Hibrit ve Elektrikli Araçlar için Yüksek Performanslı (Sert) Kalıcı Mıknatısların Hızlı Katılaştırma Yöntemi ile Üretimi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 114M501

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK

Araştırmacı:

Yrd. Doç. Dr. Hülya KAFTELEN ODABAŞI

Danışman:

Prof. Dr. EKREM YANMAZ

Bursiyerler:

Kürşat İCİN

Deha Emre KANAR

Abdurrahim METOĞLU

Murat EROĞLU

Sefa Emre SÜNBÜL

Ömer ŞAHİN

KASIM 2017

TRABZON

ÖNSÖZ

1001 program kodlu ve **114M501** numaralı **" Hibrit ve Elektrikli Araçlar için Yüksek Performanslı (Sert) Kalıcı Mıknatısların Hızlı Katılaştırma Yöntemi ile Üretimi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi"** isimli proje üç yıllık bir çalışma ile sonuçlandırılmıştır. Proje kapsamında $Nd_{33}Fe_{66}B$ (%ağ.) (veya $Nd_{15}Fe_{77}B_{8,}$ %at.) alaşımına $Nd_{(33-x)}Fe_{(67-y)}B$ (x =1-7 %ağ. Ce) (y= 2 %ağ. Co, Ti ve Ni) formülasyonu doğrultusunda Co, Ti, Ni ve Ce elementeri katılarak, hızlı katılaştırma (melt spinning) yöntemiyle kalıcı (sert) mıknatıs üretimi çalışması gerçekleştirilmiştir.

Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar 1983 yılında ilk defa keşfedilmiş, keşfedildikleri tarihten bugüne değin bu mıknatıslar üzerindeki araştırmalar devam edegelmiştir. Gelinen noktada, Nd-Fe-B esaslı mıknatısların katkısız ve katkı elementli onlarca türü ortaya çıkmıştır. Bu mıknatıslar konusunda uluslararası literatürde pek çok çalışma mevcuttur ve halen bu çalışmalar artarak devam etmektedir. Çok kıymetli olan bu mıknatıslar konusunda, ulusal ölçekte maalesef yeterince çalışma yoktur. Az sayıda yapılmış olan çalışmaların çoğunda, alaşıma katma değeri yüksek olmayan ve mikroyapıyı zenginleştirmeyen mekanik alaşımlama yöntemi tercih edilmiştir. Ancak bu tür yöntemler ile elde edilen manyetik ve termal özellikler de sınırlı olmaktadır.

Bu proje çerçevesinde çok geniş kapsamlı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sayesinde pek çok proses parametresi denenmiş, deneysel veriler ve bulgular elde edişmiş, Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar konusunda ulusal ve uluslararası literatüre pek çok yenilik katılmıştır. Proje kapsamında, içeriği tamamen projeden elde edilen bulgulardan oluşan bir adet yüksek lisans tezi tamamlanmış, bir adeti basılmış ve bir adeti editör incelemesinde olan iki adet Sci makale yapılmış ve altı adet uluslararası konferans bildirisi sunulmuştur. Sci makale ve bildiri konusundaki çalışmalarımız halen devam etmektedir.

Sonuç itibariyle; yürütülen bu proje sayesinde çok geniş kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilmiş, çok kıymetli bulgular elde edilmiştir. Vermiş oldukları destekle bu çalışmanın yürütülmesini sağlayan sayın **TÜBİTAK** yetkililerine ve özellikle **MAG Mühendislik Araştırma Destek Grubu** yetkili ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK

Proje Yürütücüsü

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....i
İÇİNDEKİLER.....ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....v
TABLOLAR DİZİNİ.....xvi
ÖZET.....xvii
ABSTRACT.....xxxviii
1. GİRİŞ.....1
1.1. Manyetizma.....13
1.2. Manyetik Moment.....14
1.3. Malzemelerin Manyetik Özelliklerin Sınıflandırılması.....16
1.3.1. Diyamanyetizma.....16
1.3.2. Paramanyetizma.....17
1.3.3. Ferromanyetizma.....17
1.3.4. Ferrimanyetizma.....18
1.3.5. Antiferromanyetizma.....19
1.4. Değiş-Tokuş (Exchange) Enerjisi.....20
1.5. Manyetik Anizotropi.....22
1.5.1. Kristal Anizotropisi.....22
1.5.2. Şekil Anizotropisi.....25
1.5.3. Stres Anizotropisi.....27
1.6. Sıcaklığın Manyetik Davranış Üzerindeki Etkisi.....28
1.7. Manyetik Domenler.....29
1.7.1. Tek (Single) Domen.....30
1.7.2. Domen Duvarının Yapısı ve Özellikleri.....31
1.8. Histerezis Çevrimi.....33
1.9. Koersivite Mekanizmaları.....35
1.10. Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması.....37
1.10.1. Yumuşak Manyetik Malzemeler.....38
1.10.2. Sert Manyetik Malzemeler.....38
1.11. Nd-Fe-B Esaslı Mıknatısların Yapısal ve Manyetik Özellikleri.....42
1.11.1. Nd-Fe-B Alaşımının Denge Diyagramları.....43
1.11.2. Nd-Fe-B Mıknatısların Mikroyapısal Özellikleri.....46
1.11.3. Nd-Fe-B Esaslı Mıknatısların Üretim Yöntemleri.....48

1.12. Literatür Özeti....50
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR....57
2.1. Kullanılan Malzemeler....57
2.2. NdFeB Esaslı Kalıcı (Sert) Manyetik Malzeme Üretim Yöntemi....58
2.3. Kullanılan Melt Spinning Düzeneği....59
2.4. Bakır Diskin Soğutulması İşlemi....62
2.5. Melt Spinning Yöntemiyle $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozlarının Üretimi....63
2.5.1. Element Katkısız $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ Alaşımı Tozların Üretimi....63
2.5.2. Element Katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Üretimi....64
2.6. Vakum Ortamında ve Koruyucu Atmosferde Bilyeli Öğütme İşlemi....65
2.7. Ortalama Toz Boyutu Ölçümü....68
2.8. $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Sinterlemesi....69
2.9. Metalografik İşlemler....72
2.10. Üretilen Tozların Morfoloji ve Mikro Yapı İncelemeleri....72
2.11. X-Işını Kırınımı Ölçümleri....75
2.12. Termal Analizler....76
2.13. Titreşimli Örnek Manyetometresi....77
3. BULGULAR VE İRDELEME....78
3.1. Element Katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Morfolojik İncelemeleri....79
3.1.1. Düz Disk ile Üretilen Tozların Morfolojik Karakterizasyonu....79
3.1.2. Düz Disk Üretilen Tozların Yüzey Karakterizasyonu....84
3.1.3. Dokulu Disk İle Üretilen Tozların Morfolojik Karakterizasyonu....86
3.1.4. Disk Yüzey Profilinin Toz Boyutu Üzerindeki Etkisi....91
3.1.5. Öğütülen Tozların Morfolojik İncelmeleri....94
3.2. Mikroyapı İncelemeleri....106
3.2.1. $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ İngot Alaşımının Mikroyapı İncelemeleri....107
3.2.2. Soğutmasız Düz Disk ile Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri....110
3.2.3. Soğutmalı Düz Disk Kullanılarak Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri....117
3.2.4. Soğutmasız Dokulu Disk Kullanılarak Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri....123
3.2.5. Soğutmalı Dokulu Disk ile Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri....127
3.3. Element Katkılı Nd-Fe-B Esaslı Alaşımların Üretimi....131
3.3.1. Co Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri....133
3.3.2. Ni Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri....139
3.3.3. Ti Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri....144
3.3.4. Ce Katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri....149
3.4. Öğütülen Katkı Elementsiz ve Katkı Elementli Tozların XRD Analizleri....165
3.4.1. Katkı Elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ Alaşımı Tozların XRD Analizi....165

3.4.2. Katkı Elementli $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ Alaşımı Tozların XRD Analizi 166
i) $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B_1$ Alaşımı Tozların XRD Analizi 167
3.5. Sinterlenen Nd-Fe-B Esaslı Mıknatısların Mikroyapısal İncelemeleri 172
3.6. Manyetik Özelliklerin İncelenmesi.....178
3.6.1. İngot Alaşımın Manyetik Karakterizasyonu 178
3.6.2. Katkı Elementsiz ve Öğütülmemiş $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu.....179
3.6.3. Katkı Elementsiz ve Soğutmasız Düz Disk İle Üretilmiş, Öğütülmüş $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu 180
3.6.4. Katkı Elementsiz ve -5 °C'ye Soğutulan Düz Disk İle Üretilmiş, Öğütülmüş $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu 183
3.6.5. Katkı Elementsiz ve Soğutmasız Dokulu Disk İle Üretilmiş, Öğütülmüş $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu 185
3.6.6. Katkı Elementsiz ve -5 °C'ye Soğutulan Dokulu Disk İle Üretilmiş, Öğütülmüş $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu 187
3.7. Element Katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu.....189
3.7.1. Co Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu 189
3.7.2. Ni Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu.....191
3.7.3. Ti Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu 193
3.7.4. Farklı Oranlarda Ce İçeren $(Nd,Ce)_{33}Fe_{66}B$ Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu.....195
3.8. Farklı Bileşimlerdeki Sinterlenmiş Mıknatısların Manyetik Karakterizasyonu 200
3.9. Termal Özelliklerin Karakterizasyonu 205
3.9.1. İngot Alaşımın Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu 206
3.9.2. Katkı Elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu..206
3.9.3. Katkı Elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu.....211
4. SONUÇLAR 228
5. KAYNAKLAR.....232

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Sert mıknatısların manyetik özelliklerinin boyutlarına göre karşılaştırılması 4
Şekil 1.2. Endüstriyel olarak kullanılan mıknatısların çalışma sıcaklıklarının karşılaştırılması 6
Şekil 1.3. Yörüngesel ve spin momentlerinin şematik gösterimi. 15
Şekil 1.4. Çiftleşmiş elektronlar üzerinde oluşan manyetik momentler.....15
Şekil 1.5. Diyamanyetik davranışın şematik olarak gösterimi 17
Şekil 1.6. Paramanyetik davranışın şematik olarak gösterimi 17
Şekil 1.7. Ferromanyetik davranışın şematik gösterimi.....18
Şekil 1.8. Ferrimanyetik davranışın şematik olarak gösterimi 19
Şekil 1.9. Antiferromanyetik davranışın şematik olarak gösterimi 20
Şekil 1.10. Bazı elementlerde, atom yarıçapı ile 3d enerji seviyesi arasında değiş-tokuş enerjisindeki değişim.....22
Şekil 1.11. Demir elementinin manyetik anizotropisi.....23
Şekil 1.12. Kobalt elementinin manyetik anizotropisi. 23
Şekil 1.13. Kristal yüzeyinde oluşan manyetik kutuplar ve kristal içerisinde oluşan demanyetizasyon alanı 26
Şekil 1.14. Kalem şeklinde uzamış elips biçimli parçacıklar için demanyetizasyon faktörünün değişimi.....26
Şekil 1.15. Pozitif stress anizotropisi, a) çekme kuvvetlerinin etkisinde, b) basma kuvvetlerinin etkisinde 28
Şekil 1.16.Sıcaklığın manyetik malzeme üzerindeki etkisi. a) Oda sıcaklığında, b) Curie sıcaklığının üzerinde, manyetik alan etkisi altındaki malzemenin manyetik momentlerindeki değişim 29
Şekil 1.17. Birden fazla domen içeren malzemede, manyetik alan etkisi altında domenlerin yönlenmesinin şematik olarak gösterimi 30
Şekil 1.18. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde domen yapısının şematik gösterimi. a) Tek domen, b) ikili domen, c) kapalı domen. 30
Şekil 1.19. Domen duvarının 180°'lik hareketi. 33
Şekil 1.20. Manyetizasyon sırasında domen duvarlarının ve domenlerin manyetik alan etkisi altında dönme hareketleri, b) gerekli olan manyetizasyonun şematik gösterimi 34
Şekil 1.21. Tipik bir histerezis çevrimi.....35
Şekil 1.22. Yumuşak ve sert manyetik malzemelere ait histerezis eğrileri 38
Şekil 1.23. Sert mıknatıs malzemede maksimum enerji ürününün gösterimi 39

Şekil 1.24. Nd-Fe ikili denge diyagramı (Kumar 2004).....43
Şekil 1.25. Nd-Fe-B alaşımının üçlü faz diyagramı 45
Şekil 1.26. Nd:B=2:1 olan Nd-Fe-B alaşımının ikili (presobinary) faz diyagramı 45
Şekil 1.27. a) $Nd_2Fe_{14}B$ fazının kristal yapısı, b) bor içeren üçgen prizma 47
Şekil 1.28. Melt spinning sisteminin şematik görünümü.....50
Şekil 2. 1. Kullanılan melt spinning ünitesinin şematik resmi. 1-Bakır disk, 2-metal eritme potası, 3-İndüksiyon bobini, 4-Pota-disk arası mesafe ayar mekanizması, 5-Vakum odası kapağı, 6-Turbomoleküler vakum pompası, 7-mekanik vakum pompası, 8-İndüksiyon ısıtma ünites.....61
Şekil 2. 2. Melt spinning ünitesi fotoğraf görüntüsü. 61
Şekil 2. 3. Toz üretiminde kullanılan diskler. a) düz disk, b) dokulu disk. 62
Şekil 2. 4. Melt spinning diski soğutma sisteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi. ...63
Şekil 2. 5. Proje kapsamında tasarlanan ve öğütme işleminin gerçekleştirildiği koruyucu atmosferli değirmen. 67
Şekil 2. 6. Öğütme işleminin yapıldığı, tek hazneli gezegen tip öğütme cihazı.....67
Şekil 2. 7. Kurutma işlemlerinin gerçekleştirildiği liyofilizatör.....68
Şekil 2. 8. Retch marka elek analizi cihazı.....69
Şekil 2. 9. Lazer saçınımlı parçacık boyut ölçüm cihazı 69
Şekil 2. 10.Tozların preslenmesinde kullanılan PLC kontrollü, 60 ton kapasiteli hidrolik pres.....71
Şekil 2. 11. Sinterleme işleminin gerçekleştirildiği fırın. 71
Şekil 2. 12. Zeiss marka taramalı elektron mikroskobu. 73
Şekil 2. 13. FEI marka taramalı elektron mikroskobu (SEM). 74
Şekil 2. 14. FEI marka G2 F30 model geçirimli elektron mikroskobu (TEM). 74
Şekil 2. 15. FEI marka Talos F200S model geçirimli elektron mikroskobu 75
Şekil 2. 16. X'pert Powder^3 model X-ışını difraktometresi. 76
Şekil 2. 17. Linseis marka PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı.....77
Şekil 2. 18. LDJ marka 9600 model VSM cihazı. 78
Şekil 2. 19. Titreşimli örnek manyetometresinin şematik çalışma prensibi.....80
Şekil 3. 1. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -25 µm/tava……..……..80
Şekil 3. 2. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -36/+25 µm. 80
Şekil 3. 3. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -45/+36 µm. 81
Şekil 3. 4. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -63/+45 µm. 81

Şekil 3. 5. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -90/+63 µm. 82
Şekil 3. 6. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -125/+90 µm. 82
Şekil 3. 7. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -180/+125 µm. 83
Şekil 3. 8. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -250/+180 µm. 83
Şekil 3. 9. Düz disk kullanılarak üretilen tozların serbest yüzeyleri ve bu yüzeylerde
oluşan metal akış çizgileri. 84
Şekil 3. 10. Düz disk ile üretilen şeritlerin disk ile temas eden yüzeyleri ve bu
yüzeylerde oluşan gaz boşlukları. 85
Şekil 3. 11. $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşım tozlarının EDS analiz sonuçları. 85
Şekil 3. 12. Geçirimli elektron mikroskobundan (TEM) alınan SEAD görüntüsü, a) -5 °C'ye
soğutulan diskle üretilen tozlar, b) soğutmasız diskle üretilen tozlar. 86
Şekil 3. 13. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -25/tava µm. 87
Şekil 3. 14. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -36/+25 µm. 88
Şekil 3. 15. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -45/+36 µm. 88
Şekil 3. 16. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -63/+45 µm. 89
Şekil 3. 17 Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -90/+63 µm. 89
Şekil 3. 18. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -125/+90 µm. 90
Şekil 3. 19. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -180/+125 µm. 90
Şekil 3. 20. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları.
Elek aralığı olarak toz boyutları: -250/+180 µm. 91
Şekil 3. 21. Düz yüzeyli ve dokulu diskler kullanılarak üretilen tozların elek analiz
sonuçları. a) Yüzeyi düz disk, b) yüzeyi dokulu disk. 92
Şekil 3. 22. Düz disk ve dokulu disk kullanılarak üretilen ve farklı elek aralıklarına
ait tozların master sizer cihazından elde edilen normal dağılım eğrileri ve
ortalama parçacık boyutlarının karşılaştırılması. a) ve b) düz diske ait grafikler,
c) ve d) dokulu diske ait grafikler. 93

Şekil 3. 23. Yüzeyi düz ve dokulu diskler kullanılarak üretilen tozların ortalama toz boyutlarının (d_{50}) karşılaştırılması. 94
Şekil 3. 24. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 90 dk. ..96
Şekil 3. 25. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 150 dk. 96
Şekil 3. 26. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 210 dk. 97
Şekil 3. 27. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 270 dk. 97
Şekil 3. 28. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 330 dk. 98
Şekil 3. 29. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 390 dk. 98
Şekil 3.30. Yüzeyi düz disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımına ait pulsu tozların 330 dk.'lık öğütme işlemi sonrası SEM'de elde edilen EDS analiz sonuçları.....99
Şekil 3. 31. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 90 dk. 100
Şekil 3. 32. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 150 dk. 100
Şekil 3. 33. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 210 dk. 101
Şekil 3. 34. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 270 dk. 101
Şekil 3. 35. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 330 dk. 102
Şekil 3. 36. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 390 dk. 102
Şekil 3. 37. $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımına ait küresel tozların 330 dk'lık öğütme işlemi sonrası elde edilen EDS analiz sonuçları. 103
Şekil 3. 38. Aynı öğütme süresi için geçirimli elektron mikroskobundan (TEM) elde edilen aydınlık alan görüntüsü. a) Pulsu tozlar, b) küresel tozlar. 104
Şekil 3. 39. $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımına ait pulsu tozların bilyeli öğütme işlemi sonucu ortalama parçacık boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi. 105
Şekil 3. 40. $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımına ait küresel tozların bilyeli öğütme işleminde parçacık boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi 106
Şekil 3. 41. a) $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ ingot alaşımının SEM'de çekilen mikroyapısı, b) Yüksek büyültmede fazların dağılımı.....108
Şekil 3. 42. $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ ingot alaşımının EDS analizi, a) ingot alaşımın mikroyapısı b) $Nd_2Fe_{14}B$ fazı, b) Nd'ca zengin faz, c) α-Fe fazı. 109
Şekil 3. 43. $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ ingot alaşımın X-ışınları kırınım deseni. 110
Şekil 3. 44. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 μm. 111

Şekil 3. 45. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 19 µm. 111
Şekil 3. 46. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 24 µm. 112
Şekil 3. 47. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 45 µm. 112
Şekil 3. 48. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 48 µm. 113
Şekil 3. 49. (a) $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozun mikroyapısı, (b) Üretilen tozların HRTEM fotoğrafı, (c) $Nd_2Fe_{14}B$ fazı EDS analiz sonuçları, (d) Nd'ca zengin fazın EDS analiz sonuçları. 114
Şekil 3. 50. $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ ingot alaşımın ve melt spinning yöntemi ile soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen tozların XRD analizi sonuçları. 115
Şekil 3.51. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı pulsu tozların ortalama mikroyapı tane boyutu-toz kalınlığı ile soğuma hızı değişimi. 116
Şekil 3. 55. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 15 µm. 118
Şekil 3. 53. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 24 µm. 118
Şekil 3. 54. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 28 µm. 119
Şekil 3. 55. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 34 µm. 119
Şekil 3. 56. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 40 µm. 120
Şekil 3. 57. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 52 µm. 120
Şekil 3. 58. (a, b) Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımına ait tozun farklı büyültmelerdeki mikroyapıları. EDS analiz sonuçları: (c) $Nd_2Fe_{14}B$ fazı, (d) Nd'ca zengin faz. 121
Şekil 3. 59. Soğutmalı ve soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen tozlarla $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ ingot alaşımına ait XRD desenleri. 122
Şekil 3.60. -5 °C'ye soğutulmuş düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı pulsu tozlarda, toz kalınlığı-hücre boyutu ve soğuma hızı değişimi. 123
Şekil 3. 61. Dokulu disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz çapı 68 µm. 124

Şekil 3. 62. Dokulu disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz çapı 82 µm. 125
Şekil 3. 63. Dokulu disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz çapı 110 µm 125
Şekil 3. 64. Dokulu disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz çapı 170 µm. 126
Şekil 3. 65. (a, b) Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozlar, EDS analiz sonuçları: (c) $Nd_2Fe_{14}B$ faz bölgesi (d) Nd'ca zengin faz bölgesi. 127
Şekil 3. 66. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 36 µm. 128
Şekil 3. 67. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 166 µm. 128
Şekil 3. 68. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 272 µm. 129
Şekil 3. 69. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 360 µm. 129
Şekil 3. 70. Melt spinning yöntemiyle soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşım tozunun mikroyapısı. (a) Tozun genel mikroyapısı, (b) yüksek büyültmedeki detaylı mikroyapı. 130
Şekil 3. 71. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların EDS analizi sonuçları. a) $Nd_2Fe_{14}B$ fazı b) α-Fe fazı. 131
Şekil 3. 72. Co, Ni ve Ti elementi eklenerek üretilmiş $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ esaslı ön alaşımlar. 132
Şekil 3. 73. Farklı oranlarda Ce elementi eklenerek üretilmiş $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ esaslı ön alaşımlar. 133
Şekil 3. 74. Co elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 µm. 134
Şekil 3. 75. Co elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 6 µm. 134
Şekil 3. 76. a), b), c) Co katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. d) Tane içi bölgenin EDS analizi, e) tane sınırı bölgenin EDS analizi, f) tane içi bölgenin EDS analizi. 136
Şekil 3. 77. Co katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımına ait tozların XRD deseni. 137
Şekil 3. 78. Co katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı. 138
Şekil 3. 79. Ni elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 20 µm. 139

Şekil 3. 80. Ni elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 µm. 140
Şekil 3. 81. a) ve c) $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. b) Tane içi $Nd_2Fe_{14}Ni_2B$ sert manyetik fazın EDS analizi sonucu, d) Nd'ca zengin fazın EDS analizi sonucu. 141
Şekil 3. 82. Ni elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{44}Ni_2B$ alaşımı pulsu tozların XRD deseni. 142
Şekil 3. 83. Ni katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı. 143
Şekil 3. 84. Ti elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 21 µm. 144
Şekil 3. 85. Ti elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 4,6 µm. 145
Şekil 3. 86. (a), (b), (c). $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. (d) ve (e) tane içi bölgenin EDS analiz sonuçları, (f) tane sınırının EDS analizi. 146
Şekil 3. 87. Ti elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı pulsu tozların XRD kırınım deseni. 147
Şekil 3. 88. Ti katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı. 148
Şekil 3. 89. %3 Ce elementi katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 2,4 µm. 150
Şekil 3. 90. %3 Ce elementi katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 8,9 µm. 150
Şekil 3. 91. %3 Ce elementi katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 12 µm. 151
Şekil 3. 92. (a), (b), (c) $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. (d) ve (e) tane içi bölgenin EDS analiz sonuçları, (f) tane sınırının EDS analizi. 152
Şekil 3. 93. %3 Ce elementi katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{64}B$ alaşımı tozların XRD kırınım deseni. 153
Şekil 3. 94. %3 Ce elementi katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{64}B$ alaşımı tozlarının TEM'den elde edilen ayrıntılı mikroyapısı. 154
Şekil 3. 95. Üretilen %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapısı. Pulsu toz kalınlığı 20 µm 155
Şekil 3. 96. Üretilen %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapısı. Pulsu toz kalınlığı 24 µm. 156
Şekil 3. 97.(a),(b) %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapıları, c) $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ tane içi sert manyetik fazın EDS analiz sonucu, d) tane sınırının EDS analizi. 157
Şekil 3. 98. $Nd_{30}Ce_3Fe_{64}B$ ve $Nd_{28}Ce_5Fe_{64}B$ alaşım tozlarının XRD kırınım deseni. 158
Şekil 3. 99. %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{64}B$ alaşım tozlarının TEM görüntüsü. 159

Şekil 3. 100. %7 Ce elementi katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 11 μm. 160
Şekil 3. 101. %7 Ce elementi katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 23 μm. 161
Şekil 3. 102. %7 Ce elementi katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapı ve EDS analiz sonuçları. (a) Mikroyapı görüntüsü, b) $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ sert manyetik fazın EDS analizi, c) Nd'ca zengin fazın EDS analizi. 162
Şekil 3. 103. Farklı oranlarda Ce elementi içeren alaşımlara ait XRD desenleri. 163
Şekil 3. 104. $Nd_{26}Ce_7Fe_{64}B$ alaşımı tozlarının TEM görüntüsü. 164
Şekil 3. 105. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşım tozlarının 90, 150, 210, 270, 330 ve 390 dk'lık öğütme işlemi sonrası yapılan XRD analizinden elde edilen kırınım desenleri.....166
Şekil 3. 106. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri. 167
Şekil 3. 107. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri. 168
Şekil 3. 108. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B_1$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri. 169
Şekil 3. 109. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri. 170
Şekil 3. 110. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri. 171
Şekil 3. 114. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B_1$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri. 172
Şekil 3. 112. Katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı. 174
Şekil 3. 113. Co katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.....175
Şekil 3. 114. Ni katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.....175
Şekil 3. 115. Ti katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.....176
Şekil 3. 116. %3 Ce katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.....176
Şekil 3. 117. %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.....177

Şekil 3. 118. %7 Ce katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı. 177
Şekil 3. 119. a) $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımının M-H eğrisi, b) ikinci bölgeden alınan demanyetizasyon eğrisi 178
Şekil 3. 120. Farklı üretim şartlarında melt spinning yöntemiyle üretilen, katkı elementsiz ve öğütülmemiş durumdaki $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların M-H eğrileri. 179
Şekil 3. 121. Farklı üretim şartlarımda üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların M-H eğrilerinin ikinci bölgelerinden alınan demanyetizasyon eğrileri. 180
Şekil 3. 122. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri. 182
Şekil 3. 123. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri. 183
Şekil 3. 124. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen ve öğütme işlemine tabi tutulan tozların öğütme süresine bağlı olarak M-H eğrilerinin değişimi. 184
Şekil 3. 125. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen ve öğütme işlemine tabi tutulan tozların öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri. 185
Şekil 3. 126. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri. 186
Şekil 3. 127. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri. 187
Şekil 3. 128. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri. 188
Şekil 3. 129. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri. 189
Şekil 3. 130. Co katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar. 191
Şekil 3. 131. Ni katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar. 193
Şekil 3. 132. Ni katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar. 195
Şekil 3. 133. %3 Ce katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar. 197
Şekil 3. 134. %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar. 198
Şekil 3. 135. %7 Ce katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar. 200

Şekil 3. 136. Sinterleme işlemi sonrası katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ mıknatısının M-H eğrisi. 202
Şekil 3. 137. %2 Co katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi. 202
Şekil 3. 138. %2 Ni katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi. 203
Şekil 3. 139. %2 Ti katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi. 203
Şekil 3. 140. %3 Ce katkılı $Nd_{30}Ce_3e_{66}B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi. 204
Şekil 3. 141. %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5e_{66}B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi. 204
Şekil 3. 142. %7 Ce katkılı $Nd_{26}Ce_7e_{66}B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi. 205
Şekil 3. 143. Toz üretiminde kullanılan $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımının DSC eğrisi. 206
Şekil 3. 144. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi. 207
Şekil 3. 145. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi. ...207
Şekil 3. 146. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi. 208
Şekil 3. 147. -5 °C'ye soğutulan dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi. 208
Şekil 3. 148. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların 390 dk. öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi. 209
Şekil 3. 149. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların 390 dk. öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi. 210
Şekil 3. 150. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların 390 dk. öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi. 210
Şekil 3. 151. -5 °C'ye soğutulan dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların 390 dk. öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi. 211
Şekil 3. 152. Co katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar. 212
Şekil 3. 153. Ni katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar. 214
Şekil 3. 154. Ti katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar. 216
Şekil 3. 155. Ce katkılı öğütülmemiş tozların DSC eğrileri. 218
Şekil 3. 156. Ce katkılı 390 dak öğütülmüş tozların DSC eğrileri. 219

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1 Manyetizmanın gelişimi 2
Tablo 1.2. NdFeB esaslı sert mıknatısların kullanım alanları 7
Tablo 1.3. Manyetik niceliklerin sembolleri ve birimleri. 14
Tablo 1.4. 3d geçiş elementlerinin manyetik momentleri 16
Tablo 1.5. Bazı sert mıknatıs malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması. 41
Tablo 1.6. Farklı mıknatısların Curie sıcaklığı ile maksimum çalışma sıcaklıklarının karşılaştırılması. 42
Tablo 1.7. Nd-Fe-B üçlü faz sisteminde katılaşma sırasında meydana gelen reaksiyonlar…46
Tablo 2. 1. Kalıcı manyetik malzeme üretiminde kullanılan $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ ingot alaşımın kimyasal bileşimi……..…….57
Tablo 2. 2. Katkı elementli $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı oluşturmak amacıyla satın alınan elementlerin özellikleri ve saflık oranları. 57
Tablo 2. 3. Melt spinning yöntemiyle element katkısız $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı tozların üretiminde kullanılan parametreler. 64
Tablo 2. 4. Co, Ni ve Ti elementleri katkılı $Fe_{66-x}M_xNd_{33}B_1$ alaşımlarının kimyasal kompozisyonları. 65
Tablo 2. 5. Ce elementi katkılı $Fe_{66-x}M_xNd_{33}B_1$ alaşımların kimyasal kompozisyonları. 65

ÖZET

“Hibrit ve elektrikli araçlar için yüksek performanslı sert (kalıcı) mıknatısların hızlı katılaştırma yöntemi ile üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesi”, başlıklı bu projede melt spinning yöntemiyle Nd-Fe-B esaslı ve elementi katkılı ($Nd_{(32-x)}Fe_{(67-y)}B_1$ (x =1-7 %ağ. Ce) (y=2 %ağ. Co, Ti ve Ni) mıknatısların üretimi gerçekleştirilmiştir. Proje iki aşamada gerçekleştirilmiş olup; birinci aşamada katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı denenmiştir. Buradan elde edilen optimum parametreler kullanılarak projenin ikinci aşamasına geçilmiş, Co, Ni, Ti ve Ce katkılı Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar üretilmiştir. Projenin her iki aşamasında üretilen katkısız ve katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşım tozlarının mikroyapıları SEM, TEM, XRD çalışmalarıyla ayrıntılı olarak incelenmiş, mikroyapı ile manyetik ve termal özellikler arasındaki ilişkiler ortaya çıkartılmıştır. Katkısız ve katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ esaslı mıknatısların üretimi için optimum üretim parametreleri; -5 °C’ye soğutulan disk ile ve 52 m/s’lik disk hızıyla üretilen pulsu şekilli tozların 390 dak vakum atmosferi altında ve koruyucu yüzey aktif madde ortamında (oleik asit+hekzan+heptan) öğütülerek, 1050 °C’de 90 dak argon atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilmiştir. Bu parametreler doğrultusunda, -5 °C’ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen katkısız ve öğütülmemiş durumdaki $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımı pulsu tozların koersivite değeri 2,8 kOe olarak bulunmuş, bu tozların koruyucu ortamda ve vakum altında gerçekleştirilen 390 dk.’lık öğütme işleminin sonucunda koersiviteleri 4,37 kOe’e yükselmiştir. Co, Ti, Ni ve Ce katkı elementleri içerisinde en yüksek koersivite değeri Ti katkı elementi ile elde edilmiştir. Melt spinning yöntemiyle üretilen ve sonrasında koruyucu ortamda öğütülen $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşım tozlarının koersivite değerleri sırasıyla 3,52 kOe ve 6,4 kOe olarak tespit edilmiştir. Öğütülen $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşım tozlarının koruyucu argon atmosferi altında 1050 °C’de 90 dk. sinterlenmesiyle koersivite değeri 7.6 kOe’e yükselmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hibrit araçlar, Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar, Melt spinning yöntemi, Manyetik özellikler.

ABSTRACT

In this project, which entitled as “Production of high performance hard (permanent) magnets for hybrid and electrical vehicles by rapid solidification method and improving their properties”, Nd-Fe-B based and element additive ($Nd_{(32-x)}Fe_{(67-y)}B_1$ (x =1-7 ağ.% Ce) (y=2 ağ.% Co, Ti and Ni) permanent magnets have been produced by melt spinning method. The Project was carried out in two stages; the additive-free $Nd_{33}Fe_{66}B$ (wt.%) magnets were produced and tested to specify the optimum process parameters in the first stage. The Co, Ni, Ti and Ce additive and Nd-Fe-B based permanent magnets were obtained in the second stage by using optimum process parameters. The microstructures of additive free and element additive $Nd_{33}Fe_{66}B$ alloy powders were investigated in detailed manner by SEM, TEM and XRD studies, and the relationships between microstructure and magnetic and thermal properties were revealed. The optimum production parameters were specified as -5 °C wheel temperature, 52 $m.s^{-1}$ wheel speed, flaky shaped powders, high energy ball milling for 390 minutes in vacuum atmosphere and surface active agent environment (olec acid+hexane+heptane), sintering for 90 minutes at 1050 °C in argon atmosphere, to produce additive free and element additive $Nd_{33}Fe_{66}B$ permanent magnets. In accordance with these parameters, the coercivity values were obtained as 2.8 kOe for for additive free and unmilled (as-spun) $Nd_{33}Fe_{66}B$ alloy powders and 4.37 kOe for additive free and 390 minutes ball milled $Nd_{33}Fe_{66}B$ alloy powders. The maximum coercivity value among Co, Ti, Ni and Ce additive elements was obtained for Ti added $Nd_{33}Fe_{66}B$ alloy powders. The coercivity values were obtained as 3.52 kOe for unmilled (as-spun) Ti added $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alloy powders, 6.4 kOe for 390 minutes ball milled $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alloy powders. The coercivity value increased from 6.4 kOe to 7.6 kOe for 1050 °C and 90 minutes sintered $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alloy powders which were ball milled for 390 minutes protective environment.

Key Words: Hybrid vehicles, Nd-Fe-B based magnets, Melt spinning method, Magnetic properties.

1. GİRİŞ

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

Manyetizma genel olarak, malzemelerin birbiri üzerinde uyguladıkları itme ve çekme kuvvetleri sonucu ortaya çıkan fiziksel bir özelliktir. Manyetikleşme veya mıknatıslanma olayı olarak açıklanan manyetizma, binlerce yıldan beri bilinmektedir. Manyetizma alanında eski çağlardan günümüze kadar olan gelişmeler Tablo 1.1'de gösterilmiştir. Manyetizmada modern anlayış William Gilbert'in 1600 yılında yayınladığı "De Magnet, Magneticisque Corporibus et de Magno Magnete Tellure" eseriyle başlamıştır. William Gilbert deneylerinde, dünyanın kendisinin büyük bir mıknatıs olduğu ve bunun sonucu olarak pusulanın kuzeyi gösterdiğini tespit etmiştir. 1819 yılında Oerstead, akış taşıyan telin pusula iğnesini saptırdığını keşfederek elektrik ve manyetizma arasındaki bağlantıyı kurmuştur. 1825 yılına ise Sturgeon tarafından ilk elektromıknatıs üretilmiştir. İlk manyetik malzeme olarak keşfedilen demir için ilk histerezis döngüsü Warburg tarafından 1880'de ortaya konmuştur. Manyetik özellik göstermeyen elementler ile ilgili olarak paramanyetizma ve diamanyetizma teorileri Langevin tarafından 1895 yılında öngörülmüştür. 1906 yılında Pierre Ernst Weiss ferromanyetizma teorisini geliştirmiştir. Weiss'in bu teorisi, kalıcı mıknatıs özelliği taşıyan belirli malzemeler için temel mekanizmadır. Elektronların kendi eksenleri ve çekirdek etrafında dönmeleri ve bunların arasındaki değişen etkileşimleri içeren manyetizma fiziği ise, 1920'lerde geliştirilmiştir. Manyetizma ile ilgili bu gelişmeler yaşanırken, manyetik malzemelerle ilgili çalışmalar devam etmiş ve bugün farklı özelliklerde pek çok manyetik malzeme kullanıma sunulmuştur. Bu malzemeler arasında; manyetik KS çeliği, KM çeliği,

ferritler, alüminyum, nikel ve kobalt elementlerinin bir araya gelmesiyle oluşan Alnico mıknatıslar, Sm-Co ve NdFeB esaslı nadir toprak elementlerini içeren mıknatıslar sayılabilir (Coey 1995; Coey 2001; Kozawa 2011; Sugimoto 2011).

Tablo 1.1 Manyetizmanın gelişimi (Coey 2001)

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

Mühendislik uygulamalarında kullanılan manyetik malzemeler, koersivite değerlerine (Hc) göre sert (kalıcı) ve yumuşak olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Koersivite değeri 1 kAm^{-1}'in altında olan manyetik malzemeler yumuşak manyetik malzeme olarak nitelendirilirken, bu değerin üzerinde koersiviteye sahip olanlar sert manyetik malzeme olarak tanımlanmaktadır. Yumuşak manyetik malzemeler düşük manyetik alan kuvvetine sahip olmakla birlikte malzeme üzerine uygulanan manyetik alan kaldırıldığında düşük artık mıknatıslığa sahiptirler. Bu tür malzemelerin koersiviteleri yaklaşık olarak 0,16 Am^{-1} (0,002 Oe) – 400 Am^{-1} (5 Oe) değerleri arasında değişmektedir. Örneğin; düşük koersivite değerine sahip nikel alaşımlarından biri olan Ni – Fe (Permalloy veya Mumetal) alaşımının koersivite değeri yaklaşık olarak 0,4 Am^{-1}'dir (Jiles 2003). Düşük koersivite değerine sahip bu

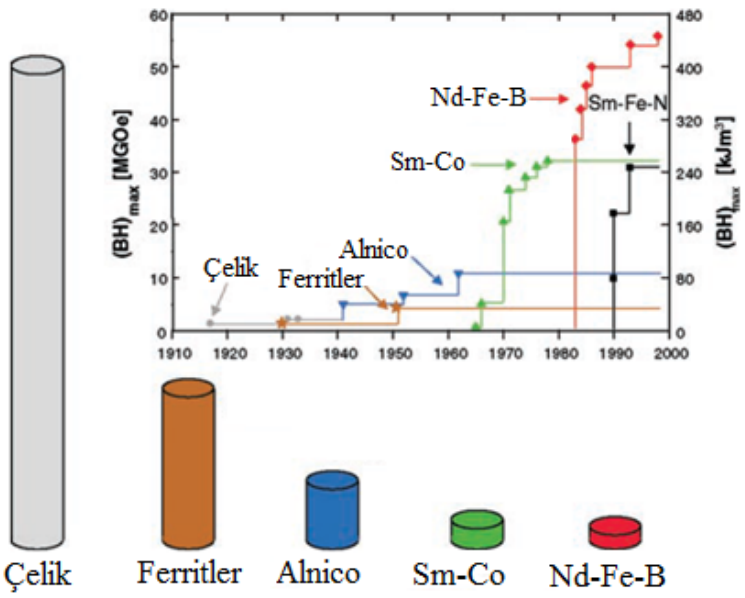
malzemelerin tercih edilmesinin temel sebebi, elektrik akımı altında yüksek manyetik akı yoğunluğuna sahip olmalarıdır. Bu nedenle, elektrik enerjisi üretimi ve iletiminde, radyo sinyallerinin algılanmasında, mikrodalgaların kullanıldığı uygulamalarda, elektromagnetlerin üretiminde yumuşak manyetik malzemeler kullanılmaktadır (Mehboob 2012; Petzold 2002).

Kalıcı veya sert olarak tanımlanan manyetik malzemeler (H_c>10 kAm^{-1}) ise, elektrik alan uygulandıktan sonra yüksek kalıntı mıknatıslık değeri gösterirler. Birçok alanda kullanılan bu mıknatısların koersiviteleri 10 kAm^{-1} (125 Oe) – 1 MAm^{-1} (12 kOe) arasında değişmektedir (Jiles 2003). 1960'lı yıllardan günümüze kadar uzanan ve yüksek manyetik özelliklere sahip mıknatısların üretimi özellikle Doğu Asya ülkeleri başta olmak üzere diğer tüm ülkelerde hız kazanmıştır. Üretim yöntemlerinin ve alaşım bileşenlerinin geliştirilmesi, kaplamaların ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve tüm bunlarla birlikte manyetik özelliklerinin uzun süre korunabilmesi amacıyla araştırmalar yapılmakta ve bu çalışmalar günümüzde de devam etmektedir.

Son yıllarda, sert mıknatıslar, uygulamalarda sağladıkları yüksek manyetik akı yoğunluğundan dolayı, günlük yaşamımızda kullandığımız elektronik eşyalarda, sağlık alanında, otomotiv endüstrisinde ve daha birçok alanda ihtiyaç duyulan malzemeler sınıfına girmektedir. Bu mıknatıslar sahip oldukları yüksek performans özelliğinin yanında, düşük maliyetli ve uzun kullanım ömrüne sahip olduklarından, yüksek güce sahip elektrikli motor ve jeneratör uygulamalarının kullanıldığı yenilenebilir enerji sistemlerinde enerji dönüşümlerini gerçekleştirmek amacıyla kullanılırlar. Sert mıknatısların uygulamalardaki fonksiyonu aşağıdaki gibi sıralanabilir (Jimenez-Villacorta and Lewis 2014).

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

Modern yaşamda kullanılan sert mıknatısların kullanım alanı ve önemi giderek artmaktadır. Özellikle nadir toprak elementi içeren sert mıknatıslar sahip oldukları yüksek kalıcı manyetizasyon ve zorlayıcı alan değerlerinden dolayı çok küçük boyutlarda kullanılabilme avantajına sahiptir. Şekil 1.1'de sert mıknatısların yıllara göre manyetik özelliklerindeki artış ve boyutsal olarak karşılaştırılması verilmektedir (Gutfleisch 2000; Sadullahoğlu 2012).



Şekil 1.1. Sert mıknatısların manyetik özelliklerinin boyutlarına göre karşılaştırılması (Gutfleisch 2000)

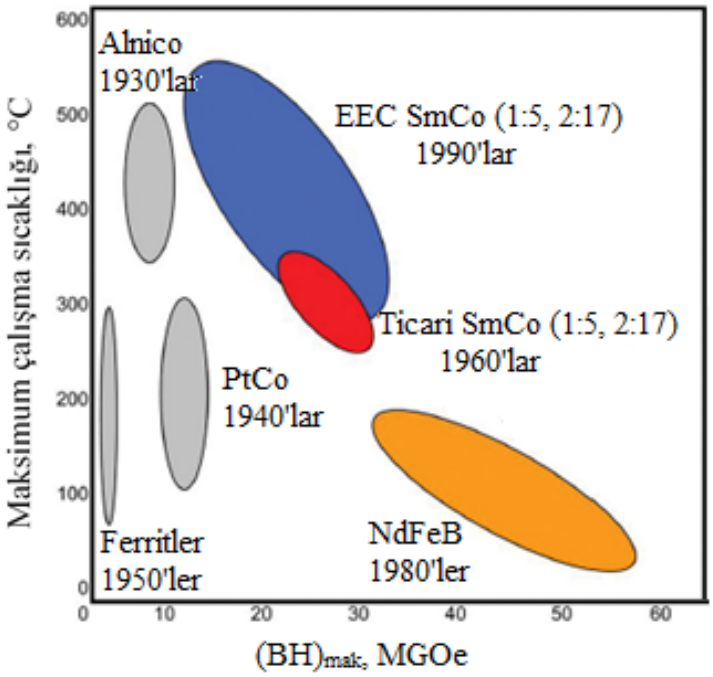
Nadir toprak elementleri ve geçiş metali elementlerinin (REE-TE) bileşiminden oluşan, yeni ve üstün özelliklere sahip sert mıknatısların geliştirilebilmesi için manyetik malzemelerin fiziksel özelliklerinin tam anlamıyla anlaşılması gerekmektedir. Bu türden mıknatısları geliştirmek amacıyla yapılan araştırmalar, Curie sıcaklığı, manyetik doygunluk, manyetik geçirgenlik ve manyetik anizotropi üzerinde odaklanmıştır. Farklı yöntemler kullanılarak üretilen mıknatısların manyetik özellikleri, koersivite, kalıcı manyetiklik (B_r) ve maksimum enerji ürünü, $(BH)_{mak.}$ gibi özellikler tanımlanarak değerlendirilmektedir. Manyetik malzemeler ile ilgili bu temel özellikler kristal yapıya, kimyasal bileşime ve üretim yöntemine göre farklılık gösterir (Lupu, et al. 2011).

