kompozisyonu görülmektedir.

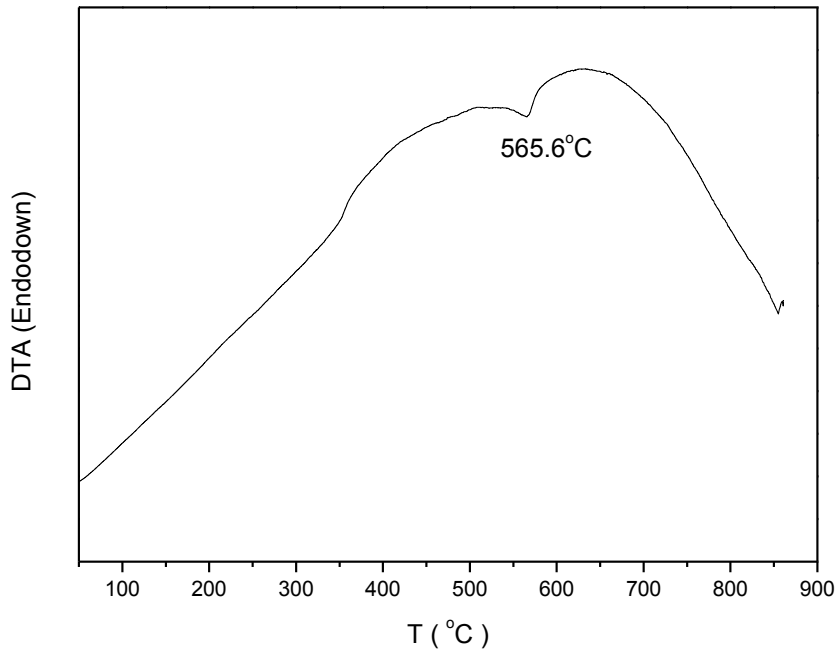
Çizelge 8.12 : 800°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)						
	Fe	Nd	Co	Tb	Al	Cu	O
a	81,6	11,1	3,99	2,28	1,04	_	_
b	_	65,86	18,40	_	_	4,24	11,6
c	56,49	29,27	3,18	_	3,89	_	7,7

8.3.4.2 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında termal analizi

Şekil 8.49'daki DTA grafiğinde taneler arası bölgedeki kompozisyonun ergime sıcaklığına karşılık gelen endotermik reaksiyon sıcaklığı 565.6°C'dir. Şekil 8.32'de verilen Nd-Co faz diyagramına göre 566°C ötektik reaksiyon sıcaklığına karşılık

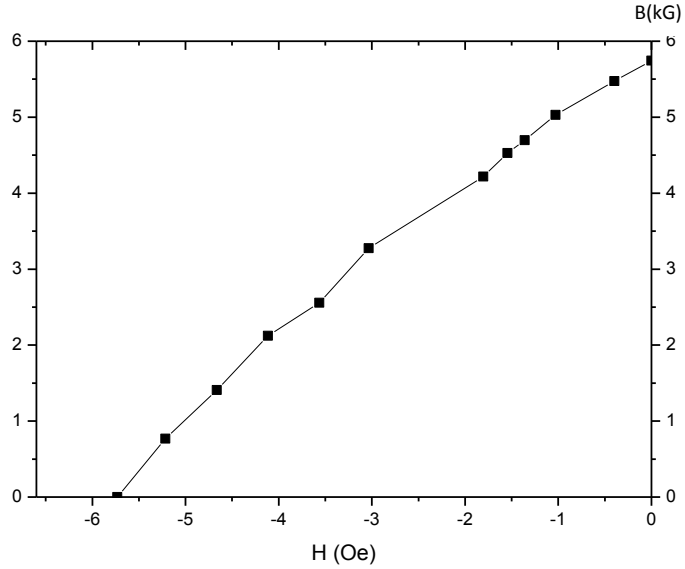
gelmektedir. DTA grafiğinde endotermik reaksiyonun başlama sıcaklığı 547°C'dir. Yani ergime reaksiyon daha düşük sıcaklıkta başlamaktadır.



Şekil 8.49 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DTA grafiği.

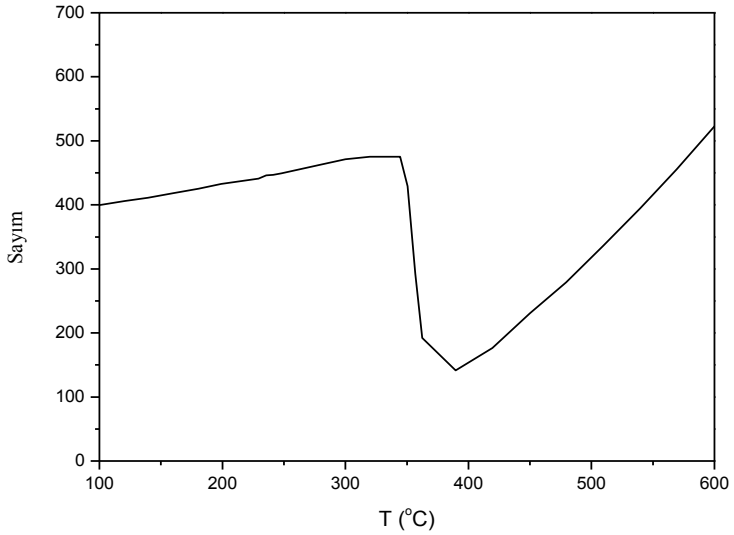
8.3.4.3 Al ve Cu katkılı HD3 örneğinin 800°C sıcak deformasyon sonrasında manyetizasyon sonuçları

Şekil 8.50'de verilen demanyetizasyon eğrisine göre $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 800°C'de presleme sonrasında Hc = 5.73 kOe, Br ise 5.75 kG olarak ölçülmüştür. Kalıcılık değerinde önceki örneğe kıyasla biraz düşme görülmektedir. Burada taneler arası bölgede 2 farklı kompozisyonun oluşması ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olan fazın sıcak deformasyon sırasında tanelerin hareketini kısıtlaması nedeniyle kalıcı mıknatıslanmanın düşmesi beklenmektedir. Çünkü mikroyapı görüntüsüne göre tane yönlenmesi de iyi değildir.



Şekil 8.50 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak presleme sonrasında demanyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.51'de 800°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin Curie sıcaklığı 363°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 8.51: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

Yukarıda karakterizasyon sonuçları verilen $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin presleme sıcaklığının mikroyapı ve manyetizasyon özelliklerine etkilerini özetlersek;

- Üretilen 3 külçenin manyetik duygunluk - sıcaklık eğrisinde 710°C'de preslenecek örneğin külçesinde iki farklı ferromanyetik faz görülmüştür. Presleme sonrasında alınan grafikte de yine yüksek Curie sıcaklığına sahip ikinci faz gözlenmiştir. Bu fazın kalıcı olmayan ferromanyetik demir fazı

olması beklenmektedir, koerzivite ve kalıcı mıknatıslanma değerleri düşüktür.

- 750°C'de manyetik özellikler en yüksek değerdedir. AC-manyetik duygunluk ölçümünde sadece kalıcı manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazı gözlenmiştir ve deformasyon sonrasında küçülme miktarı %82 'dir, 710°C ve 800°C'de ise bu oran sırasıyla %72 ve %73'dür.
- Manyetik özelliklere bakıldığında en yüksek koerzivite ve kalıcı mıknatıslanma değerleri 750°C'de preslenmiş örnekte görülmektedir. Burada manyetik tanelerin izolasyonu da koerzivite değerini yükseltmektedir.

8.4 Cu Katkılı HD4 Örneğine Ait Karakterizasyon Sonuçları

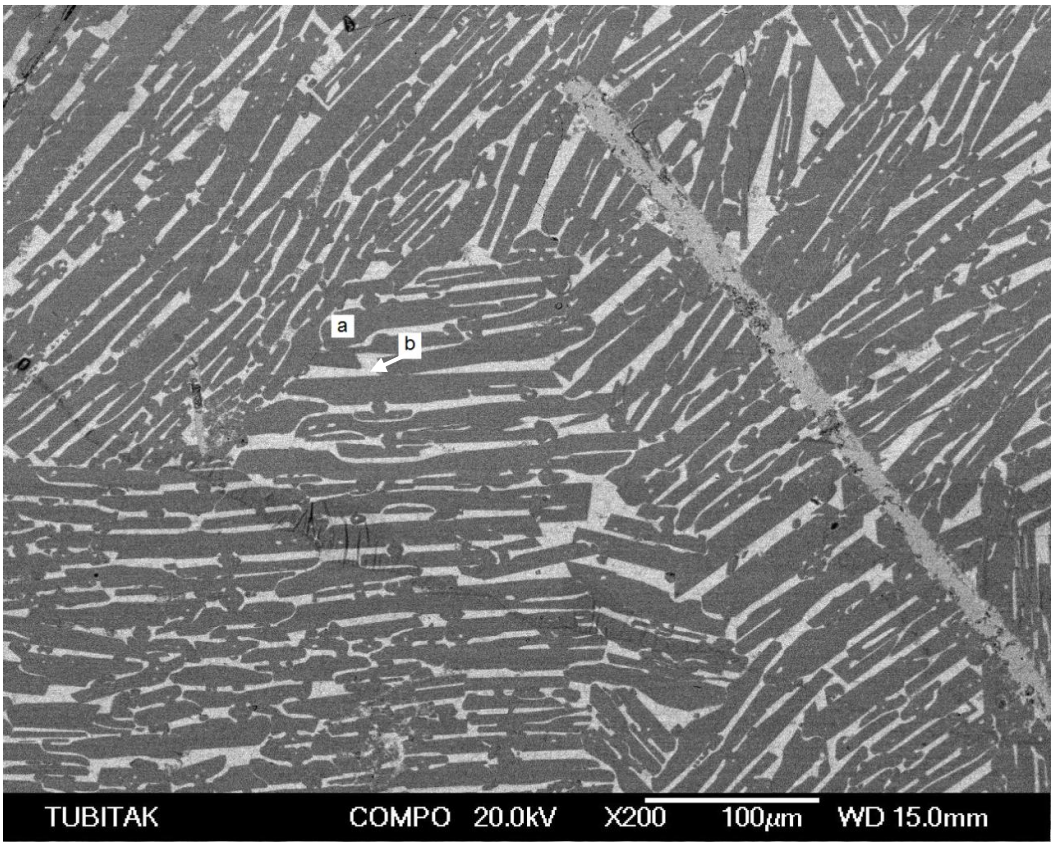
Cu katkılı örneklerin sıcak presleme öncesi ve sonrasında mikroyapı görüntüleri, termal analiz, manyetizasyon ölçümleri ve kompozisyonların bulunduğu EDS analiz sonuçları verilmektedir.

8.4.1 Cu katkılı HD4 külçesine ait karakterizasyon sonuçları

Aşağıda verilen Cu katkılı HD4 külçesine ait mikroyapı analizinde izotropik manyetik taneleri ve EDS analizinde oluşan kompozisyonlar verilmektedir.

8.4.1.1 Cu katkılı HD4 külçesine ait mikroyapı analizi

Şekil 8.52 'de verilen külçeye ait mikrogörüntüsünde izotropik $Nd_2Fe_{14}B$ manyetik taneler bulunmakta ve neodimyumca zengin faz homojen bir şekilde tane sınırlarında dağılım göstermektedir.



Şekil 8.52 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde alınan SEM mikro görüntüsü.

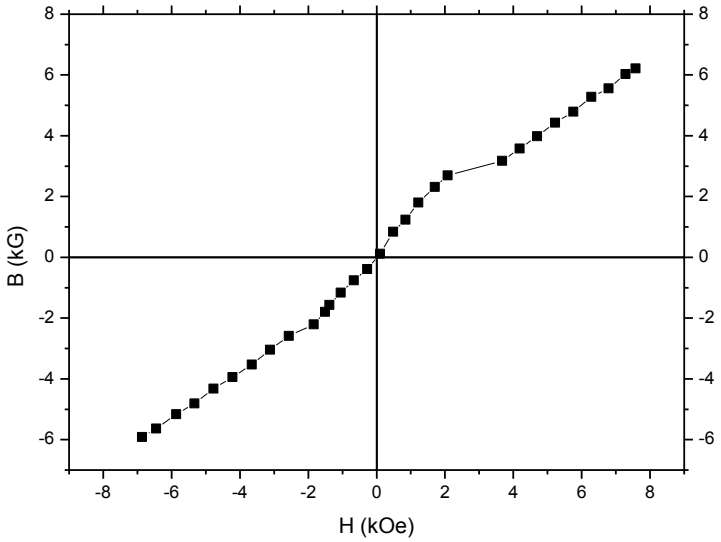
Çizelge 8.13'de verilen EDS analiz sonuçlarına göre bu faz demir yerine kobalt içermektedir ve bakırın tamamı tane sınırlarında bulunmaktadır.

Çizelge 8.13 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin sıcak deformasyon öncesinde farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)					
	Fe	Nd	Co	Tb	Cu	O
a	82,2	10,85	4,64	2,3	_	_
b	_	70,27	15,81	_	7,1	6,82

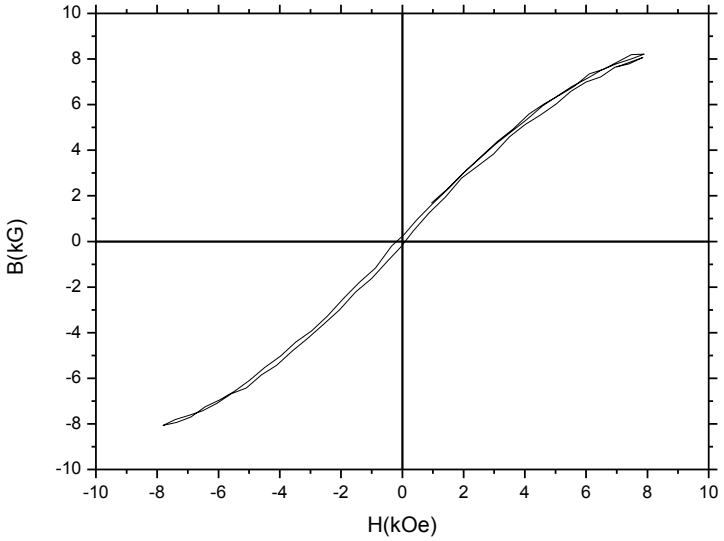
8.4.1.2 Cu katkılı HD4 külçesine ait manyetizasyon ölçümleri

Şekil 8.53'de verilen Cu katkılı külçenin manyetizasyon eğrisinde uygulanan en yüksek manyetik alanda manyetizasyon değeri en fazla 6.21 kG olarak ölçülmüştür. Bu değer aluminyum katkılı HD2 külçesine oldukça yakındır.



Şekil 8.53 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ külçesinin manyetizasyon eğrisi.