Nadir toprak elementi içeren SmCo5 mıknatısları ilk olarak 1960'lı yılların sonu ile 1970'li yılların başında geliştirilmiştir. Sinterlenmiş $SmCo_5$ mıknatıslar yüksek kristal anizotropisi gösterdiklerinden, yüksek koersivite değerine sahiptirler. $SmCo_5$ mıknatıslar, oda sıcaklığında 18-20 MGOe arasında değişen maksimum enerji ürününe sahiptirler (Walmer, et al. 2008). Bu mıknatısların ürettikleri enerji ürünü değeri düşük olmasına karşın yüksek Curie sıcaklığına sahip olmalarından dolayı uçak ve uzay teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan geliştirme çalışmaları sonucunda Curie sıcaklık değeri 550 °C'ye kadar yükseltilmiştir (Liu, et al. 2007; Liu and Walmer 2005).

$SmCo_5$ mıknatısların yaygın olarak kullanıldığı 1970'li yıllarda, bu mıknatıslar için en önemli dezavantaj Sm ve Co elementlerinin yüksek maliyetleri olmuştur. Bu nedenle, 1980'li yılların başlarında araştırmalar demir esaslı manyetik malzemelerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır (Sugimoto 2011). Yapılan çalışmalar sonucunda, nadir toprak

elementlerinden biri olan Nd içeren NdFeB esaslı mıknatıslar ilk olarak 1984 yılında Sagawa ve arkadaşları tarafından üretilmiştir (Sagawa, et al. 1984). Sagawa ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, NdFeB mıknatısların koersivite değerini 1512 kAm^{-1} ve birim hacim başına ürettikleri enerji miktarını yaklaşık olarak 400 kJm^{-3} olarak belirtmişlerdir. Bu mıknatısların uygulamada sağladıkları yüksek manyetik özelliklerinden dolayı SmCo mıknatısların yerine kullanılmaya başlanmıştır (Sagawa, et al. 1984; Sepehri-Amin, et al. 2011; Sugimoto 2011). NdFeB esaslı mıknatısların her ne kadar manyetik özellikleri yüksek olsa da kullanımlarını kısıtlayan bazı faktörler mevcuttur. Bu faktörlerin başında çalışma sıcaklıklarının nispeten düşük olması gelmektedir. Kalıcı mıknatıslığın (ferromanyetik özellik) kaybolduğu (paramanyetik özellik) sıcaklık olan Curie sıcaklığının düşük olmasından dolayı bu mıknatıslar yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilmezler. Şekil 1.2'de endüstriyel olarak kullanılan mıknatısların çalışma sıcaklıkları verilmiştir.

Son 20 yılda NdFeB esaslı mıknatısların manyetik özellikleri ve termal kararlılıkları ile ilgili önemli gelişmeler olmuş ve bu gelişmeler, NdFeB esaslı mıknatısların kullanımını artırmıştır. 2012 yılında ARNOLD Magnetic Technologies firmasının NdFeB esaslı mıknatısların yıllık üretim miktarı üzerinde yaptığı araştırma sonucunda, 60.000 tonluk bir üretimin yapıldığı (Saguchi, et al. 2014) ve bu üretiminin yaklaşık olarak %70'inin Çin'de, %20'lik bir kısmının Japonya'da ve geriye kalan %10'unun Avrupa ülkeleri tarafından yapıldığını ortaya koymuştur. Yapılan aynı araştırmada, bu mıknatısların üretiminin her yıl periyodik olarak artacağı ve üretilen mıknatıs miktarının 2020 yılında yaklaşık olarak 150.000 ton civarında olacağını ifade edilmiştir (Constantinides 2012). NdFeB mıknatısların üretimindeki bu büyük artış bilgisayar teknolojisinin gelişmesine bağlanmakla birlikte, gelecekte elektrikli araç motorlarının geliştirilmesiyle kullanımın daha da artacağı ve yaygınlaşacağı düşünülmektedir (Brown, et al. 2002).



Şekil 1.2. Endüstriyel olarak kullanılan mıknatısların çalışma sıcaklıklarının karşılaştırılması (Gutfleisch 2000).

Günümüzde geleneksel motorlar, maglev trenler, hibrit motora sahip elektrikli araçlar NdFeB esaslı sert mıknatısların kullanıldığı alanların en başında gelmektedir. NASA tarafından geliştirilen uydular için enerji depolama projesinde, radyal ve eksenel rulmanlarda bu mıknatıslar kullanılmaktadır. Tablo 1.2'de NdFeB esaslı sert mıknatısların kullanılma alanları özet olarak verilmiştir (Brown, et al. 2002). Güneş enerjisiyle %97,5 verim sağlayarak çalışan yarış otomobillerinde sinterlenmiş NdFeB kalıcı mıknatıslar kullanılmaktadır (Lovatt, et al. 1998). NdFeB mıknatısların en önemli kullanım alanlarından biri olan hibrit elektrikli araçlar ve jeneratörler daha az yakıt maliyeti (%10) ve daha az hava kirliliğine sebep olmaktadır. Bu tür uygulamalarda içten yanmalı motor, yüksek enerji ürününe ($(BH)_{max}$) sahip olan sert mıknatıslı jeneratörle bağlantılıdır ve aynı zamanda çalıştırıcı motor görevini yapmaktadır. Buna bağlı olarak, günümüzde hem petrol fiyatlarının yüksek olması hem de temiz enerjiye olan ihtiyacın gün geçtikçe artması nedeniyle bu tür mıknatısların kullanımının artması beklenmektedir. Örneğin; Toyota Prius ve Nissan Leaf firmaları tarafından üretilen her bir hibrit motor için 2 kg'dan fazla NdFeB esaslı mıknatıs kullanırken, BMW'nin ürettiği i3 serisi elektrikli araçlarda yaklaşık olarak 1 kg NdFeB esaslı mıknatıslar kullanılmaktadır (Davies, et al. 2001; Widmer, et al. 2015). Diğer taraftan, yine NdFeB sert mıknatıs içeren elektrikli scooterlar, elektrikli bisiklet ve elektrikli motosikletler, Çin'de yaygın olarak üretilmektedir. Çin'de yılda 25-30 milyon adet civarında üretilen NdFeB sert mıknatıslı

elektrik motoru ile çalışan iki tekerlekli araç küresel ihtiyacın %90'ını karşılamaktadır (Momoh and Omoigui 2009).

Tablo 1.2. NdFeB esaslı sert mıknatısların kullanım alanları (Brown, et al. 2002; Walmer, et al. 2008)

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

NdFeB esaslı mıknatısların ticari olarak üretiminde iki farklı yöntem mevcuttur. Birinci yöntem geleneksel toz metalurjisi (Sagawa, et al. 1984) işlemlerini içerirken, ikinci yöntem ise hızlı katılaştırma tekniklerinden biri olan melt spinning (metal eriyik döndürme) üretim yöntemini kapsamaktadır (Croat, et al. 1984; Croat, et al. 1984; Durst and Kronmüller 1987; Yu, et al. 2012). Bu iki yöntemden farklı olarak mekanik alaşımlama yöntemi de bu tür mıknatısların üretiminde kullanılmaktadır ancak sürekli bir üretim yapmak söz konusu olmadığından ticari olarak kullanılmamaktadır (Yu, et al. 2012)**.** Toz metalurjisi yönteminde, farklı teknikler kullanılarak hazırlanan tozlar manyetik alan altında presleme işlemiyle şekillendirilir ve daha sonra tozlarının birbirine bağlanmasını sağlayan sinterleme işlemine tabi tutulurlar. Sinterleme sonrasında parçalara, yüksek manyetik özelliklere sahip olmalarını sağlayacak uygun mikro yapının elde edilmesi amacıyla ısıl işlem uygulanır. Bu işlemlerin ardından manyetik yükleme işlemi yapılarak mıknatıs elde edilir (Sagawa and Nagata 1993).

Geleneksel toz metalurjisi ile üretilen mikrokristalli NdFeB esaslı sert mıknatısların $BH_{(maks.)}$ değeri 160-400 kJm^{-3} arasında değişmektedir (Chapman, et al. 1995).

NdFeB kalıcı mıknatısların diğer bir üretim yöntemi melt spinning işlemidir. Melt spinning, şerit olarak isimlendirilen ince bant formundaki metalik cam alaşımları veya amorf metal üretmek için kullanılan bir üretim yöntemidir. Bu yöntem, Duwez ve arkadaşları (Duwez 1960; Theisen, et al. 2010) tarafından 1960 yılında geliştirilmiştir ve son elli yıldır çok sayıda ikili, üçlü ve çoklu amorf ve metalik cam alaşımlarının sentezlenip üretilmesinde kullanılmıştır (Sarıtaş, et al. 2007). Melt spinning yöntemi, indüksiyon ısıtma sistemiyle bir potada eriyik haline getirilmiş sıvı bir alaşımın, potanın dip kısmındaki nozul aracılığıyla termal iletkenliği yüksek bir metal disk üzerine basınçlı gaz yardımıyla belirli bir basınçla püskürtülmesi sonucu, damlacık veya toz şekline dönüşmesine izin verilmeden, şerit şeklinde üretilmesidir (Lai, et al. 2014; Öztürk, et al. 2011; Theisen, et al. 2010). Melt spinning yöntemiyle üretilen şeritlerin hızlı katılaşmalarından dolayı alaşımın çözünürlük sınırı artar, geleneksel yöntemlerle üretilmiş alaşımlara göre daha homojen ve daha ince mikro yapı elde edilir (Lichioiu, et al. 2014; Rajabi, et al. 2009; Trivedi, et al. 2003). NdFeB esaslı sert manyetik malzemelerin özellikleri içyapıya oldukça duyarlı olduğundan, bu tür mıknatısların üretiminde daha çok melt spinning tekniği tercih edilmektedir (Tian, et al. 2004). Bu yöntemin ana değişkenlerinden disk hızı, püskürtme basıncı, nozul ile disk arasındaki mesafe vb. gibi parametrelerin kontrol edilmesiyle alaşım mikro yapısı üzerinde ayarlamalar yapılabilmektedir (Tian, et al. 2004). Marashi ve arkadaşları (Marashi, et al. 2009) yaptıkları çalışmada NdFeB mıknatısların manyetik özelliklerinin (maksimum enerji ürünü, artık mıknatıslanma ve koersivite) disk hızına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuşlardır. Bu yöntem kullanılarak üretilen gevrek ve kısa formlu NdFeB alaşımı şeritlerin kalınlıkları yaklaşık olarak 25 – 50 μm arasında değişmektedir. Manaf ve arkadaşları (Manaf, et al. 1993), 1 atm. basınç altında ürettikleri $Nd_{10}Fe_{84}B_6$ alaşımı şeritlerinin mikro yapı tane boyutunun 30–100 nm arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Wecker ve Schutz (Wecker and Schultz 1987), üretmiş oldukları $N_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı şeritlerinin tane boyutunun 20-500 nm arasında olduğunu, şerit kalınlığı boyunca da tane boyutunun değiştiğini ifade etmişlerdir.

NdFeB esaslı sert mıknatısların üretiminde melt spinning metodunun kullanılmasındaki temel amaç, nanokristalli veya amorf bir içyapı oluşturmak, yumuşak manyetik özelliklere sahip ikinci fazların (Nd'ca zengin faz, α-Fe fazı) miktarını azaltarak, sert manyetik özelliklere sahip fazın ($Nd_2Fe_{14}B$) içyapıda oluşmasını sağlamaktır (Horton, et al. 1998; Lai, et al. 2014). Bu mıknatısların yüksek manyetik özellikleri büyük ölçüde katılaşma sırasında oluşan manyetik bakımdan sert faza ($Nd_2Fe_{14}B$) dayandığından, katılaşma prosesinin anlaşılması büyük önem arz etmektedir. Nd-Fe-B üçlü faz diyagramına göre, sert manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazı, sıvı faz ile katı α demirin peritektik reaksiyonu sonucu oluşur (sıvı faz + α-Fe → $Nd_2Fe_{14}B$ fazı).

Oluşan sert manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazı, hızlı katılaşmadan dolayı α-Fe etrafını sarar ve dönüşümün tam olarak gerçekleşmesini engeller. Bunun sonucu olarak, üretilen NdFeB esaslı şeritlerin mikro yapılarında her zaman belli bir miktar yumuşak manyetik özelliklere sahip α-Fe fazı bulunmaktadır ve bu durum manyetik özelliklerde azalma meydana getirir. Literatürde belirtildiğine göre, hızlı katılaştırma ile birlikte yeterli miktarda alt soğuma (aşırı soğuma) sağlayan melt spinning tekniği ile Nd-Fe-B esaslı mıknatısların üretiminde peritektik dönüşüm tam olarak gerçekleşmekte ve yapı içerisinde α-Fe oluşumu engellenmektedir (Ozawa, et al. 2004; Ozawa, et al. 2004; Tian, et al. 2004).

Nd-Fe-B esaslı manyetik malzemelerde $Nd_2Fe_{14}B$ sert faz ile bu fazın etrafını saran ve paramanyetik özelliklere sahip Nd'ca zengin fazın yapısı bu malzemelerin manyetik özelliklerini etkileyen diğer bir konudur (Nothnagel, et al. 1991). Sinterleme işlemi sırasında bu iki faz arasındaki etkileşim mıknatısın özellerini etkiler. Bu işlem esnasında sıvı haldeki Nd'ca zengin faz, $Nd_2Fe_{14}B$ fazını oluşturulan tanelerin birbirinden ayrılmasına neden olur. Bu durum demanyetizasyon işlemi sırasında her bir tane içerisindeki domenlerin ters yöndeki dönme hareketinin engellenmesini ve kalıcı manyetikliğin (B_r) yükselmesini sağlar (Schultz and Müller 1998). Öte yandan, sinterlenmiş NdFeB esaslı sert mıknatıslar için içyapıdaki ortalama tane boyutu koersiviteyi artıran önemli bir özelliktir. Küçülen tane boyutu daha fazla tane sınırı anlamına gelmektedir. Tane sınırları demanyetizasyon işlemi sırasında domenlerin geri dönüşüne engel olarak koersivite değerini yükseltmektedirler (Kronmüller, et al. 1988).

Melt spinning yöntemiyle üretilen Nd-Fe-B esaslı şeritler presleme öncesi öğütme işlemine tabi tutularak boyutları küçültülür. En uygun toz boyutunun 2,5–5 μm arasında olduğu yapılan araştırmalarda belirtilmiştir (Christodoulou, et al. 1987; Li, et al. 2009; Li, et al. 2009; Sepehri-Amin, et al. 2011). NdFeB esaslı şeritlerin optimum boyuta indirilmesinde kullanılan en yaygın yöntem yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemidir. Mekanik öğütme yöntemiyle toz üretimi 1970'li yıllarda endüstriyel uygulamalar için geliştirilmiş olup, toz boyutu küçültme, yeni alaşımlar ve faz karışımlarının üretimi gibi farklı işlemler, bu teknik sayesinde başarıyla gerçekleştirilmektedir. NdFeB esaslı mıknatıs üretiminde, boyut küçültme işlemlerinde bu yöntemin tercih edilmesinin nedeni, yöntemin basit olması, ucuz ve toz boyutu küçültme işlemlerinde oldukça etkili bir yöntem olmasıdır (Jurczyk 1996; Neu and Schultz 2001). Boyut küçültme amacıyla kullanılan bilyeli öğütme işlemi yüksek miktarlarda üretime izin vermesinin yanı sıra, bu yöntem kullanılarak yüksek saflıkta mikro veya nano boyuta kadar toz boyutu küçültülebilmektedir. Mekanik öğütme işleminin sağladığı bu avantajların yanında, toz boyutunun homojen olmaması, öğütme işlemi sonrası toz şeklinin düzensiz forma dönüşmesi ve topaklanma gibi dezavantajlara sahiptir. Tüm bu dezavantajların yanında, mekanik öğütme işleminin en büyük sınırlaması, öğütme sırasında koruyucu bir atmosfer oluşturulamadığından, işlem sırasında tozların oksitlenmesi söz konusudur (Saravanan, et

al. 2007). Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar, Nd elementinin oksijene karşı afinitesinin yüksek olmasından dolayı oksitlenme eğilimi oldukça yüksektir (Li, et al. 2003). Bu nedenle, öğütme işlemi sırasında koruyucu atmosfer oluşturarak veya koruyucu farklı bileşenleri bir arada kullanarak tozların oksitlenmesi engellenmektedir. Manyetik tozların hazırlanmasında kullanılan ve oldukça yeni bir yöntem olan yüzey etkin madde kullanılarak yapılan yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemiyle nano boyutta ve birim hacim başına daha yüksek enerji üreten mıknatıslar geliştirilebilmektedir (Akdogan, et al. 2011; Chakka, et al. 2006; Simeonidis, et al. 2011; Su, et al. 2013).

NdFeB mıknatısların öğütme işleminde, koruyucu atmosfer oluşturmak amacıyla genellikle yüzey aktif madde ve bu maddenin çözücüleri kullanılmaktadır. Bu amaçla, organik sıvılar kullanılarak yapılan öğütme işleminde 30 nm altında ortalama toz boyutuna sahip manyetik tozlar öğütülebilmektedir (Saravanan, et al. 2007). Öğütme işlemi sırasında kullanılan yüzey etkin madde, yapının kimyasal olarak kararlı kalmasını sağlamanın yanında aynı zamanda, çok küçük alanlarda yerel olarak ortaya çıkan plastik deformasyonu ve ısının oluşmasını engellemektedir. NdFeB manyetik tozlarının veya şeritlerin öğütme işlemlerinde genellikle yüzey etkin madde olarak oleik asit veya oleilamin kullanılmaktadır. Bu organik bileşiklerin, öğütme işlemi sırasında çözünmesini sağlamak için hekzan ve heptan gibi organik çözücüler kullanılmaktadır (Simeonidis, et al. 2011).

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

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

sağlamaktadır. NdFeB mıknatıslara düşük miktarlarda Nb ve Cu elementi eklenerek koersivitenin artırılması sağlanmaktadır (Durst and Kronmüller 1987; Knoch, et al. 1990; Rodewald and Fernengel 1988). Koersivitenin artmasını sağlayan bu elementlerin yanında Nb ve Cu elementlerinin çok düşük oranlarda yapıya katılması da koersiviteyi olumlu yönde etkilemektedir (Kianvash and Harris 1991).

Nadir toprak elementi mıknatısları olarak da tanımlanan NdFeB esaslı mıknatısların kullanım esnasında oluşturdukları yüksek manyetik alandan dolayı birçok uygulamada tercih edilmektedir. Ancak, çalışma sıcaklıklarının düşük olmasından dolayı pek çok araştırmacı Curie sıcaklığının artırılmasına yönelik çalışmalar üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, özellikle Dy, Co elementlerinin Curie sıcaklığını artıran en önemli katkı elementleri oldukları, bu elementlerin yanında düşük oranlarda katılan Al, Cu, Ga, Nb elementlerinin de Curie sıcaklığını artırdığını tespit etmişlerdir (Engelmann, et al. 1997; Kim 1988; Tokunaga, et al. 1987; Zhou, et al. 1990).

Yüksek yoğunluklu NdFeB esaslı mıknatısların üretilmesinde en yaygın olarak kullanılan üretim yöntemi sinterleme işlemidir. Sinterleme prosesinin yanında, haddeleme ve geleneksel döküm yöntemi de kullanılmaktadır. Yüksek yoğunluğun elde edilmesi sırasında yaşanan en önemli problem ise, hızlı katılaştırma ve farklı teknikler kullanılarak üretilen tozların metalurjik yapısının korunmasını sağlamaktır. Bu nedenle, döküm ve sinterleme işlemi sırasında peritektik dönüşüm sonucunda ortaya çıkan α-Fe faz dönüşümünün engellenmesi veya çok düşük oranlarda yapı içerisinde oluşturulması beklenmektedir (Xiong, et al. 2002). NdFeB esaslı mıknatısların sinterlenmesi sırasında ortaya çıkan diğer bir önemli husus da Nd elementinin oluşturduğu sıvı fazın kontrollü bir şekilde oluşumunun sağlanmasıdır. Yapılan çalışmalarda, tane sınırlarında çökelen Nd'ca zengin fazın pinning mekanizması sayesinde koersiviteyi artırdığı ortaya konmuştur (Sagawa and Hirosawa 1988). Nd-Fe-B esaslı mıknatısların sinterleme işlemleri genellikle 900-1100 °C sıcaklık aralığında, farklı sürelerde argon veya vakum atmosferinde gerçekleştirilmektedir. Sinterleme işlemi sırasında $Nd_2Fe_{14}B$ fazının etrafında Nd'ca zengin fazın oluşturulması amacıyla farklı sıcaklıklarda ve sürelerde ısıl işlemler uygulanarak optimum metalurjik yapının oluşturulması sağlanmaktadır (Başoğlu and Yanmaz 2013; Nakamura, et al. 2005). Özet olarak belirtmek gerekirse; yüksek performanslı sinterlenmiş NdFeB mıknatısların üretilmesinde kritik faktörler şunlardır:

- Sinterleme işlemi sırasında oksidasyonun engellenmesi,
- Parçacık boyutunun 2-5 μm arasında olması,

- Sıvı fazı oluşturacak Nd elementi oranın atomik olarak %14 ‘den az olmamasıdır (Brown, et al. 2002; Li, et al. 2009; Nothnagel, et al. 1991; Rodewald and Fernengel 1988).

Bu proje kapsamında ilk aşamada, içerisinde ağırlıkça %66 Fe, %33 Nd ve %1 B bulunan $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (% atomik) manyetik ingot alaşımı kullanılarak melt spinning yöntemiyle toz üretimi gerçekleştirilmiş, üretilen tozlar boyut küçültme amacıyla bilyeli öğütme işlemiyle öğütülmüş, presleme ve kontrollü atmosferde sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen tozların ve sinterlenen parçaların manyetik özellikleri incelenmiştir. Melt spinning yöntemi kullanılarak yapılan toz üretimi, yüksek vakum altında (10^{-7} mbar) gerçekleştirilmiş, ilgili alaşımın gevrek yapıda olmasından dolayı şerit yerine küresel, çubuksu, elyafsı, yapraksı ve pulsu şekillerde kaba boyutlu tozlar üretilmiştir. Üretilen tozların soğuma hızlarını artırmak amacıyla literatürde olmayan bazı teknikler geliştirilerek ilk defa olarak bu çalışmada uygulanmıştır. Bu kapsamda, melt spinning cihazının bakır diski ilave bir aparatla soğutularak, diskin yüzey sıcaklığı -5 °C’ye düşürülmüştür. Diğer taraftan, yüzeyi pürüzsüz bakır disk ile kaba boyutlu pulsu, elyafsı ve yapraksı şekillerde tozlar üretilirken, daha ince boyutlu toz üretmek amacıyla diskin yüzey profili değiştirilmiş, bu kapsamda disk yüzeyine belli profilde dişler açılmıştır. Diske soğutma yapmaksızın (oda sıcaklığı şartlarında) ve soğutma yaparak (-5 °C disk sıcaklığı) parametreleri kullanılarak yapılan toz üretiminde, disk sıcaklığının toz mikroyapısına olan etkisi araştırılmış ve içyapıda oluşan fazlar belirlenmiştir. Elde edilen mikroyapıdaki tane boyutundan tozların soğuma hızları hesaplanmıştır. Üretim parametrelerinin değişmesine bağlı olarak tozların değişen termal ve manyetik özellikleri incelenerek optimum özelliklerin belirlenmesine çalışılmıştır.

Mıknatıs üretiminin ikinci aşaması olan öğütme işleminde (toz boyutu küçültme), üretilen tozlar vakum atmosferi altında, yüzey aktif malzeme ortamında (oleik asit) farklı öğütme sürelerinde (90-390 dk.) öğütülmüş, her bir öğütme zamanı için ortalama toz boyutu belirlenmiş, oluşan fazlar ortaya konmuş, termal ve manyetik özelliklerdeki değişim karakterize edilmiştir. Projenin üçüncü aşamasında, proje önerisinde de belirtildiği üzere, geçiş metalleri olan Co, Ni, Ti elementleri ağırlıkça %2 oranında, nadir toprak elementi Ce elementi ise ağırlıkça %1-7 arası (bu çalışmada Ce elementi ağırlıkça %3, %5 ve %7 katkı oranlarında) eklenerek katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ ($Nd_{15}Fe_{77}B_8$) alaşım tozları üretilmiştir. Daha önce hazırlanmış olan 3. ara raporda da ortaya konulduğu üzere, melt spinning diskinin -5 °C’ye soğutulmasının ilgili alaşımın termal ve manyetik özelliklerinde artışa sebep olduğu düşüncesinden hareketle, Co, Ni, Ti ve Ce katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşım tozlarının üretiminde sadece -5 °C’ye soğutulan disk kullanılmıştır. Üretilen tozlar, katkı elementsiz tozlara uygulanan ve proje 3. ara raporunda detayları açıklanan vakum ortamında ve koruyucu atmosferde bilyalı değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Katkı

elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlarına uygulanan mikroyapı, faz analizi, termal analiz, manyetik özelliklerin belirlenmesi çalışmaları Co, Ni, Ti ve Ce katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlarına da aynen uygulanmıştır.

Projenin son aşamasında ise, proje kapsamında geliştirilen vakumlu özel sinterleme kapsülü kullanılarak, preslenmiş ham haldeki numuneler 900-1100 °C arasında değişen sıcaklıklarda ve 1-2 saat arasında farklı sürelerde sinterleme işlemine tabi tutulmuşlar ve optimum sinterleme parametreleri belirlenmiştir.

1.1. Manyetizma

Elektronların kendi eksenleri etrafında dönmesi ve atom çekirdeği etrafında yörünge hareketi yapmaları sonucu manyetik moment oluşmaktadır manyetikleşme kabiliyetini belirlemektedir. Buna bağlı olarak, bir malzemenin manyetizasyon derecesi, elektronların sahip olduğu manyetik momentlerin oluşturduğu dipollerin birbirleriyle olan etkileşimine bağlıdır. Diğer taraftan, bir manyetik malzeme tarafından oluşturulan manyetik alan (H), genellikle manyetik alan şiddeti olarak tanımlanır ve birimi Oersted'dir. Mıknatıslığı giderilmiş bir manyetik karakterli malzeme etrafından bir sarmal (bobin) yardımıyla akım geçirdiğinde, sarmal dışında oluşan manyetik alan ve tekrar manyetizasyona uğramış malzemenin oluşturduğu manyetik alanların toplamı, manyetik akı yoğunluğu olarak (B) ifade edilmektedir. Malzeme üzerinde birim hacimde oluşan manyetik moment, bir başka ifade ile mıknatıslanma şiddeti, manyetizasyon (M) olarak tanımlanmaktadır. Dışardan uygulanan manyetik alan etkisi ile malzemenin manyetik akı yoğunluğunda meydana gelen artış ise, manyetik alınganlık olarak adlandırılmakta ve χ simgesiyle ifade edilmektedir. Manyetik hassasiyet olarak da bilinen bu özellik, manyetik malzemelerin sınıflandırılmasında kullanılan en önemli tanımlamalardan biridir (Cullity and Graham 2011; Mitchell 2004)

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

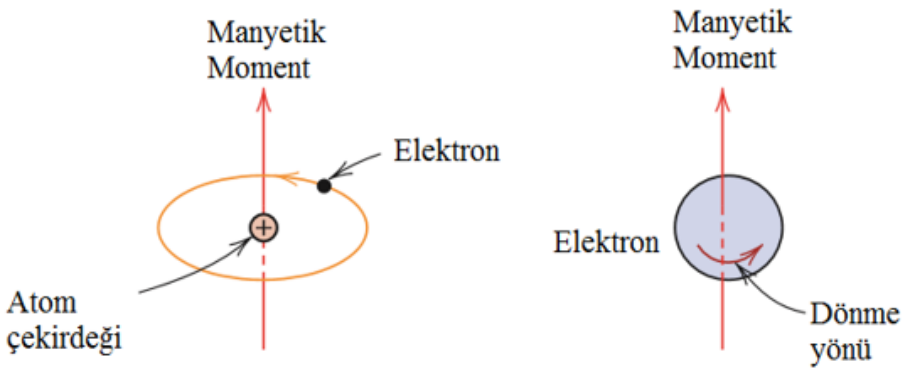
Tablo 1.3. Manyetik niceliklerin sembolleri ve birimleri (Jiles 2003).

Nicelik	Sembol	CGS	Dönüşüm Katsayısı	SI
Manyetik akı yoğunluğu	B	Gauss (G)	10^{-4}	Tesla (T), Wb/m^2
Manyetik akı	ϕ	Maxwell (Mx), $G.cm^2$	10^{-8}	Weber (Wb), volt.saniye (V.s)
Manyetik alan şiddeti	H	Oersted (Oe)	$10^3/4\pi$	A/m
Mıknatıslanma (Hacim)	M	emu/cm^3	10^{-3}	A/m
Mıknatıslanma (Kütle)	M	emu/g	$4\pi.10^{-7}$	Wb.m/kg
Manyetik Moment	m	emu, erg/G	10^{-3}	$A.m^2$, J/T
Manyetik dipol momenti	J	emu, erg/G	$4\pi.10^{-10}$	Wb.m
Alınganlık (Hacim)	χ	boyutsuz	4π	boyutsuz
Alınganlık (Kütle)	χ_p	cm^3/g, emu/g	$4\pi.10^{-6}$, $(4\pi)^2.10^{-13}$	M^3/mol, $H.m^2/mol$
Geçirgenlik	μ	boyutsuz	$4\pi.10^{-7}$	H/m, Wb/(A.m)
Maksimum enerji üretimi	$(BH)_{maks.}$	MGOe	7,958	$kJ.m^3$

1.2. Manyetik Moment

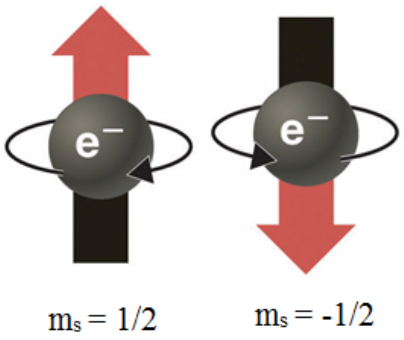
Malzemenin makro ölçekteki manyetik özellikleri, her bir elektronun hareketiyle ilişkili olan manyetik momentlerin yapı içerisindeki durumlarına göre değişir. Bir atomda, çekirdek etrafında ve kendi ekseni etrafında dönen her bir elektron iki manyetik momente sahiptir. Birincisi elektronun çekirdek etrafında yapmış olduğu yörünge hareketinden, ikincisi ise kendi ekseni etrafında dönme hareketinden oluşmaktadır. Çekirdek etrafında dönmesi sırasında, yüklü haldeki elektron çok küçük bir manyetik moment üretir. Aşağıda Şekil 1.3'te şematik olarak gösterildiği gibi, elektronun kendi ekseni etrafında dönmesiyle bir manyetik moment oluşur. Oluşan bu manyetik moment spin momenti olarak adlandırılır ve momentin yönü yukarı veya aşağı yönde olabilir (Şekil 1.4). Elektronlar üzerinde oluşan yörüngesel ve spin momentleri, atomda bulunan her bir elektronun bir mıknatıs gibi davranmasına neden olur (Askeland and Phulé 2003; Callister and Rethwisch 2011).

Malzeme içerisindeki her bir atomda elektron çiftlerinin oluşturdukları yörüngesel ve spin momentleri, elektron çiftlerinin zıt yönde dönmelerinden dolayı birbirlerini yok edebilirler. Örneğin, bir elektronun yukarı yöndeki spin momenti, bir başka elektronun aşağı yöndeki spin momentini yok edebilir. Bu durumda bir atom için net manyetik moment, elektronların yörüngesel ve spin momentlerinin birbirini yok etmesi sonrasında oluşan manyetik momentlerin toplamına eşit olur (Callister and Rethwisch 2011).



Şekil 1.3. Yörüngesel ve spin momentlerinin şematik gösterimi (Callister and Rethwisch 2011).

Atomların elektronik yapıları ve kuantum sayılarına göre, her bir orbitalde iki elektron bulunmaktadır ve Pauli prensibine göre bu elektronlar birbirine zıt yönde dönmektedirler. Bu nedenle, her bir enerji seviyesinde bulunan elektron çiftlerinin bir tanesi yukarı yönde spin haraketli yaparken diğer bunun tersi yönde (aşağı yönde) spin hareketi yapar. Ancak, her bir enerji seviyesindeki orbitaller tam dolu olmadığından bazı elementler net manyetik momente sahiptir (Smith 1986).



Şekil 1.4. Çiftleşmiş elektronlar üzerinde oluşan manyetik momentler

3d, 4d ve 5d enerji seviyeleri kısmen doldurulmuş bazı geçiş metalleri, 4f enerji seviyeleri kısmen doldurulmuş lantanitler ve 5f enerji seviyeleri kısmen doldurulmuş aktinitler paylaşılmamış elektronlara sahip olduklarından net manyetik momente sahiptirler (Tablo 1.4) (Callister and Rethwisch 2011; Cullity and Graham 2011; Smith 1986).

Tablo 1.4. 3d geçiş elementlerinin manyetik momentleri (Askeland and Phulé 2003; Smith 1986)

Atom	Atom numarası	Elektron düzeni	3d enerji seviyesi elektron düzenleri	Çiftelnmemiş 3d elektronlarının sayısı	4s elektronları
V	23	$[Ar]4s^2 3d^1$	↑ ↑ ↑	3	2
Cr	24	$[Ar]4s^1 3d^5$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5	1
Mn	25	$[Ar]4s^2 3d^6$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5	2
Fe	26	$[Ar]4s^2 3d^6$	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	4	2
Co	27	$[Ar]4s^2 3d^7$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3	2
Ni	28	$[Ar]4s^2 3d^8$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	2	2
Cu	29	$[Ar]4s^1 3d^{10}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	1

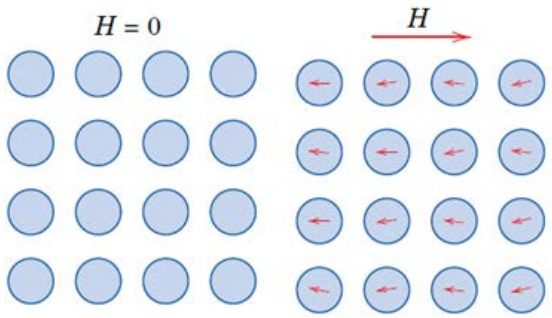
1.3. Malzemelerin Manyetik Özelliklerin Sınıflandırılması

Doğada bulunan tüm elementler, sahip oldukları elektron konfigürasyonuna ve ortam sıcaklığına bağlı olarak belli bir manyetik özellik sergilerler. Malzemelerin manyetik özellikleri, bu malzemelere ait atomların elektronlarının yörüngesel ve spin hareketleri sonucu oluşan manyetik momentlerinin durumuna göre farklı gruplara ayrılmaktadır. Herhangi bir manyetik alan etkisindeki bir malzemenin manyetik davranışı; ferromanyetik, ferrimanyetik, diamanyetik, paramanyetik ve antiferromanyetik olmak üzere beş farklı şekilde olmaktadır**.** Ferromanyetik malzemeler esas manyetik malzemeleri oluşturmaktadırlar. Manyetik malzemelerin diğer bir türü de ferrimanyetik malzemelerdir. Bu manyetik malzeme grubu, bileşik halinde bulunan ve ferrit olarak nitelendirilen oksit seramikler tarafından oluşturulmaktadır. Diamanyetik ve paramanyetik malzemeler, manyetik özellik göstermeyen malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Antiferromanyetik davranış oda sıcaklığında saf halde bulunan elementlerde görülür (McCain 2012).

1.3.1. Diyamanyetizma

Diyamanyetizma, manyetizmanın çok zayıf bir türü olmakla beraber, malzeme üzerine dışarıdan uygulanan manyetik alan tarafından, elektronların sahip oldukları moment yönünün değiştirilmesi sonucu ortaya çıkar. Uyarılmış manyetik momentin değeri oldukça düşüktür ve uygulanan alana zıt yönde oluşur (Şekil 1.5). Buna bağlı olarak diyamanyetik malzemelerin bağıl geçirgenlik değeri (μr) 1'den küçüktür ve manyetik hassasiyet değeri sıfırın altındadır.

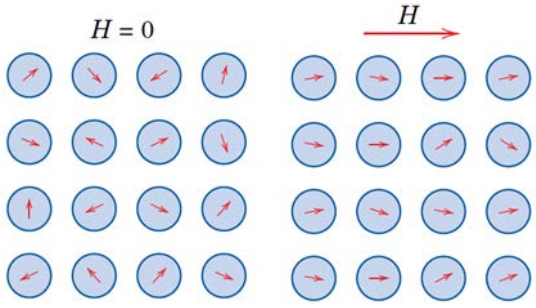
Diyamanyetik malzemelere örnek olarak bakır, altın, silisyum, gümüş, çinko gibi elementler verilebilir (Callister and Rethwisch 2011).



Şekil 1.5. Diyamanyetik davranışın şematik olarak gösterimi (Callister and Rethwisch 2011).

1.3.2. Paramanyetizma

Paramanyetik özelliğe sahip atomlarda, elektronların sahip oldukları yörüngesel ve spin momentleri birbirlerini yok etmediklerinden dolayı kalıcı bir moment oluşur. Ancak, atomsal düzeydeki momentlerin yönleri gelişi güzel dağıldığından net manyetik moment değeri yoktur. Bir başka ifade ile dışarıdan bir manyetik alan uygulanmadığı sürece, malzemede manyetik özellik görülmez. Paramanyetik davranış Şekil 1.6'da verilmiştir. Manyetik alan uygulanması durumunda, dipoller dönme ve tercihli yönelmeleri sonrasında manyetik özellik kazanırlar. Malzeme içerisindeki dipoller, uygulanan manyetik alan yönünde tercihli yönlenerek, malzemenin manyetik özellik göstermesini sağlarlar. Paramanyetik özellik gösteren malzemeler 1'den büyük manyetik geçirgenlik, dolayısıyla pozitif ancak çok küçük manyetik hassasiyet değerine sahiptirler. Alüminyum, krom, molibden, titanyum gibi elementler paramanyetik özellikler gösteren elementlere örnek olarak verilebilir (Degri 2014).

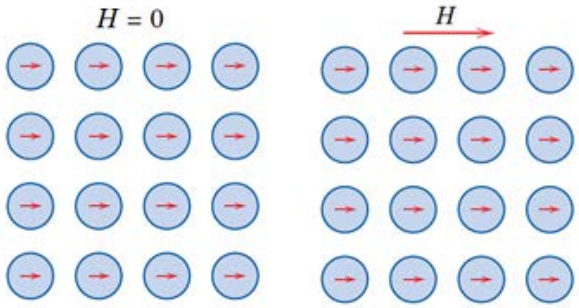


Şekil 1.6. Paramanyetik davranışın şematik olarak gösterimi (Callister and Rethwisch 2011).

1.3.3. Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler, eşleşmemiş elektronların sahip olduğu spin momentinin yönlerinin manyetik alan olmaksızın aynı yöne yönelmeleri sonucunda, atomik düzeyde

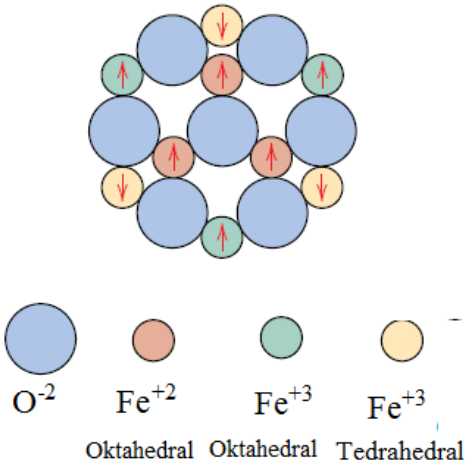
yüksek manyetik özellik sergilerler (Degri 2014). Ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu net spin momentinin değeri, atom çekirdeği etrafında dönmesi sonucu oluşan yörüngesel momentin değerinden oldukça yüksektir. Diğer taraftan, ferromanyetik malzemelerde, spinler arasındaki etkileşimler sonucunda dışarıdan bir manyetik alan uygulanmaksızın komşu atomlara ait spin momentlerinin aynı yönde yönlenmesi ile net bir spin momenti ortaya çıkar. Bu olay ferromanyetizma olarak tanımlanır (Şekil 1.7). Ferromanyetik malzemeler endüstriyel anlamda kullanılan kalıcı (sert) mıknatısların temelini oluşturmaktadır. Oda sıcaklığında, demir, nikel, kobalt ve çok düşük sıcaklıklarda olmak üzere gadolinyum (Skaali, et al. 1972) ferromanyetik özellik sergileyen elementlerdir (Callister and Rethwisch 2011; Luo 2009).



Şekil 1.7. Ferromanyetik davranışın şematik gösterimi (Callister and Rethwisch 2011).

1.3.4. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemelerin manyetik özellikleri ferromanyetik malzemelerle benzerlik göstermektedir. Aralarındaki tek fark, net manyetik momenti oluşturan manyetik momentin kaynağıdır. Manyetik alan etkisi altında, ferromanyetik malzemelerin manyetik momentlerinin hepsi manyetik alan yönü ile aynı yöne dönerken, ferrimanyetik malzemelerde bazı atom elektronlarının sahip olduğu momentin yönü, uygulanan manyetik alan yönünün tam tersi yöndedir (Degri 2014; Luo 2009). Ferrimanyetik malzemeler, ferromanyetik özellik gösteren malzemelerde olduğu gibi Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklık değerlerinde paramanyetik özellikler sergilerler. Ferrimanyetik malzemeler demir ve bir başka metal katyonun oluşturduğu (MFeO) oksitli bileşiklerdir ve ferrit olarak isimlendirilirler. Yukarıda da bahsedildiği üzere, ferritler iyonik bileşiklerdir ve manyetik özellikleri, içerdikleri manyetik iyonlar tarafından belirlenir. Ferrimanyetik özellik Şekil 1.8'de şematik olarak gösterilmiştir.

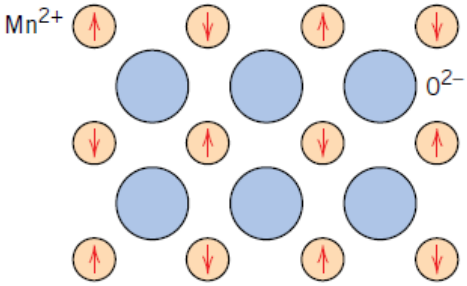


Şekil 1.8. Ferrimanyetik davranışın şematik olarak gösterimi (Callister and Rethwisch 2011).

1.3.5. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik malzemeler, paramanyetik malzemelerde olduğu gibi düşük manyetik duyarlılığa sahiptirler (Degri 2014). Antiferromanyetizma olayında manyetik moment, ferromanyetik elementler dışındaki elementlerin komşu atomları ve iyonları arasında oluşmaktadır. Komşu atom ve iyon çiftlerinde oluşan ve ters yöndeki manyetik moment olayı antiferromanyetizma olarak adlandırılır (Callister and Rethwisch 2011; Degri 2014). Bu davranışı sergileyen malzemelere yüzey merkezli kübik kristal kafes yapısına sahip ve Mn^{+2} ve O^{-2} iyonlarının oluşturduğu MnO örnek olarak verilebilir. Oksit iyonları, spin ve yörüngesel momentlerin birbirlerini sıfırlamasından dolayı net manyetik moment oluşturmazlar (Şekil 1.9). MnO mineralinin antiferromanyetik özellik göstermesi, Mn^{+2} iyonlarının spin hareketinden dolayı oluşan spin momentinden kaynaklanmaktadır. Kristal kafes içeresinde Mn^{+2} iyonları komşu iyonların momentleri ile birbirine zıt olacak şekilde dizilmiştir. Dolayısıyla zıt manyetik momentler birbirini yok ederek net bir manyetik momentin oluşumunu engellerler. Benzer durum NiO minerali için de geçerlidir (Lines and Jones 1965).

Antiferromanyetik özellik gösteren malzemeler, düşük manyetik doygunluk değerine sahiptirler. Bu tür malzemeler, Néel sıcaklığı (T_N) olarak adlandırılan kritik bir sıcaklık değerinde maksimum doygunluk değerine ulaşırlar. Bu sıcaklık değerinin altında antiferromanyetik özellik sergilerken, bu değerinin üzerindeki sıcaklıklarda paramanyetik özellikler gösterirler. MnO için bu kritik sıcaklık değeri -151 °C iken, NiO için 250 °C'dir (Cullity and Graham 2011).



Şekil 1.9. Antiferromanyetik davranışın şematik olarak gösterimi (Callister and Rethwisch 2011).

1.4. Değiş-Tokuş (Exchange) Enerjisi

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

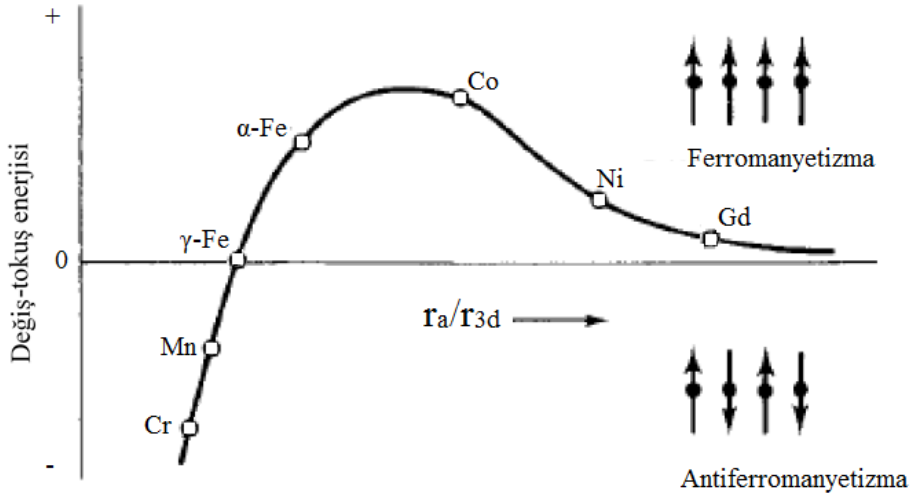
Değiş-tokuş terimi elektronların birbirine çok benzer olup ayırt edilemedikleri için ortaya çıkmıştır. Şöyle ki; komşu iki atomda 1 numaralı elektron 1 numaralı proton etrafında (1. atom için), 2 numaralı elektron da 2 numaralı proton (2. atom) etrafında hareket etmektedir. Fakat elektronların özellikleri benzer olduğundan biri diğerinin yerine geçebileceği olasılığı göz önünde bulundurulmalıdır. Yani, 1 numaralı elektron 2 numaralı proton etrafında, 2 numaralı elektron da 1 numaralı proton etrafında hareket edebilir. Bunun sonucu olarak da toplam değiş-tokuş enerjisi her iki durum için oluşan enerjilerin toplamına eşit olacaktır. Elektronların bu hareketinin sonucu olarak ortaya çıkan değiş-tokuş enerjisinin ferromanyetizma üzerindeki etkisi Heisenberg tarafından ortaya konmuştur. Komşu iki atom arasındaki değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki denklem (1.1) ile hesaplanmaktadır.

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j = -2JS_iS_j\cos\phi \tag{1.1}$$

Burada; değiş-tokuş enerjisi E_{ex} ile ifade edilirken, J değiş-tokuş integralini göstermektedir ve i atomunun spin sayısı S_i, j atomunun spin sayısı S_j ile tanımlanmıştır. Denklem 1.1'de yer alan ϕ açısı ise, spinler arasındaki açıyı ifade etmektedir. Denklem 1.1' göre; J_{ex} integrali pozitif olduğu durum için değiş-tokuş enerjisi, spinler paralel olduğunda (ϕ=0°, cosϕ=1) minimum, zıt olduğunda ise (ϕ=180°, cosϕ=-1) maksimumdur. J_{ex} integrali negatif olduğu durum için değiş-tokuş enerjisi ise, spinler paralel olduğunda (ϕ=0°, cosϕ=1) maksimum, zıt olduğunda (ϕ=180°, cosϕ=-1) minimumdur.

Bilindiği üzere, ferromanyetik davranış komşu iki atomun sahip olduğu manyetik momentlerin birbirine göre paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, bu tür özellik gösteren malzemelerin değiş-tokuş integralinin pozitif olması gerekmektedir. Diğer bir ifade ile, atomların sahip olduğu momentlerin paralel hale gelmesi, değiş-tokuş enerji ile gerçekleşmektedir (Cullity and Graham 2011).

Ferromanyetik elementlerden olan demir nikel ve kobalt oda sıcaklığında dahi manyetik momentleri birbirlerine göre paralel olarak dizilmektedirler. Şekil 1.10'da verilen eğri genellikle Bethe-Staler eğrisi olarak tanımlanmaktadır. Bu eğri elektronlar arasında meydana gelen değiş-tokuş enerjisi integralinin atomlar arası uzaklığa (r_a/r_{3d}) göre değişimini vermektedir. Burada r_a, atom yarıçapını ifade ederken, r_{3d} ise, 3d kabuğunun yarıçapını göstermektedir. Bu grafiğe göre; eğer aynı tür atomun 3d enerji seviyeleri birbirine yaklaştırılırsa, r_a/r_{3d} oranı azalacaktır. Bu oranın azalmasına bağlı olarak 3d enerji seviyeleri birbirine çok yaklaştıkça, elektronların sahip olduğu spin momentleri birbirine paralel hale gelir ve değiş-tokuş enerjisi daha güçlü hale gelir. Atomların 3d enerji seviyeleri daha da yaklaştırılırsa bu enerji sıfıra doğru yaklaşır ve belirli bir kritik değerden sonra spin momentleri birbirlerine göre zıt hale gelerek, bu enerjinin negatif olmasına neden olur. Buna göre; manyetik momentlerin aynı yönde yönlenmesi ve değiş-tokuş enerjisinin pozitif olduğu durum için malzeme ferromanyetik davranış, aksi durumda ise antiferromanyetik davranış gösterir. Sonuç olarak; 3d enerjisindeki değişim ferromanyetik davranışın ortaya çıkmasında kritik rol oynar. Şekil 1.10'da gösterildiği gibi, pozitif bölgede Bethe-Staler eğrisi üzerinde bulunan α-Fe, Co, Ni ve Gd elementleri ferromanyetik özellik gösteren elementlerdir (Cullity and Graham 2011; Smith 1986).



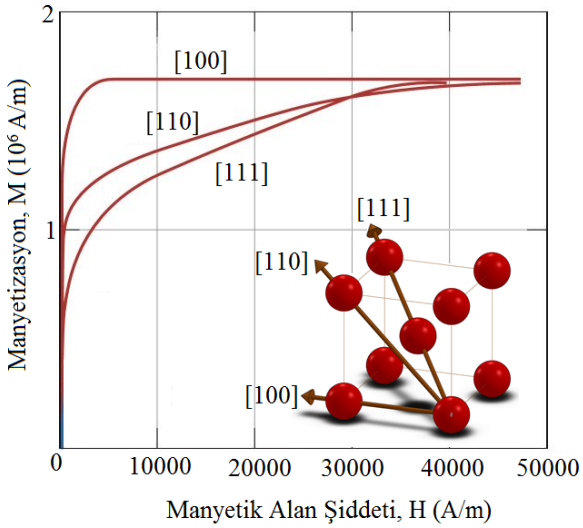
Şekil 1.10. Bazı elementlerde, atom yarıçapı ile 3d enerji seviyesi arasında değiş-tokuş enerjisindeki değişim (Smith 1986).

1.5. Manyetik Anizotropi

Genel anlamda anizotropi, malzeme özelliklerinin yöne bağımlı olarak değişmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Bu kapsamda manyetik anizotropi, manyetik bir malzemenin sahip olduğu özelliklerin kristografik yönlere, mıknatısın şekline (silindirik, kübik, halka), uygulanan gerilmeye ve sıcaklığa bağlı olarak değişmesi olarak açıklanmaktadır. Bu nedenle malzemenin koersivite değeri, histerezis eğrisi gibi manyetik özellikleri yöne bağlı olarak (anizotropik olarak) değişmektedir (de Lacheisserie, et al. 2002). Kristal anizotropi özelliği, malzemenin kristal yapısına bağlı iken, diğer anizotropi türleri mikro yapı ve tasarıma bağlıdır (Degri 2014). Malzemelerin her biri için manyetizasyonun kolay gerçekleştiği belirli doğrultular vardır.

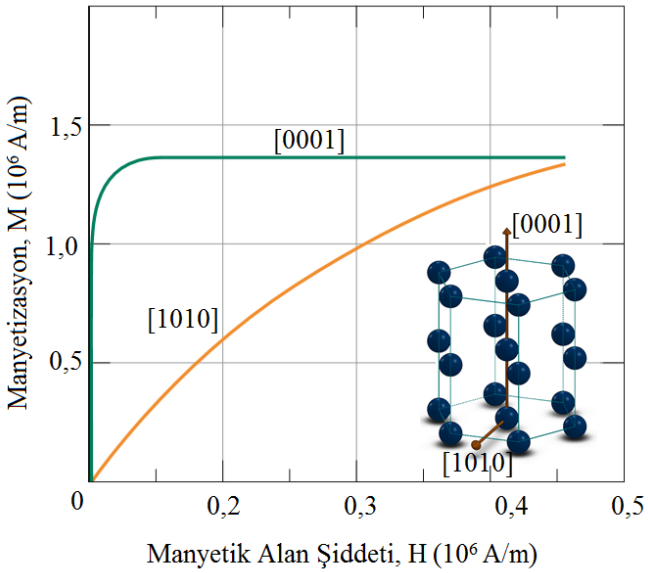
1.5.1. Kristal Anizotropisi

Manyetizasyon yönünün kolayca değiştiği yön, kolay manyetizasyon yönü olarak isimlendirilir. Bunun temel nedeni kristal anizotropisidir. Aşağıda Şekil 1.11 ve 1.12'de demir ve kobalt kristalleri için kolay ve zor manyetizasyon yönleri gösterilmektedir. Şekil 1.11'de görüldüğü gibi, demir elementi için kolay manyetizasyon yönünde uygulanan H manyetik alanı ile manyetik doygunluk noktasına ulaşmak için daha düşük bir manyetik alan uygulanmasına ihtiyaç vardır. Zor eksen yönünde ise, kristalin manyetik doygunluğa ulaşması için uygulanması gereken manyetik alan şiddeti daha yüksektir. Bu nedenle, demir elementi için [100] yönünde kolay manyetizasyon gerçekleşirken, [111] yönünde daha zor manyetizasyon gerçekleşmektedir (Sadullahoğlu 2012).



Şekil 1.11. Demir elementinin manyetik anizotropisi (Callister and Rethwisch 2011).

Anizotropik davranışı gösteren kobalt elementi için de benzer durum geçerlidir (Şekil 1.12). Hegzagonal kristal kafes yapısına sahip olan kobalt kristali için c ekseni üzerinde [0001] doğrultusunda manyetizasyon kolay gerçekleşirken, temel düzlem ile 90°'lik açı yapan [1010] doğrultusunda manyetizasyon zor gerçekleşir (Degri 2014).



Şekil 1.12. Kobalt elementinin manyetik anizotropisi (Callister and Rethwisch 2011).

Kristal anizotropisinin temel kaynağı, simetrik olmayan kristal yapısı ve spin–orbit etkileşimleridir. Elektronun kendi ekseni etrafında dönmesi ile oluşan spin manyetik momenti ile elektronun atom çekirdeği etrafında yapmış olduğu yörünge hareketi sonucu oluşan

yörüngesel ve orbit momenti arasındaki etkileşim spin-orbit etkileşimi olarak tanımlanmaktadır. Komşu atomların elektronlarının sahip oldukları spin manyetik momentleri arasındaki değiş tokuş enerjisi kristalografik yönlere değil, birbirlerine göre yönelme açısına bağlıdır. Bu nedenle kristal anizotropisine katkıları yoktur. Şöyle ki; spin momentleri aynı yönde ve aralarındaki açı değeri 0° olduğunda birbirine paralel, açı değeri 180° olduğunda ise birbirlerine zıt yönlü olurlar ve bu durum sadece toplam manyetik akı değerini etkiler, kristal anizotropisine herhangi bir etkisi yoktur.

Kristal anizotropisinin başlıca oluşma sebebi kristal alan etkisidir. Kristal yapı içerisinde birbirine çok yakın olarak bulunan atomların elektronlarının yörüngesel hareketleri, komşu atomların tetrahedral (4 yüzlü) veya oktahedral (8 yüzlü) konumlarda bulunmalarına göre kristal alana maruz kalmaktadır. Bunun sonucu olarak elektronlar üzerinde bir itme kuvveti meydana gelir. Oluşan bu itme kuvveti de elektronların spin ve yörüngesel hareketini etkileyerek, elektron bulutunun şeklinin değişmesine neden olur. Son durumunda, yörüngesi değişen elektronların yörüngesel momentleri de değişmektedir. Yörüngesel momentteki bu değişim, kristal anizotropisinin oluşmasına neden olmaktadır. Elektronların spin momentleri ile yörüngesel moment arasında etkileşim oldukça güçlüdür ve yörüngesel momentin değişmesiyle birlikte spin momentlerinin yönü de yörüngesel moment yönünde değişmektedir (Buschow and Boer 2003; Sadullahoğlu 2012; Spaldin 2010).

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

Ferromanyetik özellik gösteren demir, nikel ve kobalt gibi geçiş elementlerinin anizotropiye katkısı oldukça düşüktür. Bu elementler manyetik malzemelerin Curie sıcaklığını ve manyetizasyon özelliklerinin gelişmesine katkıda bulunur. Bunun nedeni ise, Curie sıcaklığının ferromanyetik özellik sergileyen elementlerin 3d enerji seviyesindeki etkileşimleri belirlemesidir. Demir, kobalt ve nikel elementlerinin anizotropiye katkılarının olmamasının nedeni, bu elementlerin sahip olduğu 3d elektronların manyetik momentlerinin kristal alan tarafından tamamen soğurulmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucu olarak, bu

ferromanyetik metallerin manyetik momentleri ve anizotropi enerjisi yaklaşık olarak sıfırdır (Bloch and Gentile 1931; Skomski 2008; Skomski and Sellmyer 2009).

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

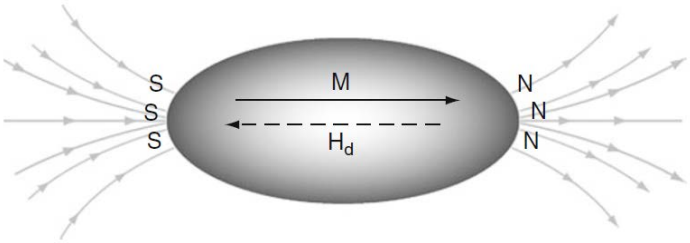
$$E = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^2\theta \qquad (1.2)$$

Bu denklemde anizotropi sabitleri K ile ifade edilmiştir. Denklem 1.2'de bulanan K_1 ve K_2 sabitlerinin pozitif olması durumunda (θ=0° için) anizotropi enerjisi minimumdur ve bu da manyetizasyonun gerçekleştiği kolay eksenin c ekseni olduğunu göstermektedir. K_1 ve K_2 sabitlerinin negatif olması durumunda ise (θ=90° için) yine anizotropi enerjisi minimum değerini alır. Bu durumda manyetizasyonun kolay gerçekleştiği bir düzlem meydana gelir (Cullity and Graham 2011).

1.5.2. Şekil Anizotropisi

Şekil anizotropisi diğer bir manyetik özelliktir. Malzemenin uzun eksen yönünde manyetikleştirilmesi kısa eksen yönündekinden daha kolay olmaktadır. Çünkü malzeme içerisinde oluşan demanyetizasyon alanı (Hd) kısa eksen boyunca daha güçlüdür. Bu eksen yönünde uygulanan manyetik alan bu yüzden daha fazla olmalıdır (Sadullahoğlu 2012).

Şekil anizotropisi, yüksek manyetik duyarlılığa sahip ve düşük kristal anizotropi özelliği gösteren ferromanyetik malzemelerde görülür. Ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu elektronların spin momentleri, dışarıdan uygulanan bir manyetik alan ile yönlendirildiğinde, kristal yüzeylerinde güney ve kuzey olmak üzere manyetik kutuplar oluşur. Kristal yüzeyinde oluşan bu kutuplar, kristal içerisinde bir manyetik alanın oluşmasına neden olurlar. Oluşan bu manyetik alanın yönü, dışarıdan uygulanan manyetik alan yönüne paralel olarak yönlenen manyetik momentin yönüne terstir (Şekil 1.13). Kristal içerisinde oluşan ve manyetik momentin tersi yönünde oluşan bu alan demanyetizasyon alanı (Hd) olarak adlandırılmaktadır (Sagnotti 2011).



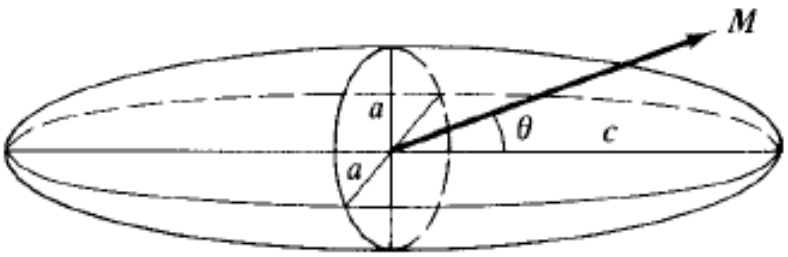
Şekil 1.13. Kristal yüzeyinde oluşan manyetik kutuplar ve kristal içerisinde oluşan demanyetizasyon alanı (Sagnotti 2011).

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

$$H_d = -N \, . \, M \tag{1.3}$$

Demanyetizasyon alanının büyüklüğü, kristal yüzeyinde oluşan kutuplar arasındaki mesafenin artmasına bağlı olarak azalmaktadır. Diğer bir ifade ile, kısa mesafelerde demanyetizasyon alanının şekil anizotropisi üzerindeki etkisi daha güçlüdür. Küre şeklindeki parçacıklar için şekil faktörü (N) 0,333 değerine eşit olarak alınır. Eksenleri a, b ve c olan ($a \geq b \geq c$) bir elips formundaki parçacık için, $N_a + N_b + N_c = 1$ olarak alınır.

Demanyetizasyon alanı, manyetizasyon alanına paralel yönde uzanan a ekseni boyunca oldukça zayıftır ve N değeri 0,333'den daha küçüktür. Buna bağlı olarak, kısa eksen boyunca uzanan c ekseni boyunca demanyetizasyon daha güçlüdür ve dolayısıyla N değeri 0,333'ten daha büyüktür. Genel olarak demanyetizasyon faktörünün değeri, oldukça uzamış parçacıklar için (kalem şeklinde) (Şekil 1.14) minimum iken, yassı (disk şeklinde) taneler için maksimumdur (Sagnotti 2011).



Şekil 1.14. Kalem şeklinde uzamış elips biçimli parçacıklar için demanyetizasyon faktörünün değişimi (Cullity and Graham 2011).

1.5.3. Stres Anizotropisi

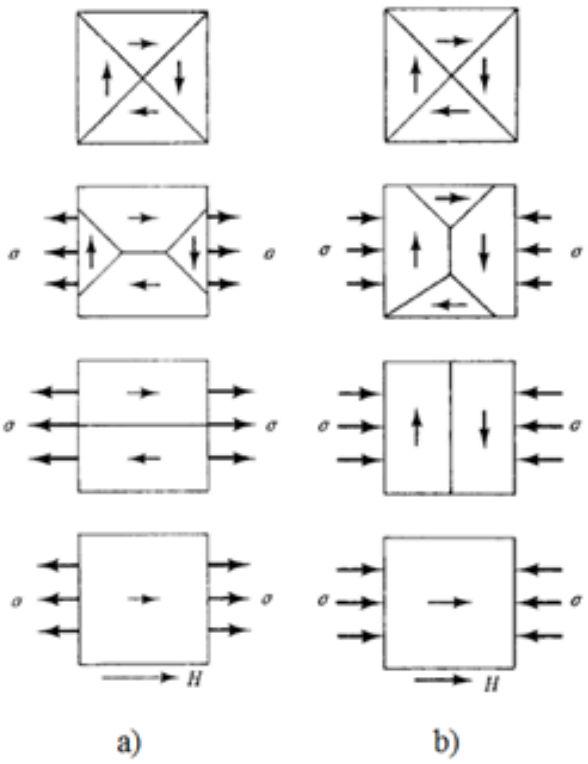
Manyetik malzemeye uygulanan mekanik sıkıştırma malzeme içerisindeki domen yapısını etkileyerek manyetik anizotropiye neden olur ve bu durum stres anizotropisi olarak ifade edilmektedir. Manyetikleştirilmemiş manyetik özellikteki bir malzemeye uygulanan gerilme domen duvarlarının hareketine neden olabilir. Aynı zamanda malzeme üzerine uygulanan yük, kolay manyetizasyon yönü yaratabilir. Manyetik bir malzemeye mekanik basınç uygulandığında, diğer anizotropi mekanizmalarının (şekil ve kristal) yanında, uygulanan yük ile oluşan gerilmelere bağlı olarak stres anizotropisi oluşmakta ve bunun sonucu olarak kolay manyetizasyon yönü, bu eksenlere paralel veya dik olabilmektedir. Buradaki temel mekanizma, manyetik malzemenin kristal yapısının yük altında değişmesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin, uygulanan gerilme, kristal kafesin genişlemesine neden olması durumunda stres anizotropisi pozitif değerler alır (Şekil 1.15). Oda sıcaklığında manyetit minerali için stres anizotropisi, kristal doğrultularına bağlıdır. Stres anizotropisi, kolay manyetizasyonun gerçekleştiği [111] doğrultusunda pozitif, zor manyetizasyonun gerçekleştiği [100] doğrultusunda negatif değer alır (Sagnotti 2011).

Manyetik anizotropi malzemeye uygulanan baskının büyüklüğüne ve manyetik küçülme sabitine (λ_s [hkl] göre değişmektedir. Örneğin, çok kristalli nikele uygulanan 70 MPa basınç malzemenin manyetik geçirgenliğini 2 katına çıkarır.

Çok taneli malzemelerde toplam manyetik küçülme tüm malzeme içerisindeki her bir tanedeki toplam deformasyonun ortalaması alındığı için, izotropik olarak kabul edilmektedir. Manyetik küçülme izotropik alındığında buna karşılık gelen manyetoelastik enerji aşağıdaki denklem 1.4 ile verilmektedir.

$$E_{me} = 3/2 \; . \; \lambda_s \, . \sigma \, . \sin^2 \theta \qquad (1.4)$$

Burada; $\boldsymbol{\lambda_s}$ manyetik küçülme sabiti, $\boldsymbol{\sigma}$ (N/m^2) basınç, $\boldsymbol{\theta}$ ise manyetizasyon ile σ arasındaki açıdır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, malzemenin manyetik küçülme sabiti λ ile manyetik özellikler arasında yakın bir ilişki olduğu görülmüştür. Le Charelier prensibine göre bir manyetik malzeme pozitif bir manyetik küçülme sabitine (λ) sahipse, bu malzeme manyetikleştirildiğinde manyetizasyon yönündeki eksen uzamakta ve manyetizasyon değeri artmaktadır. Malzemeye uygulanan germe (uzatma) işlemi manyetizasyonu artırırken, basınç ise düşmesine neden olmaktadır (Sadullahoğlu 2012; Sagnotti 2011).

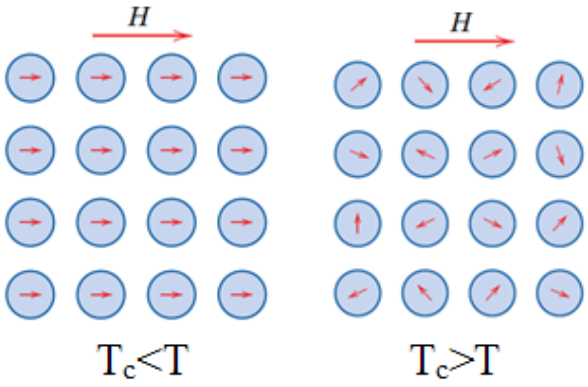


Şekil 1.15. Pozitif stress anizotropisi, a) çekme kuvvetlerinin etkisinde, b) basma kuvvetlerinin etkisinde (Cullity and Graham 2011).

1.6. Sıcaklığın Manyetik Davranış Üzerindeki Etkisi

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

Sıcaklığın belirli bir değerin üzerine çıkmasıyla birlikte, ferromanyetik, ferrimanyetik ve antiferromanyetik malzemeler için atomsal ısıl titreşimler komşu iki dipol arasında momentleri etkisiz hale getirir. Bu sıcaklık Curie sıcaklığı olarak tanımlanır ve bu sıcaklık üzerinde malzeme paramanyetik özellik kazanmaktadır. Curie sıcaklığının değeri malzeme türüne göre değişir. Fe, Co, Ni, NdFeB ve Fe_2O_3 malzemeleri için Curie sıcaklıkları sırasıyla 768, 1120, 335, 312, 585 °C'dir. Antiferromanyetik malzemeler de sıcaklıktan etkilenmektedirler ve antiferromanyetik özellik Néel sıcaklığı olarak tanımlanan bir sıcaklık değerinde ortadan kalkar (Callister and Rethwisch 2011).



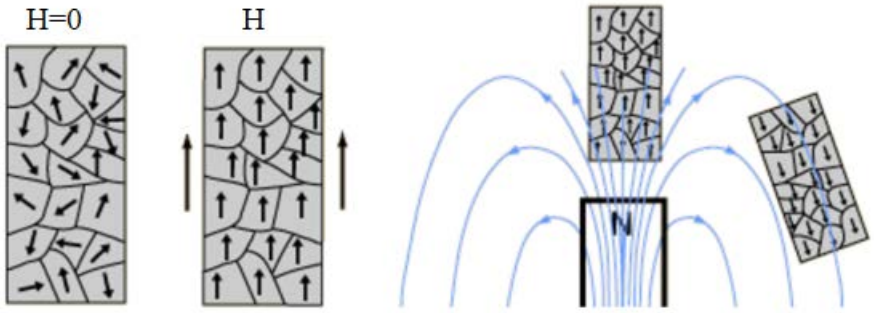
Şekil 1.16.Sıcaklığın manyetik malzeme üzerindeki etkisi. a) Oda sıcaklığında, b) Curie sıcaklığının üzerinde, manyetik alan etkisi altındaki malzemenin manyetik momentlerindeki değişim (Callister and Rethwisch 2011).

1.7. Manyetik Domenler

Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemeler manyetik özelliklerini, sadece elektronların spin veya yörüngesel momentlerinden değil, aynı zamanda küçük hacimli bölgelerden oluşan, manyetik dipol momentlerinin her birinin aynı yönde yönlenmiş olduğu ve domen (domain) olarak adlandırılan bölgelerden kazanmaktadır (Şekil 1.17) (Vural 2010). Manyetik domenler Weiss tarafından 1906 yılında ortaya çıkartılmıştır (Degri 2014).

Domenler tipik olarak 10^{12}-10^{15} arasında atom içermektedir. Domenler içindeki atomik momentler, kristal anizotropisine bağlıdır ve belirli kristalografik esken boyunca kendiliğinden yönlenirler. Ferromanyetik veya ferrimanyetik malzemeler iki veya daha fazla manyetik domenden oluşmaktadır ve bu manyetik domenler, domen duvarı olarak isimlendirilen sınırlarla birbirinden ayrılır (Sagnotti 2011).

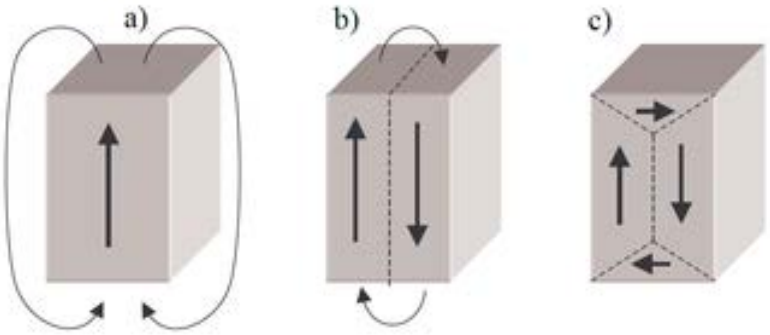
Mikro ölçekte bir hacimli malzeme, içerisinde farklı manyetikleşme yönlerine sahip birden fazla domen içermektedir. Hacimli bir malzemede oluşan manyetizasyonun büyüklüğü, her bir domenin hacim oranı ağırlıklı olmak üzere, bütün domenlerin manyetikleşmeye sağladıkları katkıların toplamına eşittir. Manyetikleşmenin gerçekleşmediği bir malzeme içerisindeki tüm domenlerdeki manyetikleşmenin vektör toplamının sıfır olduğu kabul edilir (Callister and Rethwisch 2011).



Şekil 1.17. Birden fazla domen içeren malzemede, manyetik alan etkisi altında domenlerin yönlenmesinin şematik olarak gösterimi (Vural 2010).

1.7.1. Tek (Single) Domen

Çok kristalli malzemeler için tane sınırları yüksek enerjili bölgeleri oluştururlar ve azalan tane boyutu ile birlikte birim hacimdeki tane sınırı miktarı artmaktadır. Tane sınırları malzeme içerisindeki çizgisel kusurlardan biri olan dislokasyonların hareketini engellediğinden, tane boyutunun azalması malzemenin mukavemetinin artmasına neden olur. Manyetik malzemelerde de domen yapısı tane yapısına benzetilebilir (Şekil 1.18). Tane sınırına benzer şekilde, domen duvarları da domenleri birbirinden ayıran yüksek enerjili bölgelerdir. Bu nedenle, tane boyutu veya parçacık boyutu ne kadar azaltılırsa domen duvarının sahip olduğu enerji, manyetostatik enerjiden çok daha yüksek olur ve böyle bir enerji artışı sadece tek domenden oluşan manyetik parçacıklarda veya tanelerde görülür (Durrant 2014).



Şekil 1.18. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde domen yapısının şematik gösterimi. a) Tek domen, b) ikili domen, c) kapalı domen (Sellmyer and Skomski 2006).

1.7.2. Domen Duvarının Yapısı ve Özellikleri

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

Bir domen duvarının oluşabilmesi için birim alan başına gereken enerji (σbw) ancak duvarı oluşturan spin sayısı (N) sonsuz olduğunda sıfırdır. Birim alan başına gereken enerji (1.5) nolu eşitlikle verilmektedir.

$$\sigma_{bw} = J.S^2.\pi^2/_{N.\ a^2} \tag{1.5}$$

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

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

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

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

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

şeklinde bulunur ve duvar genişliği (δ) sonlu bir değer alacaktır. Denge durumunda bu genişlik;

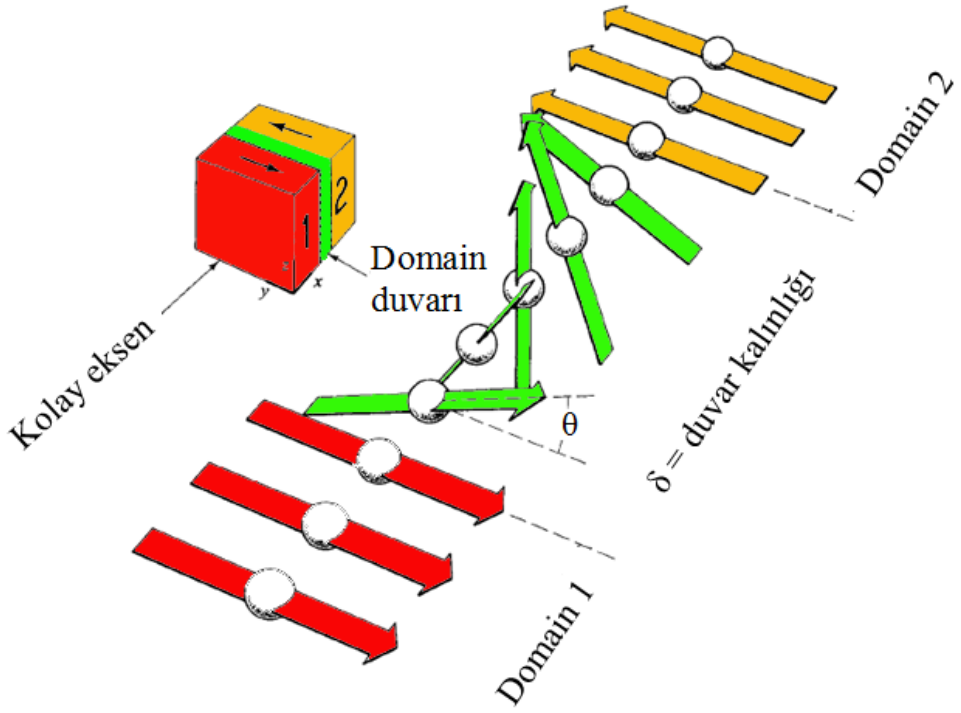
$$\delta = Na = \pi S\sqrt{2JK/a} \tag{1.8}$$

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

$$\sigma_{bw} = \pi S\sqrt{2JK/a} \tag{1.9}$$

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

Ferromanyetik veya ferrimanyetik bir kristal üzerine bir manyetik alan uygulandığında manyetik momentler, öncelikle manyetik alan yönüne en yakın olan kolay eksen yönünde yönelmeye başlayacaklardır. Bunun sonucu olarak domen duvarları domenlerin büyümesi yönünde hareket edecektir (Şekil 1.19). Bu hareket için gerekli enerji kristal anizotropi katsayısıyla, dolayısıyla da kristali oluşturan atomların spin-orbital etkileşimiyle doğru orantılıdır. Domen duvarlarının bu hareketi manyetoelastik etkileşim nedeniyle kristalde bir gerilme yaratacak, yani manyetik alan kaynaklı enerjinin bir kısmı kristal yapıya aktarılmış olacaktır. Eğer kristal yapı içerisinde kusurlar var ise, domen duvarlarının hareketi bu kusurlar tarafından engelleneceğinden gerilme artacak, dolayısıyla aktarılan enerji daha da büyüyecektir. Manyetik alan daha da artırıldığında, kolay eksen yönüne yönelmiş domenler koherent olarak kolay ya da zor eksen fark etmeksizin, alan yönünde döneceklerdir. Bu da manyetokristalite anizotropisine (kristal anizotropisine) karşı yapılacak bir iş olduğundan, uygulanan manyetik alandan bir miktar daha enerji alınacağı anlamına gelir. Tüm bu etkiler manyetizasyon ölçümlerinde histerezis eğrisine zorlayıcı alanda artış olarak yansıyacaktır (Kaynar 2014).

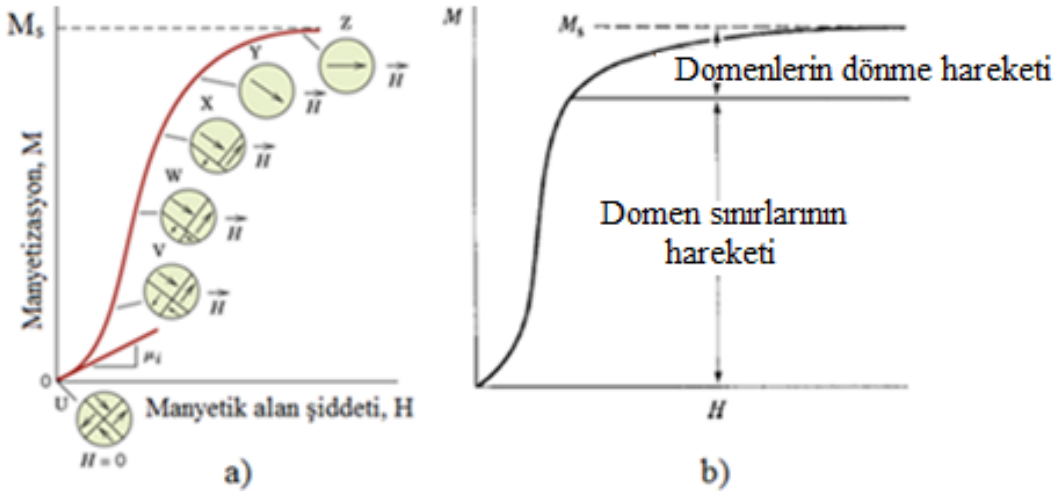


Şekil 1.19. Domen duvarının 180°'lik hareketi (Smith 1986).

1.8. Histerezis Çevrimi

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

Manyetik malzeme içerisindeki domenleri birbirinden ayıran domen sınırlarının, manyetik alan etkisi altında hareketi için gereken enerji, domenin dönmesi için gerekli enerjiden daha düşüktür. Bu nedenle, aşağıda Şekil 1.20'de gösterildiği gibi, uygulanan manyetik alan etkisi altında ilk olarak domen sınırları hareket eder (X noktasına kadar). Uygulanan manyetik alanın şiddeti belirli bir değere kadar artırıldıktan sonra, domenlerde dönme hareketi başlar (Y-Z noktaları arası) ve doyma manyetizasyon değerine ulaşıldığında, manyetik malzeme içerisindeki tüm domenler aynı yönde yönelmiş olurlar (Kronmüller, et al. 1996).

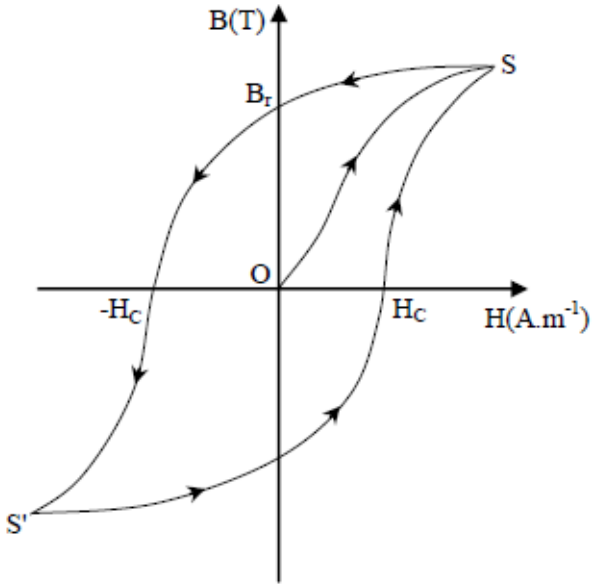


Şekil 1.20. Manyetizasyon sırasında domen duvarlarının ve domenlerin manyetik alan etkisi altında dönme hareketleri, b) gerekli olan manyetizasyonun şematik gösterimi (Callister and Rethwisch 2011; Cullity and Graham 2011).

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

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

mıknatıslanma değerine yaklaşır (S' noktası). Manyetik alanın sıfır değerine azaltılması ile yine malzemede kalıcı mıknatıslık oluşur. Bu değer pozitif yöndeki Br değerine eşittir. Artan alanla, eğri önceki yolunu izlemeden Hc noktasından geçerek tekrar *S* noktasına ulaşarak döngüsünü tamamlar (Askeland and Phulé 2003; Callister and Rethwisch 2011; Kronmüller, et al. 1996).



Şekil 1.21. Tipik bir histerezis çevrimi (Kronmüller, et al. 1996).

1.9. Koersivite Mekanizmaları

NdFeB esaslı kalıcı mıknatıslarda koersivite tek eksenli manyetokristal anizotropisinden kaynaklanmaktadır. Koersivite, B-H eğrisi üzerinde $-H_c$ noktasına karşılık gelmektedir. Malzemenin mikro yapısı, sıcaklık, kimyasal kompozisyon ve bileşiğin manyetik anizotropisi koersiviteyi etkilemektedir. Kalıcı bir mıknatıs malzemesinin manyetik domenlerinin yönleri manyetik alan etkisiyle kolay bir şekilde dönemez veya domen duvarları kolay ilerleyemez, kolay manyetizasyon yönünden farklı olan ve tersinir olarak adlandırılan domenlerin çekirdeklenmeleri zordur. Malzemenin domenlerinin manyetizasyon yönlerini muhafaza etmesi için güçlü bir tek eksenli manyetokristal anizotropisi gerekmektedir (Graham 2009; Robert and Handley 2000).

Manyetik malzemelerde tersinir domenlerin büyümesi, demanyetizasyona neden olmaktadır. Esasında, doyum manyetizasyonu çok yüksek de olsa kalıcı mıknatıslanma değeri bundan çok daha düşük olabilir. Yani, negatif yönde demanyetizasyon alanı uygulanmasa da malzemenin içinde uygulanan manyetik alan kaldırıldığında bir tersinir manyetizasyon

bulunmaktadır. Histerezis eğrisinin ikinci çeyreğinde bulunan demanyetizasyon eğrisi malzemenin geometrisine oldukça bağlıdır. Aşağıda H manyetik alanı ile mıknatıslandırılan bir malzemenin manyetik akı eşitliği verilmektedir (Buschow and Boer 2003; Robert and Handley 2000)

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

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

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

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

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

Eşitlikte yer alan Ms doyum manyetizasyonunu gösterirken, A kristal alan etkisini, K ise anizotropi sabitini temsil etmektedir. NdFeB mıknatısları için d değeri yaklaşık 107 nm, $SmCo_5$ için 764 nm ve $Sm_2Fe_{17}N_3$ için ise 190 nm'dir (Coehoorn and Duchateau 1988; Hadjipanayis 1999).

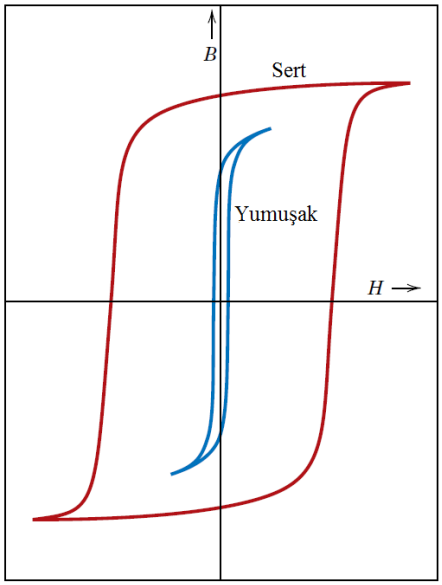
Manyetik malzemelerde yüksek koersivite, domen duvarlarının ilerlemesi sırasında tane sınırlarında bulunan safsızlıklar (impüriteler), kristal hataları ve düzensizliklerin domen hareketine karşı engel oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Malzemede en yüksek koersivite değerini elde etmek için doyum manyetizasyonunun elde edildiği H manyetik alan şiddetinin uygulanması gerekir. Ters yöndeki domenlerin çekirdeklenmesi için negatif yönde uygulanan H manyetik alanı çekirdeklenme alanına (H_N) eşit olmalıdır. Manyetik davranışı çekirdeklenme mekanizması ile belirlenen kalıcı mıknatıslar, kolayca mıknatıslandırılabilirler, fakat demanyetizasyon oldukça zordur, çünkü ters yöndeki domenlerin çekirdeklenmesi için gerekli olan manyetik alanın uygulanması gereklidir. Sinterleme yöntemiyle üretilen

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

Pinning (domen duvarlarının safsızlık ve kusurlara takılması) mekanizmasında Bloch domen duvarları tane içerisindeki homojensizlikten dolayı tane içerisinde kolaylıkla ilerleyemez. Pinning bölgeleri sert mıknatıslar için manyetik olmayan safsızlık unsurları (ikincil fazlar vb.) ve mikro yapıdaki kusurlardan (noktasal, çizgiseli hacimsel vb.) oluşmaktadır. Bu bölgelerin manyetik özellikleri ana manyetik fazdan farklıdır. Burada; hatalar, tane sınırındaki enerjiyi düşürerek çekirdeklenme bölgeleri yaratabilecekleri gibi pinning merkezleri oluşturarak domen duvarlarının ilerlemesini engelleyebilirler. Domenlerin ilerlemesi için pinning alanından (HP) daha büyük bir alan gereklidir. Bu nedenle manyetizasyon prosesi tersinir değildir, diğer bir değişle manyetizasyondan sonra manyetik alan kaldırıldığında dahi demanyetizasyon gerçekleşmez. Böylece, tersinir manyetizasyon için çok daha fazla negatif yönde dışarıdan uygulanacak H alanı gerekmektedir, yani H_c değeri çekirdeklenme tipi manyetizasyondakinden daha yüksektir. Burada düşük manyetik alanlarda yüksek manyetizasyon elde edilemediği için düşük manyetik alan şiddetinde çekirdeklenme mekanizmasında görülen düşük manyetik alandaki yüksek manyetik duygunluğa ulaşılamaz ve düşük manyetik alan altındaki manyetik doygunluk değeri düşüktür (Sadullahoğlu 2012). Doyum manyetizasyonuna ulaşmak için pinning merkezlerinin oluşturduğu mikro yapıdaki süreksizlikler domen duvarı enerjisi bölgeden bölgeye değişiyorsa bu enerji bariyerleri domen duvarının ilerlemesini engellemektedir (Wu 2008). Bunun sonucu olarak, yapıda bulunan hatalar domen duvarlarının ve domenlerin ilerlemesini engelleyerek, H_c değerinin artmasını sağlar.

1.10. Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması

Manyetik malzemeler yumuşak ve sert olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Koersivite değeri 1 kAm^{-1}'nin altında olanlar yumuşak manyetik malzeme olarak nitelendirilirken, bu değerin üzerinde koersiviteye sahip olanlar sert manyetik malzeme olarak tanımlanmaktadır. Yumuşak manyetik malzemeler düşük manyetik alan kuvvetine sahip olmakla birlikte malzeme üzerine uygulanan manyetik alan kaldırıldığında düşük artık mıknatıslığa sahiptirler. Bu tür malzemelerin koersiviteleri yaklaşık olarak 0,16 Am^{-1} (0,002 Oe) –400 Am^{-1} (5 Oe) değerleri arasında değişmektedir. Kalıcı veya sert olarak tanımlanan manyetik malzemeler (Hc>10 kAm^{-1}) ise, elektrik alan uygulandıktan sonra dahi yüksek kalıntı mıknatıslık değeri gösterirler. Birçok alanda kullanılan bu mıknatısların koersiviteleri 10 kAm^{-1} (125 Oe) – 1 MAm^{-1} (12 kOe) arasında değişmektedir (Jiles 2003). Şekil 1.22'de yumuşak ve sert manyetik malzemelerin histerezis döngüleri birlikte verilmiştir.