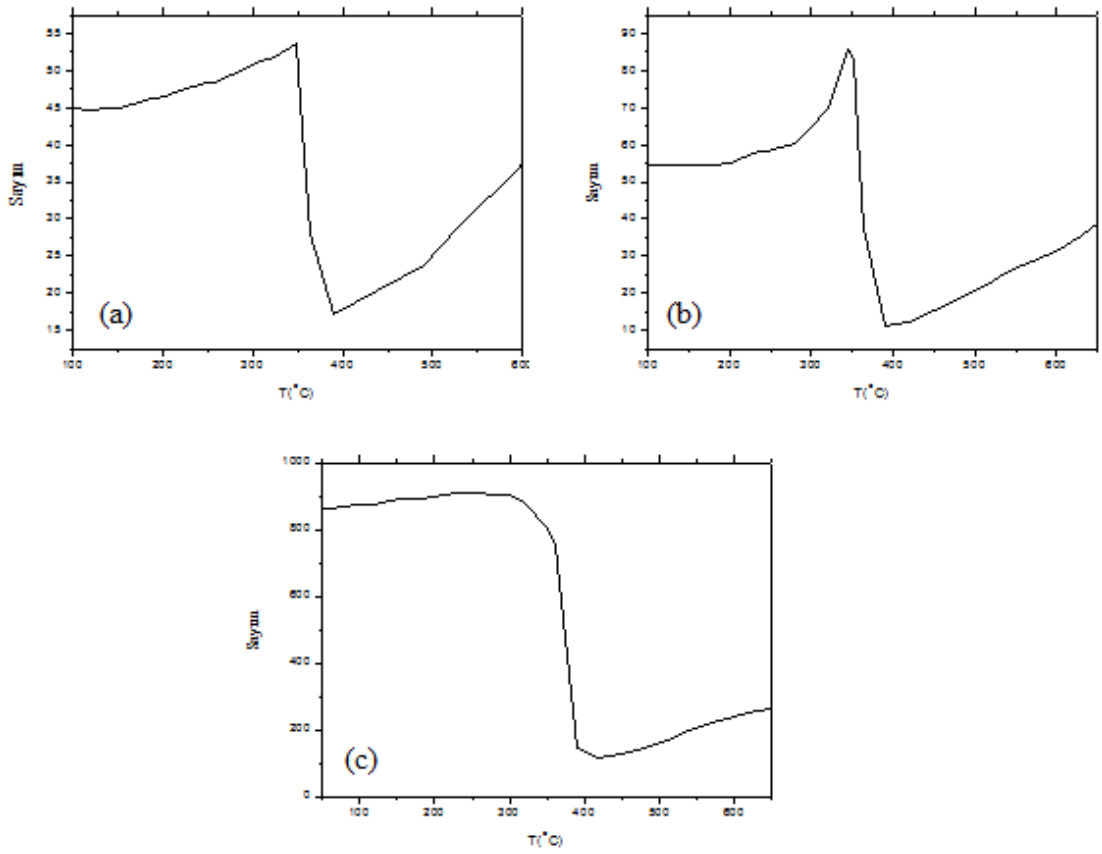
Şekil 8.54'de aynı numunenin 600°C 'de 30 d. Isıl işlem sonrası alınan manyetizasyon değerleri, Bs = 8.21 kG, Br=0.3 kG, Hc= 182 Oe'dir.



Şekil 8.54 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ külçesinin manyetizasyon eğrisi.

Ölçüm alınan VSM cihazında manyetik değerler elde edilmeden önce malzemeler yaklaşık 17 kOe alanda mıknatıslandırılmaktadır. Önceki külçe örneklerinde olduğu gibi manyetizasyon doyuma ulaşamamaktadır. Şekil 8.55'de 3 farklı sıcak deformasyon işlemi için üretilen külçenin manyetik duygunluk – sıcaklık eğrisinde sadece manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazına ait curie sıcaklığı görülmektedir. Ölçülen en yüksek manyetizasyon değeri HD0 (katkısız) ve HD3 (Al-Cu katkılı 710°C 'de sıcak

presleme için üretilen külçe) külçelerinde daha yüksek olmasının mikroyapıda bulunan serbest demir fazından kaynaklanmaktadır.



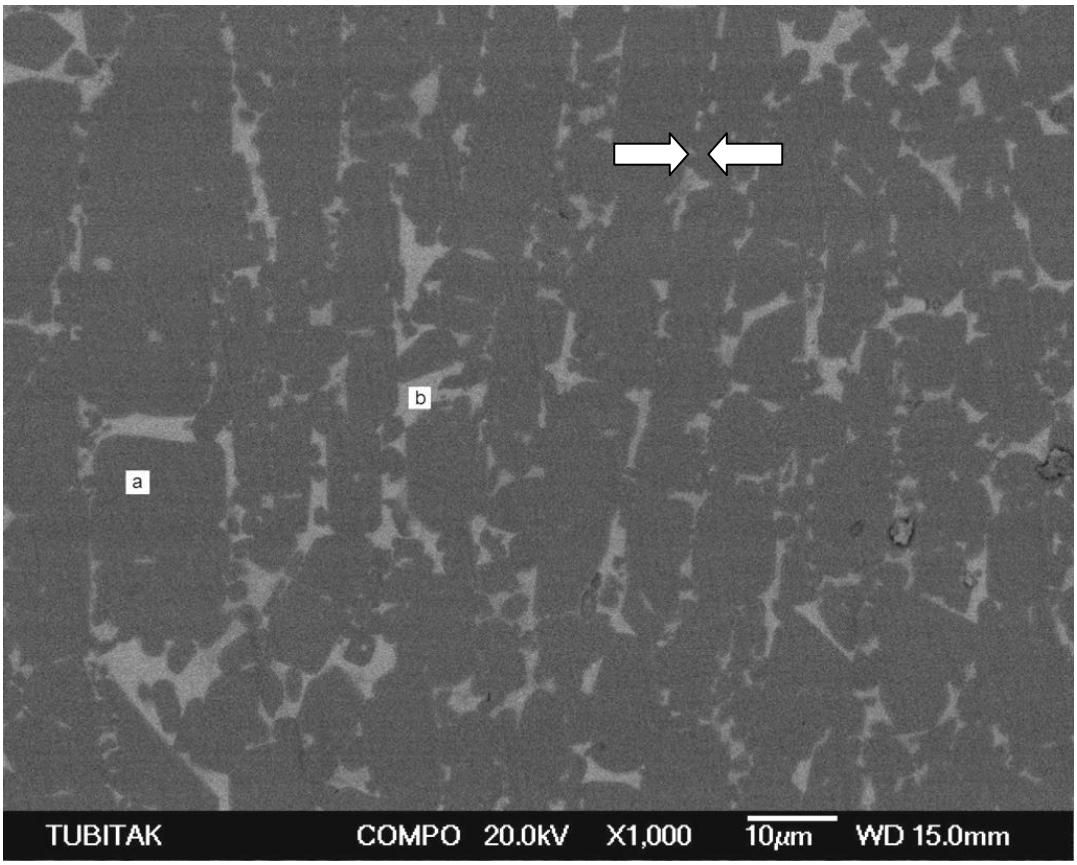
Şekil 8.55 : HD4 külçesinin külçenin AC-manyetik duygunluk grafikleri (a) 710°C, (b) 750°C ve (c) 800°C sıcak presleme için üretilen külçeler.

8.4.2 Cu katkılı HD4 örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra karakterizasyon sonuçları

Bakır katkılı $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de açık kalıpta preslendikten sonra alınan mikroyapı görüntüsü, EDS analiz sonuçları, manyetizasyon ölçümleri ile termal reaksiyonları veren DTA grafiği aşağıda yer alan alt bölümlerde verilmektedir.

8.4.2.1 Cu katkılı HD4 örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra mikroyapı analizi

Şekil 8.56'de verilen Cu katkılı HD4 örneğinin mikroyapı görüntüsünde taneler birbiriyle temas ettiği görülmekte ve boyutları en fazla 20µm civarındadır.



Şekil 8.56 : 710^{o}C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü. Oklar presleme yönünü göstermektedir.

Çizelge 8.14'de mikroyapının ana faz ve taneler arası bölgeden alınan EDS analizine göre taneler arası b bölgesinde $Nd_3(Co,Cu)$ kompozisyonu bulunmaktadır. Mikroyapı görüntüsünde dairesel görünümlü küçük taneler de mevcuttur.

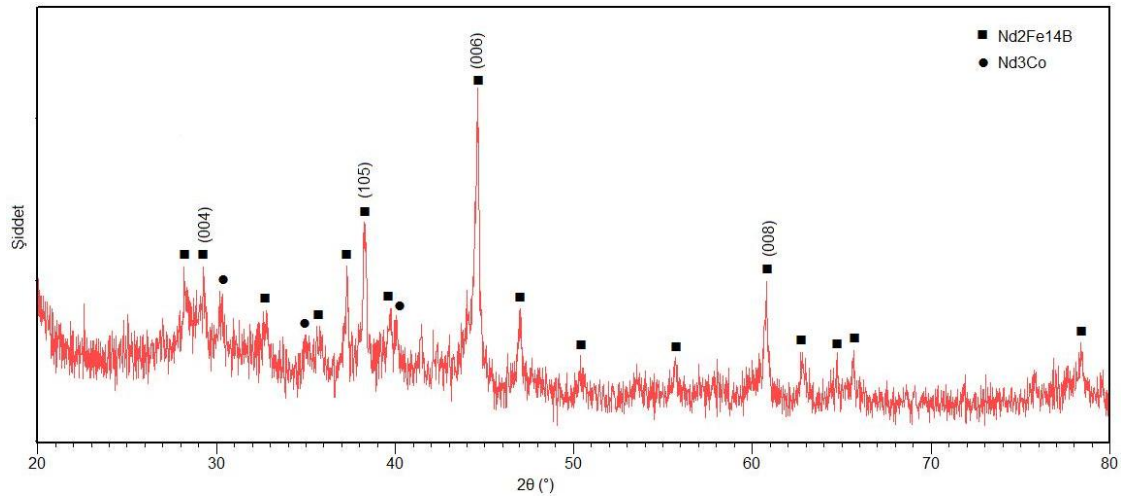
Çizelge 8.14 : 710^{o}C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)					
	Fe	Nd	Co	Tb	Cu	O
a	85,06	11,66	_	3,29	_	_
b	_	70,68	15,55	_	6,88	6,89

EDS analizine göre bakırın tamamı taneler arası bölgedeki kompozisyonda kalmıştır. Ayrıca kobalt manyetik fazda görülmemekte ve taneler arası bölgedeki neodimyumca zengin fazın yapısında demirin yerini almıştır.

8.4.2.2 Cu katkılı HD4 örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra termal analizi

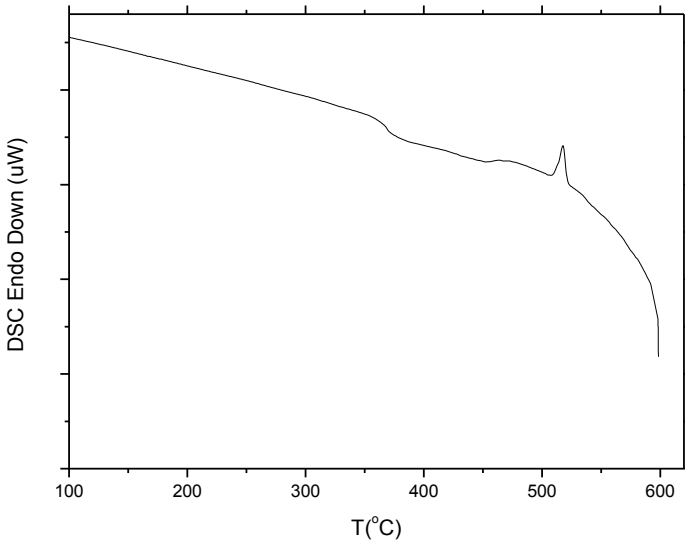
Şekil 8.57'de $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra alınan XRD paterninde (006) düzleminden gelen pik şiddeti en yüksek değerdedir. Ayrıca (004), (008) ve (105) düzlemlerine ait piklerde yine artış görülmektedir ve Nd_3Co fazı taneler arası bölgedeki Nd yönünden zengin olan kompozisyona karşılık gelmektedir.



Şekil 8.57 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra X ışını difraksiyon paterni.

8.4.2.3 Cu katkılı HD4 örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra termal analizi

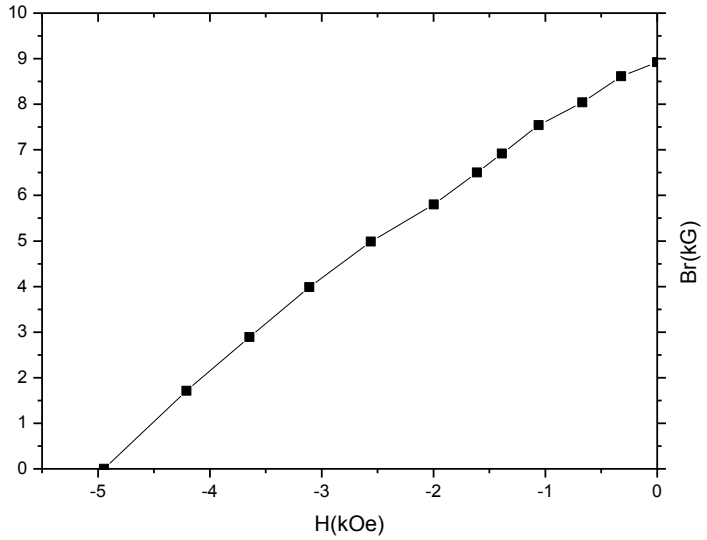
Şekil 8.58'de verilen DSC ölçümü 600°C'ye kadar alınmıştır. Grafikte 600°C'de keskin bir endotermik reaksiyon piki başlagnıcı görülmektedir. 350°C'nin biraz üzerindeki pik curie sıcaklığına karşılık gelmektedir. Şekil 8.32'de verilen Nd-Co ikili faz diyagramına göre Nd_3Co fazı 646°C'de sıvı hale geçmektedir ve Nd oranı %80'e ulaştığında 625°C'de bir ötektik reaksiyon oluşmaktadır. Şekil 8.58'de yer alan DSC grafiğine göre taneler arası bölgede bulunan Nd yönünden zengin fazın ($Nd_3(Co,Cu)$) ergime sıcaklığı da 600°C'nin üzerindedir.



Şekil 8.58 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DSC grafiği.

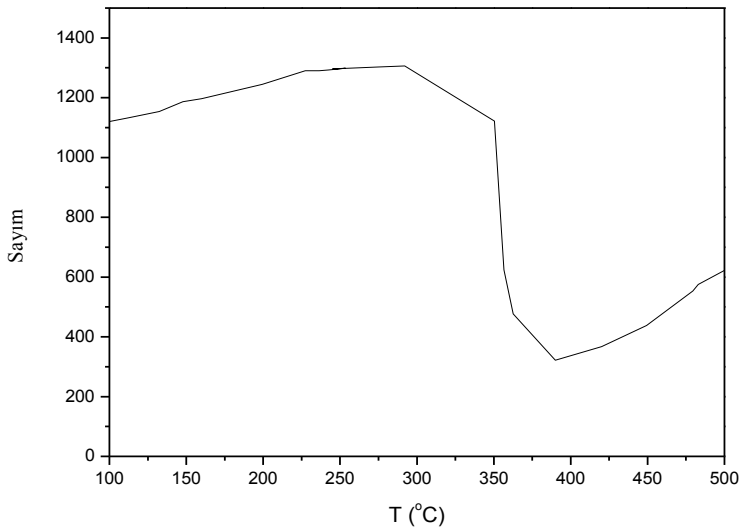
8.4.2.4 Cu katkılı HD4 örneğinin 710°C sıcak deformasyon işleminden sonra manyetizasyon ölçümleri

Şekil 8.59'da verilen $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de presleme sonrasında elde edilen demanyetizasyon eğrisinde kalıcılık (Br) 8.92 kG, koerzivite (Hc) ise 4.95 kOe'dir. Manyetik fazın yapısında Co bulunması anizotropi alanını düşürdüğü için bu numunede kobaltın ana fazın yapısında olmaması durumunda Hc değerinin artması beklenmektedir. Mikroyapı görüntüsünde birbiriyle temas eden taneler mevcuttur. Bu durumda koerzivite değerinin düşmesi beklenmektedir.