Şekil 1.22. Yumuşak ve sert manyetik malzemelere ait histerezis eğrileri (Callister and Rethwisch 2011).

1.10.1. Yumuşak Manyetik Malzemeler

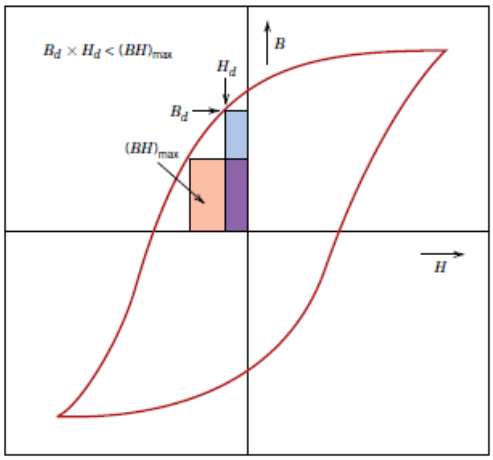
Yumuşak manyetik malzemeler, yüksek manyetik geçirgenliğe ve düşük koersivite değerine sahip malzemeler olarak tanımlanmaktadırlar. Bu tür malzemelerin histerezis eğrisi Şekil 1.22'den de görüleceği üzere, oldukça dar ve koersivite değeri düşüktür. Yumuşak manyetik özellik gösteren malzemeler, düşük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

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

1.10.2. Sert Manyetik Malzemeler

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

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



Şekil 1.23. Sert mıknatıs malzemede maksimum enerji ürününün gösterimi (Callister and Rethwisch 2011; Cullity and Graham 2011; Ma, et al. 2003; Robert and Handley 2000; Spaldin 2010).

Sert manyetik malzemeler düşük ve yüksek enerjili olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır. Düşük enerjili olanların birim hacim başına ürettikleri enerji 2–80 kJ/m^3 arasında değişirken, 80 kJ/m^3'den daha fazla enerji üretenler yüksek enerjili manyetik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Alnico, kübik ferritler ve çelikler düşük enerjili manyetik malzemeler grubuna girerken, Nd-Fe-B ve Sm-Co alaşımları da yüksek enerjili manyetik malzemeler olarak nitelendirilmektedir (Wohlfarth 1959).

i. Alnico Mıknatıslar

Kalıcı mıknatıs alanındaki ilk çalışmalar 1931 yılında Mishima (Stanek and Leonowicz 2010) tarafından Japonya'da keşfedilen alüminyum-nikel ve kobalt bileşiminden oluşan Alnico manyetik alaşımıyla başlamıştır. Bu tür kalıcı mıknatıslar, %20–40 arasında kobalt içermesinden dolayı ferrit mıknatıslara göre oldukça pahalıdır. Alniko mıknatısların yüksek kalıcı mıknatıslığa (0,9-1,34 T) ve Curie sıcaklığına sahip olmalarına rağmen, koersivite değeri oldukça düşüktür (654-1515 Oe). Maksimum çalışma sıcaklıkları 500 °C civarında

olmasına rağmen, kobalt oranın artırılmasıyla birlikte bu sıcaklık değeri 800-900 °C'ye kadar çıkabilmektedir. Uygulamalarda birim hacimde ürettikleri enerji miktarı $(BH)_{max}$ 44-84 kJ/m^3 arasında değişmektedir. Bu mıknatısların korozyona karşı dirençleri paslanmaz çelikler kadar iyidir (Svoboda 2004).

ii. Ferrit Mıknatıslar

Kalıcı mıknatıs olarak ferritler ilk defa Went ve arkadaşları tarafından 1952 yılında Hollanda'da Philips firması adına geliştirilmiştir (Kools, et al. 2002). Bu mıknatıslar mıknatıs taşına benzemekle birlikte, demir oksidin kristal olarak anizotropik baryum oksit ile sentezlenmesiyle üretilmişlerdir. Bu tür mıknatıslar ferrit olarak adlandırılsa da bazı araştırmacılar tarafından oksit veya seramik mıknatıslar olarak da isimlendirilmektedirler. Bu mıknatısları oluşturan elementlerin stratejik olarak önemlerinin olmaması ve doğada fazlaca bulunmasından dolayı maliyetleri oldukça düşüktür. Yüksek koersiviteye sahip olmalarından dolayı, güçlü manyetik indüksiyon oluşturmak amacıyla farklı tür araçlarda kullanılmaktadırlar. Yüksek koersiviteye (2,2-3,8 kOe) sahip olmalarına karşın, kalıcı manyetizasyon değerleri (0,38-0,43 T) alniko mıknatıslara oranla çok daha küçüktür. Birim hacim başına ürettikleri enerji ise, 26-34 kJ/m^3 arasında değişmektedir. Maksimum çalışma sıcaklıkları 450 °C olarak belirlenmiş olsa da tavsiye edilen çalışma sıcaklıkları yaklaşık olarak 250 °C civarındadır. Ferrit mıknatıslar oksit esaslı mıknatıslar olduklarından korozyona karşı dirençleri oldukça yüksektir.
Kimyasal formüller $MO_6(Fe_2O_3)$ şeklindedir ve buradaki M, metalik baryum veya stronsiyum olarak seçilebilmektedir. Stronsiyum esaslı ferrit mıknatısların koersivite değeri baryum esaslı ferrit mıknatıslara oranla daha yüksek olduğundan, stronsiyumlu ferrit mıknatısların üretim miktarları daha yüksektir (Svoboda 2004) .

iii. Nadir Toprak Elementi Mıknatıslar

Kobalt esaslı ilk kalıcı mıknatıslar 1960'lı yıllarda keşfedilmiştir. Velge ve Buschow (Buschow, et al. 1969), Philips firması için 1967 yılında reçine içerisine Sm-Co alaşım tozlarını karıştırarak, birim hacimde yaklaşık olarak 65 kJ/m^3 enerji üreten mıknatısları üretmişlerdir. Sm-Co esaslı nadir toprak mıknatısları $SmCo_5$ ve Sm_2Co_{17} olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Bu iki mıknatıs türünden ilk olarak $SmCo_5$ üretilmiş, bu mıknatısın ardından daha yüksek performansa sahip Sm_2Co_{17} mıknatısları geliştirilmiştir. Bu mıknatısların manyetik performansı $SmCo_5$ mıknatıslara oranla daha yüksektir. Sm_2Co_{17} mıknatısın birim hacim başına ürettiği enerji miktarı $SmCo_5$ mıknatıslarınkinin yaklaşık olarak iki katıdır. Bu mıknatıslar için Curie sıcaklığı 700–800 °C arasında değişmesine rağmen,

maksimum çalışma sıcaklığı 300 °C civarındadır. Ancak, yapılan çalışmalar ile üretilen katkılı Sm-Co esaslı mıknatısların çalışma sıcaklıkları 550 °C'ye kadar yükseltilmiştir (Svoboda 2004).

1970'li yılarda kobalt gibi stratejik öneme sahip elementlerin fiyatlarındaki artış, kobalt içermeyen yeni kalıcı mıknatıslara olan ihtiyacın artmasına neden olmuştur. Yapılan araştırmalar sonucunda 1983 yılında, iki farklı firma tarafından (General Motors ve Sumitomo) (Croat, et al. 1984; Sagawa, et al. 1984) farklı yöntemler kullanılarak (geleneksel toz metalurjisi ve melt spinning) Nd-Fe-B esaslı kalıcı mıknatıslar geliştirilmiştir.

Günümüzde NdFeB mıknatıslar sinterleme, polimer bağlı ve sıcak deformasyon olmak üzere üç farklı şekilde üretilmektedir. Bu yöntemler arasında en başarılı ve en uygulanabilir yöntem, toz metalurjisi yöntemlerini içeren sinterleme yöntemidir. Sinterlenmiş NdFeB mıknatıslar yüksek manyetik özelliklerinin yanı sıra, fiyat/performans oranı oldukça düşüktür. Sinterlenmiş NdFeB mıknatısların en önemli dezavantajı ise, termal ve çevresel etkiler karşısında kararsız olmalarıdır. Bu mıknatısların manyetik özelliklerinin yüksek olması manyetik olarak sert $Nd_2Fe_{14}B$ fazına dayanmakta olup, bu fazın birim hacimde ürettiği enerji miktarı yaklaşık olarak 512 kJ/m^3'tür. Ancak, yapı içerisinde bulunan ve yumuşak manyetik özelliklere sahip ikincil fazların oluşması nedeniyle, sinterlenmiş NdFeB mıknatıslar yaklaşık olarak 444 kJ/m^3 enerji üretmektedirler. Polimer bağlı mıknatıslar ise uygulamalarda yaklaşık olarak 80-145 kJ/m^3 arasında enerji üretmektedir. Sıcak deforme edilerek üretilen mıknatısların ürettiği enerji, 120-370 kJ/m^3'tür. Tablo 1.5'den de görüleceği üzere, NdFeB mıknatısların sahip olduğu manyetik özellikler diğer kalıcı mıknatıs türlerine oranla daha yüksektir (Svoboda 2004).

Tablo 1.5. Bazı sert mıknatıs malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması (Svoboda 2004).

Malzeme	Br (T)	H_c (kOe)	$(BH)_{maks.}$ (kJ/m^3)
Alniko 9	1,05	1,5	84
Ferrit 8C	0,43	4,1	34
$SmCo_5$	0,9	9	162
Sm_2Co_{17}	1,1	10	37,5
Sinterlenmiş NdFeB	1,31	14	444
Polimer bağlı NdFeB	0,69	9	80
Sıcak deforme edilmiş NdFeB	0,825	17,5	120

NdFeB mıknatıslar, diğer mıknatıs türlerine göre yüksek manyetik özelliklere sahip olmalarına rağmen, termal olarak kararsız olmaları, bazı uygulamalarda tercih edilmelerini kısıtlamaktadır. Curie sıcaklığı yaklaşık olarak 310 °C olan NdFeB mıknatısların yüksek

sıcaklıklarda yapılarının değişmesine bağlı olarak manyetik özelliklerini kaybetmektedirler. Yapılan araştırmalarda, NdFeB mıknatısların 220 °C'de manyetik özelliklerinin yaklaşık olarak %80'ni kaybettikleri ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, bu mıknatıslar için maksimum çalışma sıcaklığı 150 °C olarak belirlenmiştir. Diğer mıknatıs türleri ile karşılaştırıldığında, NdFeB esaslı mıknatıs malzemelerin Curie sıcaklığının çok düşük olduğu görülmektedir (Tablo 1.6) (Svoboda 2004).

Tablo 1.6. Farklı mıknatısların Curie sıcaklığı ile maksimum çalışma sıcaklıklarının karşılaştırılması (Svoboda 2004).

Malzeme	Curie Sıcaklığı (°C)	Maksimum çalışma sıcaklığı (°C)
Ferritler	450	350
Alniko	900	500
$SmCo_5$	700	250
NdFeB	310	150

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

NdFeB mıknatısları, daha önce keşfedilmiş olan kalıcı mıknatıs türlerine göre oldukça yüksek manyetik enerji ürününe sahiptir. Bu mıknatısların yüksek kalıcı mıknatıslığa (manyetizasyona) sahip olmalarının en önemli nedeni, içerdikleri Fe miktarının diğer elementlere (Nd ve B) göre yüksek olmasıdır. Fe atomu 3d enerji seviyesinde çiftlenmemiş elektronlara sahip olduğundan (Tablo 1.4), komşu atomlar ile etkileşimi sırasında net bir manyetik moment oluşturmaktır. Bu mıknatısların koersivitelerinin yüksek olmasının nedeni Nd elementinin 4f enerji seviyesindeki elektronlarının yüksek anizotropiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

NdFeB mıknatısın bileşimini oluşturan nadir toprak elementi (Nd) ve geçiş metali (Fe) arasında güçlü ferromanyetik bir etkileşim gerçekleşmektedir. Nd-Fe esaslı mıknatısları üretmek amacıyla, Fe oranından daha küçük oranlarda üçüncü bir katkı elementi Nd-Fe ikili sistemine ilave edilmektedir. Ferromanyetik özellik göstermeyen üçüncü katkı elementi, oluşan manyetik akının azalmasını engellemek amacıyla oldukça küçük miktarlarda ikili alaşım sistemine eklenmektedir. 1983 yılında Sumitomo Special Metals Firması (Sagawa, et al. 1984) ve General Motors (Croat, et al. 1984) tarafından birbirlerinden habersiz üretilen Nd-Fe-B üçlü alaşım sisteminin her ikisinde de çok küçük miktarlarda B elementi kullanılmıştır. Alaşımın içyapısında oluşan ve içerisinde ağrılıkça %72 Fe, %27 Nd ve %1 B içeren fazın ($Nd_2Fe_{14}B$) oluşturulmasıyla bilirlikte yüksek manyetik özellikler elde edilmiştir. Mikro yapı içeresinde oluşan bu faz $Nd_2Fe_{14}B$ fazı olarak tanımlanmaktadır (Durrant 2014).

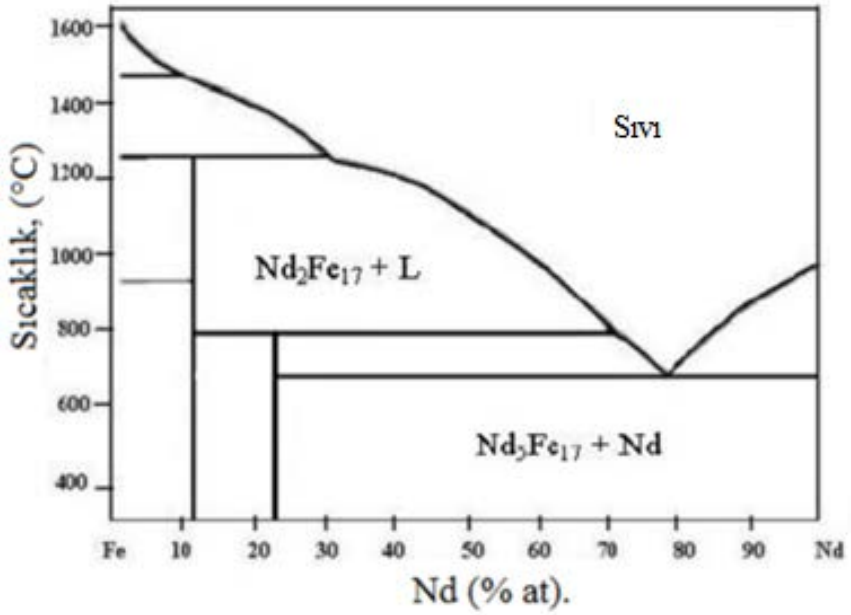
1.11.1. Nd-Fe-B Alaşımının Denge Diyagramları

Nd-Fe-B alaşımının faz yapısıyla ilgili olarak hem ikili alaşım sistemleri hem de üçlü alaşım sistemleri faz diyagramları üzerinde çalışmalar yapılmış, ikili ve üçlü faz diyagramları elde edilmiştir (Chang, et al. 1989; Hallemans, et al. 1995; Kumar 2004; Matsuura, et al. 1985; Raghavan 2013).

i. Nd-Fe İkili Faz Diyagramı

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

Yukarıda verilen her iki faz diyagramına göre $L \rightleftarrows Nd + Nd_2Fe_{17}$ ve $L \rightleftarrows Nd + Nd_5Fe_{17}$ dönüşümleri gerçekleşmektedir. Katılaşma esnasında, reaksiyonlar sonucu oluşan Nd'ca zengin faz, taban düzlemi anizotropik olan bu iki fazın etrafını sarmaktadır. Oluşan Nd_2Fe_{17} ve Nd_5Fe_{17} fazları kararlı bir yapıya sahip olmakla birlikte yumuşak manyetik özelliklere sahiptirler (Kumar 2004).



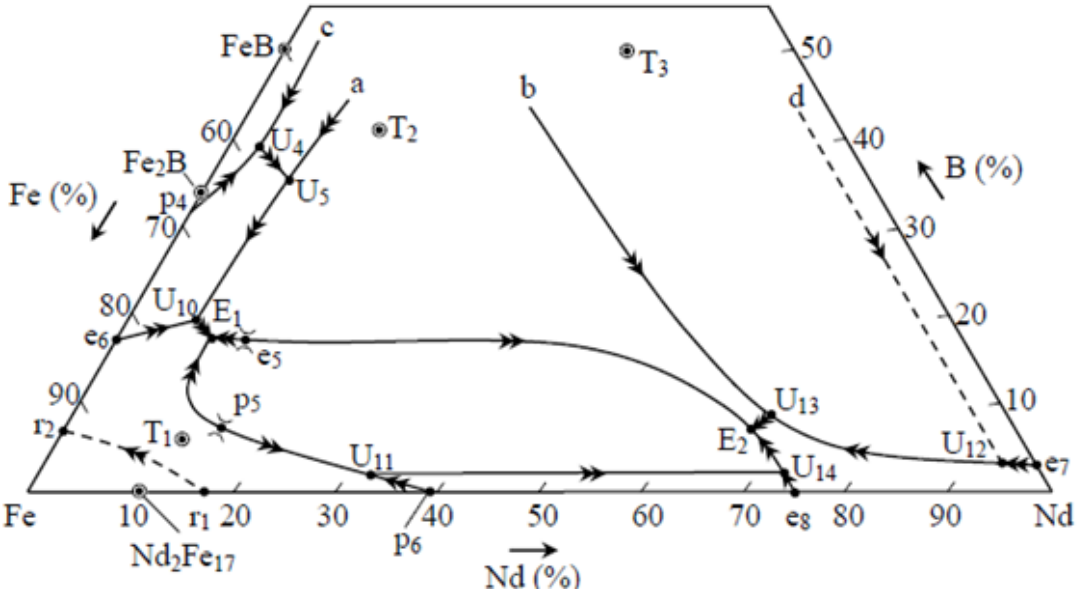
Şekil 1.24. Nd-Fe ikili denge diyagramı (Kumar 2004).

ii. Nd-Fe-B Üçlü Denge Diyagramı

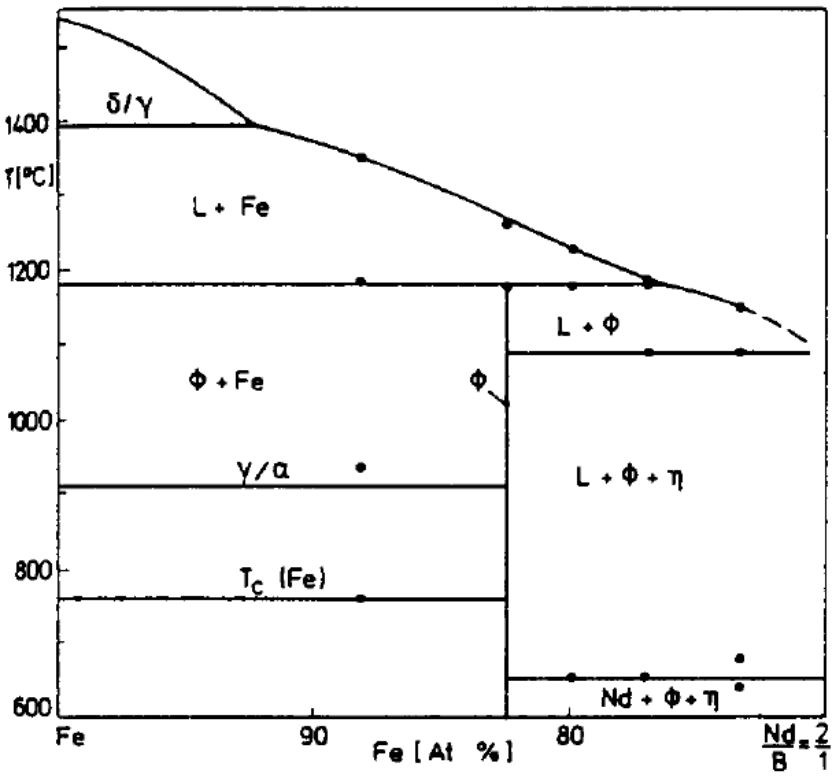
Nd-Fe-B elementlerinin oluşturduğu üçlü denge diyagramında katılaşma sırasında üç farklı intermetalik bileşik kristallenmektedir. Bunlardan birincisi, alaşıma yüksek koersivite özelliği kazandıran $Nd_2Fe_{14}B$ fazıdır. Tetragonal kristal yapısına sahip olan bu faz, her bir birim hücrede 68 atomdan meydana gelmektedir. Katılaşma sırasında meydana gelen diğer yapılar ise $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ ve $Nd_5Fe_2B_6$ fazlarıdır (Raghavan 2013). $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ fazı tetragonal kristal yapısına sahip olmakla birlikte manyetik özellik göstermeyen faz olarak nitelendirilmektedir ve manyetizasyonu ve üretilen enerji miktarının azalmasına neden olmaktadır (Li 1992). $Nd_5Fe_2B_6$ intermetalik fazı ise bazı alaşım bileşenlerinde ($Nd_{15}Fe_{77}B_8$) görülmemektedir. Şekil 1.25'de Nd-Fe-B üçlü faz diyagramı ve bu faz diyagramı ile ilgili önemli fazları ifade eden semboller aşağıda verilmiştir (Li 1992).

T_1 veya Φ	=	$Nd_2Fe_{14}B$
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 Fe yönünden zengin faz bölgesi, NdFeB kalıcı mıknatısların kompozisyonunun oluştuğu bölge olduğu için yoğun olarak incelenen bölgedir. NdFeB üçlü faz diyagramında, manyetik olarak sert $Nd_2Fe_{14}B$ fazı demir oranının yüksek olduğu bölgede katılaşmaya başlamakta olup, bu bölgede katılaşan ilk kristaller γ- Fe fazını oluşturmaktadır. Sıvı durumdaki alaşım içerisinden yaklaşık 1180 °C civarında, $Nd_2Fe_{14}B$ bileşiği katılaşmaya başlamaktadır (Şekil 1.26). Bu sıcaklık aynı zamanda $Nd_2Fe_{14}B$ fazının ergime noktasına karşılık gelmektedir. Bu sıcaklığın altındaki sıcaklık değerlerinde demir kristalleri ve daha az oranda demir içeren sıvı faz, peritektik reaksiyon sonucu sert manyetik faz olan $Nd_2Fe_{14}B$ kristallerini oluşturmaktadır. Peritektik dönüşüm sonucu oluşan $Nd_2Fe_{14}B$ fazı, Fe kristallerinin etrafında oluşmaktadır. Hızlı katılaşma sırasında peritektik dönüşüm tam olarak tamamlanamaz ve eriyikten ilk olarak kristallenen Fe fazı, $Nd_2Fe_{14}B$ tanelerinin içinde kalarak homojen olmayan bir yapı oluşur (Chang, et al. 1989). Katılaşma sırasında meydana gelen tüm reaksiyonlar Tablo 1.7'de verilmiştir (Sadullahoğlu 2012).



Şekil 1.25. Nd-Fe-B alaşımının üçlü faz diyagramı (Matsuura, et al. 1985).



Şekil 1.26. Nd:B=2:1 olan Nd-Fe-B alaşımının ikili (presobinary) faz diyagramı (Li 1992).

Tablo 1.7. Nd-Fe-B üçlü faz sisteminde katılaşma sırasında meydana gelen reaksiyonlar (Matsuura, et al. 1985).

Sembol	Reaksiyon tipi	Reaksiyon	Kompozisyon (% Atom)			Sıcaklık (K)
			Nd	Fe	B	
P_5	Peritektik	$L+\gamma\text{-}Fe \leftrightarrow T_1$	14	79	7	1428
e_5	Ötektik	$L \leftrightarrow T_1+T_2$	12	71	17	1368
e_8	Ötektik	$L \leftrightarrow Nd+Nd_2Fe_{17}$	75	25	-	963
U_{10}	Dönüşüm	$L+Fe_2B \leftrightarrow T_2+\gamma\text{-}Fe$	7	74	19	1403
U_{12}	Dönüşüm	$L+Nd_2B_5 \leftrightarrow T_3+Nd$	94	3	3	1393
U_{14}	Dönüşüm	$L+Nd_2B_{17} \leftrightarrow T_1+Nd$	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

1.11.2. Nd-Fe-B Mıknatısların Mikroyapısal Özellikleri

NdFeB esaslı manyetik malzemelerin fazlar arasındaki etkileşimlerini belirlemek amacıyla yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda yüksek oranda nadir toprak elementi içeren ve NEOMAX olarak tanımlanan ve atomik olarak %15 Nd, %77 Fe ve %8 B içeren $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı kullanılmıştır. Bu alaşım oda sıcaklığında $Nd_2Fe_{14}B$ (Φ), $NdFe_4B_4$ (η) ve tane sınırlarında oluşan Nd'ca zengin fazdan oluşmaktadır. Bu bileşime sahip alaşımın katılaşması sırasında meydana gelen peritektik reaksiyon;

$$\text{Sıvı faz} + \gamma\text{-Fe} \longrightarrow Nd_2Fe_{14}B\ (\Phi) \qquad (1.12)$$

şeklinde gerçekleşmektedir. Katılaşma sırasında tam bir dönüşüm gerçekleşmediğinden yapıda yumuşak manyetik özelliklere sahip α-Fe kalmaktadır. Sıcaklığın 1115 °C'nin altına inmesiyle sıvı faz içerisinde Φ ve η fazları kristallenmeye başlamaktadır. Sıcaklığın 655 °C'ye düşmesiyle birlikte gerçekleşen üçlü ötektik reaksiyon sonucu katılaşma tamamlanır.

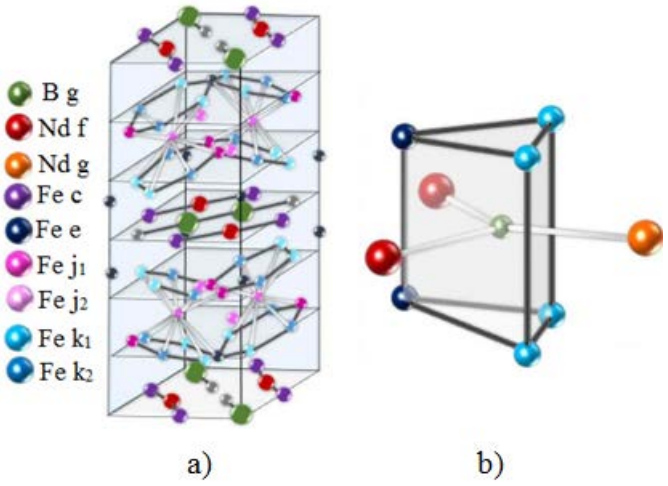
$$\text{Sıvı faz} \longrightarrow Nd + \Phi + \eta \qquad (1.13)$$

i. $Nd_2Fe_{14}B$ Fazı

Sert manyetik faz olarak nitelendirilen Nd_2Fe14B fazı, X-ışınları difrasiyonu kullanılarak belirlenmektedir. Bu fazın kristal yapısını belirmek amacıyla ilk çalışma 1984 yılında Herbst ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Herbst 1991). Yapılan çalışmada, kristal yapının manyetik özelliklere olan etkisi araştırılmış ve söz konusu fazın yüksek derece

manyetokristal anizotropik özellikler sergilediği tespit edilmiştir. Bu nedenle, yapısının tamamının bu fazdan oluştuğu mıknatıslar yüksek koersivite değerlerine ulaşmaktadır.

Tetragonal kristal kafes yapısına sahip $Nd_2Fe_{14}B$ fazının ve bor içeren üçgen prizma şeklindeki kristal yapının şematik görüntüsü Şekil 1.27'de verilmiştir. Bu fazın sahip olduğu birim hücre 68 atom içermektedir. Kristal yapı içerisinde Fe atomunun altı, Nd atomun iki ve bor atomunun bir farklı konumu bulunmaktadır. Bu konumlar ile ilgili detaylar Tablo 1.7'de verilmiştir. Kristal yapı incelendiğinde, bütün Nd ve B atomları ile dört tane demir atomu z=0 ve z=0,5 düzlemlerinde bulunmaktadır. Diğer demir atomları birbirlerine temas halinde olup, hekzagonal ağ oluşturmaktadır (Herbst, et al. 1984; Jadhav, et al. 2014).



Şekil 1.27. a) $Nd_2Fe_{14}B$ fazının kristal yapısı, b) bor içeren üçgen prizma (Jadhav, et al. 2014).

ii. Nd'ca Zengin Faz

Nd'ca zengin faz, kütlesel malzemenin yaklaşık olarak %10'luk kısmını oluşturmaktadır. Tane sınırlarında bulunan bu faz, sinterleme ve koersivite mekanizmaları açısından oldukça önemli yere sahiptir. 1000 °C üzerinde yapılan sinterleme işlemlerinde bu faz sıvı duruma geçerek sert manyetik fazın etrafını sarmaktadır. Bu fazın yapısı tam anlaşılamamakla beraber, yapılan bazı çalışmalarda hacim merkezli kübik (HMK), bazı çalışmalarda ise çift sıkı paket hegzagonal yapıya sahip olduğu ileri sürülmektedir (Durrant 2014).

iii. $NdFe_4B_4$

Bor elementinin büyük bir kısmı bu faz içerisinde bulunmaktadır. 25 K sıcaklık altında ferromanyetik özellikler sergileyen bu faz oda sıcaklığında paramanyetik malzemeler gibi davranmaktadır. NdFeB alaşımının mikro yapısında bulunan bu fazın manyetik özellikleri artırıcı bir etkisi bulunmamaktadır (Durrant 2014).

1.11.3. Nd-Fe-B Esaslı Mıknatısların Üretim Yöntemleri

NdFeB esaslı manyetik malzemelerin üretiminde kullanılan yöntemler mikro yapıyı etkilediğinden manyetik özelliklerin belirlenmesinde doğrudan etkili olmaktadır. Manyetik domenler, mikro yapıda bulunan fazlara göre oluşacağından, üretim yöntemi manyetik özelliklerin belirlenmesinde oldukça etkili bir parametredir.
NdFeB esaslı manyetik malzemeler, polimer bağlı, mekanik alaşımlama, geleneksel toz metalurjisi, sıcak deformasyon, hidrojenleme-parçalama-ayrılma-yeniden birleşme (HDDR), melt spinning olmak üzere farklı yöntemlerle üretilmektedir.

i. Polimer Bağlı NdFeB Mıknatısların Üretimi

Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen Nd-Fe-B alaşım tozları bir reçine ile karıştırılarak manyetik alanda preslenmektedir. Tozları bir arada tutan reçine olarak epoksi, polytetra fluorentylene kullanılmaktır. Manyetik alan altında presleme işlemi ile yapının anizotropik özellik kazanması sağlanır. Presleme işleminin ardından, reçinenin sertleştirilmesi için ısıl işlemler uygulanmaktadır (Ma, et al. 2002).

ii. Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama yönteminde, elementel tozlar ilk olarak karıştırma işlemine tabi tutulurlar. Homojen olarak karıştırılan tozlar yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemiyle birkaç saat öğütülür. Öğütme işleminin ilk aşamalarında elementel tozlar birbirlerine kaynak olmakta ve öğütme süresinin artmasına bağlı olarak oluşan ısı, katı durumdaki tozlar arasında reaksiyon oluşmasına neden olur. Uygun öğütme sürelerinde oldukça ince bir mikro yapı ve istenen fazlar oluşturulabilmektedir (Gong, et al. 1994; McCormick, et al. 1998; Neu and Schultz 2001).

iii. Sıcak Deformasyon

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

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

Bu üretim yönteminde katı kütle halindeki malzemeye basınçlı hidrojen altında ısıl işlem uygulanmaktadır. Isıtma işlemi vakum altında yapılırken, alaşım 1 bar basınçtaki hidrojenle temas eder. Daha sonra, ortamdaki hidrojen boşatılarak tekrar bir ısıl işlem uygulanır. Her iki ısıl işlem yaklaşık olarak 650 °C sıcaklıkta yapılır. HDDR yönteminin ilk aşamasını oluşturan bu işlemlerde amaç, Nd'ca zengin fazın hidrojeni absorbe etmesidir. İkinci aşamada ise H'nin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla işlemler yapılmaktadır (Lee 1985; Mishra 1987; Wang, et al. 2017).

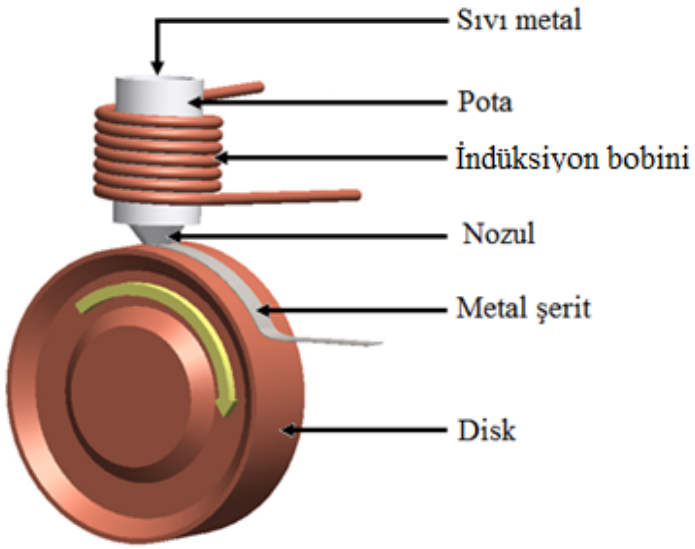
v. Geleneksel Toz Metalurjisi

Geleneksel toz metalurji yöntemi, Nd-Fe-B manyetik alaşım tozlarının üretilmesi, preslenmesi ve sinterlenmesi işlemlerini kapsamaktadır. Yüksek performanslı mıknatısların üretimi genellikle bu yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Bu üretim yönteminde, farklı yöntemler kullanılarak üretilen Nd-Fe-B alaşım tozları, parça üretimi için tasarlanan kalıba konularak manyetik alan altında preslenir. Presleme işlemi ile tozlar arasında gerçekleşen mekanik bağlar tozların bir arada, dağılmadan kalmasını sağlar. Presleme işlemi, uygulanan manyetik alana paralel veya dik olarak yapılabilmektedir. Ancak, uygulanan manyetik alana dik yönde yapılan presleme işlemi anizotropik mıknatıs üretimine olanak sağladığından, daha etkili bir presleme yöntemidir. Presleme işleminin ardından kalıptan çıkartılan ham mukavemetli parça, belirlenen sinterleme sıcaklığında ve sinterleme atmosferinde sinterlenir. Sinterleme işleminin devamında farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler yapılmaktadır (Akagi, et al. 2017; Vial, et al. 2002).

vi. Melt Spinning (Eriyik Savurma) Yöntemi

NdFeB kalıcı mıknatısların diğer bir üretim yöntemi de melt spinning yöntemidir. Melt spinning, şerit olarak isimlendirilen ince şerit formundaki metalik cam alaşımları veya amorf metal üretmek için kullanılan bir üretim yöntemdir. Bu yöntem, Duwez ve arkadaşları (Duwez 1960) tarafından 1960 yılında geliştirilmiştir ve son elli yıldır çok sayıda ikili, üçlü ve çoklu amorf ve metalik cam alaşımların sentezlenip üretilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Melt spinning işleminde, yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzemeden imal edilmiş bir pota içerisine yerleştirilen ingot alaşım, indüksiyon ısıtma sistemi gibi sistemler kullanılarak ergime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Kimyasal olarak kararlı pota içerisindeki sıvı metal, potanın dip kısmında bulunan belirli şekil ve boyutlardaki nozuldan (delikten), basınçlı inert gaz ile bakır gibi ısıl iletkenliği yüksek, yüksek hızlarda dönmekte olan disk üzerine gönderilerek yüksek soğuma hızlarında (≈10^{-6} K/s), çok ince şerit formunda

katılaşması sağlanır (Şekil 1.28) (Duwez 1960; Lai, et al. 2014; Sarıtaş, et al. 2007). NdFeB esaslı manyetik malzemelerin özellikleri içyapıya oldukça duyarlı olduğundan, bu tür mıknatısların üretiminde daha çok melt spinning tekniği tercih edilmektedir [38,39]. NdFeB esaslı mıknatısların soğuma hızı ve mikro yapıya bağlı olarak değişen manyetik özellikleri, melt spinning üretim parametreleri (disk hızı, püskürtme basıncı, nozul ile disk arasındaki mesafe vb.) kontrol edilerek değiştirilebilir. Bu yöntem kullanılarak nanokristalli veya amorf olarak üretilen NdFeB şeritler daha sonra öğütme ve sinterleme işlemi uygulanarak Nd-Fe-B esaslı mıknatısların üretimi gerçekleştirilmektedir(Chang, et al. 1997; Öztürk, et al. 2017).



Şekil 1.28. Melt spinning sisteminin şematik görünümü.

1.12. Literatür Özeti

Nd-Fe-B esaslı mıknatısların keşfedildiği 1983 yılından günümüze manyetik, termal, yapısal ve kimyasal özelliklerini belirlemek ve geliştirmek amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu alanda ilk çalışmalar Sagawa ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda geleneksel toz metalurjisi yöntemi kullanılmıştır. $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ manyetik alaşımı ark ergitme sistemiyle toz halinde üretilmiş, daha sonra bilyeli öğütme işlemi kullanılarak ortalama toz boyutunu 100 μm'dan yaklaşık 3 μm'a kadar düşürülmüştür. Yapılan presleme ve sinterleme işlemleriyle birlikte üretilen hacimsel malzemenin birim hacim başına enerji miktarı 290 kJ/m^3 olarak bulunmuştur (Sagawa, et al. 1984).

Nd-Fe-B esaslı mıknatısların hızlı katılaştırma yöntemlerinden biri olan melt spinning yöntemi kullanılarak üretimi Croat ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Farklı disk hızları kullanılarak yapılan üretimlerde disk hızının artmasına bağlı olarak mikro yapısal ve manyetik özelliklerin değiştiği vurgulanmıştır. Maksimum enerji, disk hızının 19 m/s olduğu deneylerde, 14 MGOe

olarak kaydedilmiştir. Yapılan XRD analizlerinde kristallilik derecesinin disk hızının artmasıyla birlikte artan soğuma hızından dolayı azaldığı tespit edilmiştir (Croat, et al. 1984).

J. N. Chapman ve arkadaşları, farklı bileşimdeki Nd-Fe-B esaslı manyetik alaşımı kullanarak, melt spinning yöntemiyle sabit disk hızında yaptıkları üretimlerde, şerit kalınlığının ortalama 40 μm civarında ve ortalama mikro yapı tane boyutunun 20–30 nm arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Ancak, yapılan TEM analizlerinde, bazı bölgelerde tanelerin oldukça kaba olduğu ve bunun sebebinin de ortamda bulunan argonun gaz boşluklarına neden olarak soğuma hızını düşürmesine bağlamışlardır. Yaptıkları çalışmada, ürettikleri şeritlerin koersivitelerinin bileşime göre farklık gösterdiğini ancak, sinterlenmiş mıknatıstan daha yüksek koersiviteye sahip olmasına karşın, daha düşük enerji ürettiklerini ortaya koymuşlardır (Chapman, et al. 1995).

R. Coehoorn ve J. Duchateau, $Nd_{13,5}Fe_{79,6}B_{6,9}$ alaşımını kullanarak melt spinning yöntemiyle yapmış oldukları şerit üretimi işleminde, disk hızının artmasına bağlı olarak şerit kalınlığının artığını ifade etmişlerdir. Yapılan çalışmada, disk hızı 3-30 m/s arasında değiştirilmiş ve artan disk hızı ile şerit kalınlığının 100 μm'dan 15 μm'a kadar azalmıştır. Aynı çalışmada, mikro yapısal değişim incelenmiş, disk hızının artmasına bağlı olarak azalan şerit kalınlığıyla ortalama mikro yapı tane boyutunun 10 μm'dan 0,3 μm'a kadar küçüldüğünü belirlemişlerdir. Farklı disk hızlarında üretilen şeritler için en yüksek $(BH)_{maks}$ değeri ise 16 m/s disk hızında 15 MGOe olarak bulunmuştur (Coehoorn and Duchateau 1988).

Lai Bin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, melt spinning yöntemiyle farklı disk hızları kullanılarak mikroyapısal ve manyetik özelliklerin hangi yönde değiştiği araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda $Nd_{29,9}Fe_{64,6}Co_4G_{0,6}B_{0,9}$ manyetik alaşımı kullanılmıştır. Farklı disk hızlarında yapılan üretimlerde optimum sonuçlar 25 m/s disk hızında elde edilmiştir. Yapılan değerlendirmelerde, ortalama tane boyutunun şerit kalınlığına göre değiştiği, disk ile temas eden bölgedeki ortalama tane boyutunun diğer bölgelere oranla çok daha küçük olduğu ortaya konmuştur (Lai, et al. 2014).

C. Wang ve M. Yan, $Nd_{29,9}Fe_{64,6}Co_4G_{0,6}B_{0,9}$ alaşımı üzerinde yaptıkları mikro yapısal incelmelerde soğuma hızının artmasının, şerit kalınlığı (25-30 μm) boyunca homojen bir yapının oluşmasını sağladığını ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, ortamda bulunan argon gazı basıncından dolayı, şeridin disk ile temas eden yüzeyinde gaz ceplerinin oluştuğu ve bu bölgelerde soğuma hızının düşmesinden dolayı daha kaba taneli bir yapının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Üretilen şeritlerin ortalama mikro yapı tane boyutunun 100 nm ile 150 nm arasında değiştiği ifade edilmiştir (Wang and Yan 2009).

Wen-sheng Sun ve arkadaşları tarafından melt spinning yöntemi kullanarak $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı şeritleri üretilmiştir. Bu işlemde sabit disk hızı (36 m/s) kullanılmıştır. Mikro yapıda $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik fazının yanında, yumuşak manyetik özelliklere sahip α-Fe ve Nd'ca

zengin fazların bulunduğunu tespit etmişlerdir. Üretilen şeritlerin birim hacimde 89 kJ enerji ürettiğini ifade etmişlerdir (Sun, et al. 1997).

Spunpei Ozawa ve arkadaşlarının Nd-Fe-B esaslı magnet alaşımını kullandıkları çalışmada, melt spinning ve su soğutmalı bakır kalıp kullanılarak farklı soğuma hızlarında şerit ve 1-1,5 mm çapında 50 mm uzunluğunda hacimsel malzeme üretimini gerçekleştirmişlerdir. Su soğutmalı bakır kalıba yapılan döküm işlemleri sonucu dendritik, melt spinning yöntemi kullanarak farklı disk hızlarında yaptıkları üretimlerde ise eş eksenli hücresel bir yapının oluştuğu, ayrıca amorf bir yapıya rastlanmadığını ifade etmişlerdir. Yine aynı çalışmada, metalik kalıba yapılan döküm işlemlerinde soğuma hızının 3,3 x 10^2–1,2x10^3 K/s arasında, farklı kalınlıktaki (13–55 μm) şeritler için soğuma hızlarının ise 4,3x10^5–1,5 x10^6 K/s arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Farklı mikro yapıların oluşumunu soğuma hızlarındaki farklılığa dayandırmışlardır. Metal kalıba yapılan döküm işlemleriyle üretilen silindirik numunelerin koersivite değerlerinin kalınlığın azalmasına (soğuma hızının artmasına) bağlı olarak arttığı, ancak bu değerin 100 kA/m'nin altında olduğunu ifade etmişlerdir. Bunun nedenini, soğuma hızının yavaş olmasına bağlı olarak yapıda α-Fe'in oluşması ile açıklamışlardır. Yapılan DSC analizlerinde şerit kalınlığının artmasına bağlı olarak Curie sıcaklığının azaldığını tespit etmişlerdir. Ancak 13 μm kalındığındaki şerit için amorf bir yapı oluştuğundan dolayı Curie sıcaklığı ve koersivite değeri alınamamıştır (Ozawa, et al. 2004).

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

V. Neu ve L. Schultz, nanokristalli iki fazlı (NdFeB + α-Fe) sistemin oluşturulmasında mekanik alaşımlama işlemini kullanmışlardır. Ancak öğütme işlemi sırasında oksitlenmeyi engellemek amacıyla öğütme ortamı 10^{-4} mbar vakuma alınmış ve ardından argon gazı gönderilerek, argon atmosferinde öğütme işlemini yapmışlardır. Öğütme öncesi yapılan analizlerde %0,1 olan oksijen oranı, mekanik alaşımlama işlemleri sonrasında %0,4 kadar artmıştır (Neu and Schultz 2001).

V. M. Chakka ve arkadaşlarının manyetik nano partiküllerin bilyeli öğütme işlemiyle üretilmesiyle ilgili olarak yaptıkları çalışmalarda, oksitlenmeyi, öğütme sırasında oluşan plastik deformasyon ve soğuk kaynağı engellemek amacıyla toz ağırlığının %10 ile %12'si arasında değişen, yüzey etkin maddeler olan oleik asit ve oleilamin kullanmışlardır.

Kullandıkları maddeleri çözmek için ise %99,8 saflıkta organik bir bileşik olan heptan kullanmışlardır. 1 saat ile 50 saat arasında değişen öğütme sürelerinde parçacık şeklinde ve boyutunda olan değişimler incelenmiştir. 5 saatlik öğütme işlemi sonrası parçacık boyutu 5 nm ile 13 nm arasında değişirken, 25 saatlik öğütme işlemi sonrası tozların uzadığı ve kalınlıklarının 3 ile 6 nm, uzunluklarının 7 ile 20 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir (Chakka, et al. 2006).

G. Akdoğan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, öğütme işleminde yüzey etken madde olan oleik asit ve organik çözücü heptanı kullanmışlardır. 6 ve 12 saatlik öğütme işlemi ile ortalama parçacık boyutu 200 μm'dan 25 μm'a kadar düşürülmüştür. Yapılan öğütme işleminde, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak yapının kristallilik derecesinin azaldığını tespit etmişlerdir. Aynı zamanda bu çalışmada, öğütme süresiyle değişen parçacık şekilleri incelenmiştir. Kısa öğütme süreleri için yapraksı olan parçacık şekli, öğütme süresinin artmasıyla birlikte küresel forma dönüşmüştür. Yapraksı tozların koersivitesi 4kOe iken, küresel parçacıkların koersivite değeri 2,5 kOe olarak bulunmuştur (Akdogan, et al. 2011).

K. Simeonidis ve arkadaşlarının yürütmüş olduğu çalışmada, koruyucu ortamda yapılan öğütme işlemleri sırasında yapısal ve manyetik özelliklerdeki değişim incelenmiştir. Yapısal incelmelerde, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak, Akdoğan'nın yapmış olduğu çalışmaya benzer olarak, kristallilik derecesinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Öğütme süresinin artmasıyla birlikte ortalama parçacık boyutu 40 μm'dan, 15 nm'ye kadar azaltılmıştır. 35 saatlik öğütme süresine kadar düzensiz şekilli parçacıklar, öğütme süresinin artmasıyla birlikte 20 nm uzunluğunda 4 nm genişliğinde nano çubuklara dönüşmüştür. Yapılan termal incelemelerde, öğütme süresiyle Curie sıcaklığında önemli bir değişimin olmadığı ve Curie sıcaklığının 300 °C civarında olduğu tespit edilmiştir. Manyetik ölçümlerde, tozların koersivitelerinin, ilk 10 saate kadar olan öğütme işlemiyle artığı, daha sonra öğütme süresinin artmasına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. 10 saatlik öğütme işlemi sonrası parçacıkların koersivite değeri 4,4 kOe olarak bulunmuştur (Simeonidis, et al. 2011).

NdFeB esaslı mıknatısların manyetik, termal ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılan bir diğer yöntem de bu mıknatıslara geçiş metalleri veya nadir toprak metalleri katılarak söz konusu özelliklerin iyileştirilmesidir. Bu amaçla yapılan literatür araştırmasında geçiş elementleri olarak Cu, Co, Ni, Ti, V, Mo, W, Al, Cr, Ga, Nb, Zr elementleri farklı katkı oranlarında tek başına veya farklı elementlerle birlikte katılarak kimyasal, termal, manyetik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir (Grössinger, et al. 1989; Jiang and O'Shea 2000; Ma, et al. 2005; Ma, et al. 2003; Rieger, et al. 1995; Yang, et al. 2017; Yang, et al. 2003). Nadir toprak elementi mıknatısların (RE-Fe-B) kullanımının artmasıyla Nd tüketimi çok yüksek oranda artış göstermiştir. Bu durum bu tür mıknatısların ham maddeleri olan Pr ve Nd fiyatının ani bir artış göstermesine sebep olmuş, endüstriyel uygulamaların ve araştırmaların

aksamasına uğramasına sebep olmuştur. Bu nedenle araştırmacılar maliyeti düşürmek adına Nd yerine alternatif element arayışına girmişler ve kullanımı daha ucuz olan La ve Ce elementlerine yönelmişlerdir (Lin, et al. 2013; Wang, et al. 2015; Zhang, et al. 2013). Nadir toprak elementi mıknatıslarda Nd yerine en yaygın olarak kullanılan elementler La, Ce, Gd, Ho 'dur (Nozieres and De La Bathie 1989; Wang, et al. 2015).

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

Xuchao Wang ve arkadaşları NdFeB alaşımına ağırlıkça farklı oranlarda (%50-90) Ce ilavesi yaparak alaşımın manyetik özelliklerini ve mikro yapısını incelemişlerdir. Gerçekleştirdikleri VSM ölçümü sonuçlarında Ce miktarı arttıkça şeritlerin manyetik özelliklerindeki bozulmanın kademeli olarak artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Oluşan $Ce_2Fe_{14}B$ fazının manyetik polarizasyonu ve kristal anizotropisi $Nd_2Fe_{14}B$ fazından düşük olduğundan koersif kuvvet ve kalıcı manyetiklikte kademeli olarak bir azalma meydana gelmiştir. Ayrıca manyetik özelliklerdeki bozunma, artan Ce içeriği ile çekirdeklenme mekanizmasının koersif mekanizmayı bastırması ile ilişkilendirilmiştir (Wang, et al. 2015)

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

S. Szyumura ve arkadaşları Co ilavesi ile NdFeB kalıcı mıknatısların manyetik özelliklerini ve korozyon direncini iyileştirme ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada eklenecek Co miktarı atomik olarak %0-30 değişkenlik göstermektedir. Yaptıkları manyetik ölçümler sonucu Curie sıcaklığının ilave edilen Co miktarı ile değişkenlik gösterdiği, Co miktarının at. %15'ten düşük olması halinde Curie sıcaklığındaki artışın 11.8 K, Co miktarının %15'ten büyük olması durumunda (en fazla %30) sıcaklığın 7.8 K artış sergilediğini

göstermişlerdir. Kalıcı mıknatıslık %15 Co ilavesine kadar Co miktarının artışı ile düşüş göstermiş ancak %15'ten daha fazla ilave ile (%30 'a kadar) bir artış gösterip ilk değerle aynı değere ulaşmış, kalıcı manyetiklik değerinde ise bir değişim görülmemiştir. Koersif kuvvet değeri, artan Co ilavesi ile düşüş göstermiş, bu durum alaşımın kompozisyonunun değişimi ile ilişkilendirilmiştir (Szymura, et al. 1991).

H. W. Kwon ve arkadaşları $Nd_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ alaşımını kullandıkları çalışmada, alaşıma Co ilavesi (x=0~0.6) ile manyetik özelliklerdeki değişimi incelemişlerdir. Külçe halindeki alaşım Ar atmosferinde 1050 °C'de 3 gün tavlama ısıl işlemine tabi tutulmuş, ardından 100 µm boyutunda toz haline öğütülmüştür. Tozlar TMA ile 850 °C'ye hızlı ısıtılmış ve VSM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemelerde manyetizasyonun 120 °C ve 530 °C'de düşüş sergilediği gözlemlenmiştir. 120 °C'deki düşüşün amorf fazın manyetik geçişinden kaynaklandığı, 530 °C'deki düşüşün de $Nd_{15}F_{14}B$ içerisindeki amorf fazın kristalizasyonundan kaynaklandığını ileri sürülmüştür. Söz konusu alaşıma Co ilavesinin kristalizasyon sıcaklığını önemli ölçüde düşürdüğü gözlemlenmiştir. Artan Co ilavesi ile koersivite ve kalıcı mıknatıslıkta kademeli olarak bir düşüş söz konusu olmuştur (Kwon and Yang 2002).

X. G. Cui ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Nd-Fe-B mıknatısına ağırlıkça %0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0 oranlarında ilave ettikleri Ni tozlarının, NdFeB mıknatısın manyetik özelliklerinde ve mikro yapısında meydana getirdiği değişimleri incelemişlerdir. Yapılan histerisis ölçümleri sonucunda artan Ni oranıyla kalıcı mıknatıslık ve maksimum enerji ürünü kademeli olarak azalırken, koersivitenin başlangıçta arttığı, ancak artan Ni oranıyla düşüş gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Koersivite maksimum değerine ağırlıkça %0,3'lük Ni katkısında erişmiş, ulaşılan maksimum değerin katkısız mıknatısın koersivite değerinden yaklaşık %12,3 kadar büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca mıknatıslar için ayırt edici bir özellik olarak kullanılabilen (BH)max + Hcj değeri artan Ni içeriği ile artmış, maksimum değerine ağırlıkça %0,3 Ni içeren mıknatısta erişmiştir (Cui, et al. 2017).

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

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Malzemeler

Bu proje kapsamında kalıcı (sert) mıknatıs üretmek amacıyla, proje önerisinde de belirtildiği üzere, $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (%at.) veya $Nd_{33}Fe_{66}B$ (%ağ.) alaşımı temel alaşım olarak kullanılmıştır. Kullanılan $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı ingot halinde Alfa Aesar firmasından temin edilmiş olup, alaşımın kimyasal bileşimi yüzde ağırlık ve yüzde atomsal oran bakımdan Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2. 1. Kalıcı manyetik malzeme üretiminde kullanılan $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımın kimyasal bileşimi.

Elementler	**Fe**	**Nd**	**B**
Ağırlık oranı (%)	66	33	1
Atomsal oran (%)	77	15	8

Yine proje önerisinde sunulduğu üzere, $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına Co, Ni, Ti ve Ce elementleri belirli oranlarda katılarak $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımının manyetik ve termal özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Katkı elementli alaşım oluşturmak amacıyla $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı esas alınmış, Co, Ni, Ti ve Ce elementleri katılırken gerekli element oranlarını tutturmak amacıyla Nd, Fe ve B elementlerinin alaşımdaki oranlarında değişimler yapılmıştır. Bu amaçla, proje kapsamında $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı dışında Tablo 2.2'de belirtilen elementler de Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

Tablo 2. 2. Katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı oluşturmak amacıyla satın alınan elementlerin özellikleri ve saflık oranları.

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

2.2. NdFeB Esaslı Kalıcı (Sert) Manyetik Malzeme Üretim Yöntemi

Bu proje kapsamında element katkılı NdFeB esaslı kalıcı (sert) manyetik malzeme üretimi farklı işlem adımlarıyla gerçekleştirilmiştir. Projenin birinci aşamasında, proses parametrelerinin optimizasyonu amacıyla katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ temel alaşımı kullanılmıştır. Bu kapsamda, $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımından melt spinning yöntemiyle, yüksek vakum altında (10^{-7} mbar) kaba boyutlu toz üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kaba boyutlu $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozları boyut küçültmek amacıyla vakum altında ve koruyucu özellikteki yüzey aktif madde ortamında (oleik asit + hegzan + heptan) yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Gerek melt spinning yöntemiyle üretilen kaba boyutlu tozlar, gerekse yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemiyle elde edilen nispeten çok küçük boyutlu tozlar her bir işlem adımı sonunda çeşitli karakterizasyon incelemeleri ve ölçümlerine tabi tutulmuşlardır. Belirtilen bu karakterizasyon çalışmaları kapsamında tozların SEM ve TEM analizleri ile mikroyapıları incelenmiş, X-ışını analizi (XRD) ile faz yapıları belirlenmiş, DSC analizleri ile dönüşüm sıcaklıkları ortaya çıkartılmış ve nihayet VSM ölçümleri ile manyetik karakteristikleri saptanmıştır. Bu analizler sonucunda edilen bulgulardan en optimum parametreler belirlenmiş ve çalışmalar bu parametreler doğrultusunda yürütülmüştür.

Projenin ikinci aşamasında katkı elementli Ce, Co, Ti ve Ni katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı esaslı kalıcı mıknatıs üretimi gerçekleştirilmiştir. Ce, Co, Ti ve Ni katkı elementleri, proje önesinde de belirtildiği üzere, $Nd_{33}Fe_{66}B$ temel alaşımına $Nd_{(32-x)}Fe_{(67-y)}B$ (x =1-7 %ağ. Ce) (y= 2 %ağ. Co, Ti ve Ni) ağırlık oranlarında katılarak katkı elementli manyetik alaşımı tozları yüksek vakum altında melt spinning yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen kaba boyutlu ve katkı elementli tozlar katkı elementsiz tozlara uygulanan yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Katkı elementsiz tozlara uygulanan ve yukarıda açıklanan SEM, TEM, XRD, DSC ve VSM analiz ve ölçümleri katkı elementli tozlara da aynen uygulanmıştır.

Projenin son aşamasında, öğütme işlemi ile boyutu küçültülen tozlardan kalıp içerisinde presleme ve koruyucu atmosfer altında (argon atmosferi) sinterleme işlemleri ile hacimsel parça üretimi gerçekleştirilmiştir. Presleme ve sinterleme işlemi öncelikle katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlara uygulanmış ve buradan elde edilen optimum sinterleme sıcaklığı ile katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozları sinterlenerek hacimsel parçalar üretilmiştir. Gerek katkı elementli ve gerekse katkı elementsiz tozlara uygulanan ve yukarıda açıklanan analiz ve ölçümler sinterlenmiş parçalara da aynen uygulanmıştır.

2.3. Kullanılan Melt Spinning Düzeneği

Proje kapsamında NdFeB esaslı katkısız ve katkı elementli kaba boyutlu toz üretme işlemi Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan ve Şekil 2.1'de şematik resmi verilen melt spinning cihazında gerçekleştirilmiştir. İlgili cihazın fotoğraf görüntüsü ise Şekil 2.2'de sunulmuştur. Melt spinning tekniği esas itibariyle bir hızlı katılaştırma prosesi olup, bu yöntemde indüksiyon ısıtma ile eritilen sıvı metal basınçlı gaz yardımıyla (argon gazı) yüksek hızda dönmekte olan ve yüksek ısıl iletkenliğe sahip bakır malzemeden disk üzerine püskürtülerek şerit (veya toz) halinde malzeme üretilir.
Şekil 2.2'de görülen melt spinning ünitesi genel itibariyle 5 ana bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler şunlardır:

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

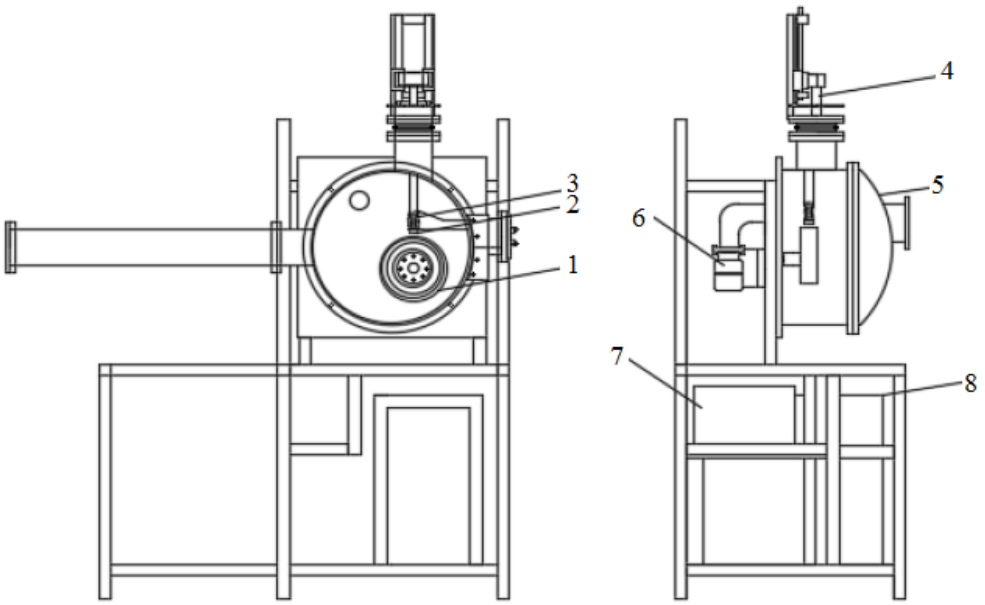
Vakum odası, ingot halindeki alaşımın, bakır esaslı indüksiyon bobini içerisine yerleştirilmiş hegzagonal bor nitrür malzemeden pota içerisinde eritildiği ve dönmekte olan bakır disk üzerine basınçlı gaz ile gönderilerek toz halinde katılaştırma işleminin yapıldığı bölümdür. Ergitme işleminin yapıldığı potanın iç çapı 26 mm, dış çapı 40 mm ve boyu ise 110 mm'dir. Potanın dip kısmında bulunan ve dikdörtgen şeklindeki nozulun boyutları 0,5x8 mm'dir. Eritilen metalin sıcaklığı optik sistem esasına göre çalışan sıcaklık kontrol cihazı ile kontrol edilmekte, cihaza ait lazer ışını sürekli olarak pota içerisindeki metale yönlenmiş durumdadır. Proje kapsamında toz üretimi işlemlerinde farklı yüzey profillerine (yüzeyi pürüzsüz düz ve yüzeyi dokulu) ve farklı soğutma tasarımına sahip (soğutmasız ve -5 °C'ye soğutulmuş) bakır diskler kullanılmış olup, kullanılan diskler 270 mm sabit çapa sahiptir. Toz üretimlerinde kullanılan yüzeyi pürüzsüz diskin yüzeyi her deney öncesi ince zımpara (#1500) ile zımparalanarak temizlenmiştir. Literatürde bulunmayan ve şerit yerine doğrudan toz üretmek amacıyla bu proje kapsamında ilk defa tasarlanıp üretilen dokulu diskin yüzeyinde dişler bulunmaktadır. Bir dişli çarkı andıran bu diskin tüm yüzeyine yatay eksenle 55° açı yapan ve 2 mm derinliğinde dişler açılmıştır. Diskin yüzeyine basınçlı gazla (%99,999 argon) gönderilen sıvı metal dişler aracılığıyla atomize edilerek toz halinde katılaşması sağlanmaktadır. Şekil 2.3'te bu projede kullanılan düz ve dokulu disklerin katı model şekilleri gösterilmiştir.

İndüksiyon sistemi, indüksiyon cihazı ve bakır boruları soğutmada kullanılan soğutma ünitesinden oluşmaktadır. İndüksiyon cihazı 30 kW gücünde ve 80 KHz frekansındadır. İndüksiyon ısıtmada kullanılan bakır borunun dış çapı 8 mm olup, yay şeklinde sarılan bobinin iç çapı 45 mm, dış çapı ise 53 mm'dir.

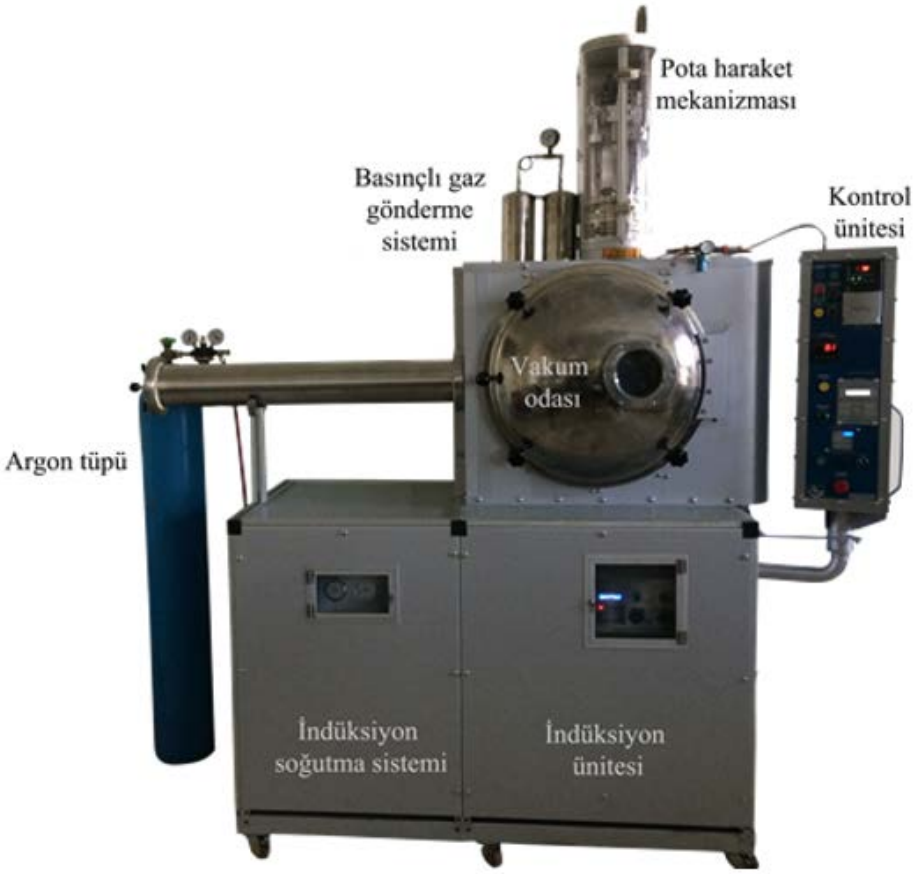
Basınçlı gaz gönderme sisteminde %99,999 saflıkta argon gazı kullanılmaktadır. Sistemde paslanmaz çelik malzemeden üretilmiş iki adet gaz depolama tüpü bulunmakta, deney öncesi yüksek saflıktaki argon gazı ana tüpten bu iki adet tüpe doldurulmakta, valfler ve basınç ayar mekanizmasıyla istenilen basınçta argon gazı pota içerisine gönderilerek erimiş alaşım bakır disk üzerine sevk edilmektedir. Vakum odası iki adet vakum pompası ile (bir adet genel amaçlı vakum pompası ve bir adet turbo moleküler vakum pompası) vakumlanarak 10^{-7} mbar vakum değerine inilmektedir. Maksimum vakum değerine ulaşıldıktan sonra vakum odasına yüksek saflıktaki argon gazı gönderilerek tekrar vakum işlemi yapılarak iç ortamın O_2'den tamamen temizlenmesi sağlanarak FeO ve NdO fazlarının oluşması engellenmektedir.

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

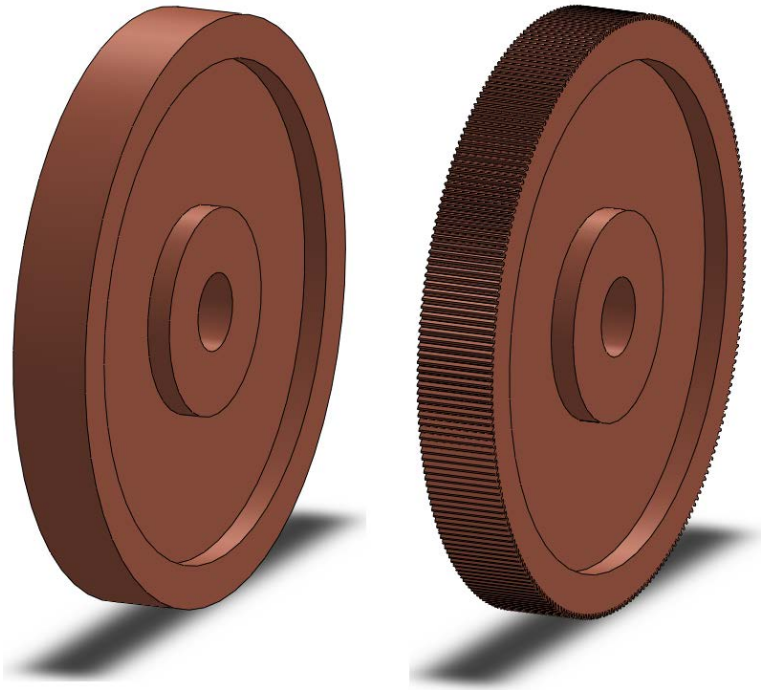
Cihaz üzerindeki tüm kontrol ve ayarlar kontrol paneli aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Bu panel üzerinde bakır diskle ilgili hız kontrol cihazı, vakum kontrol cihazları, sıcaklık kontrol cihazı ile indüksiyon sisteminin açılıp kapanmasını ve potanın aşağı-yukarı yöndeki hareketlerini sağlayan butonlar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



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



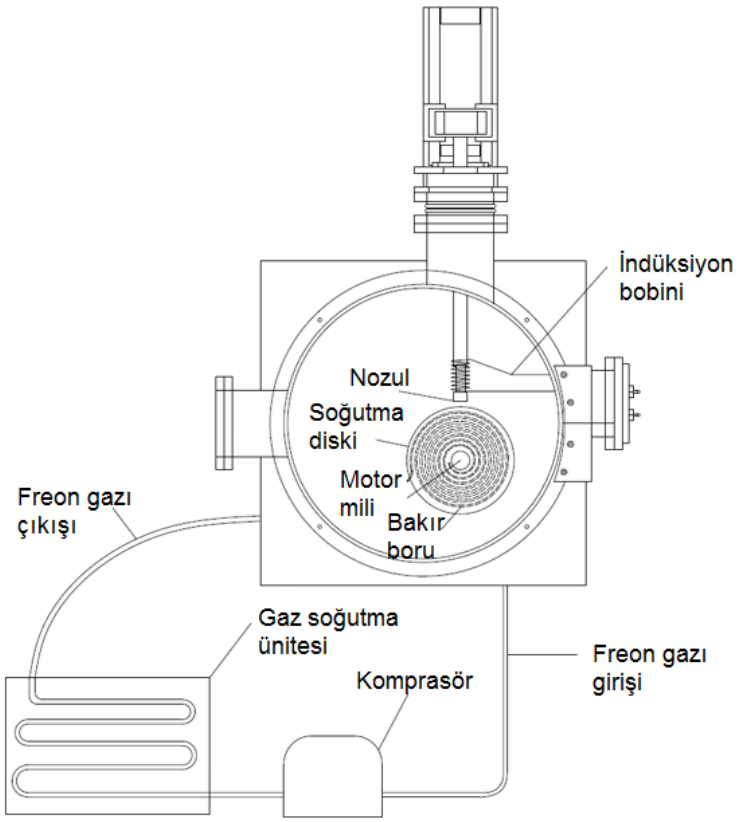
Şekil 2. 2. Melt spinning ünitesi fotoğraf görüntüsü.



Şekil 2. 3. Toz üretiminde kullanılan diskler. a) düz disk, b) dokulu disk.

2.4. Bakır Diskin Soğutulması İşlemi

Bir başka TÜBİTAK projesi kapsamında (#115M113) soğutucu blok kullanarak diskin soğutulması sağlanmıştır. Bu kapsamda; ek bir bakır soğutucu blok tasarlanmış ve melt spinning diski bu blok aracılığıyla soğutulmuştur. Bakır diskin soğutulmasındaki esas amaç, üretilen tozların soğuma (katılaşma) hızını artırmak, bu sayede daha ince yapılı toz elde ederek malzemenin manyetik ve termal özelliklerini geliştirmektir. Soğutmanın yapılmadığı durumda, işlem esnasında bakır diske çok yakın mesafede bulunan indüksiyon bobini ve metal ergitme potası bakır diski aşırı derecede ısıtmakta ve bu durum disk yüzeyinde atomize olan tozların soğuma hızlarının düşmesine, tane yapılarının irileşmesine ve nihayet manyetik ve termal özelliklerde düşüşlere sebep olmaktadır. Yapılan soğutma tasarımında, içerisinde spiral halde sarılmış halde bakır borular ve bu borular içerisinde dolaştırılan freon gazı ile soğutulan ilave bir soğutucu blok sisteme entegre edilmiş, -15 °C'ye sıcaklığa soğutulan bu blok melt spinning diski ile temas ettirilerek diskin yüzey sıcaklığını yaklaşık -5 °C'ye düşürmüştür. Geliştirilen soğutma bloğunun melt spinning sistemine entegre edilmiş haldeki şematik görünüşü Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2. 4. Melt spinning diski soğutma sisteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

2.5. Melt Spinning Yöntemiyle $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozlarının Üretimi

Bu proje kapsamında, proje önerisinde de belirtildiği üzere, melt spinning yöntemiyle manyetik alaşımı esaslı katkısız ve Co, Ni, Ti ve Ce elementleri katkılı tozların üretimi gerçekleştirilmiştir. Element katkısız toz üretmek amacıyla doğrudan $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımı kullanılmıştır. Element katkılı toz üretiminde $Nd_{33}Fe_{66}B$ (veya $Nd_{15}Fe_{77}B_8$) temel alaşımına $Nd_{(32-x)}Fe_{(67-y)}B_1$ (x =1-7 % ağ. Ce) (y= 2 % ağ. Co, Ti ve Ni) formülasyonu çerçevesinde katkı elementleri katılarak toz üretimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katkısız ve katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ esaslı toz üretiminde işlem parametreleri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

2.5.1. Element Katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Üretimi

Projenin birinci aşamasında melt spinning yöntemiyle $Nd_{33}Fe_{66}B$ esaslı element katkısız toz üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için Şekil 2.3'te gösterilen düz yüzeyli ve dokulu diskler kullanılmış, alaşım tozları yukarıda detaylarıyla açıklanan ve Şekil 2.2'de gösterilen laboratuvar tipi melt spinning cihazı kullanılarak üretilmiştir. Toz üretim işlemi, hegzagonal

bor nitrürden imal edilmiş pota içerisine konan $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımının, indüksiyon sistemi ile yüksek vakum altında ergitilerek, potanın dip kısmındaki dikdörtgen kesitli nozul yardımıyla bakır disk üzerine yüksek saflıktaki (%99,999) argon gazı ile yüksek basınç altında püskürtülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Toz üretme işlemleri 0,5x8 mm boyutlarında dikdörtgen kesitli nozul, 52 $m.s^{-1}$'lik disk hızı, 0,5 bar'lık püskürtme gaz basıncı ve 1300-1350 °C sıvı metal sıcaklığı (alaşımın likidüs sıcaklığı yaklaşık 1250 °C'dir) üretim parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan üretim parametrelerinin tamamı toplu olarak Tablo 2.3'te sunulmuştur.

Tablo 2. 3. Melt spinning yöntemiyle element katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların üretiminde kullanılan parametreler.

	Disk türü	**Disk yüzey sıcaklığı (°C)**	**Disk hızı (m/s)**	**Sıvı metal püskürtme basıncı (bar)**	**Disk-nozul arası mesafe (mm)**	**Alaşım sıcaklığı (°C)**	**Nozul boyutları (mm)**
Üretim 1	Düz	20	52	0,5	1 mm	1350 °C	8x0,5
Üretim 2	Dokulu	20	52	0,5	1 mm	1350 °C	8x0,5
Üretim 3	Düz	-5	52	0,5	1 mm	1350 °C	8x0,5
Üretim 4	Dokulu	-5	52	0,5	1 mm	1350 °C	8x0,5

2.5.2. Element Katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Üretimi

Projenin ikinci aşamasında proje önerisinde verilen $Nd_{(32-x)}Fe_{(67-y)}B_1$ (x =1-7 %ağ. Ce) (y= 2 %ağ. Co, Ti ve Ni) oranlarda Co, Ni, Ti ve Ce elementleri katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ esaslı tozların üretimi Tablo 2.3'te verilen üretim parametrelerinden en optimum olanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Element katkılı (Ce, Co, Ni, Ti) $Nd_{33}Fe_{66}B$ esaslı ön alaşımların hazırlanmasında mevcut melt spinning düzeneği ve bu düzeneğe ait hegzagonal bor nitrürlü pota ve indüksiyon ısıtma sistemi kullanılmıştır. Katkı elementli ön alaşım elde etmek amacıyla bor nitrür pota içerisine konan temel alaşım ve katkı elementleri vakum atmosferi altında yaklaşık olarak 1650 °C'ye ısıtılarak eritme işlemi yapılmıştır. Katkı elementlerinin ana alaşım içerisinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla eritme işlemi üç kez tekrarlanmıştır. Katkı elementlerinden Co, Ni ve Ti elementleri, proje önerisinde de belirtildiği üzere sabit %2 (ağ.) oranında katılmıştır. Yine proje önerisinde Ce elementi için %1-7 (%ağ.) oranı verilmiş ve bu projede %3, %5 ve %7 Ce element oranları kullanılmıştır. Proje önerisine uygun olarak Fe elementi yerine katılması planlanan %2 Co, Ni, Ti (%ağ.) elementlerini alaşıma eklemek için ilk olarak alaşıma Nd ve B elementleri eklenerek alaşımın Fe oranı yüzdesinin ağırlıkça %66'dan %64'e düşürülmesi sağlanmış daha sonra katkı elementleri eklenmiştir. Co, Ni ve Ti elementlerinin $Nd_{33}Fe_{66}B$ üçlü alaşım sistemine ilave edilmesine benzer olarak, Nd yerine katılması planlanan Ce elementini eklemek için ilk aşamada üçlü alaşım sistemine Fe ve B

elementleri eklenerek Nd oranın ağırlıkça %3, %5 ve %7 oranında azaltılması sağlanmış daha sonraki aşamada azalan Nd elementi yerine, proje önerisinde öngörüldüğü üzere ağırlıkça %3, %5 ve %7 oranlarında Ce elementi katma işlemi yapılmıştır. Tablo 2.4 ve Tablo 2.5'de sırasıyla, 100 g'lık $Nd_{33}Fe_{66}B$ temel alaşımına Co, Ni ve Ti ve Ce elementlerinin katkı oranları detaylı şekilde verilmiştir.

Tablo 2. 4. Co, Ni ve Ti elementleri katkılı $Fe_{66-x}M_xNd_{33}B$ alaşımlarının kimyasal kompozisyonları.

	Element Katkılarının ağırlıkları (g)						Elementlerin ağırlıkça oranları (%ağ.)		
	$Fe_{64}Co_2Nd_{33}B_1$		$Fe_{64}Ni_2Nd_{33}B_1$		$Fe_{64}Ti_2Nd_{33}B_1$		$Fe_{64}Co_2Nd_{33}B_1$	$Fe_{64}Ni_2Nd_{33}B_1$	$Fe_{64}Ti_2Nd_{33}B_1$
	Mevcut	Eklenen	Mevcut	Eklenen	Mevcut	Eklenen			
Fe	66	-	66	-	66	-	64,00	64,00	64,00
Nd	33	1,031	33	1,031	33	1,031	33,00	33,00	33,00
B	1	0,0312	1	0,0312	1	0,0312	1,00	1,00	1,00
Co	-	2,0625	-	-	-	-	2,00	-	-
Ni	-	-	-	2,0625	-	-	-	2,00	-
Ti	-	-	-	-	-	2,0625	-	-	2,00

Tablo 2. 5. Ce elementi katkılı $Fe_{66-x}M_xNd_{33}B_1$ alaşımların kimyasal kompozisyonları.

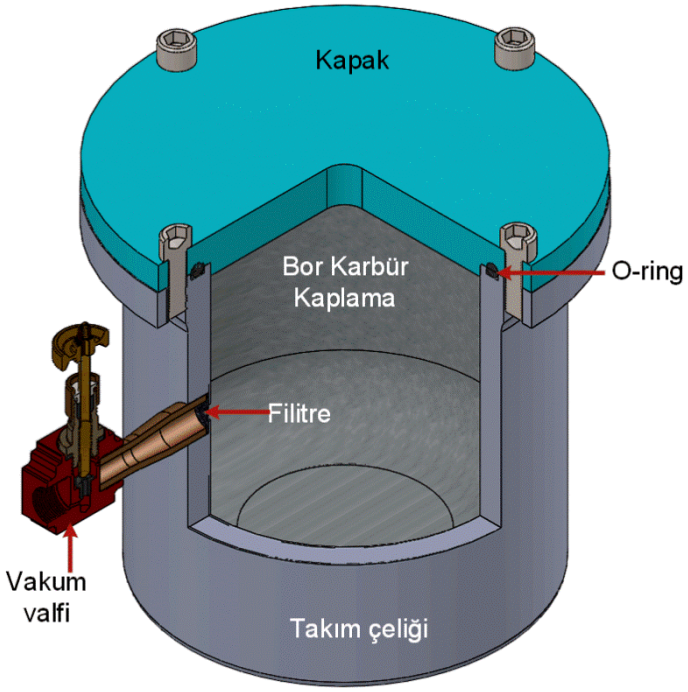
	Element Katkılarının ağırlıkları (g)						Elementlerin ağırlıkça oranları (%ağ.)		
	$Fe_{64}Ce_3Nd_{30}B_1$		$Fe_{64}Ce_5Nd_{28}B_1$		$Fe_{64}Ce_7Nd_{26}B_1$		$Fe_{64}Ce_3Nd_{30}B_1$	$Fe_{64}Ce_5Nd_{28}B_1$	$Fe_{64}Ce_7Nd_{26}B_1$
	Mevcut	Eklenen	Mevcut	Eklenen	Mevcut	Eklenen			
Fe	66	6,60	66	11,781	66	17,769	66,00	66,00	66,00
Nd	33	-	33	-	33	-	30,00	28,00	26,00
B	1	0,10	1	0,1785	1	0,269	1,00	1,00	1,00
Ce	-	3,30	-	5,8925	-	8,884	3,00	5,00	7,00

Yukarıda ayrıntılı olarak kimyasal bileşimi verilen alaşımlar hassas terazi yardımıyla tartılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan katkı elementli alaşımlardan toz üretmek amacıyla Tablo 2.3'te belirtilen parametrelerden 3 nolu üretim şartları kullanılarak (yüzeyi düz ve yüzey sıcaklığı -5 °C) toz üretimi gerçekleştirilmiştir.

2.6. Vakum Ortamında ve Koruyucu Atmosferde Bilyeli Öğütme İşlemi

Proje kapsamında, değişik üretim parametreleri kullanılarak melt spinning yöntemiyle üretilen katkısız ve element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlar, üretilmiş oldukları boyut bakımından ve optimum manyetik özelliklerin elde edilmesi açısından oldukça kaba boyutlu olduklarından, öğütülerek boyutlarının küçültülmesi ihtiyacı doğmuştur. Bu amaçla, melt spinning sonrası üretilen tozlar yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bilyeli öğütme işlemi, alaşım tozlarının yüksek oksitlenme eğilimlerinden dolayı vakum altında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, özel olarak tasarlanıp takım çeliğinden üretilen 250 ml hacmindeki öğütme

kabının iç yüzeyi bor karbür ile yüzey sertleştirme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 2.5). Tek hazneli Fritsch Pulverisette 6 model (Şekil 2.6) öğütme cihazında 300 dev/dk'lık sabit hızda öğütme gerçekleştirilmiştir. Öğütme işleminde 10 mm çapında tungsten karbür bilyeler kullanılmış, bilye/toz oranı 10:1 seçilmiştir. Alaşımın bileşimde bulunan ve nadir toprak elementlerinden biri olan Nd'un oldukça reaktif element olasından dolayı öğütme işlemi koruyucu ve yüzey aktif madde kullanılarak 10^{-3} mbar vakum altında gerçekleştirilmiştir. Koruyucu yüzey aktif madde olarak toz ağırlığının %10-12'si arasında değişen ve %99,99 saflıkta oleik asit ve oleik asidi çözmek amacıyla %99,99 saflıktaki hekzan ve heptan organik sıvıları kullanılmıştır. Toz boyutunun ve buna bağlı olarak öğütme süresinin tozların manyetik ve termal özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla 90, 150, 210, 270, 330 ve 390 dk.'lık öğütme sürelerinde element katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlar öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Element katkısız tozların öğütme işlemi sonrası yapılan VSM manyetik özellik ölçümünden en optimum öğütme süresinin 390 dakika olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu veri doğrultusunda, element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların vakum altında ve yüzey aktif madde ortamında öğütme işlemleri de aynı öğütücü değirmen kullanılarak 390 dakikalık öğütme süresinde gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrasında tozlar hekzan ile yıkandıktan sonra süzme işlemiyle oleik asitten arındırılmış ve kurutulmuştur. Kurutma işlemi Şekil 2.7'de verilen Teknosem marka Toros V2 model liyofilizatör yardımıyla -48 °C sıcaklıkta $3,1x10^{-1}$ mbar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Boyutu küçültülen tozların oksitlenmesi ve yanmasını engellemek amacıyla temizleme ve kurutma işlemlerinin tamamı eldivenli kutu (glove box) içerisinde yapılmış ve glove box %99,999 saflıkta argon gazı aracılığıyla temizlenip vakumlanmıştır. Yıkanan ve kurutulan tozlar 10^{-3} mbar vakum altında vakumlu tüplerde saklanmıştır.



Şekil 2. 5. Proje kapsamında tasarlanan ve öğütme işleminin gerçekleştirildiği koruyucu atmosferli değirmen.



Şekil 2. 6. Öğütme işleminin yapıldığı, tek hazneli gezegen tipi öğütme cihazı.



Şekil 2. 7. Kurutma işlemlerinin gerçekleştirildiği liyofilizatör.

2.7. Ortalama Toz Boyutu Ölçümü

Melt spinning işlemiyle üretilen kaba boyutlu tozların toz boyutuna göre ayrılması işlemleri için Retch marka (Şekil 2.8) titreşimli eleme cihazı kullanılmıştır. Alaşım tozları 36, 45, 90, 180, 250 ve 355 µm'luk elek serisinde 30 dakika süresince elenmiştir. Gerek melt spinning yöntemiyle üretilmiş gerekse öğütme işlemine tabi tutulmuş tozların ortalama toz boyutunun hesaplanmasında Malvern Mastersizer 2000 E model (Şekil 2.9) lazerli parçacık boyutu analiz cihazı kullanılmıştır. Tozların ortalama parçacık boyutu (d10, d50, d90) ve boyut dağılımı bu cihaz aracılığıyla hesaplanarak ilgili grafikler çizilmiştir.



Şekil 2. 8. Retch marka elek analizi cihazı.



Şekil 2. 9. Lazer saçınımlı parçacık boyut ölçüm cihazı.

2.8. $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Sinterlemesi

Nd-Fe-B esaslı mıknatısların uygulamalarda tercih edilmelerindeki en önemli etken, çalışma esnasında yüksek manyetik enerji üretmeleridir. Yüksek performanslı bu mıknatısların üretiminde sıcak deformasyon, polimer bağlayıcı kullanma ve sinterleme gibi üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında en yaygın olarak sinterleme prosesi kullanılmaktadır. Sinterleme işleminde, presleme işlemiyle ön şekillendirilmiş ve ham mukavemet kazandırılmış tozlar belirli bir sıcaklıkta ve sürede fırın ortamında tutularak toz parçacıklar arasında kalıcı bağların oluşması sağlanmakta ve kullanışlı kompakt parça üretilmektedir.

Bu proje kapsamında, Bölüm 2.6'da ayrıntılı olarak açıklanan öğütme işlemiyle boyutları küçültülen katkısız ve element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlara presleme ve sinterleme işlemi uygulanmıştır. Presleme ve sinterleme işlemi için 390 dakika süre ile öğütülen tozlar kullanılmıştır. Homojen boyut dağılımlı tozları kullanmak amacıyla 390 dakika süre ile öğütülen tozlar presleme öncesi eleme işleminden geçirilmiştir. Eleme işleminde sırasıyla 5, 10, 20 µm'luk elek serileri kullanılarak -10 µm/5 µm elek aralığındaki tozlar kullanılmıştır.

Presleme işleminde Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan ve 60 ton kapasiteli, Şekil 2.10'da fotoğraf görüntüsü verilen PLC kontrollü hidrolik pres kullanılmıştır. Presleme işleminde 15x15 mm çapında kare kalıp kullanılmış olup, 500 MPa'lık basınç 5 dakika süresince uygulanmıştır. Preslenmiş ham haldeki parçaların sinterlenmesi amacıyla Şekil 2.11'de gösterilen atmosfer kontrollü sinterleme fırını kullanılmıştır. Sinterleme işlemi, fırından bağımsız olarak tasarlanan özel sinterleme kapsülü içerisinde, yüksek saflıktaki argon gazı (%99,999) atmosferinde yapılmıştır. Bunun için, Şekil 2.11'de gösterilen sinter fırınında, 316L paslanmaz çelikten imal edilmiş sinterleme kapsülü kullanılmıştır. Element katkısız olarak üretilen ve 390 dk. süre ile öğütülen $Nd_{33}Fe_{66}B$ tozları 900-1100 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi iki aşamalı olarak uygulanmıştır. İlk olarak 250-300 °C sıcaklık aralığında 10 dk. süre fırında tutulan ham parçaların ön sinterleme işlemi yapılmıştır. Ön sinterleme işleminin amacı, öğütme işleminde kullanılan oleik asidin tamamının ham parçadan uzaklaştırılması olarak açıklanabilir. Ön sinterleme sonrasında 900-1100 °C sıcaklık aralığında 1 ile 2 saat arası sürelerde nihai sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Element katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlara uygulanan sinterleme işlemi ile optimum sinterleme sıcaklığı ve süresi belirlenmiştir. Bu doğrultuda element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlardan üretilen ham parçalar sinterleme kapsülü kullanılarak 1050 °C'de 90 dk. süre ile sinterlenmişlerdir.



Şekil 2. 10. Tozların preslenmesinde kullanılan PLC kontrollü, 60 ton kapasiteli hidrolik pres.



Şekil 2. 11. Sinterleme işleminin gerçekleştirildiği fırın.