Şekil 8.59 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de presleme sonrasında demanyetizasyon eğrisi.

Aynı numunenin manyetik duygunluk - sıcaklık değişimine bağlı davranışı Şekil 8.60'da verilmektedir. Grafiğe göre Curie sıcaklığı yaklaşık 362°C'dir.



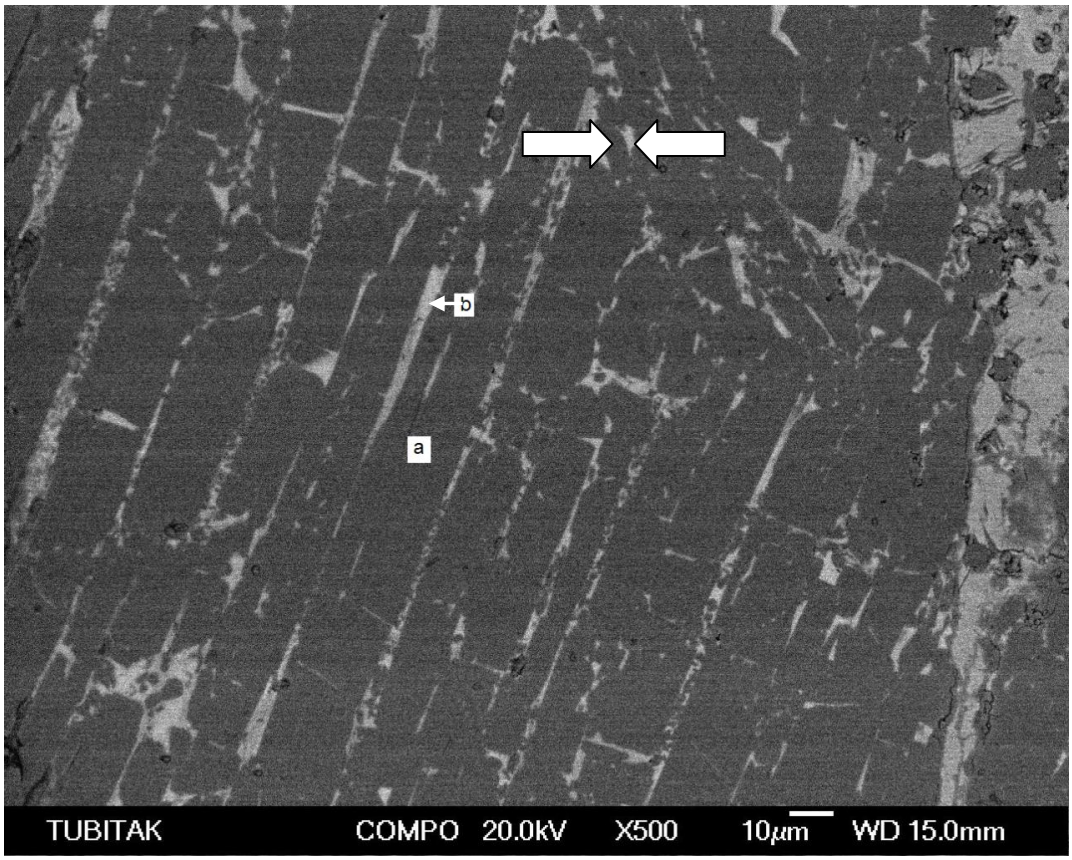
Şekil 8.60: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

8.4.3 Cu katkılı HD4 örneğinin 750°C sıcak deformasyon işleminden sonra karakterizasyon sonuçları

Bakır katkılı külçenin sıcak 750°C'de açık kalıpta preslenmesi sonucunda mikroyapısı kompozisyonu ve manyetizasyon sonuçları aşağıda alt bölümler olarak verilmektedir.

8.4.3.1 Cu katkılı HD4 örneğinin 750°C sıcak deformasyon işleminden sonra mikroyapı analizi

Şekil 8.61'de verilen mikroyapı görüntüsünde yönlenmiş taneler daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Önceki örnekte bulunan yaklaşık 3µm'den küçük küre şeklinde taneler burada çok az bulunmaktadır. Mikroyapı görüntüsünde manyetik tanelerin birbirinden taneler arası faz ile birbirinden ayrıldığı görülmektedir.



Şekil 8.61 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü. Oklar presleme yönünü göstermektedir.

Çizelge 8.15'de taneler arasındaki b fazı $Nd_3(Co,Cu)$ kompozisyonundadır. Bu faz oda sıcaklığında paramanyetik bir fazdır, Nd – Co faz diyagramında bu fazın ergime sıcaklığı yaklaşık 646°C'dir.

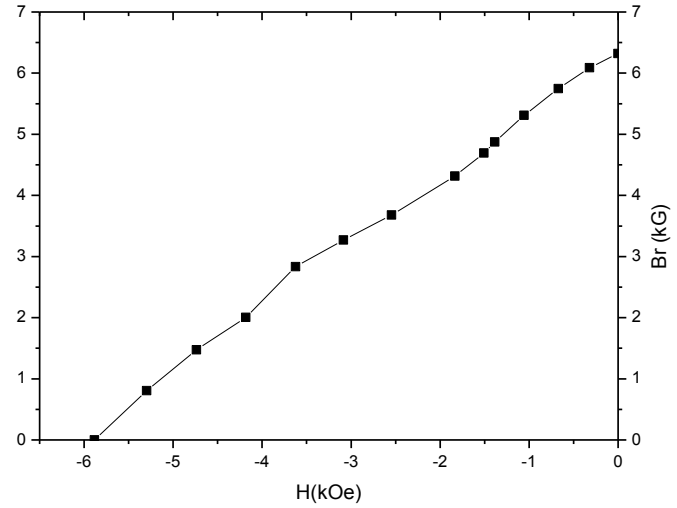
Çizelge 8.15 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)					
	Fe	Nd	Co	Tb	Cu	O
a	83,27	10,88	4,39	1,73	-	-
b	-	70,22	18,67	-	5,62	5,48

Ancak yapıda bulunan bakırın bu sıcaklığı düşürmesi beklenmektedir. Manyetik fazın yapısında kobalt bulunmakta, bakırın ise tamamı taneler arası bölgede kalmıştır.

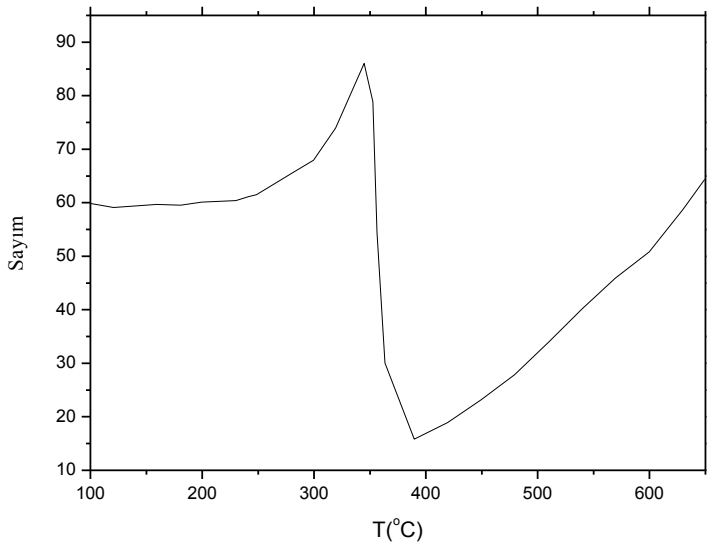
8.4.3.2 Cu katkılı HD4 örneğinin 750°C sıcak deformasyon işleminden sonra manyetizasyon sonuçları

Şekil 8.62'de 750°C'de preslenmiş olan $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ numunesinin demanyetizasyon eğrisi verilmektedir. Manyetizasyon ölçümlerinden elde edilen kalıcı mıknatıslanma (Br) 6.32 kG, koerzivite değeri (Hc) ise 5.89 kOe'dir.



Şekil 8.62 : 750°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin demanyetizasyon eğrisi.

Şekil 8.63'de verilen manyetik duygunluk-sıcaklık grafiğine göre curie sıcaklığı yaklaşık 389°C olarak ölçülmüştür.



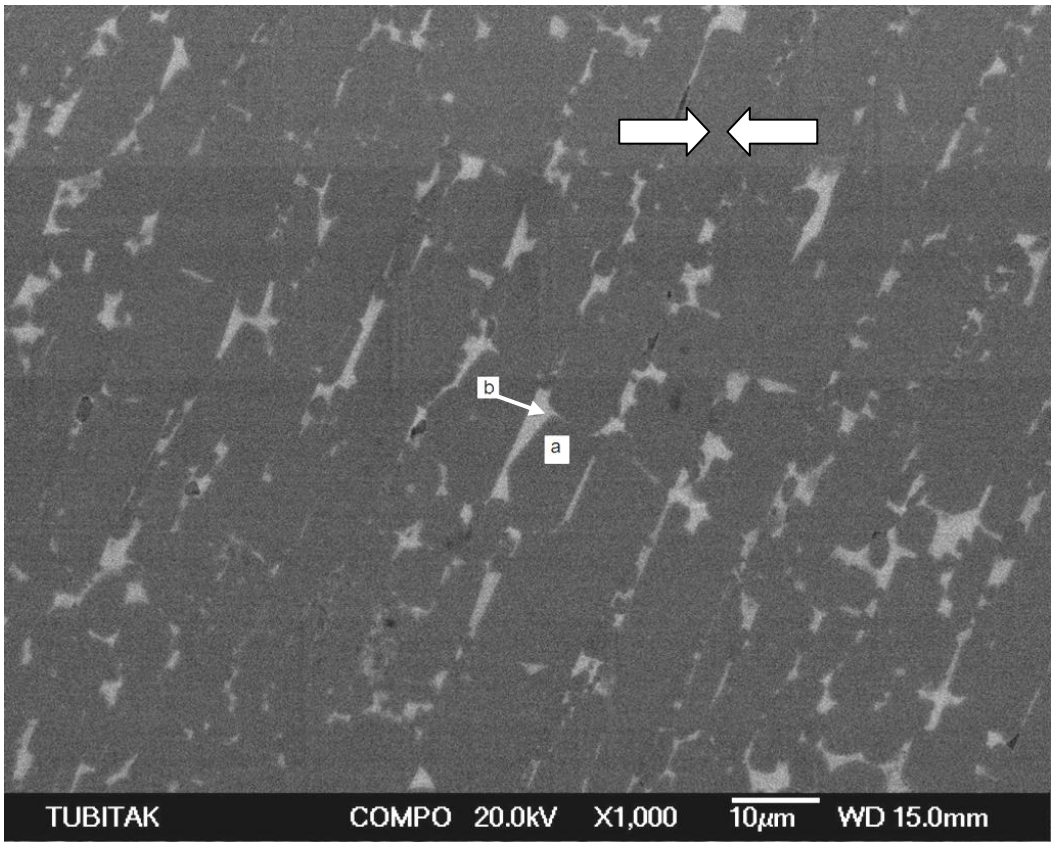
Şekil 8.63: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 750°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

8.4.4 Cu katkılı HD4 örneğinin 800°C sıcak deformasyon işleminden sonra karakterizasyon sonuçları

Aşağıda 800°C'de deformasyon işlemi uygulanan Cu katkılı numunenin mikroyapı görüntüsü, EDS analiz sonuçları ve manyetizasyon ölçüm sonuçları aşağıda bölümler halinde verilmektedir.

8.4.4.1 Cu katkılı HD4 örneğinin 800°C sıcak deformasyon işleminden sonra mikroyapı analizi

Şekil 8.64'de görüldüğü gibi tane boyutu 3µm ile 30µm arasında değişmektedir. Kobaltın büyük kısmı tanelar arası bölgede bulunmaktadır. EDS analiz sonuçlarına bakıldığında taneler arası bölgede fazında kobalt oranı demirden fazla olduğu ve bakırın tamamen bu bölgede kaldığı görülmektedir.



Şekil 8.64 : 800^{o}C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin SEM mikro görüntüsü.

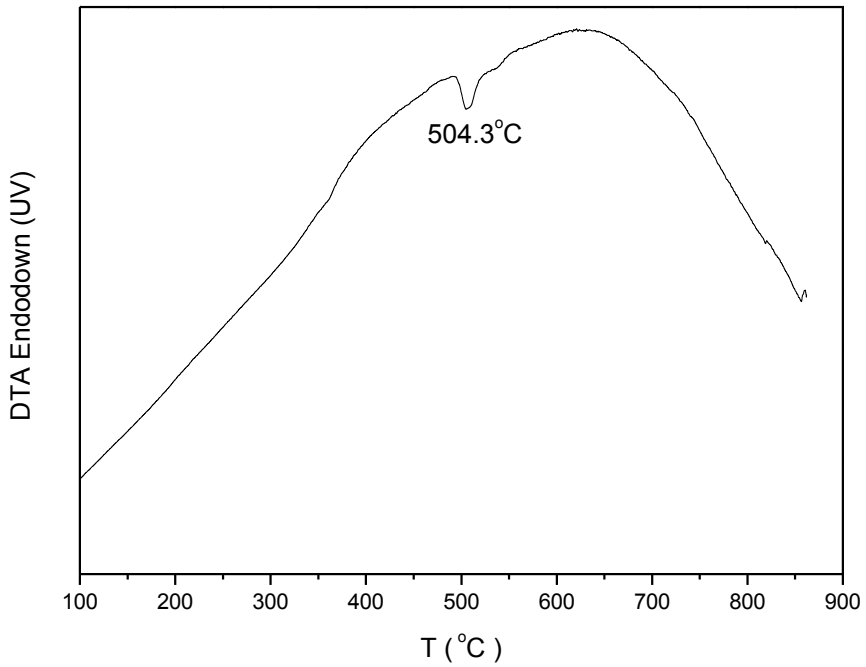
Şekil 8.32'de Nd-Co faz diyagramına bakıldığında bu oran $Nd_{68}Co_{32}$ kompozisyonuna karşılık gelmektedir ve 566°C'de $Nd_{66}Co_{34}$ oranında ötektik nokta bulunmaktadır.

Çizelge 8.16 : 800°C sıcaklıkta sıcak preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin farklı bölgelerine ait EDS analiz sonuçları.