2.9. Metalografik İşlemler

Düz ve dokulu disk kullanılarak melt spinning yöntemiyle üretilen katkısız ve element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlar mikroyapı incelemeleri için metalografik numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Bu amaçla, her bir elek aralığından alınan tozlar, mikro yapı incelemeleri için soğuk bakalite alma işlemiyle kalıplanmışlardır. Soğuk kalıplama işleminde, epoksi reçine ve sertleştirici 5:1 oranında karıştırılarak 20 mm çapındaki kalıplara dökülerek oda sıcaklığında 24 saat beklenerek sertleşmesi sağlanmıştır. Bakalite alma işleminden sonra her bir bakalit kalıptaki tozlar için metalografik işlemler uygulanmıştır. Zımparalama işleminde 1000, 1500, 2500 numaralı zımpara kâğıtları kullanılmış, alaşım tozlarının sudan etkilenmesinden dolayı zımparalama işlemi %98,9 saflıkta etil alkol kullanılarak yapılmıştır. Parlatma işlemi ise, 3 μm'luk ve 1μm'luk yağ bazlı elmas solüsyon kullanılarak yapılmıştır. Dağlama işleminden önce numunelere ultrasonik temizleme işlemi uygulanmıştır. Ultrasonik temizleme işlemi ise %99,99 saflıkta etil alkol içerisinde 15 dk. süre ile uygulanmıştır. Mikro yapıyı ortaya çıkarmak için kimyasal dağlama yapılmış, dağlama ayracı olarak %3'lük nital çözeltisi kullanılmış olup, dağlama işlemi 15 sn. süresince numune üzerine damlatma şeklinde uygulanarak yapılmıştır.

2.10. Üretilen Tozların Morfoloji ve Mikro Yapı İncelemeleri

Proje kapsamında üretimi gerçekleştirilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ esaslı element katkısız ve element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımı tozların morfoloji ve mikroyapı incelemeleri Zeiss EVO LS10 model taramalı elektron mikroskobunda (SEM) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.12). Tozların ve sinterlenmiş parçaların EDX analizleri yine bu SEM cihazına bağlantılı Bruker EDX (123 eV) aparatı ile yapılmıştır. Tozların morfoloji incelemeleri, eleme sonrası 25, 36, 45, 63, 90, 125, 180, 250 μm'luk elekler üzerinde kalan tozlardan alınan numunelerden, topografik incemeler için ikincil elektron (SE) modu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikroyapısal incelemelerde geri saçılan elektron modu kullanılmıştır. Element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların mikroyapısal incelemeleri Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FEI marka Nova Nano SEM 450 (Şekil 2.13) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş, görüntüler FEG (field emission gun) modunda alınmıştır. Aynı taramalı elektron mikroskobunda bulunan EDAX TEAM Basic EDS kullanılarak faz bölgelerinin kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Morfoloji incelemeleri için tozlar, çift taraflı yapışkan karbon bandı üzerine yataklandırılmıştır. Üretilen tozların yüksek çözünürlükte ve büyütme oranında mikro yapılarının incelenmesi amacıyla, taramalı elektron mikroskobuna göre çok daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilebilen geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Bu proje kapsamında element katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlar İhsan Doğramacı Bilkent Üniversitesi Ulusal Nano Teknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'da bulunan

ve Şekil 2.14'de fotoğrafı görülen ve hızlandırma gerilimi 300 kV olan FEI Tecnai G2 F30 S-Twin model geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Element katkılı tozların detaylı mikroyapı incelemeleri ise Bayburt Üniversitesinde bulunan FEI marka Talos F200S 200 kV model geçirimli elektron mikroskobunda (TEM) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2. 12. Zeiss marka taramalı elektron mikroskobu.



Şekil 2. 13. FEI marka taramalı elektron mikroskobu (SEM).



Şekil 2. 14. FEI marka G2 F30 model geçirimli elektron mikroskobu (TEM).



Şekil 2. 15. FEI marka Talos F200S model geçirimli elektron mikroskobu (TEM).

2.11. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

Melt spinning yöntemiyle farklı koşullarda üretilen katkısız ve element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların faz yapısını belirlemek, ayrıca öğütme sonrasında mevcut fazlarda meydana gelen değişimleri ortaya koymak amacıyla XRD incelemeleri yapılmıştır. Bu işlemler, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan PANalytical X'pert Powder^3 model XRD cihazında (Şekil 2.16) CuKα (λ=1,5418) ışınımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm kırınım desenleri oda sıcaklığından $20 \leq 2\theta \leq 90$ aralığında 0,35 derece/saniye hızında tek kristal silikon numune tutucu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2. 16. X'pert Powder[3] model X-ışını difraktometresi.

2.12. Termal Analizler

Proje kapsamında katkısız ve element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların Curie sıcaklıklarını ortaya çıkarmak amacıyla DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) analizleri yapılmıştır. Bu amaçla, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan ve bu proje kapsamında satın alınan Linseis PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı (Şekil 2.17) ve LN_2 gaz soğutma sistemine sahip Hitachi 7020 model DSC (Şekil 2.18) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termal analizlerin gerçekleştirildiği bu yöntemde, numune ve termal olarak kararlı referans numuneyle aynı sıcaklık programı uygulanarak numunedeki sıcaklığa bağlı değişimler incelenmiş ve değişim grafikleri elde edilmiştir. İncelenen numune ve referans örnek aynı anda ısıtıldığında, numunede gerçekleşen kimyasal tepkimeler, faz değişimleri veya yapıda meydana gelen bozulmalar sonucu numune ile referans arasında termal farklar oluşmakta ve bu farklar sürekli olarak kaydedilmektedir. Numune ile referans arasındaki pozitif termal fark ekzotermik, negatif termal fark ise endotermik reaksiyonları göstermektedir. DSC/DTA analizleri 5 °C/dk. ısıtma hızında ve %99,99 saf argon gazı atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. 17. Linseis marka PT1600 model TG/DSC/DTA cihazı.



Şekil 2. 18. Hitachi marka 7020 model DSC cihazı.

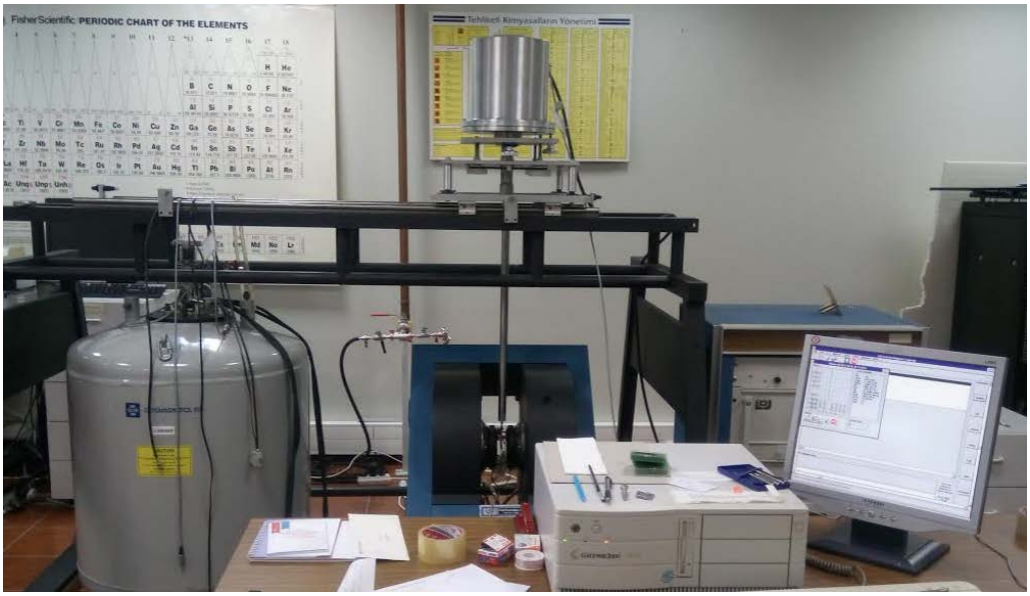
2.13. Titreşimli Örnek Manyetometresi

Bu proje kapsamında üretilen katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının VSM ölçümleri TUBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsünde bulunan LDJ Electronics 9600 model cihazında 1,5 T'lık manyetik alan altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihazın fotoğrafı Şekil 2.19'da gösterilmiştir. Element katkılı tozların ve sinterlenen numunelerin manyetik ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan ADE EV9 Model VSM cihazında (Şekil 2.20.) ve Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında

bulunan Quantum Design-PPMS DynaCool-9 marka 7T gücündeki cihazda gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.21).

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

VSM ölçümü, analizi yapılacak numune, manyetik özellik göstermeyen bir çubuğun ucuna yerleştirilir, çubuğun diğer ucu ise titreşim üreticisine bağlanır (Şekil 2.22). VSM, numunenin manyetik momentini emu, manyetizasyonunu ise emu/g olarak ölçmektedir ve ölçüm hassasiyeti oldukça yüksek olup 10^{-5} emu civarındadır.



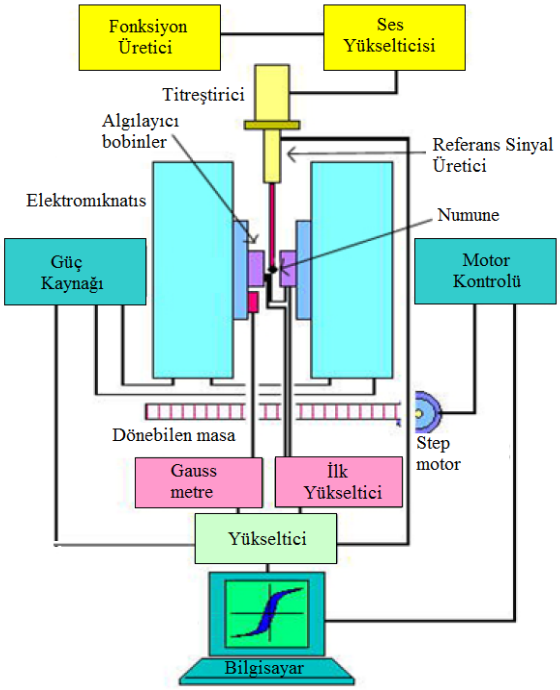
Şekil 2. 19. LDJ marka 9600 model VSM cihazı.



Şekil 2. 20. ADE marka EV9 Model VSM cihazı.



Şekil 2. 21. Quantum Design marka DynaCool-9 model PPMS cihazı



Şekil 2. 22. Titreşimli örnek manyetometresinin şematik çalışma prensibi.

3. BULGULAR VE İRDELEME

Proje raporunun “Deneysel Çalışmalar” bölümünde de belirtildiği üzere, bu proje kapsamında optimum üretim parametrelerini ortaya çıkarmak amacıyla öncelikle katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ (%ağ.) manyetik alaşımı tozları üretilmiş, buradan elde edilen bulgular ve optimum parametreler kullanılarak, proje önerisinde belirtilen $Nd_{(32-x)}Fe_{(67-y)}B_1$ (x =1-7 %ağ. Ce) (y= 2 %ağ. Co, Ti ve Ni) oranlarda katkı elementleri katılarak $Nd_{33}Fe_{66}B$ (%ağ.) manyetik alaşımı tozları melt spinning yöntemiyle üretilmiştir. Proje önerisinde sunulan formülasyona göre, Co, Ni ve Ti elementleri %2 (%ağ.) sabit oranda $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına Fe elementi üzerinden katılırken; Ce elementi ise Nd elementi üzerinden %1-7 (%ağ.) oranında $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına katılarak katkı elementli alaşımlar üretilmiştir. %1-7 arası Ce aralığını temsil etmesi için %3, %5 ve %7 Ce oranları kullanılmıştır.

Elde edilen bulgular, karmaşıklığın önlenmesi bakımından, aşağıda belirtilen düzen içerisinde sunulmuştur:

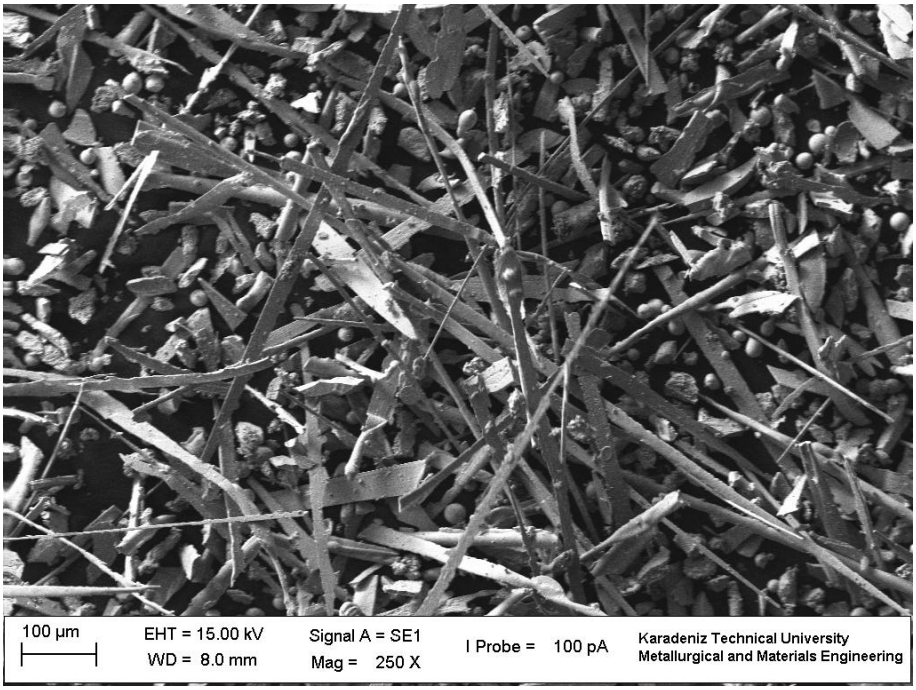
- Melt spinning yöntemiyle farklı yüzey özelliklerine sahip diskler kullanılarak üretilen katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların morfolojileri (morfolojik yapıları katkı elementsiz tozlarla aynı olması sebebiyle Co, Ni, Ti ve Ce element katkılı tozların morfolojileri verilmemiştir).
- Belli sürelerde öğütülmüş katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların öğütme sonrası morfolojileri (morfolojik yapı bakımından farklılık olmaması dolayısıyle Co, Ni, Ti ve Ce element katkılı tozların öğütme sonrası morfolojileri verilmemiştir).
- Üretilen tozların ve ingot alaşımların mikroyapıları: Bu bölüm içerisinde öncelikle katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımının mikroyapı bulguları sunulmuştur. Sonrasında, çeşitli disk yüzey profilleri ve soğutma şartları kullanılarak üretilen katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlarına ait mikroyapılar verilmiştir. Mikroyapı incelemeleri kapsamında son olarak Co, Ni, Ti ve Ce katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların mikroyapıları (sadece yüzeyi düz ve yüzeyi -5 °C’ye soğutulan diskle üretilen tozlar) ortaya konmuştur. Her bir parametre ile üretilen tozların XRD analizleri gerçekleştirilmiş, mikroyapı incelemeleri SEM ve TEM olmak üzere ayrı ayrı yapılmış, önemli bölgeler için EDS analizleri yapılmıştır. Ayrıca, TEM çalışmalarından elde edilen mikroyapılardan atom düzlemleri arası mesafeler ölçülmüş, elde edilen sonuçlar XRD bulguları ile ilişkilendirilerek tane içi ve tane sınırı fazlar belirlenmiştir.
- Çeşitli üretim parametreleri kullanılarak üretilen katkısız ve katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların manyetik özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan VSM ölçümleri.
- Çeşitli üretim parametreleri kullanılarak üretilen katkısız ve katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların Curie sıcaklıklarını belirlemek amacıyla yapılan DSC ölçümleri.

3.1. Element Katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Morfolojik İncelemeleri

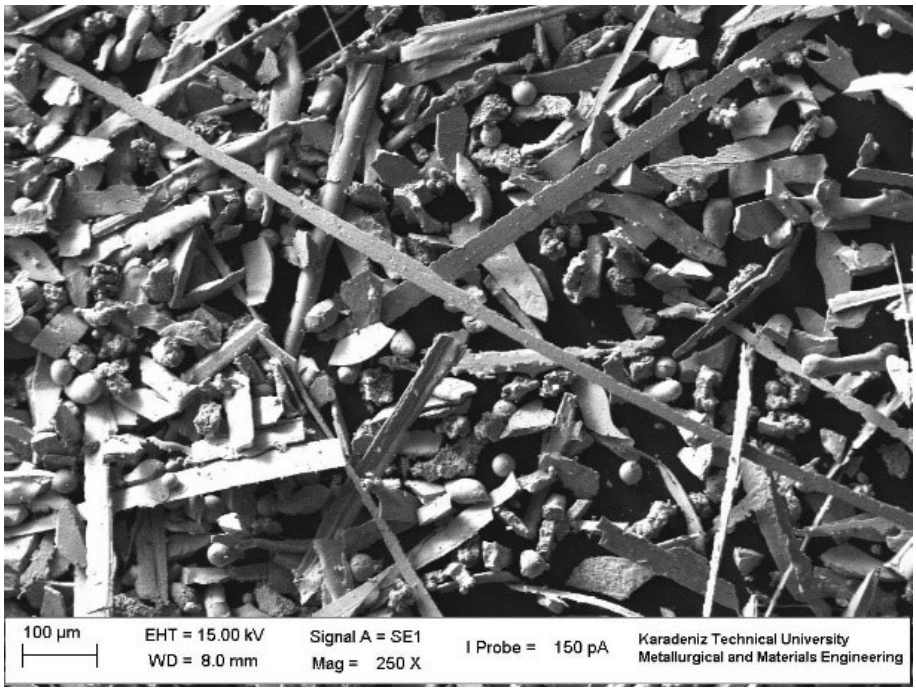
Bu projede, Şekil 2.3'te gösterilen ve Bölüm 2.3'te detaylı şekilde açıklanan iki farklı yüzey profiline sahip diskler kullanılmıştır. Bunlar; yüzeyi pürüzsüz ve yüzeyi dokulu (dişli) disklerdir. Her iki disk ile kaba boyutlu toz üretilmesine rağmen, yüzey yapısına bağlı olarak her bir disk ile farklı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

3.1.1. Düz Disk ile Üretilen Tozların Morfolojik Karakterizasyonu

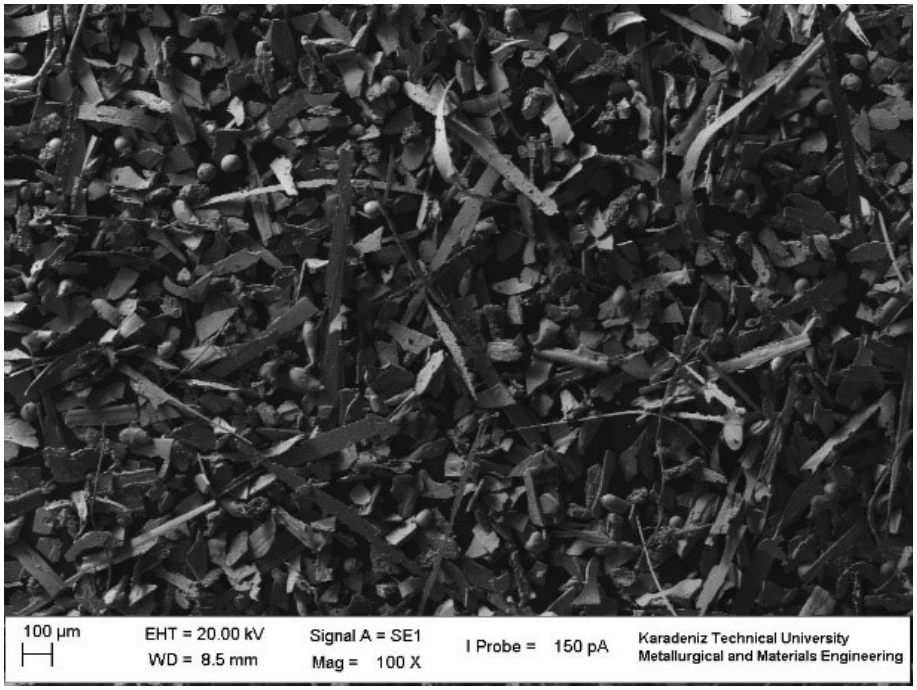
Şekil 3.1-3.8'de, 8x0,5 mm boyutlarında dikdörtgen kesitli nozul ile 52 $m.s^{-1}$'lik disk hızı, 0,5 bar'lık argon gazı püskürtme basıncı, yüzeyi pürüzsüz bakır disk (Şekil 2.3.a), 1 mm nozul-disk arası mesafe ve yaklaşık 1350 °C alaşım sıcaklığı parametreleri kullanılarak katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımından üretilen tozların toz boyutuna bağlı olarak morfolojileri gösterilmiştir. Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) ikincil elektron (SE) modunda yapılan morfoloji incelemelerinde, toz boyutuna bağlı olarak toz şekillerinin değiştiği gözlenmiştir. Melt spinning yöntemi, literatürde bilindiği şekli ile, sürekli formda şerit üretme yöntemidir. Ancak, bu çalışmada kullanılan $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı bakımından farklı bir durum ortaya çıkmış, sürekli formda şerit yerine kaba boyutlu toz üretilmiştir. Kaba boyutlu olmalarına rağmen, üretilen tozların boyutları yaklaşık 500 µm'un altında kalmıştır. Yapılan literatür incelemelerinden, $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımının gevrek karakterli olması dolayısıyla katılaşma esnasında sürekli şerit oluşmadığı, bunun yerine toz elde edildiği anlaşılmıştır (Liu, et al. 2005; Xiaoya, et al. 2013). Üretilen tozlar küresel, lifsi, düzensiz, çubuksu, yapraksı ve pulsu şekillere sahiptir. En küçük boyutlu tozlar genellikle küresel ve lifsi şekilli olup, lifsi tozlar yüksek boy/en oranına sahiptirler (Şekil 3.1). Toz boyutu büyüdükçe lifsi ve küresel şekilli toz oranı azalmış, liflerin boyu kısalmış, düzensiz ve pulsu tozların oranı artmıştır (Şekil 3.2-3.5). Nispeten büyük boyutlu tozlarda homojen toz şekli elde edilmiş olup, bütün tozların pulsu (flake) şekle sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.6-3.8). Pulsu tozların genişlikleri 25-100 µm, uzunlukları 80-600 µm ve kalınlıkları ise 5-50 µm aralığında değişmiştir. Ding ve arkadaşları tarafından yapılan benzer bir çalışmada, melt spinning ünitesinde 30 m/s disk hızı, 0.7 mm nozul genişliği şartlarında $Nd_{12}Fe_{82}B_6$ ve $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ manyetik alaşımları kullanılarak yapılan üretimde, elde edilen pulsu tozların 30-50 µm arası kalınlıkta olduğu, toz genişlik ve uzunluklarının ise 1-2 mm arasında değiştiği ifade edilmiştir (Ding, et al. 1998).



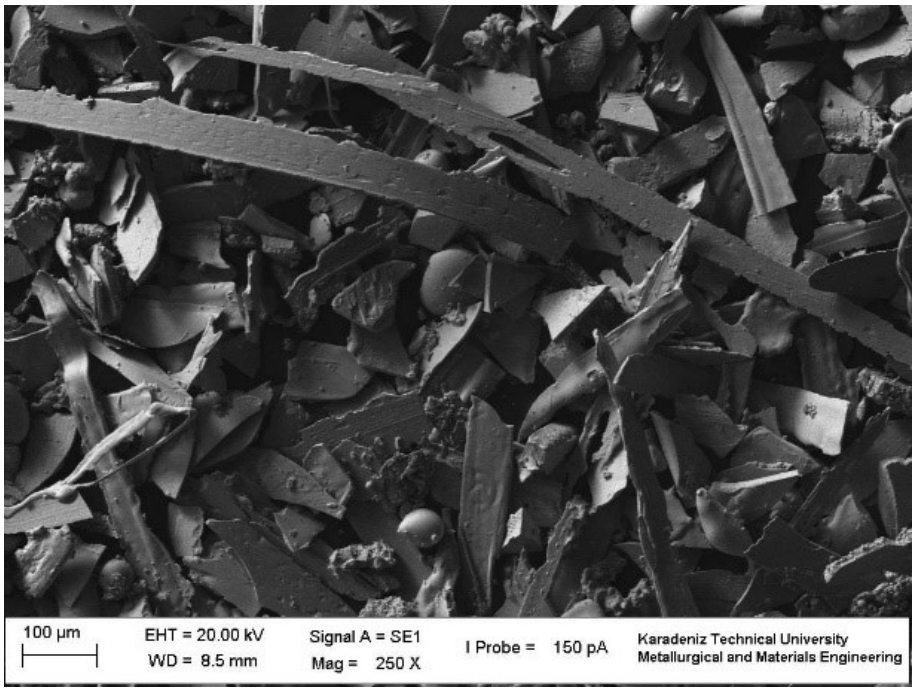
Şekil 3. 1. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -25 µm/tava.



Şekil 3. 2. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -36/+25 µm.



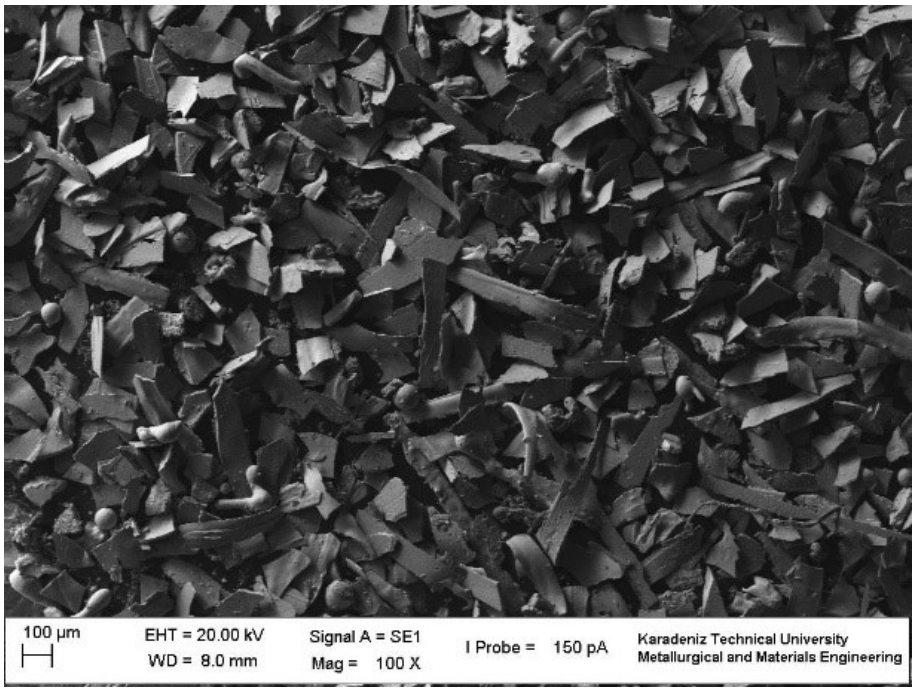
Şekil 3. 3. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -45/+36 µm.



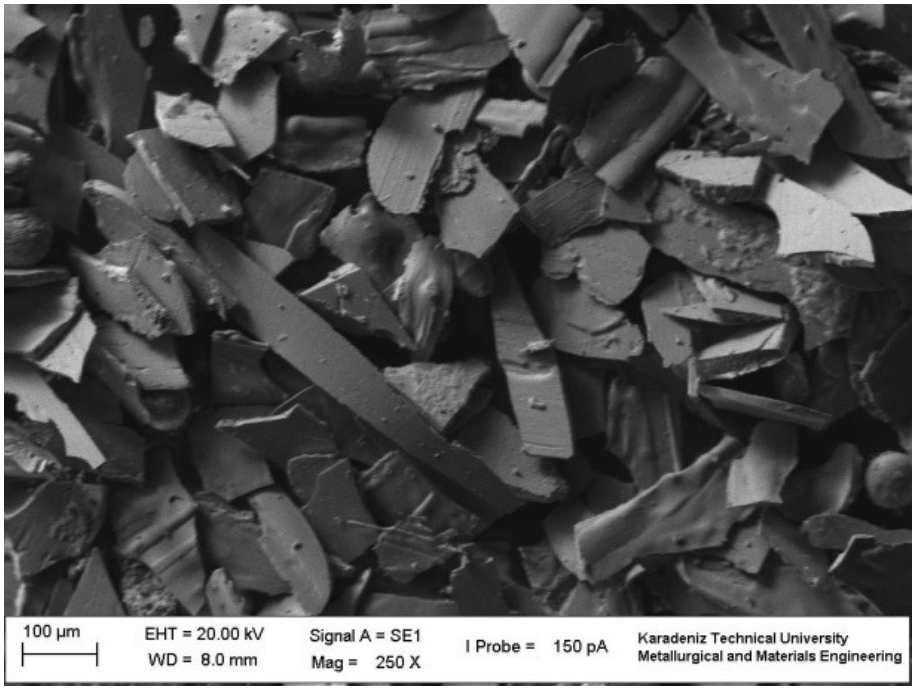
Şekil 3. 4. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -63/+45 µm.



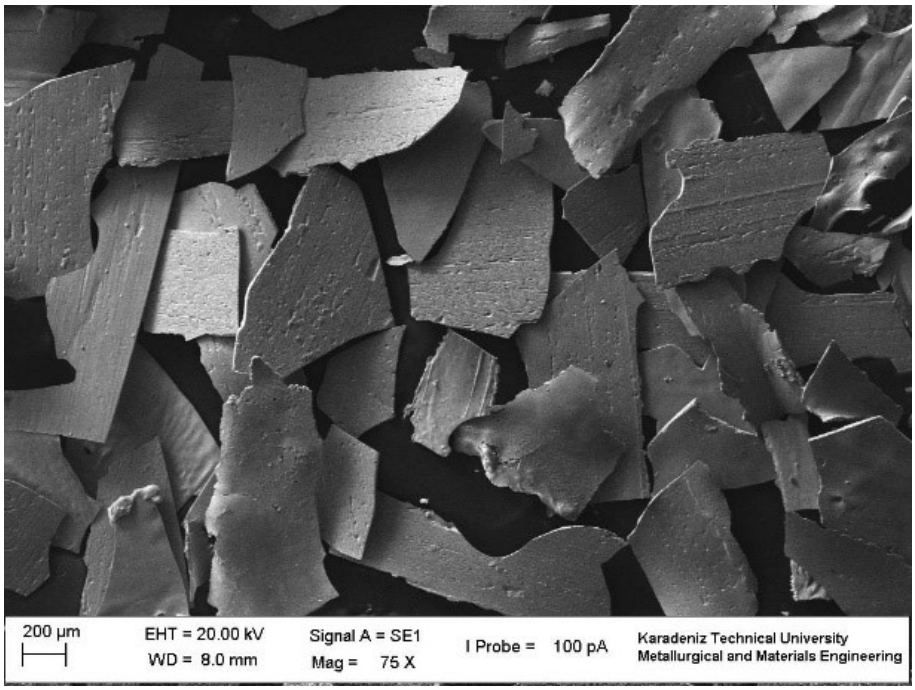
Şekil 3. 5. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -90/+63 µm.



Şekil 3. 6. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -125/+90 µm.



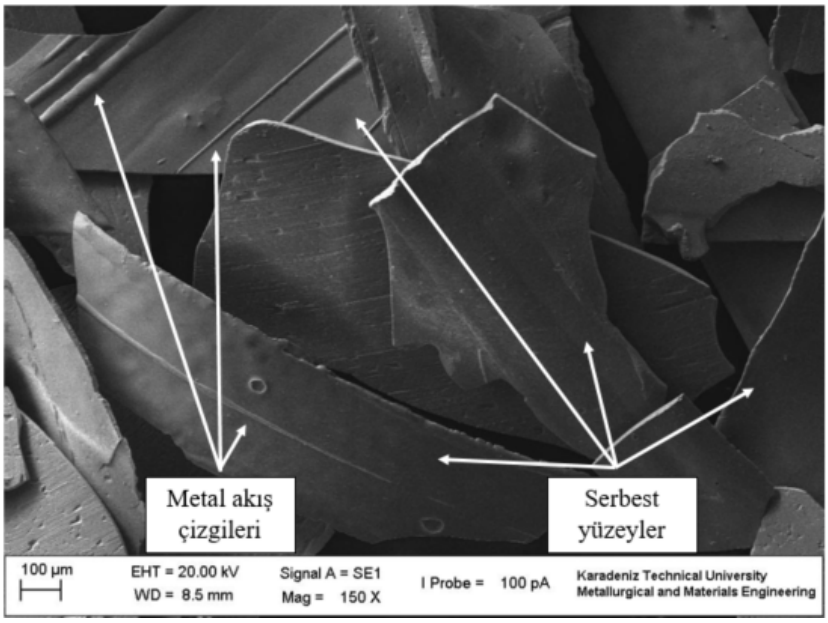
Şekil 3. 7. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -180/+125 µm.



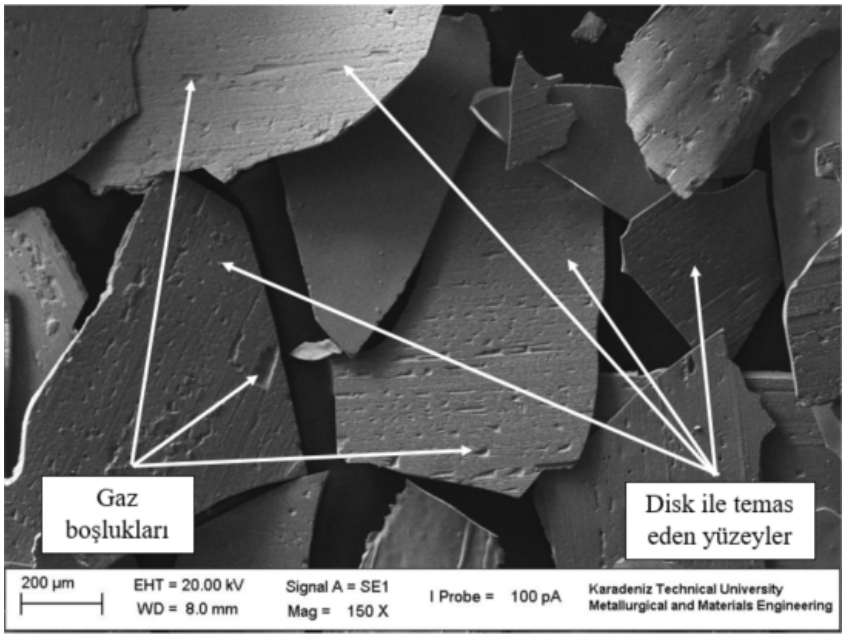
Şekil 3. 8. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -250/+180 µm.

3.1.2. Düz Disk Üretilen Tozların Yüzey Karakterizasyonu

Bu projede, yüzeyi düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların yüzey yapıları SEM'de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.9-3.10'da verilmiştir. Elde edilen bulgulardan, diske temas eden ve diske temas etmeyen üst serbest yüzeylerin morfolojilerinin belirgin olarak farklılık gösterdiği anlaşılmıştır. Disk ile temas eden yüzeyde gaz boşlukları veya hava cepleri olarak adlandırılan boşlukların oluştuğu, bunun dışında toz yüzeylerinin, disk yüzeyinin kopyası şeklinde pürüzsüz olduğu görülmektedir (Şekil 3.9). Disk ile temas eden yüzeyde oluşan gaz boşluklarının tozlardaki mikroyapıyı etkilediği, mikroyapı tane boyutunun kesit boyunca değişken olduğu ve homojen bir mikroyapının olmadığı, yapılan çalışmalardan anlaşılmıştır. Disk ile temas etmeyen üst serbest yüzeyin, alt yüzeye göre daha pürüzlü olduğu ortaya çıkmıştır. Genellikle sıvı metal akış yönünde oluşan akış çizgileri ve çıkıntılar üretilen pulsu tozların serbest yüzeylerini karakterize etmektedir (Şekil 3.10). Elde edilen bulgulara benzer şekilde literatürde de melt spinning yöntemiyle üretilen toz ve şeritlerde iki farklı morfolojide yüzeyin elde edilmesinin genel bir karakteristik özellik olduğu belirtilmektedir (Wang and Yan 2006).

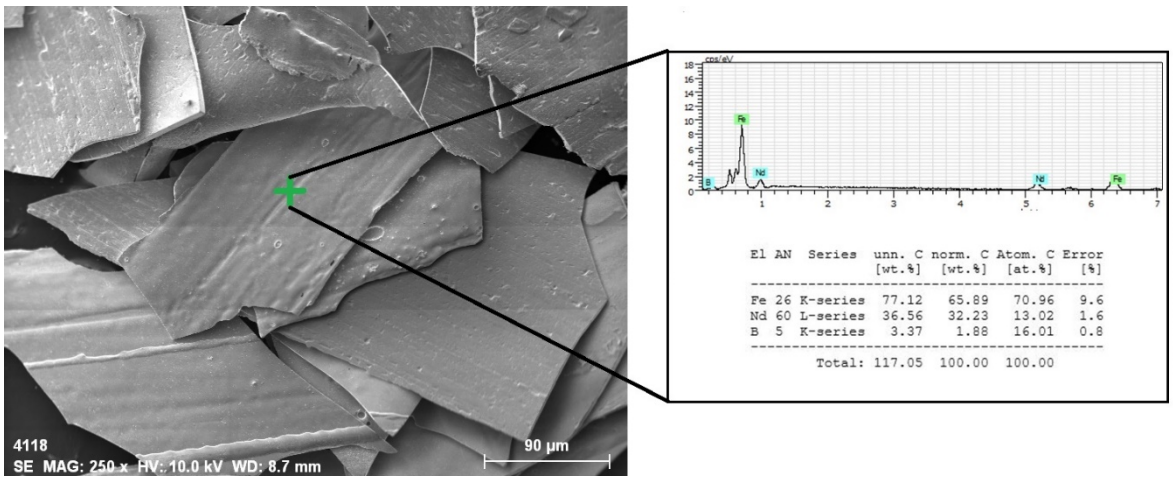


Şekil 3. 9. Düz disk kullanılarak üretilen tozların serbest yüzeyleri ve bu yüzeylerde oluşan metal akış çizgileri.



Şekil 3. 10. Düz disk ile üretilen şeritlerin disk ile temas eden yüzeyleri ve bu yüzeylerde oluşan gaz boşlukları.

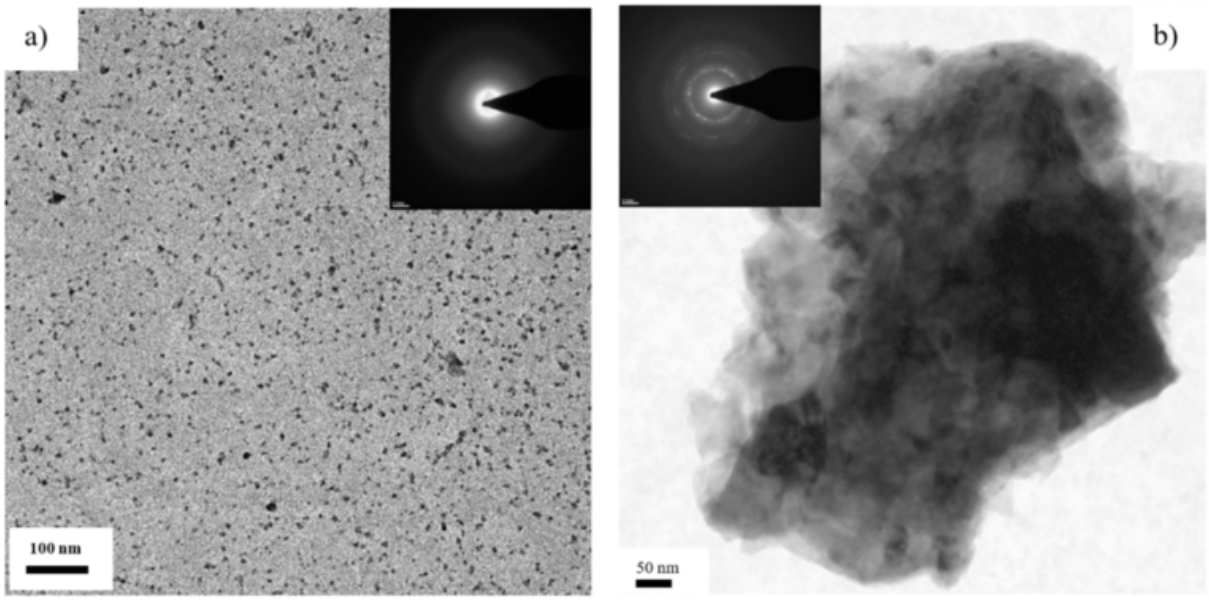
Yüzeyi pürüzsüz disk ile üretilen kaba boyutlu tozların yüzeylerinden noktasal analiz yöntemi ile yapılan EDS analizi sonucu Şekil 3.11'de verilmiştir. Elde edilen sonuçların alaşımın başlangıç bileşimine yakın değerlerde olduğu anlaşılmıştır. EDS analizine göre, yapıda ağırlıkça %65,89 Fe, %32,23 Nd ve %1,88 B bulunmuştur.



Şekil 3. 11. $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşım tozlarının EDS analiz sonuçları.

Melt spinning yöntemiyle soğutmasız ve -5 °C'ye soğutulan yüzeyi düz disklerle üretilen element katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı pulsu tozların kristallilik durumunu belirlemek amacıyla, tozlar üzerinde yapılan geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemesinden alınan difraksiyon görüntüleri (SEAD, Selected Area Diffraction) Şekil 3.12'de verilmiştir. -5 °C'ye

soğutulan disk kullanılarak üretilen pulsu tozların kristallilik derecesinin soğutmasız diskle üretilenlere nazaran daha düşük oluğu görülmektedir. Soğutmasız diskle yapılan üretimde, düşük soğuma hızının atomların hareketi için gerekli zamanı attırdığından kristallilik derecesinin soğutmalı diskle üretilenlere göre daha yüksek olduğu düşünülmektedir.



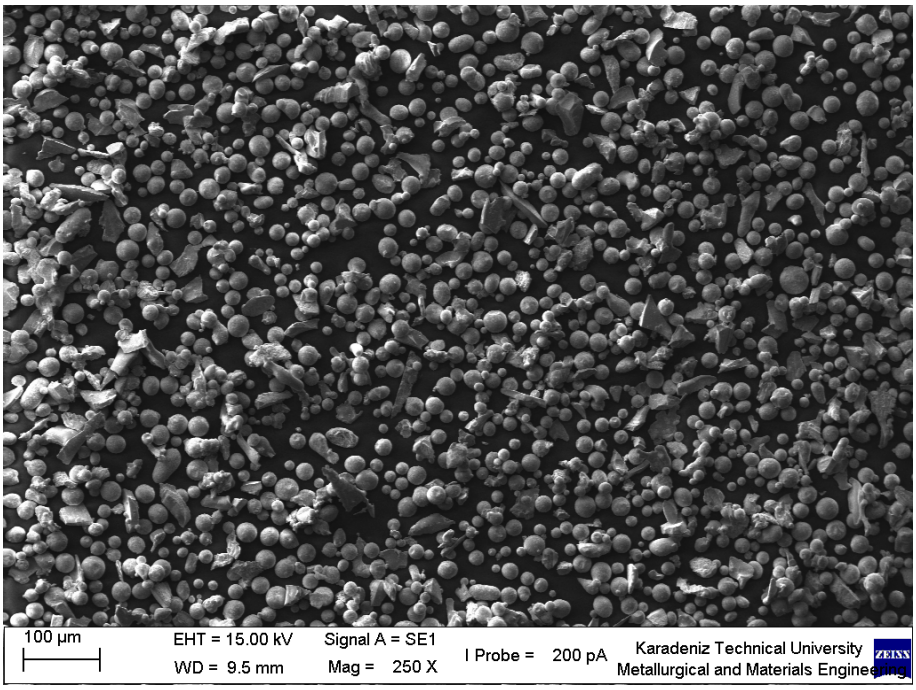
Şekil 3. 12. Geçirimli elektron mikroskobundan (TEM) alınan SEAD görüntüsü, a) -5 °C'ye soğutulan diskle üretilen tozlar, b) soğutmasız diskle üretilen tozlar.