Bölge	Atom Yüzdeleri (%)					
	Fe	Nd	Co	Tb	Cu	O
a	82,14	10,39	4,39	2,53	_	_
b	5,35	62,46	15,79	_	5,93	9,44

8.4.4.2 Cu katkılı HD4 örneğinin 800°C sıcak deformasyon işleminden sonra termal analizi

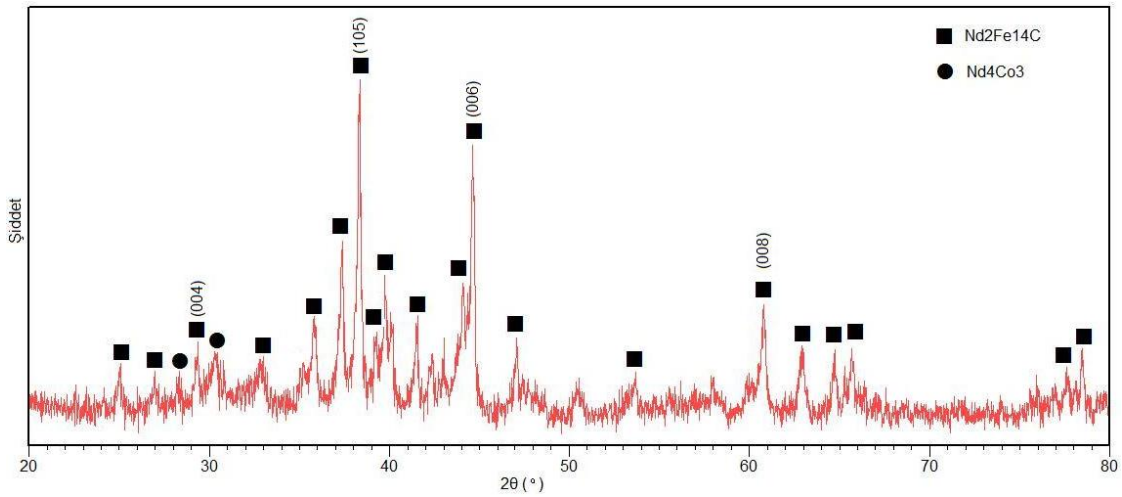
Şekil 8.62'daki DTA grafiğinde taneler arasında bulunan b fazının tamamının sıvı hale geçmesine karşılık gelen endotermik reaksiyon sıcaklığı 504.3°C'dir. Bu durum yapıdaki bakırın bu komposizyonun sıcaklığını düşürmesi ile açıklanabilir.



Şekil 8.65 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işlemi sonrasında DTA grafiği.

8.4.4.3 Cu katkılı HD4 örneğinin 800°C sıcak deformasyon işleminden sonra faz analizi

Şekil 8.66'da verilen $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de presleme sonrasında alınan XRD paterninde $Nd_2Fe_{14}B$ ve Nd_4Co_3 fazları tespit edilmiştir.

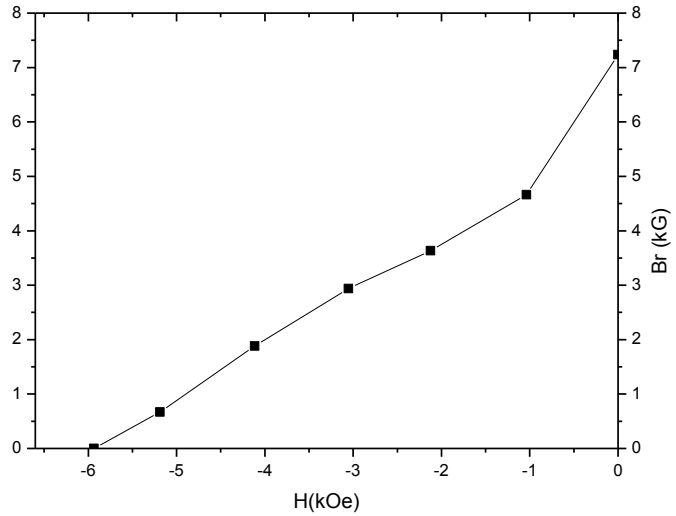


Şekil 8.66 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon işleminden sonra X ışını difraksiyon paterni.

Tane yönlenmesinden dolayı (004), (105), (006) ve (008) düzlemlerine ait pik şiddetleri yüksektir.

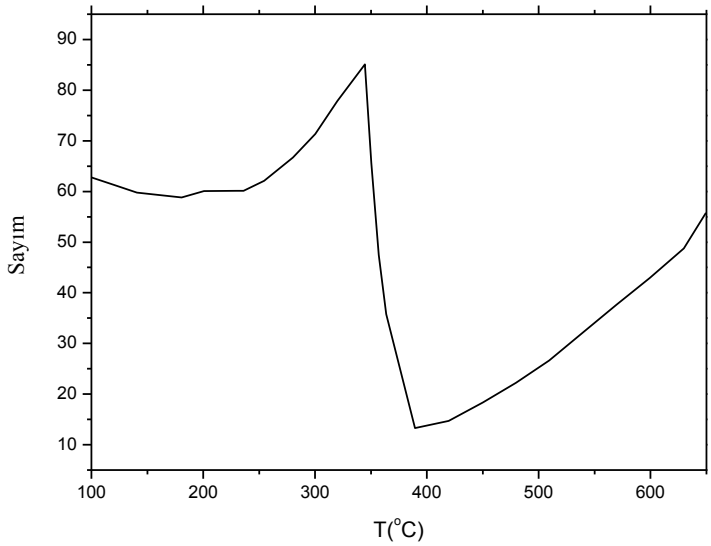
8.4.4.4 Cu katkılı HD4 örneğinin 800°C sıcak deformasyon işleminden sonra manyetizasyon ölçümleri

Şekil 8.67'de $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de presleme sonrasında alınan manyetizasyon ölçümlerine göre elde edilen demanyetizasyon eğrisi aşağıda verilmektedir. Kalıcı manyetizasyon değeri 7.25 kG ve koerzivite ise 5.94 kOe olarak ölçülmüştür.



Şekil 8.67 : $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de presleme sonrasında alınan demanyetizasyon eğrisi.

Aynı örneğin manyetik duygunluk - sıcaklık grafiği Şekil 8.68'de verilmektedir. Curie sıcaklığı (Tc) yaklaşık 389°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 8.68: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında AC-manyetik duygunluk grafiği.

Cu katkılı HD4 örneğine ait karakterizasyon sonuçlarını özetlersek;

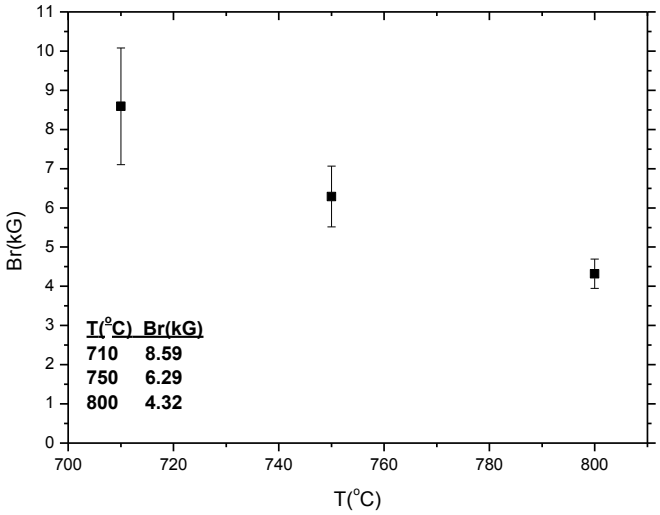
- Mikroyapı analizinde bakır katkılı örneklerde taneler arası bölgedeki neodimyumca zengin b fazında demir yerini kobalt almaktadır. 710°C'de preslenmiş örneğin manyetik fazında ise kobalt bulunmamaktadır.
- Manyetizasyon ölçümlerinde 710°C'de preslenmiş numunenin Br değeri en yüksektir, bu artışın manyetik fazda kobaltın yerini demirin almasından dolayı olduğu düşünülmektedir, çünkü kobalt $Nd_2Fe_{14}B$ manyetik fazın yapısında demirin yerini aldığında doyum manyetizasyon değerini düşürmektedir[97,98]. Diğer taraftan koerzivite değeri kobalt içermeyen örnekte azalmıştır, ancak kobalt manyetik fazın anizotropi alanını düşürmesinden dolayı koerzivite değerini de azaltmaktadır[100,101]. Aynı zamanda tersinir domenlerin çekirdeklenmesi için gerekli olan manyetik alan şiddeti veya çekirdeklenme alanı (H_N) iyi yönlenmiş taneler için yüksektir ve daha fazla manyetik alan şiddeti gerekmektedir[102]. Mikroyapı görüntüsünde boyutları 2 - 5 μm arasında değişen küçük taneler bulunmaktadır. Tane boyutunun küçülmesiyle koerzivite değerinin artması beklenmektedir. Bu koşullarda uygulanan alan şiddetinin arttırılması durumunda koerzivitenin daha fazla olması beklenmektedir. Manyetik ölçümlerde koerzivite değeri (Hc) değeri 4.95 kOe olarak elde edilmiştir. Mikroyapı görüntüsünde manyetik tanelerin birbiriyle temas ettiği görülmektedir,tanelerin izolasyonunun iyi olmaması koerzivitenin azalmasına

neden olmaktadır. Diğer taraftan bu numunenin yoğunluk değeri 7.14 g/cm^3 olup Cu katkılı örneklerde en düşüktür. Boşluklar demanyetizasyon sırasında ters yönlü domenlerin çekirdeklenmesi için uygun bölgeler oldukları için H_N çekirdeklenme alanı düşmektedir, böylece koerzivite değeri azalmaktadır [102].

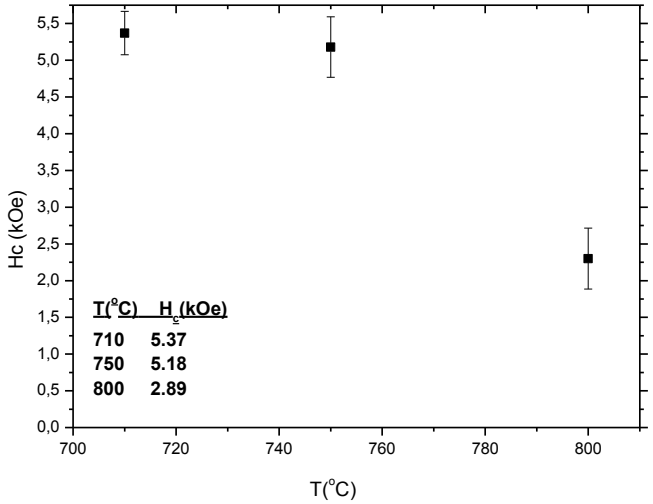
- 750°C'de preslenmiş örneğin mikroyapı görüntüsünde tanelerin paramanyetik fazla birbirinden iyi ayrıldığı görülmektedir. Malzemenin yoğunluğu 7.25 g/cm^3'e yükselmiştir. Burada boşlukların sıvı fazla dolması koerzivitenin ve manyetizasyonun artmasında etkili olması beklenmektedir.
- 800°C'de preslenmiş örneğin mikroyapı görüntüsünde manyetik tanelerin birbiriyle temas ettiği görülmektedir. Çizelge 8.18'e göre en yüksek yoğunluk değeri olan 7.48 g/cm^3'e sahiptir. Bu durumda birim hacimdeki manyetik faz miktarı manyetik fazda kobalt içeren diğer örneklere kıyasla daha yüksektir. Bu durumda kalıcı manyetizasyon değerinin yükselmesi beklenmesi uygundur.

8.5 Manyetizasyon Ölçümlerinin Karşılaştırılması

Çizelge 8.17'de verilen manyetizasyon sonuçları sıcak preslenmiş her bir numunenin 3 farklı bölgesinden alınmış manyetizasyon ölçümlerinin ortalamasıdır. Deneysel çalışmada sıcaklık parametresi ve katkıların etkilerinin mikroyapıya ve buna bağlı olarak manyetik özelliklere etkileri incelenmiştir. Çizelgedeki manyetizasyon sonuçlarına bakıldığında sıcaklık artışının etkisinin katkılarla birlikte aynı olmadığı görülmektedir.



Şekil 8.69: $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin Br değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi.

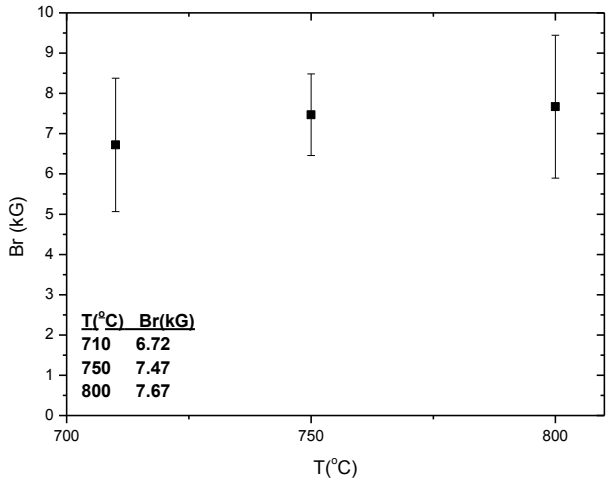


Şekil 8.70: $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin Hc değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi.

Şekil 8.69-70'de $Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneğinin sıcak deformasyon işleminde uygulanan 3 farklı sıcaklığa göre kalıcılık (Br) ve koerzivite (Hc) değerlerindeki değişim verilmektedir. Grafiklere bakıldığında, 710°C 'de preslenmiş olan numune en yüksek kalıcılık ve koerzivite değerlerine sahiptir. Şekil 8.3'de verilen mikroyapı görüntüsünde yönlenmiş katmanlı taneler görülmektedir. Bazı kesimlerde yaklaşık olarak 2 μm boyutunda küçük taneler bulunmaktadır. 710°C'de preslenmiş örneğin mikroyapı görüntüsünde katmanlı taneler belirgindir taneler arasındaki neodimyumca zengin faz ile birbirinden ayrılmıştır. Sıcaklık 750°C'ye yükseldiğinde tanelerin birbirine temas ettiği görülmektedir. Bu durum koerzivitenin azalmasına neden olmaktadır. Yoğunluk değerleri sıcaklığın artmasıyla 7.12 g/cm^3'den 6.77 g/cm^3'e düşmüştür. Boşluklar manyetik özellikleri olumsuz etkilemektedir.

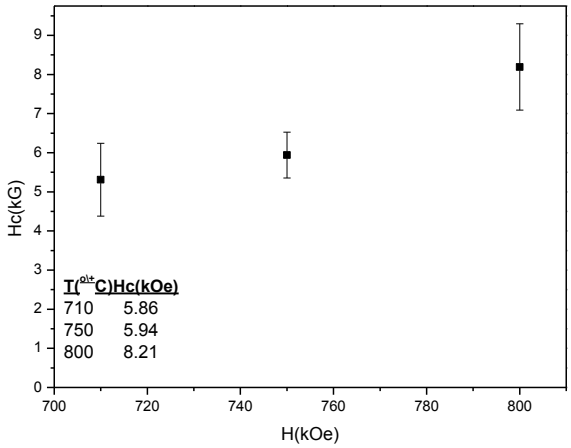
İyi yönlenmemiş nispeten büyük taneler kırıldıktan sonra demir neodimyumca zengin bölgedeki neodimyumla reaksiyonu sonucu manyetik tanelerin oluşumu devam etmektedir. 800°C'de preslenmiş numunenin XRD analizine göre tane yönlenmesi görülmektedir. Kolay manyetizasyon yönü uygulanan alan yönünden sapmış olan tanelerde manyetik alan kaldırıldığında en yakın kolay manyetizasyon yönüne yönleneceğinden kalıcı mıknatıslanma değeri düşmektedir. Bu tanelere uygulanacak olan demanyetizasyon alanı yani malzeme içinde toplam manyetizasyonu sıfır yapacak olan ters yöndeki manyetik alan şiddeti veya çekirdeklenme alanı çok iyi yönlenmiş tanelere göre daha düşüktür. Bu durumda koerzivite değerinin de düşmesi beklenmektedir. Diğer taraftan bu numunenin yoğunluk 6.34 g/cm^{3}'dür. Birim hacimdeki manyetik malzeme miktarı azaldığında kalıcı mıknatıslanma ve koerzivite değerlerinde de düşme beklenmektedir.

Önceki bölümde yer alan mikroyapı çalışmalarında $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin 710°C 'de sıcak presleme sonrasında Şekil 8.23'de verilen geri saçılımlı elektron (BSE) mikrogörüntüsünde ve çizelge 8.6'da verilen EDS analiz sonuçlarında $Nd_2Fe_{14}B$ manyetik tanelerinin arayüzeyinde 2 farklı bölge bulunmaktadır. Deformasyon sıcaklığı 750°C'ye yükseldiğinde ise yine demir oranının yüksek olduğu bölgedeki Nd oranı düşmekte ve komposizyon giderek μ fazına yaklaşmaktadır. 800°C'de ise bu bölgedeki kompozisyon tamamen μ fazına aittir. Bunun sebebi bu ferromanyetik faz yine önceki bölümde ilgili kısımda belirtildiği gibi 750°C'de peritektik olarak oluşmasıdır. Manyetizasyon ölçüm sonuçlarında bu durumun manyetik özelliklere de yansıdığı görülmektedir. Şekil 8.71'de kalıcılık değerleri sıcaklık artışıyla birlikte giderek artış göstermektedir. μ fazı sert (kalıcı) manyetik bir faz olduğu için kalıcı manyetizasyon değerinde artış beklenebilir.



Şekil 8.71: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin Br değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi.

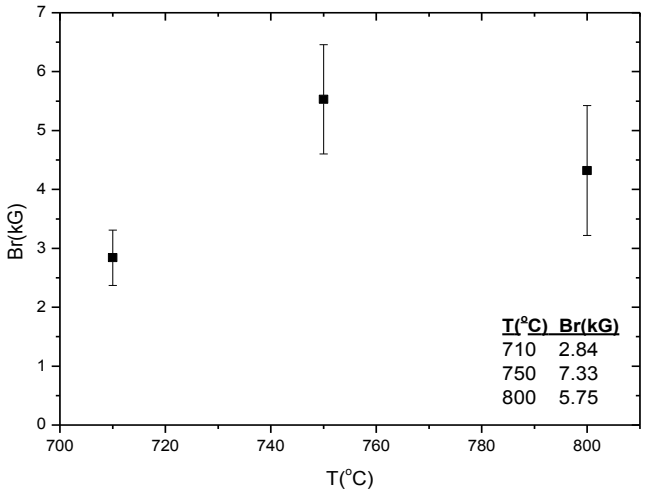
Diğer taraftan Şekil 8.72'de verilen koerzivite değerleri de sıcaklık artışıyla birlikte 5.11 kOe'den 7.2 kOe'e yükselmektedir, 800°C presleme sonrasında mikroyapı görüntüsüne ve EDS analiz sonuçlarına göre ve presleme yönünde dik yöndeki kolonumsu tanelerin az olduğu ve taneler arasındaki bölgede μ fazının kompozisyonu ve neodimyumca zengin olan faz bulunmaktadır. Ergime sıcaklığı yüksek olan fazlar presleme süresince tanelerin hareketini kısıtlayacağı için yönlenmeyi olumsuz etkilemektedir.



Şekil 8.72: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ örneğinin Hc değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi.

Şekil 8.73'de $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin kalıcılık değerlerinin sıcaklık değişimlerini veren grafikte 710°C sıcak deformasyon sıcaklığı için en düşük Br değerine sahip olduğu görülmektedir. Şekil 8.42'de verilen grafikte manyetik duygunluğu 650°C'de hala çok yüksektir, çünkü demirin Curie sıcaklığı 764°C'dir

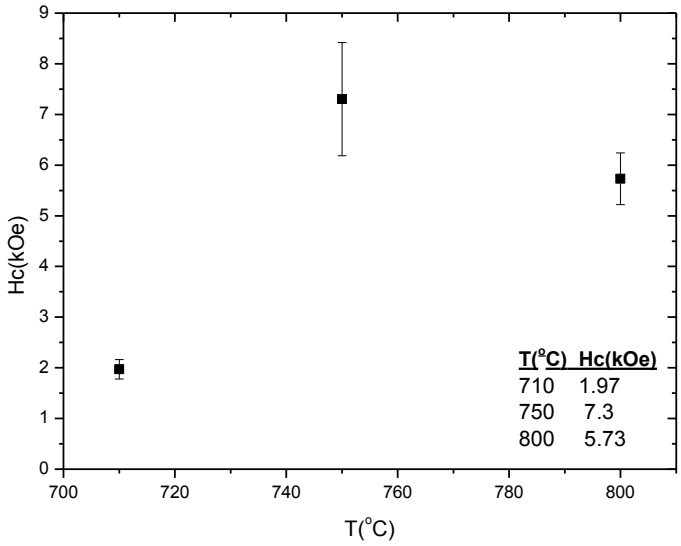
ve yapıdaki serbest demirin manyetik özellikleri olumsuz etkilediği görülmektedir. Taneler arasında sıvı fazın yanı sıra ergime sıcaklığı yüksek demir fazının bulunması $Nd_2Fe_{14}B$ manyetik tanelerinin sıcak deformasyon işlemi sırasında hareket kabiliyetini kısıtlamakla birlikte demanyetizasyon sırasında tersinir domenlerin çekirdeklenmesi için uygun bölgeler olduğu için ve tanelerin izolasyonunu sağlayamaması nedeniyle koerziviteyi düşürmektedir.



Şekil 8.73: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin Br değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi.

750°C'de manyetik özelliklerin daha iyi olduğu görülmektedir. Şekil 8.43'deki mikroyapı görüntüsünde katmanlı tanelerin daha belirgindir. Tane yönlenmesinin iyi olması kalıcı manyetizasyonun yüksek olmasını sağlamaktadır. Aynı zamanda Şekil 8.74'de verilen grafikte görüldüğü gibi koerzivite değeri de bu sıcaklıkta artmıştır. Sıcak deformasyon işlemi sonrasında bu numuneye ait kalınlığın küçülme oranı %83, d=7.32 g/cm^3 ve Br/Bs oranı en yüksek değer olan 0,726'dır.

800°C'de sıcak deformasyon sonrasında mikroyapı görüntüsünde (Şekil 8.48) taneler arası bölgede 2 farklı bölge oluşmuştur.



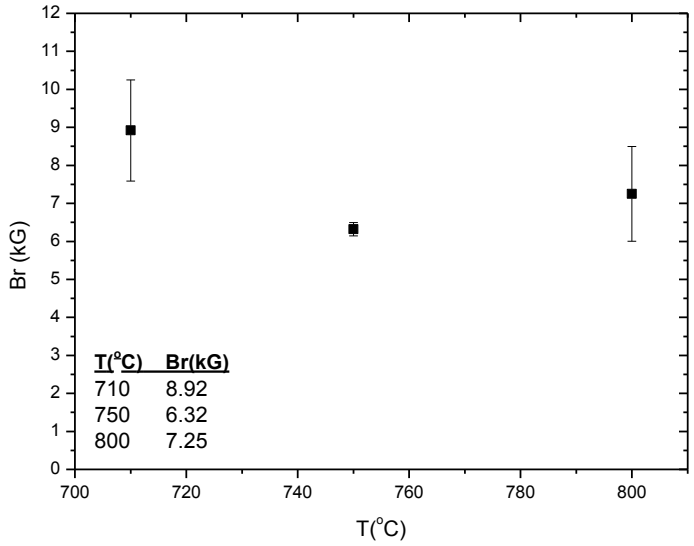
Şekil 8.74: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$ örneğinin Hc değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi.

Taneler arası bölgede 2 farklı kompozisyonun oluşması ve c bölgesindeki kompozisyonda demirin fazla olması NdFe faz diyagramına göre yüksek sıcaklıkta tamamen sıvı hale geçmektedir. Bu nedenle bu fazın sıcak deformasyon sırasında tanelerin hareketini kısıtlaması tane yönlenmesini olumsuz etkilemesi beklenmektedir. Malzemenin yoğunluk değeri 6.96 g/cm^3'e düşmüştür.

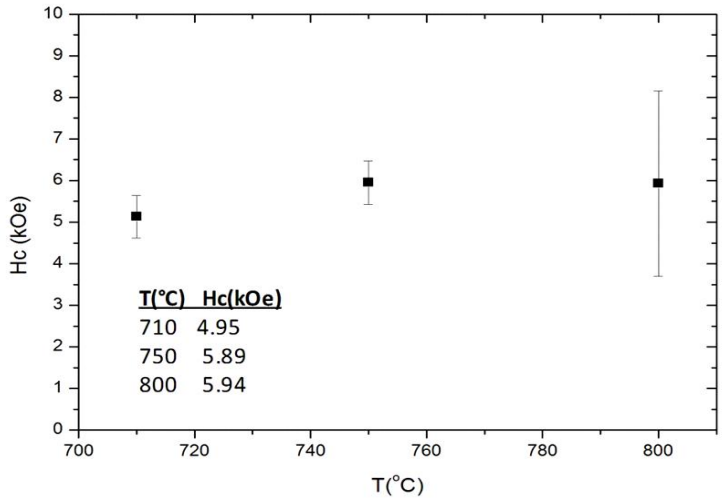
Şekil 8.75-76'de verilen grafikler $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin manyetik özelliklerinin uygulanan deformasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimini vermektedir. Kalıcılık 710°C'de preslenmiş numune için en yüksek değerdedir. Eğer sıcaklığın düşmesi deformasyon süresince tane sınırlarında kompozisyonu değiştirmiyorsa tane büyümesinin manyetik özellikler üzerindeki etkisi oldukça yüksektir. Örneğin 800°C'de preslenmiş $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ numunesinin manyetik özellikleri (Hc ve Br) en yüksek değerleri vermektedir. Bunun sebebi 750°C'den itibaren arayüzeyde oluşan kalıcı ferromanyetik μ fazıdır. Böylece malzemenin hem kalıcı mıknatıslanma değeri hem de bu fazın anizotropi alanının yüksek olmasından dolayı koerzivite artmaktadır.

710°Cde preslenmiş örneklerin EDS analizine göre manyetik fazda kobalt bulunmamaktadır ve koerzivite değeri kobalt içermeyen örnekte azalmıştır, mikroyapı görüntüsünde manyetik tanelerin birbiriyle temas ettiği görülmektedir. Yoğunluk değeri 7.14 g/cm^3'dür.

800°C'de preslenmiş örneğin mikroyapı görüntüsünde yine tanelerin birbiriyle temas ettiği görülmektedir. Çizelge 8.18'e göre en yüksek yoğunluk değeri olan 7.48 g/cm^3'e sahiptir. Bu durumda birim hacimdeki manyetik faz miktarı manyetik fazda kobalt içeren 750°C'de preslenmiş örneğe kıyasla daha yüksektir. Bu durumda kalıcılık değerini arttırması beklenmektedir.

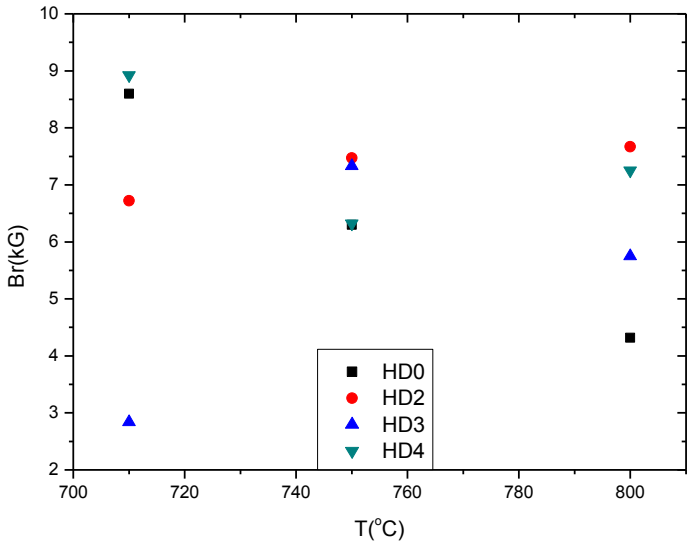


Şekil 8.75: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin Br değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi.



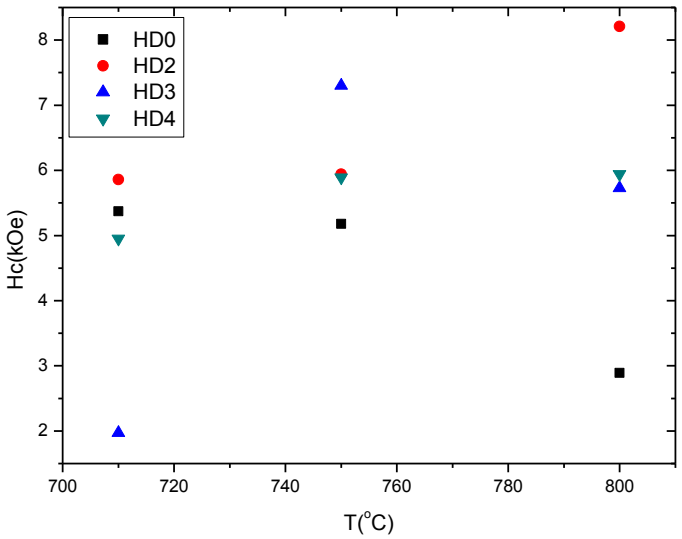
Şekil 8.76: $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinin Hc değerinin sıcak deformasyon sıcaklığına göre değişimi.

Şekil 8.77'de Br değerlerinin her bir numune için sıcaklığa bağlı olarak değişimleri verilmektedir. Br kalıcılık değeri tanelerin yönlenmesiyle artmaktadır ve katkısız örnek için 800°C'de preslenmiş numunede en düşük değeri almaktadır. Bakır katkılı örneklerden 710°C'de preslenmiş örneğin kalıcı mıknatıslanma değeri en yüksektir. Al katkılı numunelerde ise sıcaklık artışı ile birlikte Br değerinin arttırdığı görülmektedir. Bu örneklerin taneler arası bölgede ikinci bir faz bulunmaktadır ve bu fazın kompozisyonun uygulanan sıcaklığa göre değiştiği görülmüştür.