3.1.3. Dokulu Disk İle Üretilen Tozların Morfolojik Karakterizasyonu

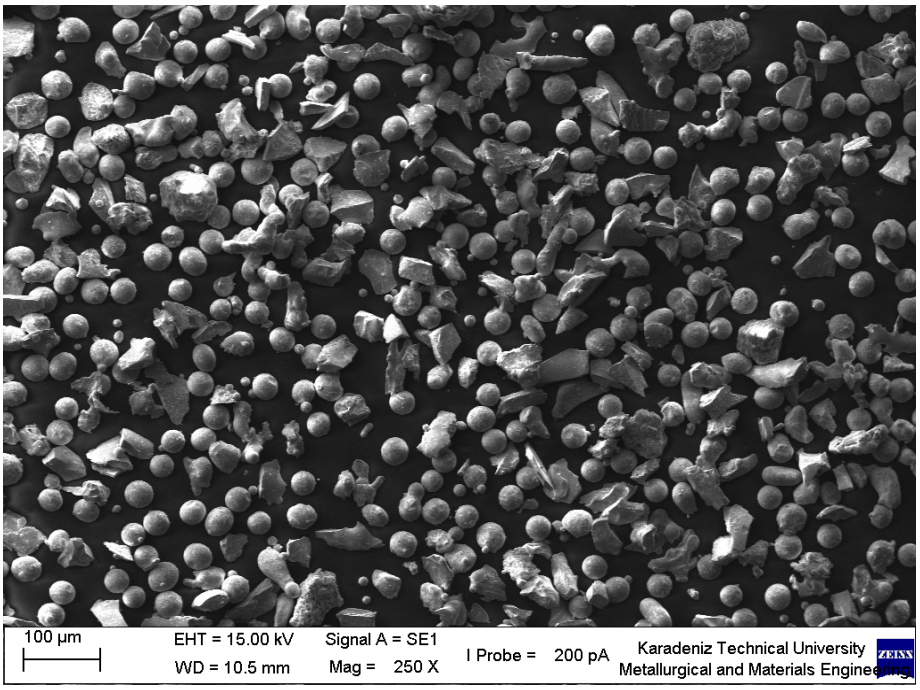
Bilindiği üzere, melt spinning yöntemi esas itibariyle sürekli formda, yüksek katılaşma hızlarında şerit üretme yöntemidir. Bu yöntem ile üretilen şeritler doğrudan, herhangi bir ikincil işleme gerek olmaksızın şerit olarak kullanılabilmektedir (Karaköse and Keskin 2009; Liang, et al. 2015; Shelyakov, et al. 2011; Xing, et al. 2010). Üretilen şeritlerin doğrudan kullanılamadığı çoğu uygulamalarda, bu şeritlerin yüksek enerjili bilyeli veya diğer öğütme yöntemleri ile öğütülerek toz haline getirilmeleri gerekir. Öğütme işleminin ardından tozlar, uygulanan toz metalurjisi işlem adımları ile kullanışlı parçalar haline getirilir. Bu açıdan bakıldığında, esas hedef toz elde etmek olup, şerit üretme bir ara işlem olarak değerlendirilebilir. Yapılan literatür incelemesinde, melt spinning yöntemiyle toz üretme çalışmasına rastlanmamış, bu yöntem sadece şerit üretme prosesi olarak tanımlanmış ve kullanılmıştır. Melt spinning yönteminde kullanılan diskin yüzey profili değiştirilerek, pürüzsüz yüzey yerine, sıvı metalin yüzeyden kaymasını engelleyecek, yüzeye tutunup damlacık şeklinde parçalanmasını (atomize olmasını) sağlayacak bir profil oluşturulduğunda şerit yerine toz elde edilebileceği değerlendirilmiştir. Bu amaçla, Şekil 2.3.b'de gösterilen ve şekil itibari ile bir dişli çarka benzeyen yüzeyi dokulu disk geliştirilmiştir. Yapılan deneysel

çalışmalardan başarılı sonuçlar alınmış, literatürde bugüne değin yapılmamış olan melt spinning yöntemi ile toz üretimi ilk defa bu projede gerçekleştirilmiştir.

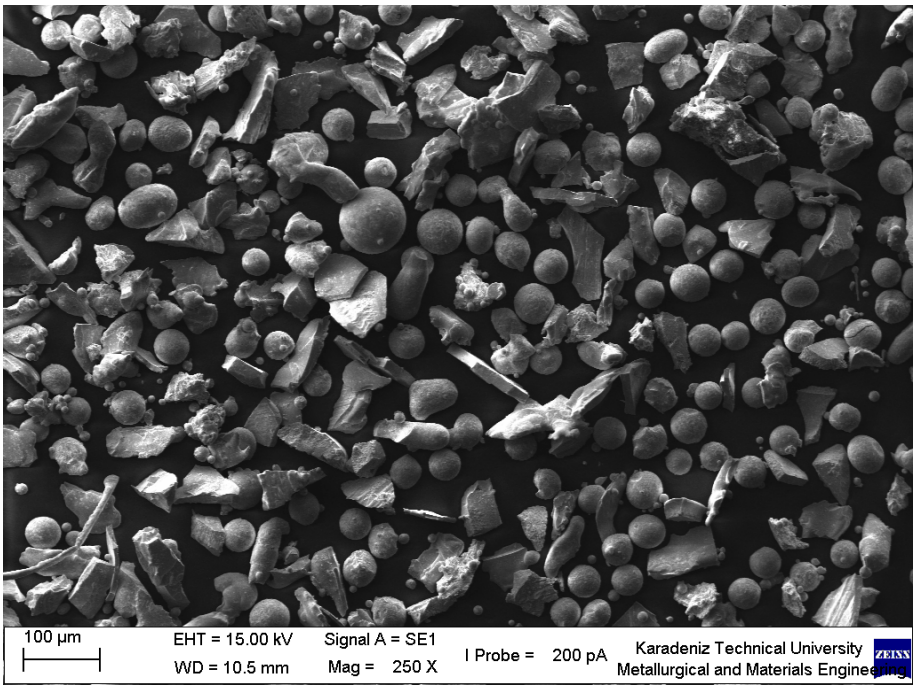
Şekil 2.3.b'de gösterilen yüzeyi dokulu bakır disk kullanarak, 10x0,5 mm boyutlarında dikdörtgen kesitli nozul, 52 $m.s^{-1}$'lik disk hızı, 0,5 bar'lık argon gazı püskürtme basıncı, 1 mm nozul-disk arası mesafe ve yaklaşık 1350 °C alaşım sıcaklığı parametreleri ile $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımından melt spinning yöntemi ile üretilen tozların SEM'de çekilen morfolojileri Şekil 3.13-3.20'de verilmiştir. Üretilen tozlarının morfolojik özelliklerini ortaya çıkarmak amacıyla 36, 45, 90, 180, 250 µm'luk elek serisi kullanılarak eleme işlemi yapılmış ve tozlar boyutsal gruplara ayrılmıştır. Taramalı elektron mikroskobundan alınan görüntüler incelendiğinde, düz disk ile yapılan üretimlerin aksine, tozların büyük çoğunluğunun küresel formda katılaştığı görülmektedir. Nispeten küçük boyutlu tozların tamamı küresel şekilli olurken, toz boyutu büyüdükçe düzensiz ve pulsu şekilli tozlar da oluşmuştur. Dokulu disk ile yapılan toz üretiminden elde edilen diğer bir bulgu da tozlarda görülen uydulaşma olayıdır. Uydulaşma, küçük tozların, katılaşma işlemi tam gerçekleşmemiş nispeten büyük tozlar üzerine yapışması olarak tanımlanmaktadır (Sarıtaş, et al. 2007). Uydulaşma olayının oluş sebebi; potanın üst kısmından dip kısımdaki nozula doğru sıvı metale basınç uygulayan gazın, nozul çıkışında diske çarpması ile oluşan gaz akımı ile küçük parçacıkların bu akımdan etkilenerek tekrar yeni katılaşan tozların uçuş yoluna girmesi ve bu tozların üzerlerine yerleşmeleri şeklinde açıklanabilir (Sakaguchi, et al. 1994).



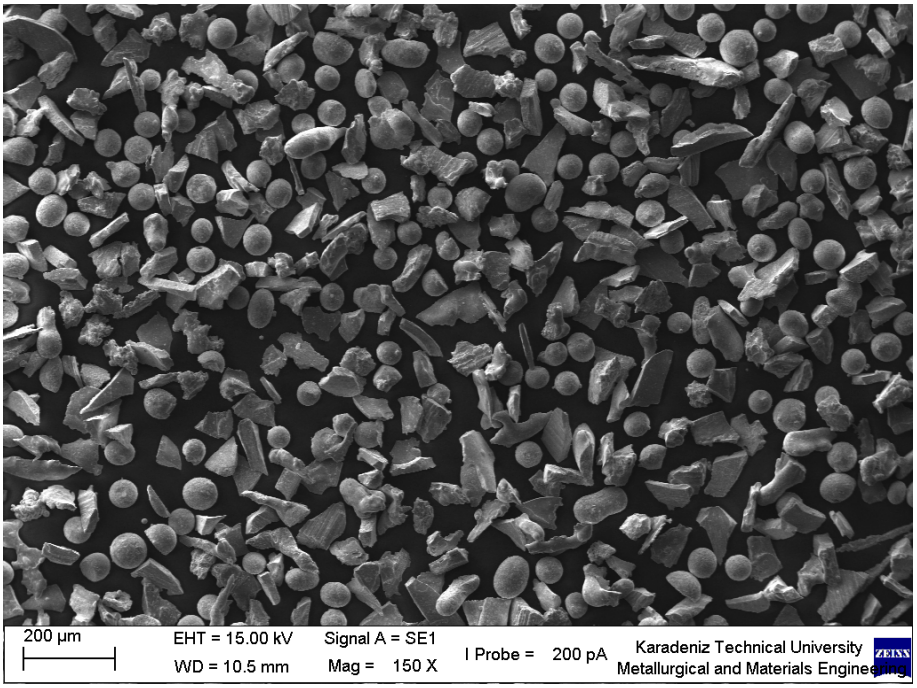
Şekil 3. 13. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -25/tava µm.



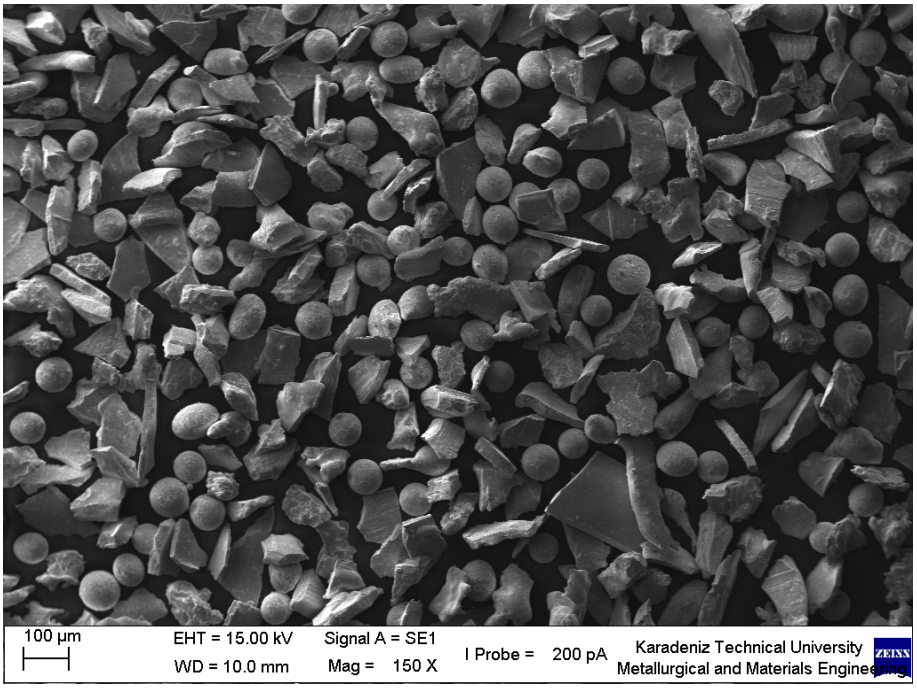
Şekil 3. 14. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -36/+25 µm.



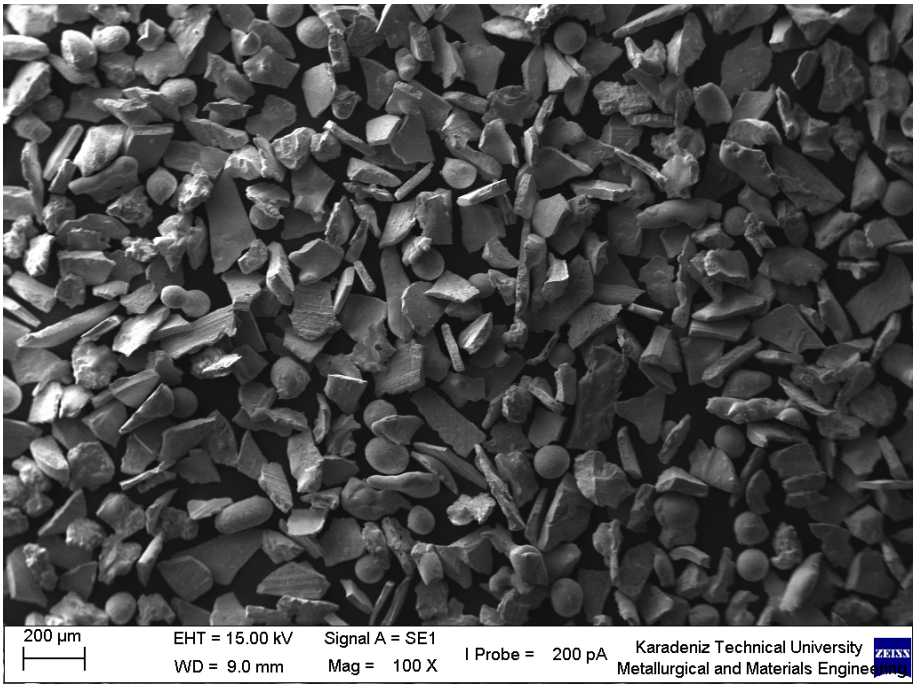
Şekil 3. 15. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -45/+36 µm.



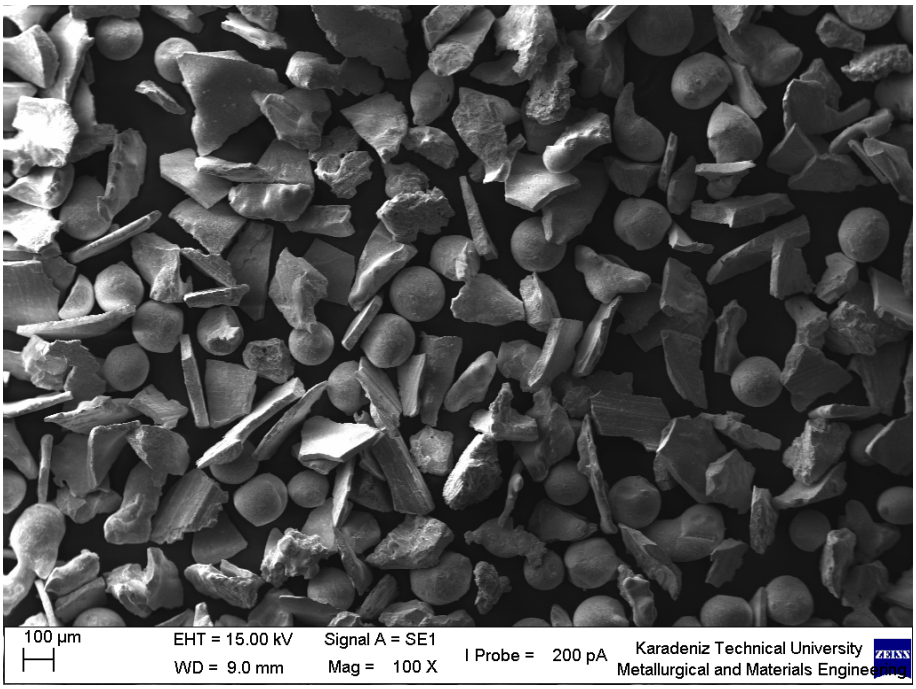
Şekil 3. 16. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -63/+45 µm.



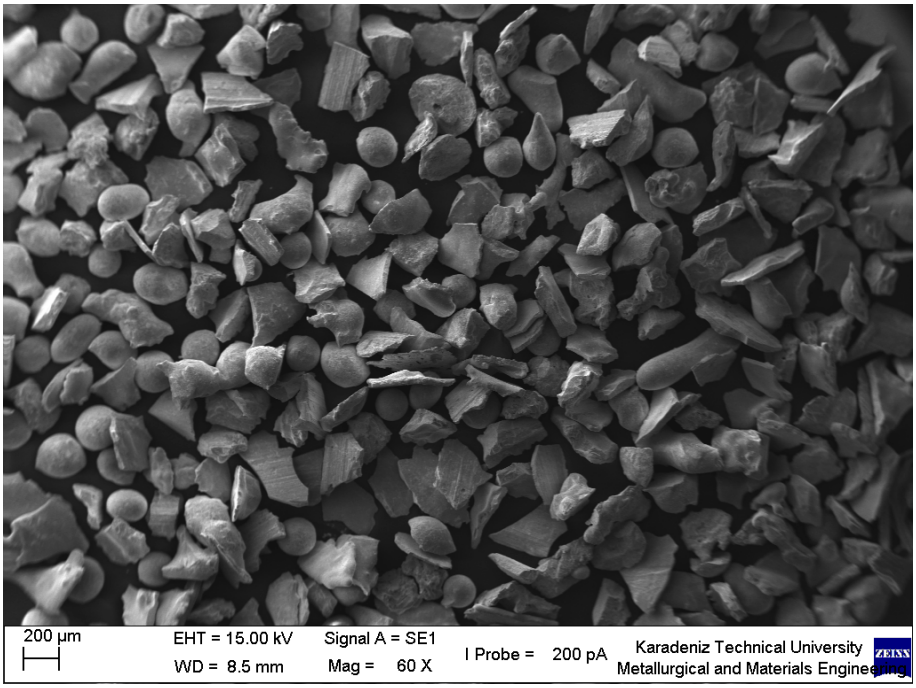
Şekil 3. 17. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -90/+63 µm.



Şekil 3. 18. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -125/+90 µm.



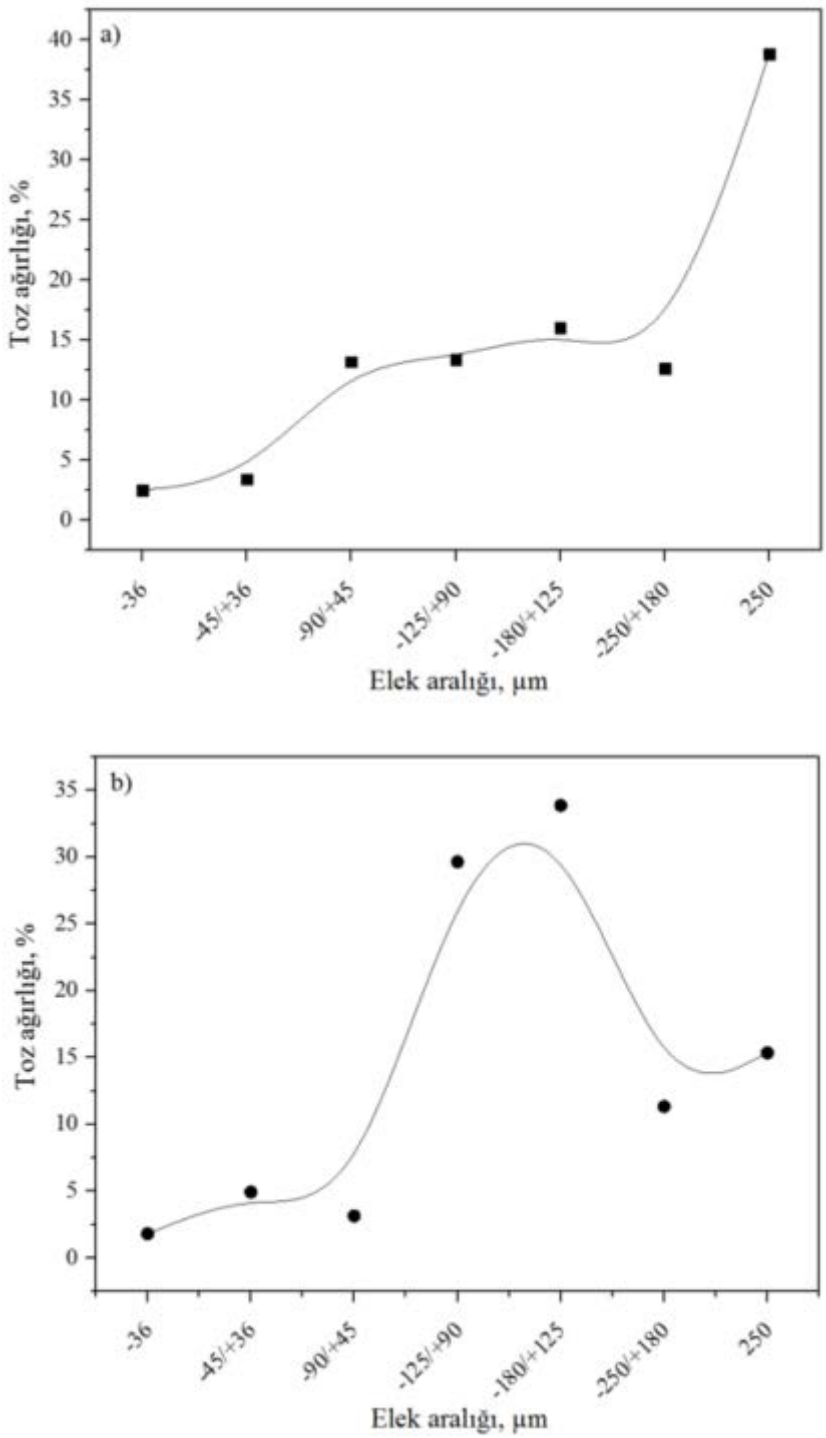
Şekil 3. 19. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -180/+125 µm.



Şekil 3. 20. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların SEM mikro fotoğrafları. Elek aralığı olarak toz boyutları: -250/+180 µm.

3.1.4. Disk Yüzey Profilinin Toz Boyutu Üzerindeki Etkisi

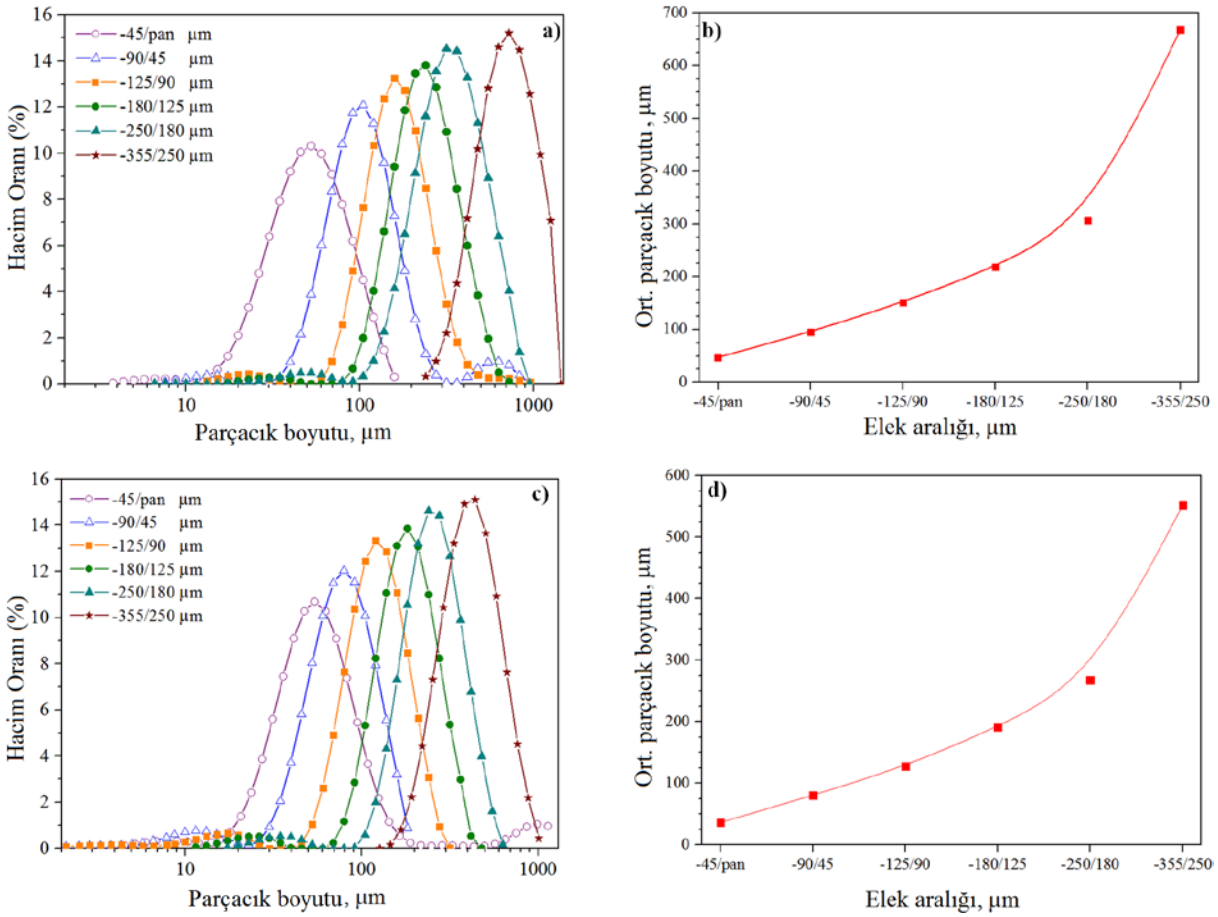
Yüzeyi düz ve dokulu diskler kullanılarak melt spinning yöntemi ile $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımından toz üretimi çalışmasında, üretilen tozlar 36, 45, 90, 125, 180, 250, 355 µm'luk elek serisi kullanılarak eleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlardan toz boyutu dağılımı ortaya çıkartılmıştır. Her bir disk için, elek aralığına göre elde edilen toz boyutu dağılımları Şekil 3.21'de verilmiştir. Verilen boyut dağılımı eğrileri incelendiğinde, yüzeyi düz disk ile üretilen tozların yaklaşık olarak %38'i 250 µm üzerinde iken, dokulu disk ile yapılan üretimlerde bu değer yaklaşık olarak %15'dir. 180-90 µm aralığındaki toz oranı düz diskte %42 iken, dokulu diskte ise %65,5 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sayısal değerlerden, yüzeyi düz disk ile daha kaba tozların üretildiği anlaşılmaktadır. Bunun temel sebebi, üretilen tozların morfolojileri ile açıklanabilir. Düz disk ile çoğunlukla pulsu toz üretilirken, dokulu disk ile genellikle küresel şekilli tozlar elde edilmiştir.



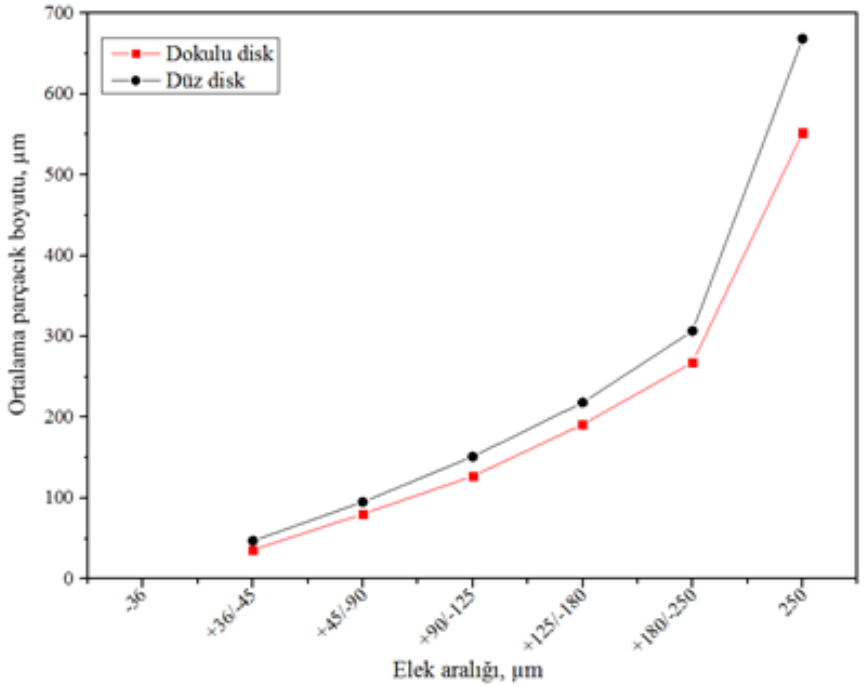
Şekil 3. 21. Düz yüzeyli ve dokulu diskler kullanılarak üretilen tozların elek analiz sonuçları. a) Yüzeyi düz disk, b) yüzeyi dokulu disk.

Yüzeyi düz ve dokulu disklerle üretilen tozların ortalama toz boyutunun (d_{10}, d_{50} ve d_{90}) ve boyut dağılımının ortaya çıkarılması amacıyla Bölüm 2.7'de açıklanan ve Şekil 2.9'da verilmiş olan master sizer cihazı kullanılmıştır. 36/-45, 45/-90, 90/-125, 125/-180 elek üstü tozlardan örnekleme usulü alınan numunelerden elde edilen normal dağılım grafikleri Şekil 3.22'de

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



Şekil 3. 22. Düz disk ve dokulu disk kullanılarak üretilen ve farklı elek aralıklarına ait tozların master sizer cihazından elde edilen normal dağılım eğrileri ve ortalama parçacık boyutlarının karşılaştırılması. a) ve b) düz diske ait grafikler, c) ve d) dokulu diske ait grafikler.



Şekil 3.23. Yüzeyi düz ve dokulu diskler kullanılarak üretilen tozların ortalama toz boyutlarının (d_{50}) karşılaştırılması.

3.1.5. Öğütülen Tozların Morfolojik İncelmeleri

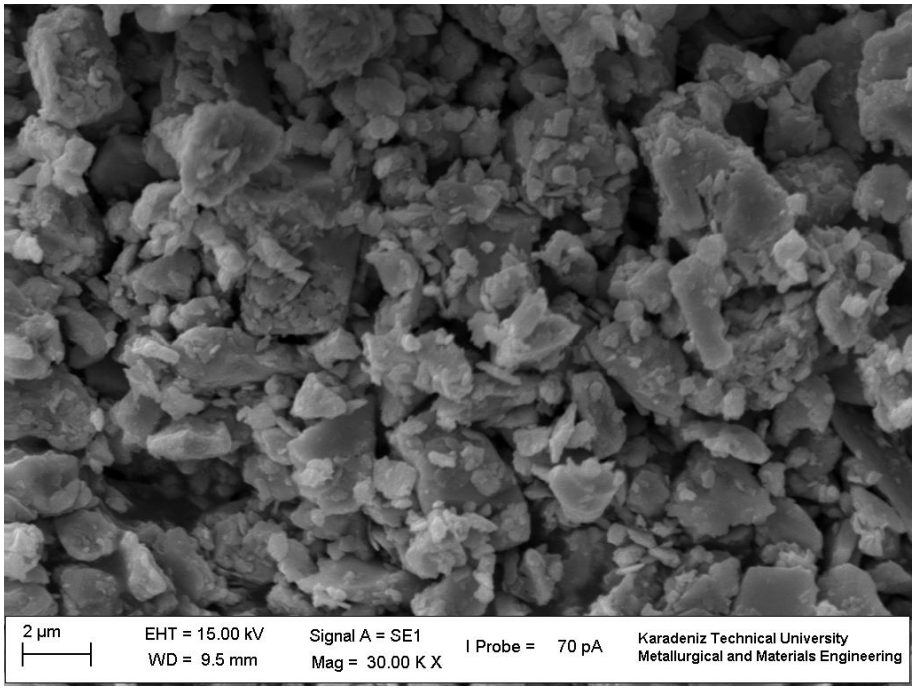
Endüstriyel olarak kullanılan mıknatısların, yüksek koersivite ve kalıcı mıknatıslık değerlerine sahip olmaları için belirli bir parçacık boyutunda olmaları gerekmektedir. Yapılan literatür incelemesinde, azalan parçacık boyutu ile koersivite değerinin artığı tespit edilmiştir. Ancak, maksimum koersivite için belli bir parçacık boyutu aralığı olduğu, bu boyut aralığının altında ve üstündeki parçacık boyutlarında koersivitenin azaldığı vurgulanmıştır. Değişik araştırmacılar, maksimum koersivite için farklı parçacık boyutu değerleri önermişler ancak, 3-5 µm aralığındaki parçacık boyutu pek çok araştırmacı tarafından maksimum koersivite için önerilen değerler olmuştur (Akdogan, et al. 2009; Chakka, et al. 2006; Croat, et al. 1984; Nothnagel, et al. 1991; Sagawa, et al. 1984; Simeonidis, et al. 2011; Su, et al. 2013).

Kritik parçacık boyutuna ulaşmak amacıyla melt spinning yöntemiyle üretilmiş olan kaba boyutlu $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların öğütülerek boyutlarının küçültülmesi gerekir. $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımının bileşiminde bulunan Nd elementinden dolayı bu alaşım yüksek oksitlenme eğilimine sahiptir. Bu yüzden, öğütme işlemi hem vakum altında ve hem de koruyucu yüzey etken madde ortamında yapılmalıdır (Gabay, et al. 2010; Ono, et al. 2002; Thakur, et al. 2013; Yiping, et al. 2007; Yongfei, et al. 2009). Bu projede, melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozları öğütmek amacıyla Bölüm 2.6'da açıklanan ve Şekil 2.6'da fotoğrafı verilmiş olan yüksek enerjili bilyeli öğütme cihazı kullanılmıştır. Cihaza ait öğütme kavanozunun vakumlamaya uygun olmaması dolayısıyla, vakumlama aparatına ve özelliğine

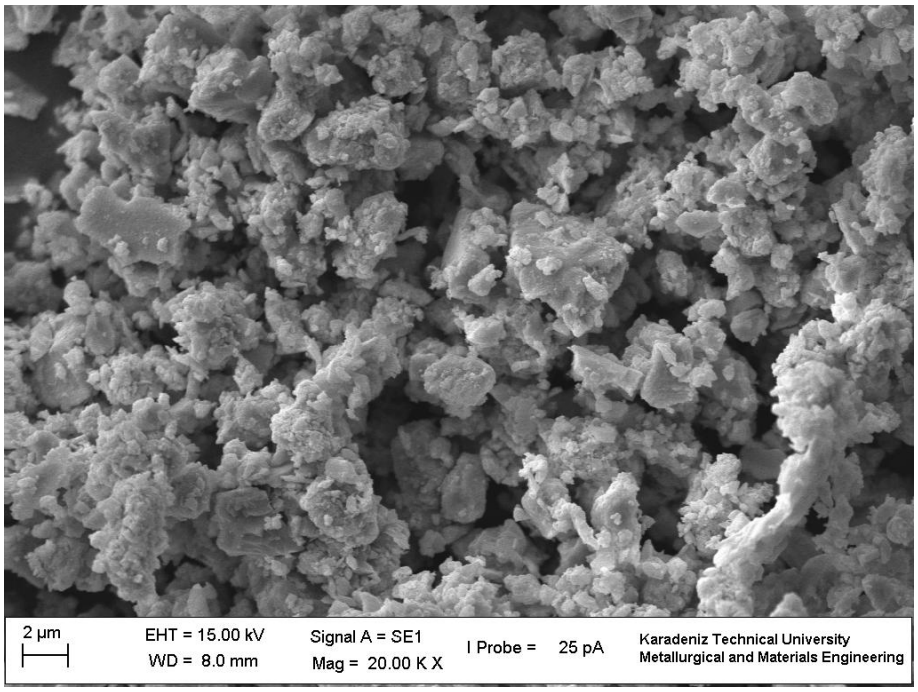
sahip, 250 ml hacminde, takım çeliğinden ve yüzeyi bor karbürle sertleştirilmiş öğütme kavanozu tasarlanarak imal edilmiştir (Şekil 2.5). Öğütme işleminde koruyucu yüzey etken madde olarak oleik asit kullanılmış, hekzan ve heptan oleik asiti inceltmek amacıyla belli oranlarda katılmıştır. Öğütme ile boyutları küçülen tozların artan yüzey enerjilerinden dolayı aglomere (topaklanma) olma eğilimleri artmaktadır. Parçacıkların topaklanmasını ve birbirlerine soğuk kaynak olmaları yüzey etkin madde ile engellenmektedir.

i) Pulsu Tozların Öğütme İşlemi Sonrası Morfolojileri

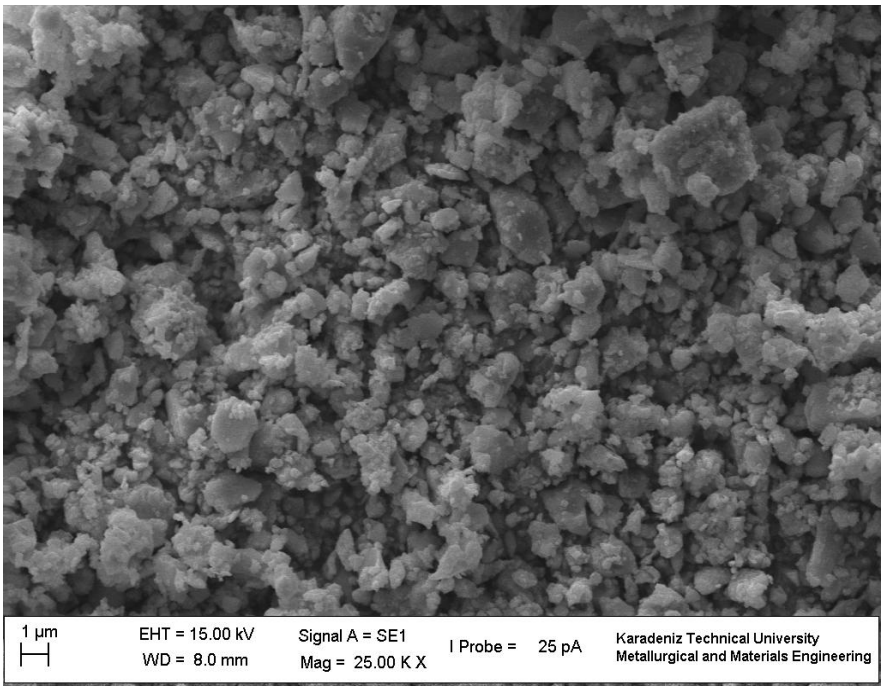
Melt spinning yöntemiyle yüzeyi düz disk kullanılarak üretilen ve element katkısı bulunmayan $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı kaba tozların boyutlarının, toz metalurjisi yöntemi ile parça üretmeye uygun olmaması ve ayrıca sert manyetik özelliklere sahip mıknatıs üretmek için gerekli olan parçacık boyutundan büyük olmaları dolayısıyla, bu tozlar yukarıda detayları açıklanmış olan öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. 10:1 bilye/toz oranında, vakum altında ve koruyucu yüzey etken madde ortamında (oleik asit), 90, 150, 210, 270, 330 ve 390 dakika sürelerde gerçekleştirilen öğütme işlemi sonucunda, öğütme süresine bağlı olarak üretilen tozların SEM'de çekilen morfolojileri Şekil 3.24-3.29'da verilmiştir. Öğütme öncesi pulsu şekilde olan tozların öğütme sonrası düzensiz şekle dönüştüğü, artan öğütme süresi ile birlikte tozların boyutlarının küçüldüğü açıkça görülmektedir. Minimum öğütme süresi 90 dk. için ortalama parçacık boyutu 1,48 µm iken, maksimum öğütme süresi 390 dk. için 0,26 µm olarak ölçülmüştür. Mikro fotoğraflardan, öğütülen tozların topaklandığı, artan öğütme süresi ile de topaklanan toz miktarının arttığı açıkça görülmektedir. Yüzey etken madde olarak kullanılan oleik asit öğütme anında tozların topaklanmasını engellemektedir. Öğütme sonrası toz yüzeylerindeki oleik asitin hekzan ile yıkanıp yüzeylerden arındırılıp kurutulmasından sonra, tozlar tekrar topaklanmışlardır. Oleik asitten arındırılmış parçacıkların hem yüksek yüzey enerjisine sahip olması hem de manyetik karakterli olmasından dolayı yüzey temizleme işlemi sonrası tekrar topaklanmışlardır (Su, et al. 2013).



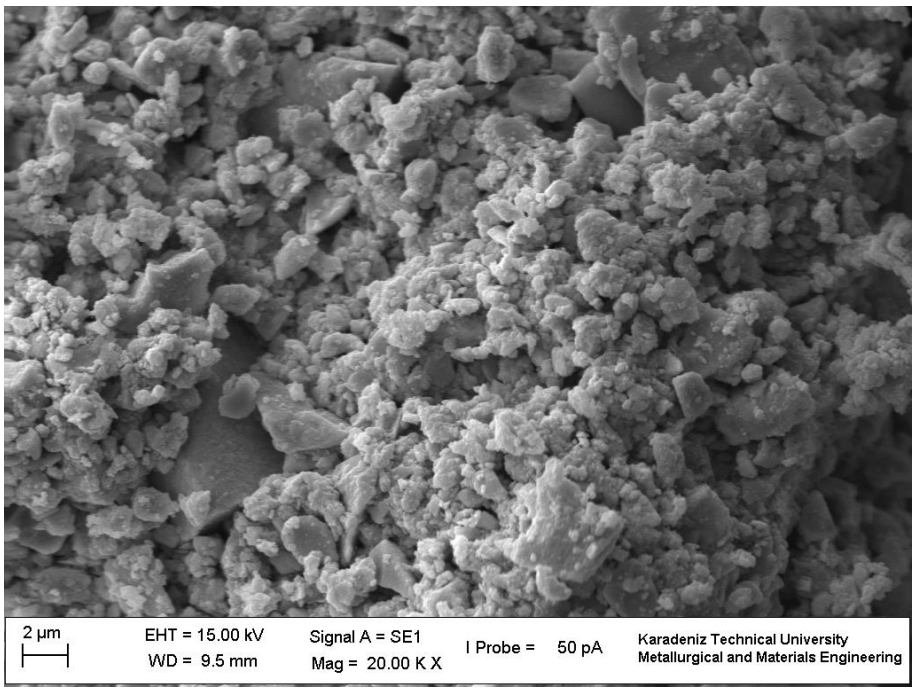
Şekil 3. 24. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 90 dk.



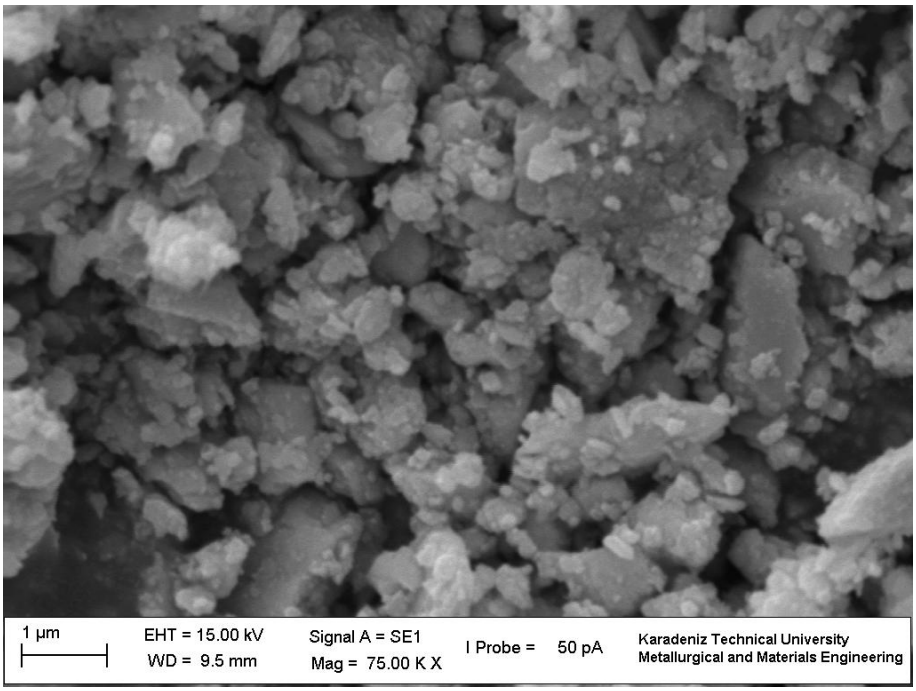
Şekil 3. 25. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 150 dk.



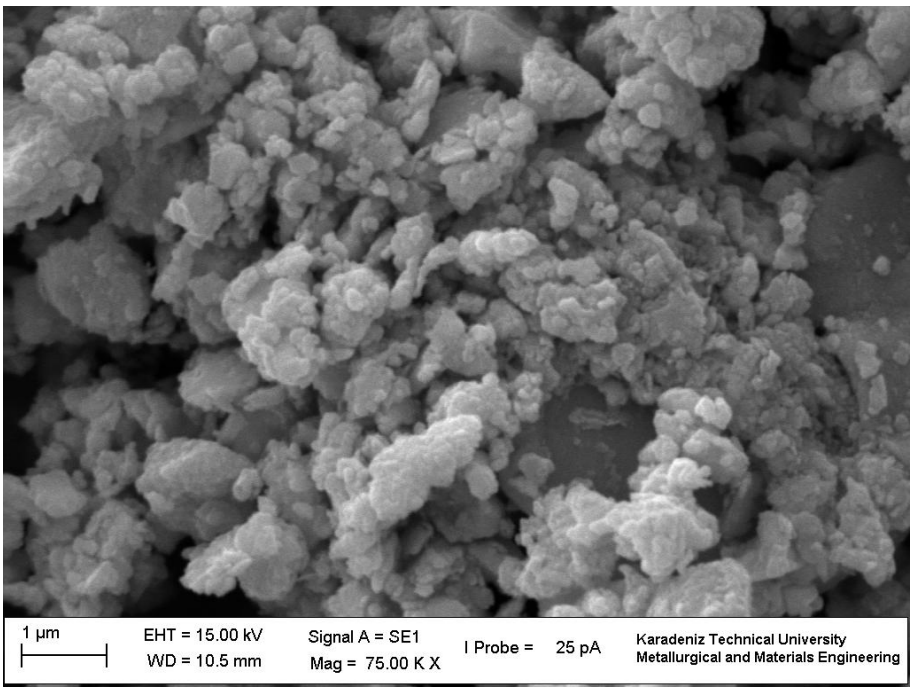
Şekil 3. 26. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 210 dk.