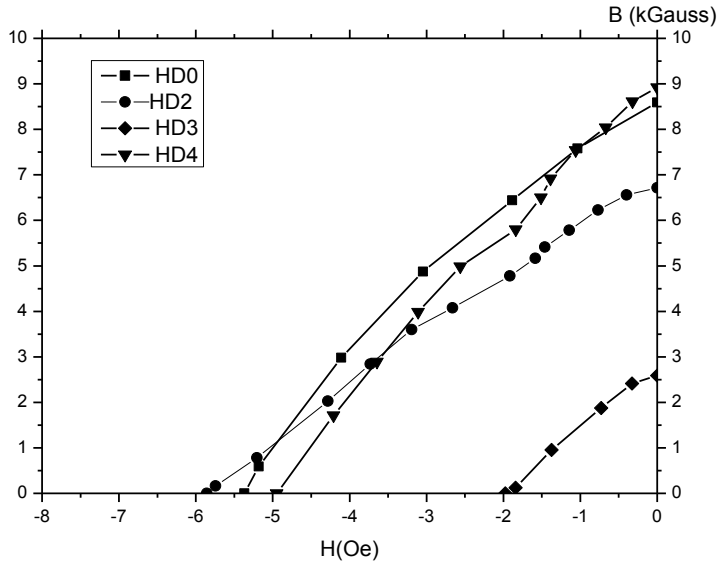
Şekil 8.77 : 3 farklı sıcaklıkta açık kalıpta preslenmiş HD0, HD2, HD3 ve HD4 örneklerinin Br değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 8.78'de sıcaklık artışı ile birlikte koerzivite değerinde en fazla düşme katkısız HDO örneğine aittir. Bu örneğin yoğunluk değeri 6.34 g/cm^3'dür, manyetik taneler arasındaki boşluklar tersinir domenlerin çekirdeklenmesi için gerekli manyetik alan şiddetinin azalmasına neden olmaktadırlar, çünkü bu bölgelerde malzeme içindeki manyetizyona ters yönde demanyetizasyon alanı oluşmaktadır. HD2 örneğinin dışında 800°C'de koerzivite değerlerinde düşme görülmektedir. Al katkılı örnekte ise bu değer artmaktadır, presleme sıcaklığı 800°C'ye arttırıldığında koerzivite değeri en yüksek değer olan 8.21 kOe'e ulaşmıştır. Bu artışın malzemede yüksek sıcaklıkta oluşan kalıcı mıanyetik ve yüksek anizotropi alanına sahip olan μ fazından kaynaklanması beklenmektedir.



Şekil 8.78 : 3 farklı sıcaklıkta açık kalıpta preslenmiş HD0, HD2, HD3 ve HD4 örneklerinin H_C değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 8.79'da 710°C'de açık kalıpta preslenmiş olan örneklere ait histerezis eğrisinin ikinci çeyreğinindeki demanyetizasyon eğrileri verilmektedir. Şekilde katkısız ve Cu katkılı örneklerin kalıcılık değerlerinin diğer iki numunelere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

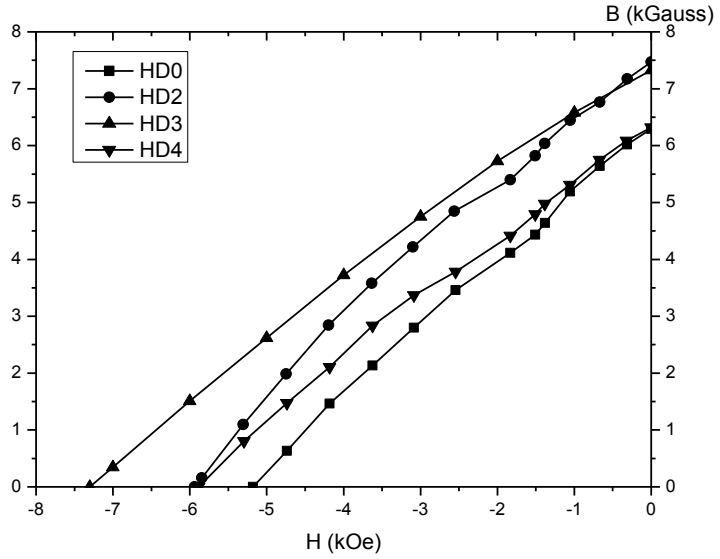


Şekil 8.79 : 710°C sıcaklıkta açık kalıpta preslenen katkılı ve katkısız örneklerin demanyetizasyon eğrileri.

710°C sıcaklıkta preslenen örneklerin mikroyapı analizlerine bakıldığında Al katkılı örneğin taneler arasındaki bölgede 2 farklı kompozisyon bulunmaktadır (Bölüm 8.2.2.1). Yüksek oranda demir içeren bu kompozisyonun yüksek ergime sıcaklığından dolayı presleme sırasında tanelerin yönlenmelerine olumsuz katkıda bulunduğu düşünülürse kalıcı mıknatıslanmayı olumsuz etkilemesi beklenmektedir.

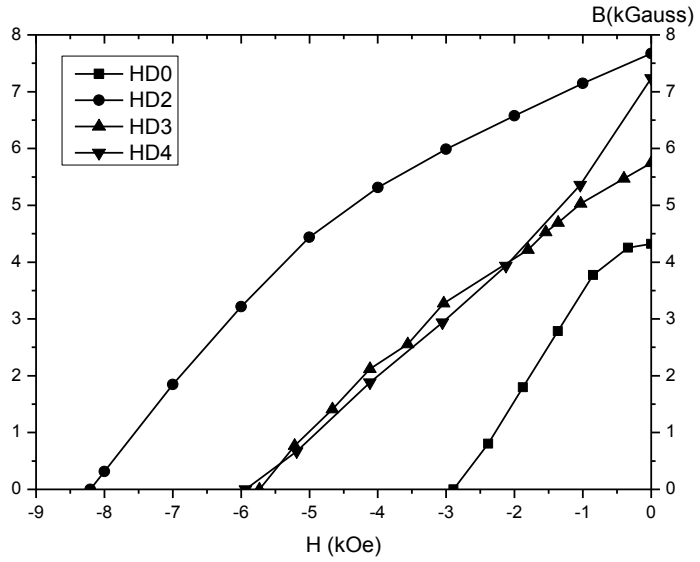
Bu durum kalıcılık (Br) değerinin de düşmesine neden olmaktadır. Al ile Cu katkılı örnekte şekil 8.42'de verilen manyetik duygunluk-sıcaklık eğrisi mikroyapıda kalıcı olmayan manyetik faz olduğunu göstermektedir. Malzemedeki kalıcı olmayan faz demanyetizasyon alanı uygulandığında tersinir domenlerin çekirdeklenmesi için uygun bölgelerdir ve kalıcı manyetizasyonu düşüreceği gibi aynı zamanda koerzivite değerininde azalması beklenmektedir. Katkısız ve Cu katkılı örneklerin mikroyapı görüntülerine bakıldığında (Şekil 8.6 ve 8.56) sıcak deformasyon sonrasında mikroyapıda bakır katkılı örneğin taneleri daha küçük fakat birbiriyle temas halindedir. Bu iki örneğe ait Çizelge 8.2 ve 8.14'e göre taneler arasındaki bölgede sadece Nd yönünden zengin kompozisyon bulunmaktadır, böylece bu paramanyetik faz hem tanelerin yönlenmelerini sağladığı gibi manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazına ait tanelerin izolasyonunu daha iyi sağlamaktadır, bu da koerzivite değerinin arttırmaktadır. Katkısız örneğin taneleri mikroyapı görüntüsünde paramanyetik fazla daha iyi ayrıldığı görülmektedir, bundan dolayı koerzivite değerinin yüksek olması beklenebilir.

Aşağıdaki Şekil 8.80'de 750°C'de açık kalıpta preslenmiş örneklere ait demanyetizasyon eğrileri verilmektedir. Manyetik indüksiyon (B) eksenine bakıldığında en yüksek kalıcılık değeri Al (HD2) ve Al-Cu (HD3) katkılı örneklere aittir. Katkısız (HD0) ve Cu (HD4) katkılı numunelerin kalıcı mıknatıslanma değerleri ise bir miktar azalmaktadır. Bu deformasyon sıcaklığında Al ve Al-Cu katkılı örneklerin demanyetizasyon eğrileri diğerleri ile kıyaslandığında en iyi özellikleri vermektedir. Sıcaklığın yükselmesi Al ile Al-Cu katkılı örneklerin manyetizasyon değerlerini yükseltmiştir. Al katkılı malzemelerin mikroyapı analizinde daha önce de bahsedildiği 750°C'den itibaren oluşan kalıcı manyetik μ fazının bu sıcaklıkta taneler arası bölgede oluşmasından dolayı manyetik özelliklerinin iyileşmesi beklenmektedir.



Şekil 8.80 : 750°C sıcaklıkta açık kalıpta preslenen katkılı ve katkısız örneklerin demanyetizasyon eğrileri.

Diğer taraftan 750°C'de preslenmiş Al-Cu katkılı (HD3) örneğinin mikroyapı görüntüsünde yönlenmiş olan kolonumsu taneler görülmektedir. Ancak kalıcılığın artmasının nedeni tane yönlenmesidir. Çizelge 8.14-8.16'da verilen EDS analiz sonuçlarına göre 710°C'de preslenmiş örneğin $Nd_2Fe_{14}B$ fazındaki manyetik geçiş elementi sadece demir içermektedir. Diğer iki örnekte ise bu fazın yapısında demirin yanısıra kobaltta bulunmaktadır. Demirin doyum manyetizasyonu kobalttan daha yüksektir ve yapılan çalışmalarda $Nd_2Fe_{14}B$ yapısına demirin yerine kobaltın geçmesi malzemenin doyum manyetizasyon değerini düşürdüğü gözlenmiştir [97].



Şekil 8.81 : 800°C sıcaklıkta açık kalıpta preslenen katkılı ve katkısız örneklerin demanyetizasyon eğrileri.

Şekil 8.81'de 800°C'de preslenmiş örneklere ait verilen demanyetizasyon eğrilerine bakıldığında her bir numune için manyetik özellikler arasında belirgin bir fark görülmektedir. Al katkılı (HD2) örneğin demanyetizasyon eğrisinde en yüksek koerzivite (Hc) ve kalıcılık (Br) ile en iyi manyetik özellikler elde edilmiştir. Burada daha önce de bahsedidiği gibi taneler arası bölgede oluşan μ fazının katkısı beklenmektedir. Mikroyapı analiz sonuçlarına bakıldığında Al içeren numunelerde taneler arası bölgede neodimyumca zengin fazın yanı sıra Nd-Fe-Al içeren ikinci bir kompozisyonunda oluştuğu görülmektedir. Ancak bakır içeren örneklerde bu durum gözlenmemiştir. Katkısız örnek için en düşük Br ve Hc değerlerine sahip demanyetizasyon eğrisi görülmektedir. Katkısız örneğin manyetik özellikleri en düşük değere sahiptir.

Çizelge 8.17'de sıcak deformasyon işlemi uygulanmış numunelerin farklı sıcaklıklara göre manyetizasyon ölçümlerinde malzemenin merkeze yakın üç farklı bölgesinin ortalaması alınmıştır. Tabloda yer alan yoğunluk değerleri malzemelerin iki farklı bölgesinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Al katkısı daha önce de belirtildiği gibi koerziviteyi arttırırken kalıcılık değerinde düşmeye neden olmaktadır. J.P. Noizires ve diğerleri tarafıdan yapılan çalışmada sıcak deformasyon yöntemi ile üretilen Al katkılı NdFeB mıknatısı % 2 Al katkısıyla Hc 7 kOe'den yaklaşık 9.5 kOe'e yükselirken Br 9 kG'dan 8 kG'a düşmüştür [21]. Diğer bir çalışmada deformasyon sıcaklığı 800°C alındığında NdFeCoNbB bileşiğine Al, Zn ve Sn katıldığında tane yönlenmesine en iyi katkıyı veren Zn olduğu görülmüştür. Aynı çalışmada % 2Al katkısıyla Br 8.9 kG'dan 7.2 kG'a Hc ise 1.92 kOe'den 1.27 kOe'e düştüğü gözlenmiştir [103]. Benzer mikroyapısal durum yaptığımız çalışmada da görülmüştür. Yani μ fazı oluşumunu tamamlamadan önce 710°C'de preslenmiş katkısız örnekte Br 8.59 kG iken Al katkısıyla bu değer 6.72 kG'a düşmüş Hc ise 5.37 kOe'den 5.86 kO'e yükselmiştir. Ancak tane yönlenmesinin azalmasının yanında Al katkılı örneklerin mikroyapı görüntülerinde taneler arası bölgede 800°C'de kalıcı ferromanyetik μ fazı oluşmuştur. Yani manyetik özellikler 800°C'de preslenmiş katkısız örnekle karşılaştırıldığında (Çizelge 17) Br değeri 4.32 kG'dan 7.67 kG'a Hc ise 2.89 kOe'den 8.21 kOe'e yükselmiştir. En yüksek enerji çarpanı yine 800°C'de preslenmiş Al katkılı için 22.2 MGOe olarak elde edilmiş ve bu malzemenin Curie sıcaklığı 370°C'dir. Endüstriyel olarak üretilen NdFeB mıknatıslarında $(BH)_{max}$ aralığı 26-35 MGOe için en yüksek

Curie sıcaklığı ise 350°C'dir [104]. Cu katkılı örneklere baktığımızda ise presleme sıcaklığı arttığında yoğunluk artışıyla birlikte koerzivitenin 4.95 kOe'den 5.93 kOe'e yükseldiği $(BH)_{max}$ ise 12.76 MGOe'den 13.65 MGOe'e yükseldiği görülmektedir. Çünkü boşluklar demanyetizasyon alanları oluşturduğu için Hc değeri düşmektedir. V. Sinka ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada ise deformasyon sıcaklığı 750°C alındığında Cu katkılı örneklerin Hc değeri 7 kOe 15.45 MGOe iken sıcaklık 950°C'ye yükseldiğinde Hc 5.29 kOe'e $(BH)_{max}$ ise 13.32 MGOe'e düşmüştür [78]. Çalışmamızda üretilen Cu örnek için ise Hc 5.89 kOe $(BH)_{max}$ ise 10.1 MGOe'dir. Hazırlanan alaşımlarda Nd oranı yüksek alınması kalıcılık değerinin düşmesine neden olmaktadır, ayrıca Co ilavesi ile taneler arası bölgedeki Nd yönünden zengin fazda demirin yerini kobalt almıştır ve literatürde yer alan Nd-Cu ötektik faz gözlenmemiştir. Co ilavesi ile Hc değeri bir miktar düşmekle birlikte Curie sıcaklığı 389°C gibi yüksek bir değere ulaşmıştır.

Al ve Cu katkılı örneğe ait sonuçlara baktığımızda 750°C'de preslenen Cu katkılı örneğin Hc değerini 5.89 kOe'den 7.3 kOe'e, yönlenmenin artmasıyla Br'nin 6.32 kG'dan 7.33 kG'a ve $(BH)_{max}$ değerini de 10.1 MGOe'den 14.88 MGOe'e yükselttiği görülmektedir.

Çizelge 8.17 : Farklı sıcaklıklarda sıcak deformasyon işleminden sonra örneklere ait manyetik özellikler ve yoğunluk değerleri.

Özellik	$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$			$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$			$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$			$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$		
	710°C	**750°C**	**800°C**	**710°C**	**750°C**	**800°C**	**710°C**	**750°C**	**800°C**	**710°C**	**750°C**	**800°C**
B_r(kG)	8.59	6.29	4.32	6.72	7.47	7.67	3.56	7.33	5.75	8.92	6.32	7.25
B_r/B_s	0.727	0.602	0.5	0.633	0.677	0.727	0.327	0.693	0.658	0.694	0.702	0.699
H_C(kOe)	5.37	5.18	2.89	5.86	5.94	8.21	3.64	7.3	5.73	4.95	5.89	5.93
$(BH)_{max}$(MGOe)	14.84	8.80	3.80	11.49	13.07	22.20	2.67	14.88	9.94	12.76	10.10	13.65
T_c (°C)	362	362	389	364	357	370	362	362	362	362	389	389
d(g/cm^3)	7.12	6.77	6.34	7.24	6.98	7.18	7.17	7.32	6.95	7.14	7.25	7.43

8.6 Yoğunluk Ölçümleri

Çizelge 8.18'de örneklere ait yoğunluk ölçümlerine bakıldığında HD0 örneğinin yoğunluk değerleri T=750^{o}C ve 800^{o}C için katkılı olan numunelerle kıyaslandığında en düşük değerdedir. Ancak 710^{o}C deformasyon sıcaklığında merkeze yakın bölgede yoğunluk değeri oldukça yüksektir, sıcaklığın artmasıyla kenar kısımlarda yoğunluk artmaktadır. Bu durum sıcaklık artışıyla arayüzeyde bulunan sıvı fazın kenar bölgelere doğru nüfuz ettiği böylece yoğunluğun azaldığı şeklinde açıklanabilir.

Çizelge 8.18 : Sıcak preslenmiş örneklere ait yoğunluk ölçümleri.

Numune	**Presleme sıcaklığı (^{o}C)**	**D (gr/cm^{3})**
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	710	7.12
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	750	6.77
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	800	6.34
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	710	7.24
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	750	6.98
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	800	7.18
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$	710	7.17
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$	750	7.32
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$	800	6.95
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	710	7.14
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	750	7.25
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	800	7.43

4 külçe numunesinin ergitme sonrasında elde edilen külçe haldeki yoğunluk ölçümleri aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Çizelge 8.19: Külçelere ait yoğunluklar.

Numune	**D (gr/cm^3)**
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	6.67
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	6.9
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$	7,23
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	6.58

Külçelere ait yoğunluk ölçüm sonuçlarında elde edilen değerlere göre ergitilmiş numunelerde boşluklar bulunmaktadır. Deformasyon işlemi sırasında uygulanan sıcaklık ve basınç aynı zamanda yoğunlukların artmasını sağlamıştır.

Sıcak deformasyon işleminden sonra numunelerin boyutlarındaki küçülme miktarları aşağıdaki grafikte verilmektedir. Küçülme miktarları %70'in üzerindedir. Oranlardaki değişmeler bileşiğe ve sıcaklığa bağlı olarak az oranlarda farklılıklar göstermektedir.

Çizelge 8.20 : Sıcak deformasyon sonrasında küçülme oranları.

Numune	**Sıcaklık**	**Küçülme miktarı (%)**
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	710	80
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	750	85
$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$	800	82
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	710	75
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	750	76
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$	800	78
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$	710	72
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$	750	82
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{0.75}Cu_{0.75}B_8$	800	73
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	710	78
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	750	79
$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$	800	81

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sıcak deformasyon yöntemi külçe halindeki NdFeB alaşımlarında mekanik işlem uygulanarak tetragonal yapıdaki $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin c ekseni yönünde yönlenmelerini sağlamaktadır. Bu teknik, işlem sırasında $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin arayüzeydeki sıvı fazın içerisinde yönlenmeleri esasına dayandığı için taneler arasında bulunan kompozisyon önemli bir faktördür. Bu yöntemde NdFeB esaslı kalıcı mıknatısların manyetik özelliklerini geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalara katkı olarak geliştirilen bu tez çalışmasında yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

$Nd_{18}Tb_1Fe_{68}Co_5B_8$ örneği 710^oC'de en yüksek zorlayıcı alan ve kalıcı mıknatıslanma değeri vermektedir, burada düşük sıcaklıkta yoğunluk değeri de teorik değerin %93.68'i kadardır. Tane içerisinde boşlukların olmaması kalıcı mıknatıslanma değerini arttırmaktadır, çünkü birim hacimdeki manyetik malzeme miktarı daha fazladır. Diğer taraftan mikroyapı görüntülerinde, düşük sıcaklıkta daha küçük ve kolonumsu taneler bulunmaktadır, daha küçük tane boyutu zorlayıcı alan değerini yükseltmektedir. Bu sıcaklıkta manyetik özelliklerin daha iyi olmasını tane büyümesinin daha az olması, tane yönlenmesi ve yoğunluğun daha yüksek olması şeklinde açıklanabilir.

Aluminyum katkısı ile sıcaklık artışının etkisi taneler arası bölgedeki fazın kompozisyonunda değişikliğe neden olmuştur. Al katkılı örneklerde taneler arası bölgede neodimyumca zengin fazın yanı sıra NdFeAl üçlü kompozisyonunun da oluştuğu görülmektedir. Sıcaklık artışı katkısız örneğin aksine Br ve Hc değerlerini yükseltmektedir. Koerzivitede en yüksek değer olan 8.21 kOe Al katkılı ve 800°C'de perslenmiş örnekte elde edilmiştir.

Al-Cu katkılı örneklerde ise 750°C'de manyetik özelliklerin daha iyi olduğu görülmektedir. Şekil 8.43'deki mikroyapı görüntüsünde katmanlı tanelerin daha belirgindir. Tane yönlenmesinin iyi olması kalıcı manyetizasyonun yüksek olmasını sağlamaktadır. Diğer taraftan mikroyapı görüntüsünde tanelerin arayüzey fazı ile birbirinden ayrıldığı görülmektedir. Bu da zorlayıcı alan değerini arttırmaktadır. Sıcak deformasyon işlemi sonrasında bu numuneye ait kalınlığın küçülme oranı

%83'tür ve manyetik yönlenme oranı Br/Bs en yüksek değer olan 0,726'dır. 800°C'de sıcak deformasyon sonrasında taneler arası bölgede 2 farklı kompozisyon oluşmuştur. Ergime sıcaklığı yüksek olan ve demir oranının fazla olduğu bu faz NdAlFe üçlü kompozisyonuna karşılık gelmektedir.

$Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Cu_{1.5}B_8$ örneğinde ise uygulanan deformasyon sıcaklıklarının artması Br/Bs oranını değiştirmediği görülmektedir. Aynı zamanda bakırın tamamı taneler arası bölgedeki Nd yönünden zengin fazda bulunmaktadır. Bu katkı için en yüksek koerzivite değeri 750°C'de preslenmiş olan örnekte elde edilmiştir.

Yukarıda belirtilen deneysel sonuçlara göre deformasyon sıcaklığının manyetik özellikler ve mikroyapı üzerindeki etkisi ilave edilen katkılara ve buna bağlı olarak taneler arası bölgenin kompozisyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklık etkisinin daha iyi irdelenmesi açısından ve optimum özelliklerin elde edilmesi amacıyla uygulanan deformasyon sıcaklığının süresi değiştirilerek mikroyapı ve manyetik özellikler üzerindeki etkileri incelenebilir. Diğer taraftan Al katkısı sıcak deformasyon sırasında taneler arası bölgede faz ayrılmasına neden olmuş ve oluşturduğu FeNdAl kompozisyonu ile ilginç sonuçlar vermektedir, bu katkının oranı ve sıcaklık-süre parametreleri değiştirilerek bu çalışmalar devam ettirilebilir.

KAYNAKLAR

[1] Corner, W. D. (1988). Permanent Magnets, *Physics in. Technology*, **19,** 158-165.

[2] Burzo, E. (1998). Permanent magnets based on R-FeB and R-Fe-C alloys, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1099-1266.

[3] Leonnowice, J. (1990). Magnetic properties and microstructure of $Nd_{16}Fe_{76-x}M_xB_8$ magnets (M = Ga, Cr, Nb, Bi, Sn, Zr, W, V, Mo, Mn), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **83,** 211-213.

[4] 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, *IEEE Transactions on Magn*etics, **29**, 2788-2790.

[5] Li, Y., Evans, H.E., Harris, I.R. and Jones, I.P. (2003). The Oxidation of NdFeB Magnets, *Oxidation of Metals*, **59**, 167-182.

[6] Vial, F., Joly, F, Nevalainen E., Sagawa M., Hiraga K. ve Park, K.T. (2002). Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment, *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245**, 1329-1334

[7] Croat, J.J., Herbst, J.F., Lee, R.W. and Pinkerton, F.E. (1984). Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets, *J. Appl. Phys.*, **55** (6), 2078-2082.

[8] 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 $Nd_8Fe_{86}B_6$ nanocomposite magnets, *J. Magn. Magn. Mater.,* **263**, 134-140.

[9] Yan, A. and Song, X., Xiaotian W. (1997). Effect of minor intergranular additives on microstructure and magnetic properties of $Nd_2Fe_{14}B$ based magnets, *J. Magn. Magn. Mater.*, **169**, 193-198.

[10] Rodewald, W. and Fernengel, W. (1988). Properties of sintered Nd-Fe-TM-B magnets, *IEEE,Trans. Magn.*, 24 (2), 1638-1640.

[11] Gholamipour, R.R., Beitollahi, A., Marghusan, V., Ohkubo, V. ve Hono, K. (2006). A New Role of M1 Type Dopant for Nd-Rich Nd-Fe-Co-B Nanocrystalline Ribbons, *Journal of Iron and Steel Research,* **13,** 215-220.

[12] Jinfangt, L., Helie, L. and Jiangs, W. (1992). Discussion of the coercivity mechanism of RE-TM-B permanent magnets, *J. Phys. D: Appl. Phys*. **25,** 1238-1242.

[13] Ishikawa, T., Hamada Y. and Ohmait, K. (1989). Domain wall pinning by fine precipitates *IEEE Trans. Magn.* **25,** 3434-3436.

[14] Otani, Y., Miyagima, H. ve Chikazumi, S. (1989). Large Barkhausen jumps observed in Nd-Fe-B sintered magnets at very low temperatures *IEEE Trans. Magn.* **25,** 3431-3433.

[15] Brown, D., Ma, B-M. and Chen Z. (2002). Developments in the processing and properties of NdFeb-type permanent magnets, *J.Magn.Magn.Mater.,* **248,** 432-440.

[16] Zhang, Z-D., Liu, W., Sun, X.K., Zhao, X-G., Xiao, Q-F., Sui, Y-C. and Zhao, T. (1998). Structure and magnetic properties of Nd–Fe–B–Ti prepared by mechanical alloying, *J. Magn.Magn.Mater.,* **184,** 101-105.

[17] Hirosawa, S., Kanekiyo, H. and 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, *J. Magn. Magn. Mater*., **281**, 58-67.

[18] Gutfleishch, O. (2000) Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes, *Journal of Physics D: Appied. Physics*, **33,** R157-R172.

[19] Fruerst, C.D. and Brewer. E.G. L. (1993). Quantum well states and magnetic coupling between noble metals and ferromagnets (invited) *J. Appl. Phys.*, **73** Sayı: 10, 5771-5776.

[20] Liesert, S., Kirchner, A. Grünberger, W., Handstein, A., De Rango, P., Fruchart, D., Schultz, L. and Müller K.-H. (1998). Preparation of anisotropic NdFeB magnets with different Nd contents by hot deformation (die-upsetting) using hot-pressed HDDR powders *J. Alloy. Comp*. **266,** 260-265.

[21] Nozieres, J.P. and Bathie, R.P. (1989). Hot worked NfFeB Permanent Magnets : Effects of Additional Elements such as Dy,Si,Ce,Ti,Co and Others, *IEEE Transactions on Magnetics*, **25** Sayı: 5, 4117-4119.

[22] Knoch, K.G., Schneider, G., Fidler, J., Henig, E-Th. and Kronmüller H. (1989). Al-doped Nd-Fe-B permanent magnets: wetting and microstructural investigations, *IEEE Tranactions on Magnetics,* **25,** No.5, 3426-3428.

[23] Yang, S., Song, X., Wang, X., Sun, Z. and Sun, J. (2000). Effect of Al and Al/ Mo addition on microstructure and magnetic properties of sintered $Nd_{22}Fe_{71}B_7$ magnets, *Trans. Nonferrous Met . Soc . China,* **10**, Sayı: 5, 606-609.

[24] Kappel, W., Codescu, M.M. and Popa, D. (2004). Losses in sintered NdFeB magnets, *Romanian Reports in Physics*, **56**, Sayı:3, 391-398.

[25] Legras, L., Delamare, J., Lemarchand, D., Vu Dinh, J. and Vigier P. (1995).Characterization of the Nd-Fe-Al μ phase in the microstructure of an aluminium- and vanadium-substituted Nd-Fe-B magnet *Journal of Alloys and Compounds*, **218,** 17-21.

[26] Fidler, J. and Bernardi, J. (1991). Transmission electron microscope characterization of cast and hot-worked *R*-Fe-B:Cu(*R*=Nd,Pr) permanent magnets, *J. Appl Phys*. **70** (10) 6456-6458.

[27] Cullity, B.D. and Graham, C.D. (2009). *Introduction to Magnetic Materials*, New Jersey : John Wiley & Sons.

[28] Jiles, D. (1991). *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, London: Chapman & Hill.

[29] Chandramouli, M. (1995). *Investigations of Novel Neodymium-Iron-Boron Type Magnets and Effects of Crystallografic Texture*, (doktora tezi) University of California.

[30] Url-1 <*http://www.itacanet.org/basic-electrical-engineering/part-5-magnetic-materials/* >, Alındığı tarih: 26.05.2010.

[31] Url-2 <*http://ww200w.birmingham.ac.uk/research/activity/metallurgy-materials/magnets/background/magnetic-materials-hysteresis.aspx*> Alındığı tarih: 23.04.2010.

[32] Nicola, A. S. (2010). *Magnetic materials: fundamentals and device applications,* Cambridge, U.K. Cambridge University Press.

[33] du Lacheisserie, T. E., Gignoux, D. and Schlenker, M. (2005). *Magnetism – Fundamentals*, Cilt:1, New York, NY: Springer.

[34] Chicazumi, S. (2009). *Physics of Ferromagnetism,* New York: John Wiley and Sons.

[35] Coehoon, R., Buschow, K.H.J., Dirken, M.W. ve Thinel R.C. (1990). Valence-electron contributions to the electric-field gradient in hcp metals and at Gd nuclei in intermetallic compounds with the $ThCr_2Si_2$ structure, *Physical Review B*, **42,** 4645-4655.

[36] Buschow, K.H.J. (1997). *Handbook of Magnetic Materials*, Cilt: 10, Amsterdam: Elsevier Science.

[37] Buschow, K.H.J. ve De Boer, F.R. (2003). *Physics of Magnetism and Magnetic Materials,* New York : Kluwer Academic Publishers.

[38] Overfelt, A. R. (1984). *Rapidly Solidified Alloys of Iron-Rare Earth-Boron For Permanent magnets,* (doktora tezi) Vanderbilt University, Nashville, TN (USA).

[39] Chicazumi, S. (1966). *Physics of Magnetism*, New York : John Wiley&Sons, Inc.

[40] Robert, C. and Handley O. (1999). *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications,* New York: John Wiley and Sons.

[41] Dangxin, W. (2008). *First-Principles Study on Hard/Soft $SmCo_5$/Fe, Nanocomposite Magnetic Materials,* (doktora tezi) University of Texas at Arlington.

[42] Skomski, R. and Coey J.M.D. (1999). *Permanent Magnetism,* Bristol and Philadelhphia: Institute of Physics Publishing Ltd.

[43] Sinemma, S., Radwanski, R.J., Franse, J.J.M., de Mooij, D.B. and Buschow, K.H.J. (1984). Magnetic properties of ternary rare-earth

compounds of the type $R_2Fe_{14}B$, *Journal of Magn.Magn.Mater.*, **44**, 333-341.

[44] Herbst, J.F. (1991). $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects, *Reviews of Modern Physics*, **63**, No.4, 819-898.

[45] Buschow, K.H.J. (1971). Intermetallic compounds of rare earth elements and Ni, Co, or Fe, *Physica Status Solidi (a)* **7,** 199-210.

[46] Wallace, W.E. (1985). Rare Earth-Transition Metal Permanent Magnet Materials, *Progress in Solid State Chemistry*, **16,** 127-162.

[47] Campbell, I. A. (1972). Indirect exchange for rare earths in metals, *Journal of Physics* F, ***2,*** L47-L50.

[48] Buschow, K.H.J. (1977). Intermetalic Compounds of Rare Earth and 3d Transition Metals, *Report on Progress in Physics,* **40**, 1179-1256.

[49] Buschow, K.H.J. (1980). *Ferromagnetic Materials*, Cilt:1, Amsterdam: North-Holland Pub. Co.

[50] **Givord, D. and Lemaire, R.** (1974). Magnetic transition and anomalous thermal expansion in R2Fe17compounds, *IEEE Tranactions on Magnetic*, **10,** 109-113.

[51] Cadogan J.M. (1988) Relative strengths of second-order crystal-field interactions in $R_2M_{14}B$ (R ≡ Nd, Pr; M ≡ Fe, Co), *Journal of The Less Common Metals*, **144,** L15-L19.

[52] Chen-Wen, C. (1977). *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*, Amsterdam: North-Holland Publishing Company.

[53] Gutfleisch, O. (2000). Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes *Journal of Physics. D: Appl.Phys.* **33,** R157-R172.

[54] Liu, J. F. and Walmer, M. H. (2005). Thermal stability and performance data for SmCo 2:17 high-temperature magnets on PPM focusing structures *IEEE Transactions on Electron Devices*, **52**, 899-902.

[55] Liu, J., Vora, P., Dent, P., Walmer, M., Chen, C., Talnagi, J., Wu, S. and Harmer, M. (2007). Thermal Stability and Radiation Resistance of Sm-Co Based Permanent Magnets *Proceedings of Space Nuclear Conference 2007*, Boston, Massachusetts, June 24-28, paper: 2036.

[56] Marc, T. T. (2009). Practical Issues in the Use of NdFeB Permanent Magnets in Maglev, Motors, Bearings, and Eddy Current Brakes (invited paper) *Proceedings of the IEEE* ,**97** No. 11, 1758-1767.

[57] Kaneko, Y. (2000). Highest Performance of Nd-Fe-B Magnet Over 55 MGOe, *IEEE Trancastions on Magnetics*, **36**, 3275-3278.

[58] Coey, J.M.D. (1996). Industrial applications of permanent magnetism *Physica Scripta*, **T66,** 60-69**.**

[59] Lovatt, H.C., Ramsden, V. S. and Mecrow, B.C.(1997). Design of an in-wheel motor for a solar-powered electric vehicle, *Eighth International Conference on Electrical Machines and Drives 1997* (Conf. Publ. No. 444), 234-238.

[60] Chan, C. C., and Chahu, K. T. (1997). An overview of Power electronics in electric vehicles, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, **44**, 3-13.

[61] Hoenderdaal, A. W. (2011). *Can a dysprosium shortage threaten the green economy?* (yüksek lisans tezi) Universiteit Uthrecht, Nedherlands.

[62] Clagett, T.K. (2007). Magnetic Conference, The Primier Conference Focused on the Latest Advancements in Magnetic Applications Materials & Technology, (Sözlü sunum) 4-5 Nisan, Chicago IL. Alındığı tarih: 25.07.2012, adres: http://www.docstoc.com/docs/19733938/The-Global-Permanent-Magnet-Market.

[63] Knotch, K.G., Reinsch, B., and Petzow, G. (1994). *Zeitschrift für Metallkunde***, 85,** Sayı: 5, 350-353.

[64] Tsai, T. S., Chin, T.S., Hsu, S.E., and Hung, M.P. (1989). *IEEE Transactions on Magnetics*, V. MAG-23, No.5, 3607-3609.

[65] Matssura, Y., Hirosawa, S, Yamamoto, H., Fujimura, S., Sagawa, M. and Osamura K. (1985). Phase Diagram of the Nd-Fe-B Ternary System, *Japan. J. Appl Phys.*, **24**, No.8, L635-L637.

[66]. Raghavan, V. (2003). B-Fe-Nd (Boron-Iron-Neodymium), *Journal of Phase Equilibra*, **24,** Sayı: 5, 451-454.

[67] **Schneider, G., Henig, E.-T., Petzow, G. and Stadelmaier, H. (**1986). Phase Relations in the System Fe-Nd-B, *Zeitschrift für Metallkunde***, 77,** 755-761.

[68] Buschow, K.H.J. (1986) New Permanent Magnet Materials, *Materials Science Reports*, **1,** 1-64.

[69] Landgraf, F.J.G., Missel, F.P., Knotch, G., Grieb, B. and Henig, E.-T. (1991). Binary Fe-Nd Metastable Phases in the Solidification of Fe-Nd-B Alloys, *Journal of Applied Physics*, **70** (10), 6107-6109.

[70] Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R. and Kacprzak, L. (1990). *Binary alloy phase diagrams*, ASM, 1734.

[71] Vial, F. Jolu, F., Nevalainen, E., Sagawa, M., Hiraga, K. and Park, K.T. (2002). Improvement of coercivity of Sintered NdFeB Permanent Magnets by Heat Treatment, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **242-245,** 1329-1334.

[72] Li, Y., Kim, Y.B., Kim, M.J., Suhr, D.S., Kim, T.K. and Kim, C.O. (2000). Simple Hot Deformation Process for Fabrication of Anisotropic NdFeB Magnet, *IEEE Transactions on Magnetics*, **36,** 330-3311.

[73] Mishra, R.K., Panchanatan, V. and Croat, J.J. (1996). The microstructure of hot formed neodymium-iron-boron magnetas ith energy product 48 MGOe, *Journal of Applied Physics*, **73**, Sayı: 10, 6470-6472.

[74] Nozieres, J.P., Bathier, P.R. and Taylor, D.W. (1989). Permanent magnets prepared by hot working cast ingots of NdFeB, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* **80**, 88-92.

[75] Hinz, D., Handstein, A. and Harris, I. E. (1994). Microstructure and magnetic properties of anizotropic NdFeB powders from hot rolled ingots by HD process, *IEEE Transactions on Magnetics*, **30**, 601-603.

[76] Nozieres, J.P., Bathier, P.R. and Gavinet ,J. (1988). A novel process for rare earth-iron-boron permanent magnets preparation, *J. Phys. Colloques*, **49** (C8), 667-668.

[77] Yang, J.P. An, K.S., Song, C.Y., Kwon, M., Jeoung, T.S. and Yang, S.C. (1997). A new method for the preparation of anizotropic Nd-Fe-B based magnets, , *IEEE Transactions on Magnetics,* **33,** 3820-3822.

[78] Sinka, V., Kıvackaj, T., Assis, O.B.G. and Ferrante, M. (1995). Upset forged Nd-Fe-B-Cu magnets, *Journal of Alloys and Compounds,* **230,** 42-45

[79] Kwon, H.W., Bowen, P. and Harris, I.R. (1992). Study of Pr-Fe-B-Cu permanent magnets produced by upset forging of cast ingot, *Journal of Alloys and Compounds*, **189**, 131-137.

[80] Shimoda, T., Akioka, K., Kobayashi, O., Yamagami,T., Ohki, T., Miyagawa, M. and Yuri T. (1989). Hot-working behaivor of cast Pr-Fe-B magnets, *IEEE Transactions on Magnetics*, **25**, 5, 4099-4104.

[81] Li, Y., Kim, Y.B., Yoon, T.S., Suhr, D.S., Kim, T.K. and Kim, C.O. (2002). Coercivity enhancement by Zn addition in hot deformed NdFeB magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 242-245,** 2639-1371.

[82] Togunaga, M., Nozawa, Y., Iwasaki, Y., Endoh, M., Tanigawa, S. and Harada, H. (1989). Ga Added Nd-Fe-B Sintered and Die Upset Magnets, *IEEE Transactions on Magnetics,* **25,** 3561-3566.

[83] Brown, D.N., Smith, B., Ma, M. and Campbell ,P. (2004). The Dependence of Magnetic Properties and Hot Workability of Rare Earth-Iron-Boride Magnets Upon Composition, *IEEE Transactions on Magnetics,* **40,** Sayı: 4, 2895-2897.

[84] McGuiness, P.J., Drazic, G., Kobe, S., Brown, D.N. and Ma, B.M. (2004). Magnetic Properties and Microstructures of Nd-Dy-Fe-Co-B-Ga Hot Deformed Magnets, *IEEE Transactions on Magnetics*, **40,** Sayı: 4, 2892-2894.

[85] Kwon, H., Kang, Y. S., Choi, G.S., and Yu, J.H. (2009). Effect of Grain Size and Die Upset Temperature on Texture in Die-Upset Nd-Fe-B Magnet, *IEEE Transactions on Magnetics,* **45,** Sayı: 6, 2590-2593.

[86] Kwon, H. and Yu, J.H. (2009). Texture Studies on Die-Upset Nd-Lean Nd-Fe-(Cu)-Ga-B Alloy, *IEEE Transactions on Magnetics*, **45,** 4435-4438.

[87] Mishra. R.K. (1989). Crystalografic and Magnetic Alignment in Die-Upset Nd-Fe-B Magnets, *Journal of Materials and Engineering*, **11**, 87-93.

[88] Li, L. and Graham, C.D. (1992). The Origin of Crystallografic Texture Produced During Hot Deformation in Rapidly-Quenched NdFeB

Permanent Magnets, *IEEE Transactions on Magnetics,* **28,** Sayı: 5, 2130-2132.

[89] **Khlopkow, K., Gutfleisch, O., Schafer, R., Hinz, D., Müller, K.-H. and Scholtz, L.** (2004). Interaction domains in die upset NdFeB magnets in dependence on the degree of deformation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* **272-276**, e1937-e1939.

[90] Lewis, L. H., Thurston, T.R., Panchanatan, V., Wildgruber, U. and Welch, D.O. (1997). Spatial texture distribution in thermomechanically deformed 2–14–1-based magnet, *Journal of Applied Physics*, **82** No.7, 3430-3440.

[91] **Liu, Y., Ma, Y., Li, J., Li, C., Xie, F. and Chu, L.** (2010). Magnetic Properties and Microstructure Studies of Hot Deformed Nd-Fe-B Magnets With Zr Addition, *IEEE Transactions on Magnetics,* **46,** 2566-2569.

[92] Niazi, A., Poddar, P. and Rastogi, A. K. (2000). A precision, low-cost vibrating sample magnetometer, *Current Science*, **79**, No: 1, 101-109.

[93] Bogner, A., Jouneau, P.-H., Thollet, G., Basset, D. and Gauthier, C. (2007). A history of scanning electron microscopy developments: Towards ‘‘wet-STEM’’ imaging, *Micron* **38,** 390-401.

[94] Scott, R.P.W. (t.y.). *Termal Analysis*, Physical Chemistry Recources, Book 5, (online kitap), Alındığı tarih: 25.11.2011, Adres: http://physicalchemistryresources.com

[95] Url-2 <*http://www.crystdb.nims.go.jp*>, Alındığı tarih: 07.09.2011.

[96] Moreau, J.M. and Paccard, D. (1976). The monoclinic crystal structure of *R*5Co2 (*R* = Pr, Nd, Sm) with the Mn5C2 structure type, *Acta Crystallografia,* **32,** 1654-1657.

[97] Greib, B. ve Henig, E. T. (1991). The Ternary Al-Fe-Nd System, *Zeitschrift für Metallkunde*, **82,** 560-567.

[98] Grieb, B., Henig, E-Th., Martinek, H.H. and Petzow, G. (1990). Phase Relations and Magnetic Properties of new phases in the Fe-Nd-Al and Fe-Nd-C systems and their influence on magnets, *IEEE Transactions on Magnetics,* **26**, Sayı: 5, 1367-1369.

[99] Okamoto, H., Subramanian, P. R., Kacprzak, L. And Massalski, T. B. (1990). Binary alloy phase diagrams, *ASM,* 1213.

[100] Matsuura, Y., Hirosawa, S., Yamamoto, H., Fujimura, S. and Sagawa, M. (1985). Magnetic properties of the $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ system, *Applied Physisc Letter,* **46,** 308.

[101] Chang, W.C., Wang, S.H., Chang, S.J. and Chen, Q. (2000). Magnetic and microstructure Studies of Boron-Enriched $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{11}Fe_{76.5-x}Co_xTi_2B_{10.5}$ (x=0-15) Mlt-Spun Ribbons, *IEEE Transactions on Magnetics,* **36,** No.5, 3312.

[102] Kronmüller, H. (1987). Theory of Nucleation of Fields in Inhomogeneous Ferromegnets, *Phys. Status of Solids (b),* **144,** 385.

[103] Ma, Y., Liu, Y., Li, J., Li, C. and Chu L. (2010). Die-upset $Nd_{11.5}Fe_{72.4}Co_9Nb_1B_{6.1}$ magnets with additions of Zn, Al and Sn, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322,** 2419-2422.

[104] Url-4 <http://www.aksamagnet.com>, Alındığı tarih: 07.07.2012.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülten SADULLAHOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: Kırcali – 26.12.1967

Adres : İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Ayazağa Yerleşkesi, 34469 Maslak / İSTANBUL

E-Posta : sadullahoglu@itu.edu.tr

Lisans : 1993-1997, İstanbul Üniversitesi, Fizik Bölümü

Yüksek Lisans : 1997-2000, Yüksek Lisans, İ.T.Ü. Nükleer Enerji Enstitüsü Nükleer Enerji Programı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Sadullahoğlu, G.** Altuncevahir, B., Addemir, O.A., 2012: Investigation of Grain Boundary Compositions and Magnetic Properties of Hot-Worked $Nd_{18}Tb_1Fe_{66.5}Co_5Al_{1.5}B_8$ Magnets. *2th International Advances in Physics & Materials Science Congress*, April 26-29, 20012 Antalya, Turkey.