Şekil 3. 27. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 270 dk.

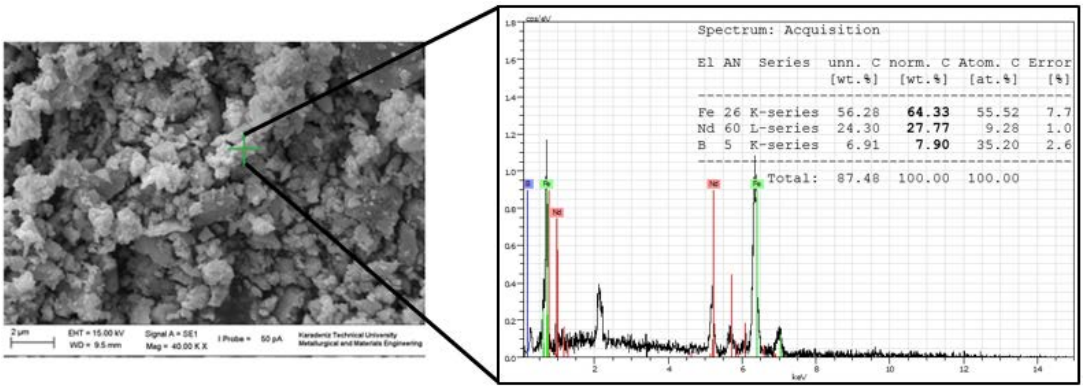


Şekil 3. 28. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 330 dk.



Şekil 3. 29. Öğütme işlemi sonrası pulsu tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 390 dk.

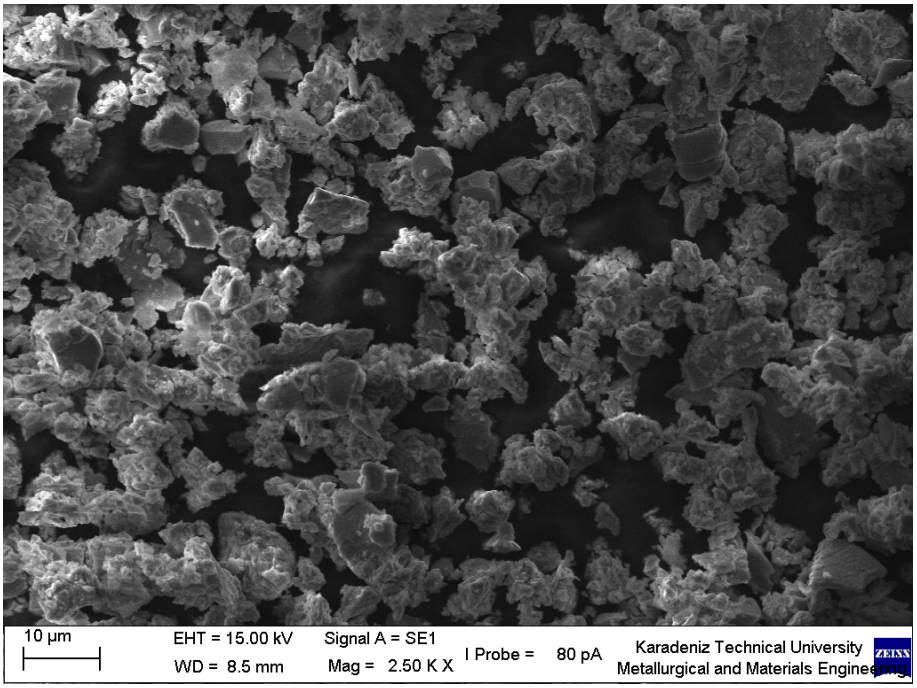
Melt spinning yöntemiyle yüzeyi düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına ait pulsu tozların 330 dak'lık öğütme süresi sonrası SEM'de elde edilen EDS analizi sonucu Şekil 3.30'da gösterilmiştir. Aynı tozların öğütme öncesi EDS sonuçları ise Şekil 3.11'de verilmişti. Elde edilen elementel analiz sonuçlarından da görüleceği üzere, her iki sonuç birbirinden farklılık göstermektedir. Pulsu tozların EDS analizi genel olarak alaşımın elementel ağırlık oranlarını (%65,89 Fe, %32,23 Nd, %1,68 B) vermektedir. 330 dak'lık öğütme işlemi sonrası elde edile numune üzerinde yapılan EDS analiz sonucunda ise, elementel yüzde ağırlık oranları biraz değişmiş olup, bu oranlar (%64,33 Fe, %27,77 Nd, %7,90 B) olarak ortaya çıkmıştır. Öğütme sonrası bulunan bu oranlar sert manyetik faz olan $Nd_2Fe_{14}B$ fazının bileşimine (%72 Fe, %27 Nd ve %1 B) yaklaşmaktadır. Öğütme ile meydana gelen bu değişimin nedeni; öğütme ile tanelerin kırılıp tane sınırlarının (dolayısıyla yumuşak manyetik fazın) ortadan kalkması ile açıklanmaktadır (Su, et al. 2013).



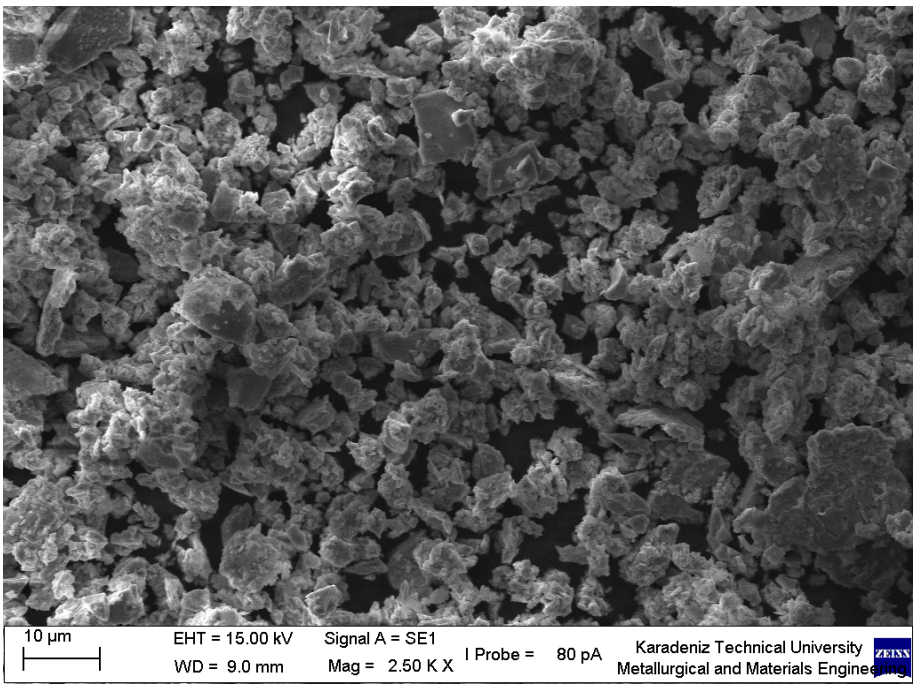
Şekil 3.30. Yüzeyi düz disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına ait pulsu tozların 330 dk.'lık öğütme işlemi sonrası SEM'de elde edilen EDS analiz sonuçları.

ii) Küresel Tozların Öğütme İşlemi Sonrası Morfolojileri

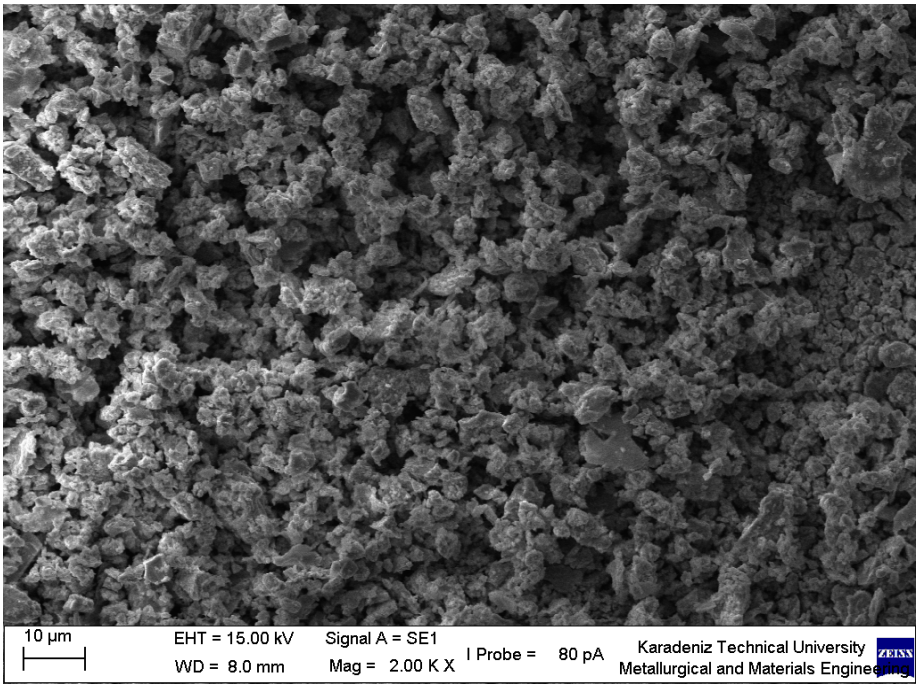
Melt spinning yöntemiyle yüzeyi dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına ait küresel morfolojideki tozların, 90, 150, 210, 270, 330, 390 dk.'lık yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemi sonrası SEM'de çekilen morfolojileri Şekil 3.31-3.36 arasında sunulmuştur. 10:1 bilye/toz oranında, vakum altında ve koruyucu yüzey etken madde ortamında (oleik asit) yapılan öğütme işlemi ile beklenildiği gibi, küresel olan toz şekli düzensiz şekle dönüşmüş, artan öğütme süresi ile ortalama parçacık boyutu azalmıştır. Minimum 90 dk.'lık öğütme süresi için ortalama parçacık boyutu 4,29 µm iken, öğütme süresinin 210 dk.'ya çıkmasıyle birlikte ortalama parçacık boyutu 2,68 µm düşmüş ve maksimum öğütme süresine ulaşıldığında (390 dk.) ortalama parçacık boyutu 0,95 µm'a azalmıştır. Tozların öğütme sonrası yıkanıp kurutulmalarından sonra topaklanmanın tekrar meydana geldiği mikro fotoğraflardan açıkça görülmektedir.



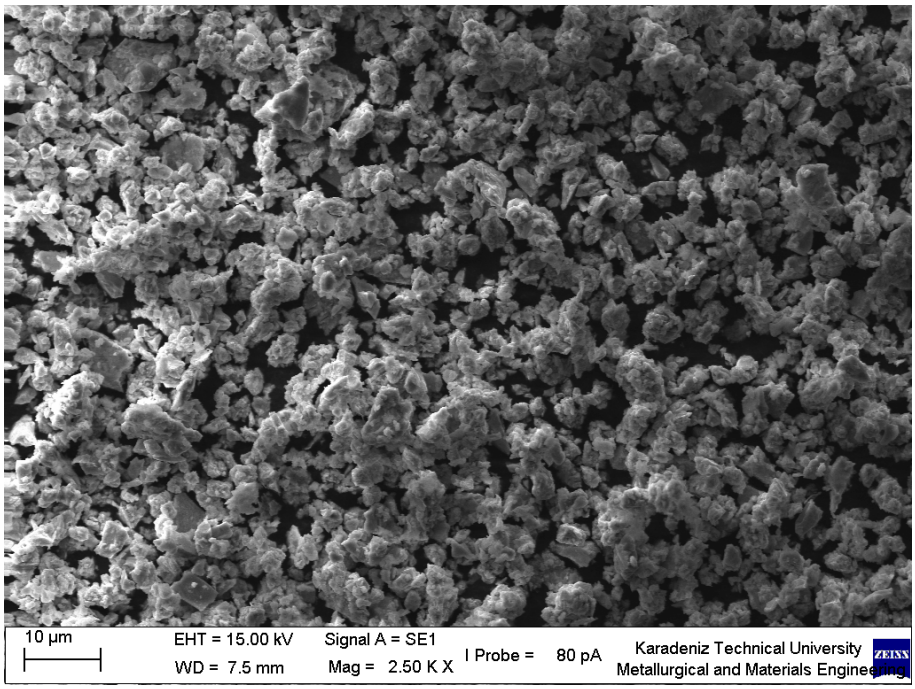
Şekil 3. 31. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 90 dk.



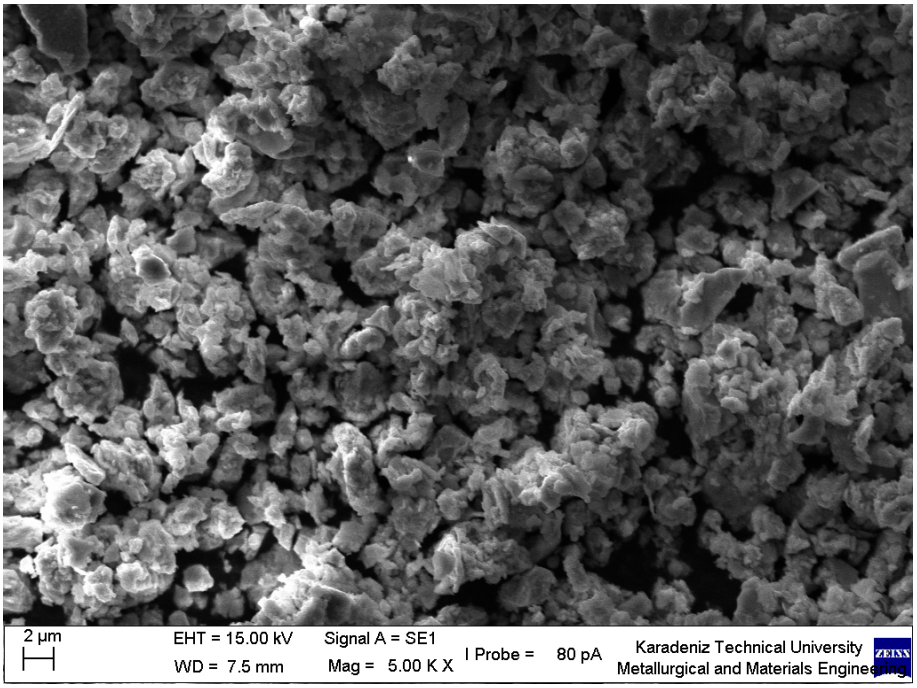
Şekil 3. 32. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 150 dk.



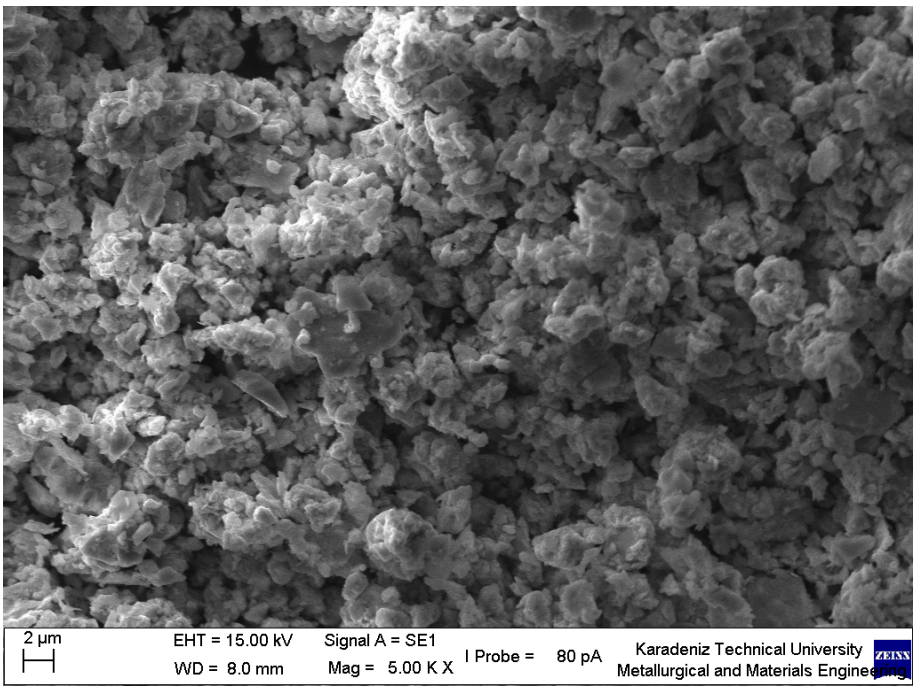
Şekil 3. 33. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 210 dk.



Şekil 3. 34. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 270 dk.



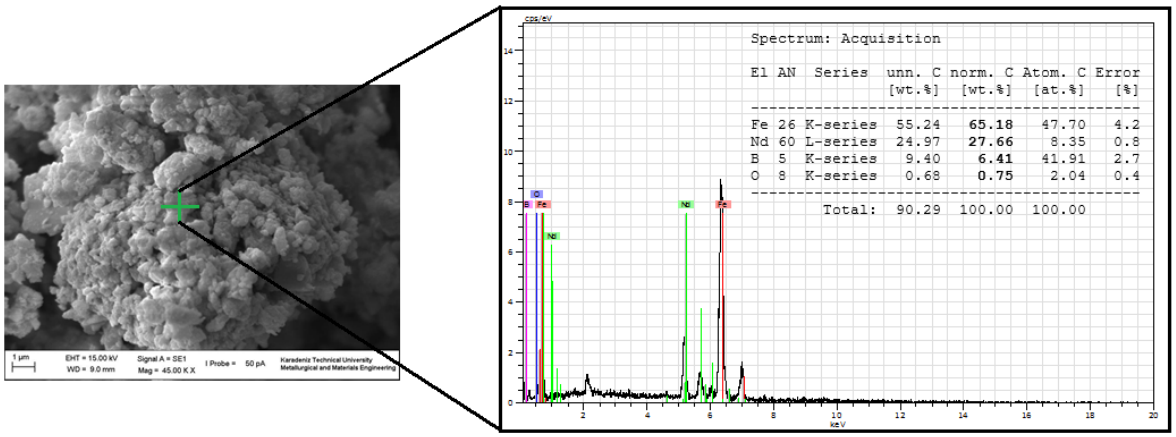
Şekil 3. 35. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 330 dk.



Şekil 3. 36. Öğütme işlemi sonrası küresel tozların SEM görüntüleri. Öğütme süresi: 390 dk.

$Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına ait küresel tozların öğütme sonrası bileşim değişimlerini ortaya çıkarmak için, öğütülmüş pulsu tozlara uygulandığı gibi, SEM'de EDS analiz işlemi uygulanmıştır. Öğütme öncesi EDS analiz sonuçlarına göre yüzde elementel ağırlık

oranlarını %65,89 Fe, %32,23 Nd, %1,68 B olarak bulunmuştur. Aynı tozların 330 dk.'lık öğütme sonrası EDS analizleri ise Şekil 3.37'de verilmiştir. Analiz sonuçlarından da görüleceği üzere, her iki sonuç birbirinden farklılık göstermektedir. 330 dk.'lık öğütme işlemi sonrası elde edilen numuneden yapılan EDS analiz sonucunda elementel yüzde ağırlık oranları değişmiş olup, bu oranlar (%65,18 Fe, %27,66 Nd, %6,41 B) olarak ortaya çıkmıştır. Öğütme sonrası bulunan bu oranlar sert manyetik fazın ($Nd_2Fe_{14}B$) yaklaşık bileşimini (%72 Fe, %27 Nd ve %1 B) vermektedir.



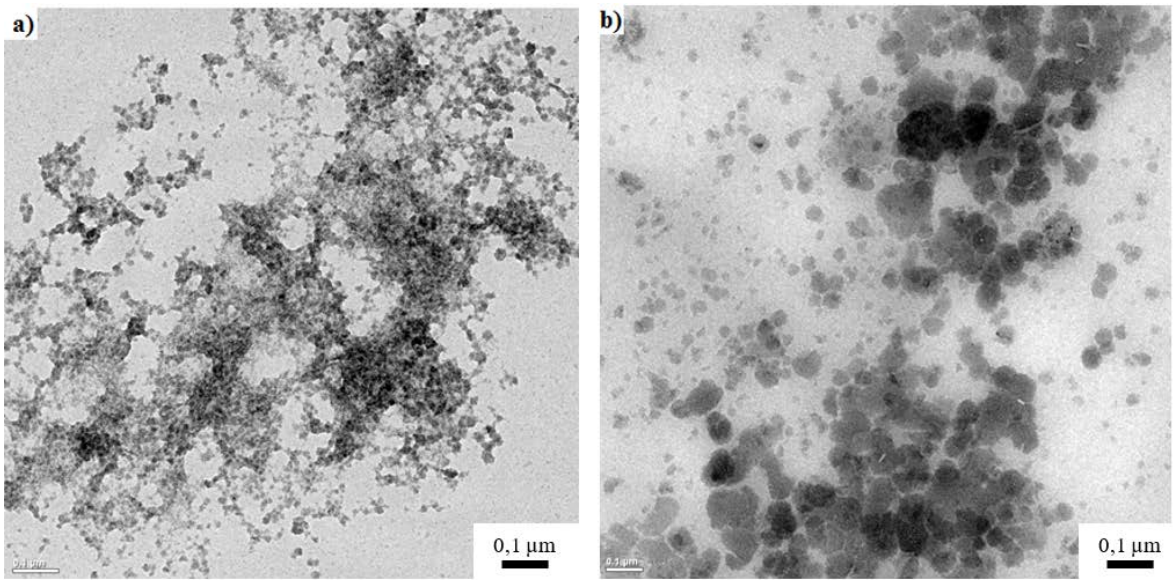
Şekil 3. 37. $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına ait küresel tozların 330 dk.'lık öğütme işlemi sonrası elde edilen EDS analiz sonuçları.

Melt spinning yöntemiyle farklı diskler kullanılarak üretilen pulsu ve küresel şekilli tozların farklı öğütme süreleri sonrası yukarıda verilen morfolojileri incelendiğinde, benzer özelliklerin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Genel olarak öğütme işleminin başlangıç aşamasında meydana gelen plastik deformasyon ve soğuk kaynak nedeniyle gerçekleşen boyut artışı burada görülmemiştir. Bunun en önemli nedeni, hızlı katılaşma sonucu oluşan tetragonal intermetalik $Nd_2Fe_{14}B$ fazının gevrek karakterli olması ve öğütme işleminin ilk aşamalarında plastik deformasyona uğramadan kırılmasıyla açıklanabilir. Öğütme işleminde yüzey etken madde olarak kullanılan oleik asit ve oleik asidi çözmek amacıyla kullanılan heptan ve hekzan, plastik deformasyonu ve soğuk kaynağı engellendiğinden ve ayrıca alaşımın gevrek karakterli olmasından, boyut artışı görülmemiştir. Ortamda bulunan bu sıvılar, parçacıklar arasında ince tabaka halinde katmanlar oluşturduğundan, öğütme işlemi sırasında gerçekleşen plastik deformasyon ve soğuk kaynak mekanizmalarını engellemişlerdir (Kim, et al. 2015).

Öğütme işleminde başlangıç tozları olarak kullanılan pulsu ve küresel şekilli tozların öğütülmesinde, aynı öğütme süresi için ortalama toz boyutu bakımından bazı farklılıklar ortaya çıkmıştır. Küresel tozların pulsu olanlara nazaran daha büyük kütleye sahip

olmalarından dolayı, aynı toz boyutuna ulaşabilmek için küresel tozların daha uzun süre öğütülmeleri gerekir. S. Namkung ve arkadaşları (Namkung, et al. 2011) yaptıkları çalışmada, küresel ve düzensiz şekilli olmak üzere iki farklı şekle sahip aluminyum tozlar kullanmışlardır. Küresel şekilli tozların öğütme zorluğundan dolayı yüksek enerjili öğütme işlemi, düzensiz şekilli tozlarda ise düşük enerjili öğütme işlemi uygulayarak benzer boyut değerlerini elde etmişlerdir (Nothnagel, et al. 1991).

Her iki üretim yöntemi sonucu üretilen tozların daha ayrıntılı incelemesi için geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü (TEM) Şekil 3.38'de verilmiştir. Düz ve dokulu disk le üretilen tozların 330 dakika öğütülmesi sonucu ortaya çıkan boyut farkı TEM fotoğrafından açıkça görülmektedir.



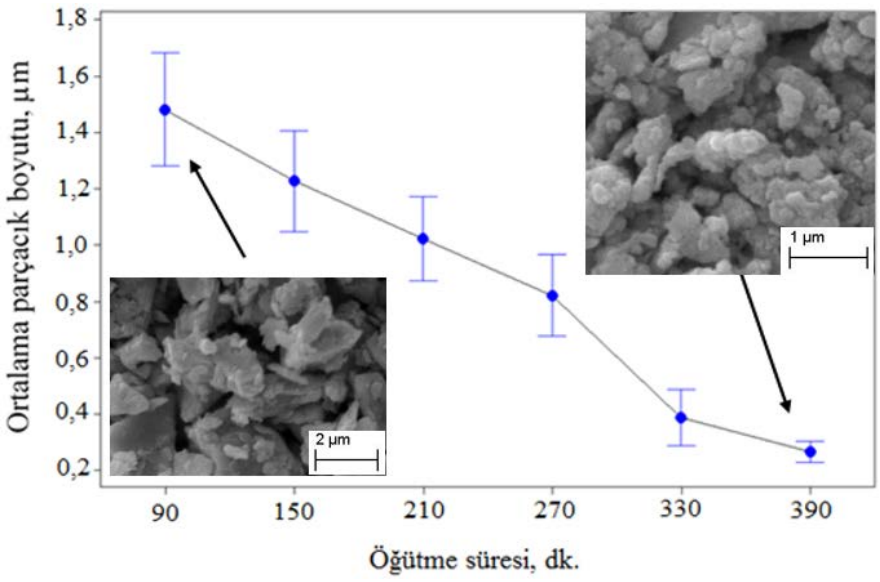
Şekil 3. 38. Aynı öğütme süresi için geçirimli elektron mikroskobundan (TEM) elde edilen aydınlık alan görüntüsü. a) Pulsu tozlar, b) küresel tozlar.

iii) Öğütme Süresinin Parçacık Boyutu Üzerindeki Etkisi

Parçacık boyutu güçlü manyetik özelliklere sahip mıknatısların üretilmesinde önemli bir yere sahiptir. Nd-Fe-B sert mıknatısların koersivite değeri parçacık boyutuna son derece duyarlıdır. Ortalama parçacık boyutunun azalması koersivite değerinin armasını sağlamaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunda ortalama parçacık boyutunun 3-5 µm arasında değişmesi, güçlü manyetik özelliklerin elde edilmesini sağladığı belirtilmektedir (Hadjipanayis and Christodoulou 1988; Namkung, et al. 2011; Nothnagel, et al. 1991; Scott, et al. 1996). Diğer taraftan, parçacık boyutunun çok küçültülmesi yapıda ve yüzeyde oksit fazlarının oluşmasına neden olacaktır. Oksit fazlarının (NdO) manyetik karakterli olmamasından ve yüzeyde oluşan oksit tabakası sinterleme olayını olumsuz yönde etkileyeceğinden, manyetik özelliklerin düşmesine yol açacaktır. Aynı zamanda, oluşan NdO fazı, yapıda sert manyetik

faz olan parçaya yüksek manyetik özellikler kazandıran $Nd_2Fe_{14}B$ fazının miktarının azalmasına neden olmaktadır (Serrona, et al. 2003).

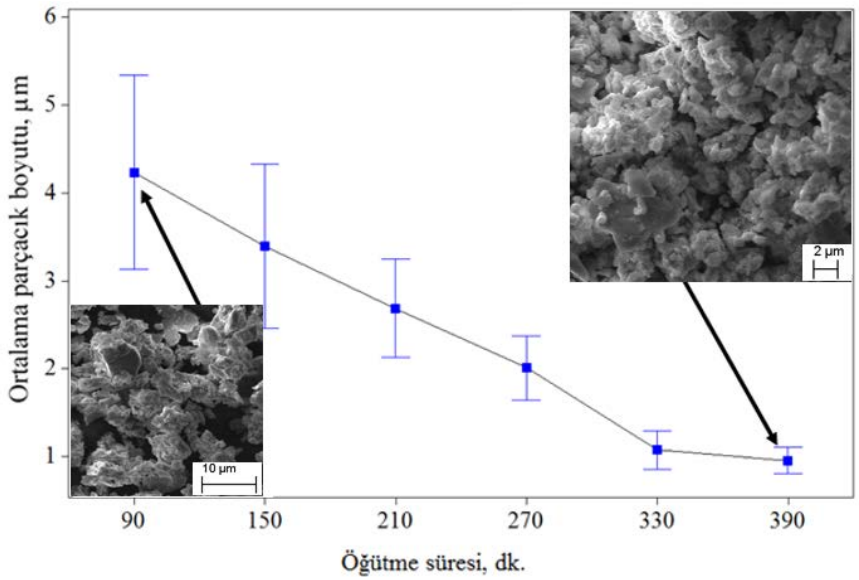
Düz disk kullanılarak yapılan toz üretim çalışmalarında üretilen pulsu şekilli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı kaba boyutlu tozların farklı öğütme sürelerine bağlı olarak toz boyutu değişimi Şekil 3.39'da verilmiştir. Öğütme başlangıcında kavanoz içerisine -180/90 µm elek aralığında tozlar şarj edilerek öğütme işlemine başlanmıştır. Minimum öğütme süresi 90 dk. için ortalama parçacık boyutu 1,48 µm iken, maksimum öğütme süresi 390 dk. için 0,26 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.39'dan de görüleceği üzere, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak parçacık boyutu sürekli olarak azalmıştır. Öte yandan, öğütme süresinin artmasıyla birlikte en büyük ve en küçük parçacık farkı ortadan kalkmakta, öğütülen kütle içerisindeki parçacıklar hemen hemen aynı boyuta gelmektedirler. Benzer bir toz öğütme çalışmasında Hadipanaysis ve Christodoulou, Nd-Fe-B esaslı alaşımların parçacık boyutunun manyetik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla bilyeli öğütme işlemi yapmışlardır. Öğütme ortamında koruyucu etken madde olarak tolüen kullanan araştırmacılar, 2,5 ve 55 dakikalık öğütme süreleri sonucunda ortalama parçacık boyutunun sırasıyla 4,5 ve 0,6 µm olarak elde edildiğini belirtmişlerdir (Hadjipanayis and Christodoulou 1988).



Şekil 3. 39. $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına ait pulsu tozların bilyeli öğütme işlemi sonucu ortalama parçacık boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi.

$Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımından melt spinning yöntemi ile dokulu disk kullanılarak üretilen küresel şekilli tozların farklı öğütme sürelerine bağlı olarak toz boyutu değişimi Şekil 3.40'da verilmiştir. Düz disk ile üretilen pulsu şekilli tozların öğütülmesinde olduğu gibi, öğütme

süresinin artmasına bağlı olarak parçacık boyutu azalmıştır (Şekil 3.40). 90 dk. öğütme süresi sonunda 4,2 μm'luk ortalama parçacık boyutu elde edilirken, maksimum öğütme süresi olan 390 dk. sürede ise ortalama parçacık boyutu 0,96 μm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 40. $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına ait küresel tozların bilyeli öğütme işleminde parçacık boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi

3.2. Mikroyapı İncelemeleri

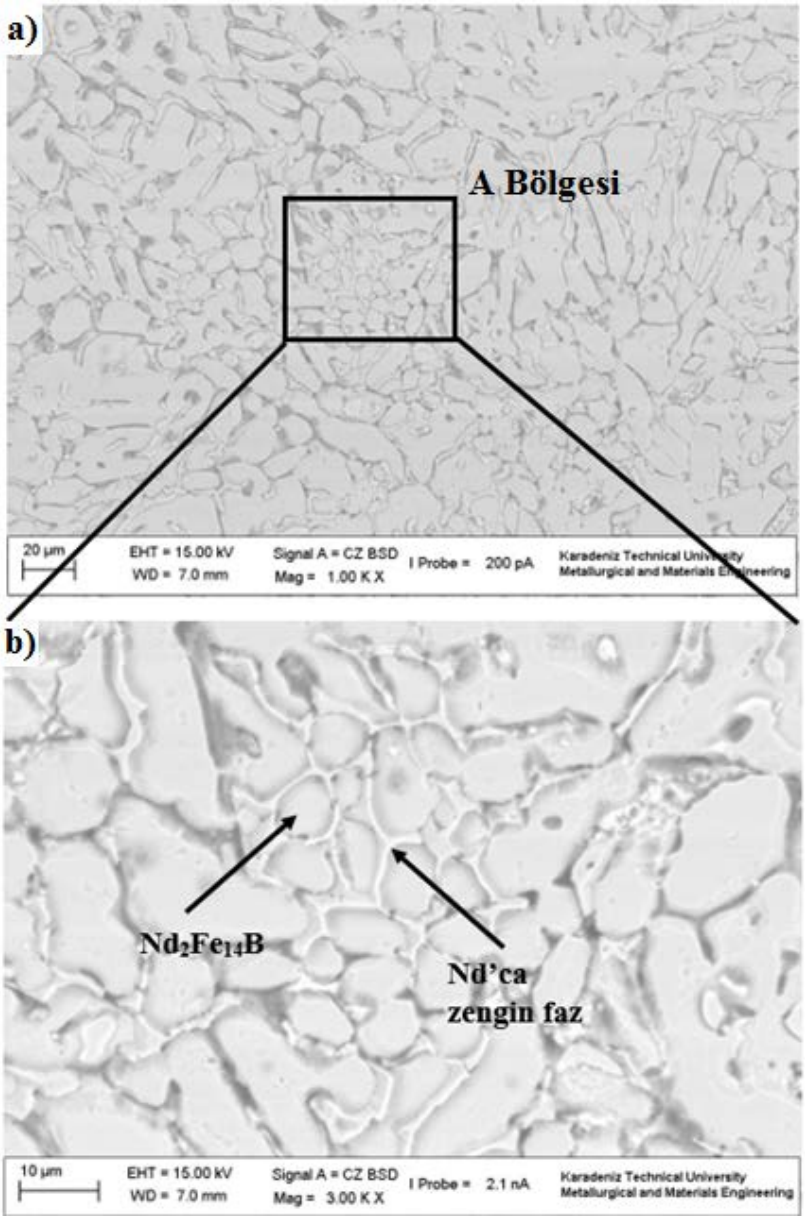
Nd-Fe-B sert (kalıcı) mıknatısların sahip oldukları manyetik özellikler büyük ölçüde mikroyapıya bağlıdır. Literatürde yapılan çalışmalarda üretim yönteminin değiştirilmesiyle mikroyapıya bağlı olarak manyetik özelliklerin değiştiği ifade edilmiştir (Chang, et al. 2012; Im 1994; Ozawa, et al. 2004; Rajabi, et al. 2009; Ranjbar Bahadori, et al. 2013; Sepehri-Amin, et al. 2011; Vasilenko, et al. 2015; Wang and Yan 2009; Zhang, et al. 2008; Zhang, et al. 2007). Farklı üretim metodlarıyla üretilen mıknatısların sahip oldukları mikroyapı içeresinde bulunan sert ve yumuşak manyetik fazların miktarı ve boyutu, üretilen mıknatısların özelliklerini belirlemektedir (Tang, et al. 1988; Tang, et al. 1988; Wang and Yan 2009; Zhanyong, et al. 2009). Yüksek performanslı Nd-Fe-B sert mıknatısların mikroyapısal özelliklerinin anlaşılması, bu mıknatısların özelliklerinin artırılması açısından son derece önemlidir. Oluşacak mikroyapı sıvı durumdaki Nd-Fe-B esaslı alaşımın katılaşma prosesi ile belirlenir. Bölüm 1.11.2'de ayrıntılı olarak açıklanan katılaşma olayı ve katılaşma sonucu ortaya çıkan sert manyetik özelliklere sahip $Nd_2Fe_{14}B$ fazının tane boyutu ve yumuşak manyetik faz olarak nitelendirilen α-Fe ve manyetik olmayan Nd'ca zengin fazın miktarları manyetik özelliklerin belirlenmesinde önemli rol oynar. Yapılan çalışmalardan bilindiği üzere, hızlı katılaştırma işlemiyle yapı içerisinde oluşan α-Fe miktarı, katılaşma esnasında ısının çok hızlı bir şekilde uzaklaştırılması (undercooling) ile azalmaktadır. Bu

nedenle, en yüksek soğutma hızlarına ulaşılan melt spinning yöntemi Nd-Fe-B sert mıknatısların en önemli üretim yöntemlerinin başında gelmektedir (Sarafrazian, et al. 2016; Sheng, et al. 2010; Wang and Yan 2009).

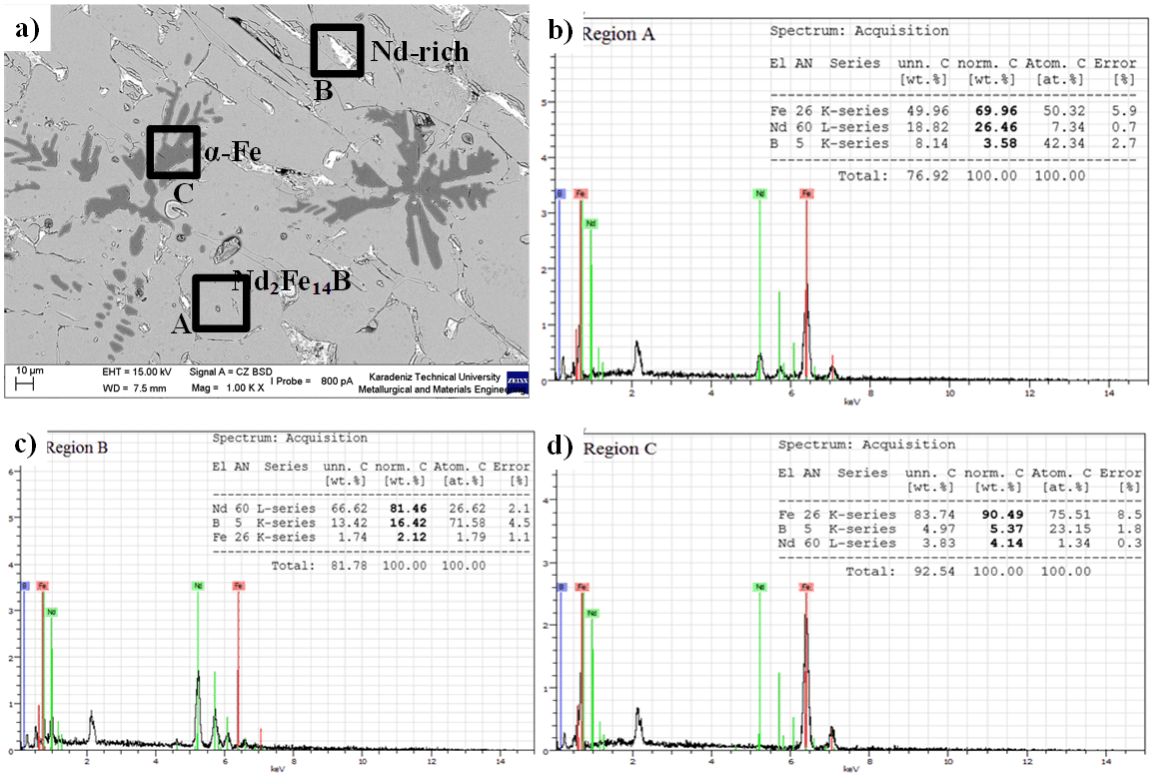
3.2.1. $Nd_{33}Fe_{66}B$ İngot Alaşımının Mikroyapı İncelemeleri

Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların mikroyapılarının ve özellikle faz yapılarının tam olarak anlaşılabilmesi için öncelikle başlangıç alaşımın (ingot alaşımı) mikroyapısının bilinmesi gerekir. Bu amaçla ilgili alaşımın mikroyapısı SEM'de incelenmiş, mikroyapı tane boyutu belirlenmiş ve değişik fazların EDS ve XRD analizleri gerçekleştirilerek fazlar tanımlanmıştır. $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımın taramalı elektron mikroskobunda geri saçılan elektron modu kullanılarak yapılan mikroyapı incelemeleri Şekil 3.41'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımı genel olarak dendritik kaba taneli bir yapıdan oluşmaktadır. Dendritik tanelerin ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 50 µm olarak hesaplanmıştır. Yüksek büyültmede BSE modunda yapılan incelemelerde, mikroyapının üç faklı fazdan meydana geldiği görülmektedir. Bunlardan birincisi, manyetik özellik göstermeyen ve paramenyetik faz olarak tanımlanan Nd'ca zengin faz olup, beyaz renkte ve ağ şeklinde tane sınırlarında bulunmaktadır. Nd'ca zengin bu faz her ne kadar manyetik özellik sergilemese de, tane sınırlarında bulunmasından dolayı yapıdaki manyetik domenlerin tersinir hareketlerini (geri dönüşümü) engelleyici işlev gördüğünden, malzemenin Br (kalıcı mıknatıslık) değerinin artmasını sağlamaktadır (Shinba, et al. 2005). $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımının yapısında görülen diğer bir faz ise, malzemenin sert manyetik özellik göstermesini sağlayan tetragonal kristal kafes yapısına sahip $Nd_2Fe_{14}B$ fazıdır (Sagawa, et al. 1984). Sert manyetik özellikler sergileyen bu faz açık gri renkte olup, beyaz renkteki Nd'ca zengin faz ile etrafı ağ şeklinde sarılmıştır. Mikroyapıda koyu gri renkte ortaya çıkan α-Fe fazı ise literatürde yumuşak manyetik faz olarak tanımlanmakta olup, manyetik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir. Yapıdaki fazları tam olarak tanımlayabilmek için EDS analizleri yapılmış ve literatürde fazlara ait elementel ağırlık oranları ile EDS'den elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Noktasal analiz yöntemiyle elde edilen EDS bulguları Şekil 3.42'de sunulmuştur. Yapılan EDS analizlerinde Nd'ca zengin fazın yaklaşık %81,46 (%ağ.) Nd içerdiği tespit edilmiştir. Sert manyetik faz olan $Nd_2Fe_{14}B$ üzerinde alınan ölçümlerden elementel ağırlık oranları %69,96 Fe, %26,46 Nd arasında değişmiştir. Bulunan bu oranlar, literatürde içeriği %72 Fe, %27 Nd ve %1 (%ağ.) olarak verilen $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik fazın bileşimine yaklaşık olarak karşılık gelmektedir. Yumuşak manyetik faz olarak tanımlanan ve Şekil 3.41'de koyu gri bölgelerde ortaya çıkan α-Fe fazı ise ağırlıkça %90,49 Fe içerdiği EDS analizi ile tespit edilmiştir. B elementi hafif

element grubunda olduğundan, EDS analizlerinde ayırt edilmesi oldukça zor bir elementtir. Bu nedenle, B elementinin yüzde ağırlık oranı EDS analizlerinde sürekli olarak değişmektedir. B elementinin hafif metal grubunda yer almasından dolayı EDS analizlerindeki oranlarının değişmesine neden olmaktadır.

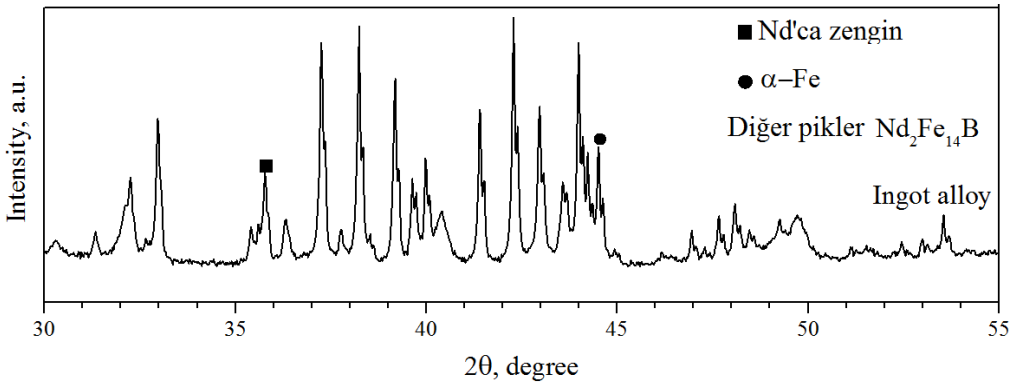


Şekil 3. 41. a) $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımının SEM'de çekilen mikroyapısı, b) Yüksek büyültmede fazların dağılımı.



Şekil 3. 42. $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımının EDS analizi, a) ingot alaşımın mikroyapısı b) $Nd_2Fe_{14}B$ fazı, c) Nd'ca zengin faz, d) α-Fe fazı.

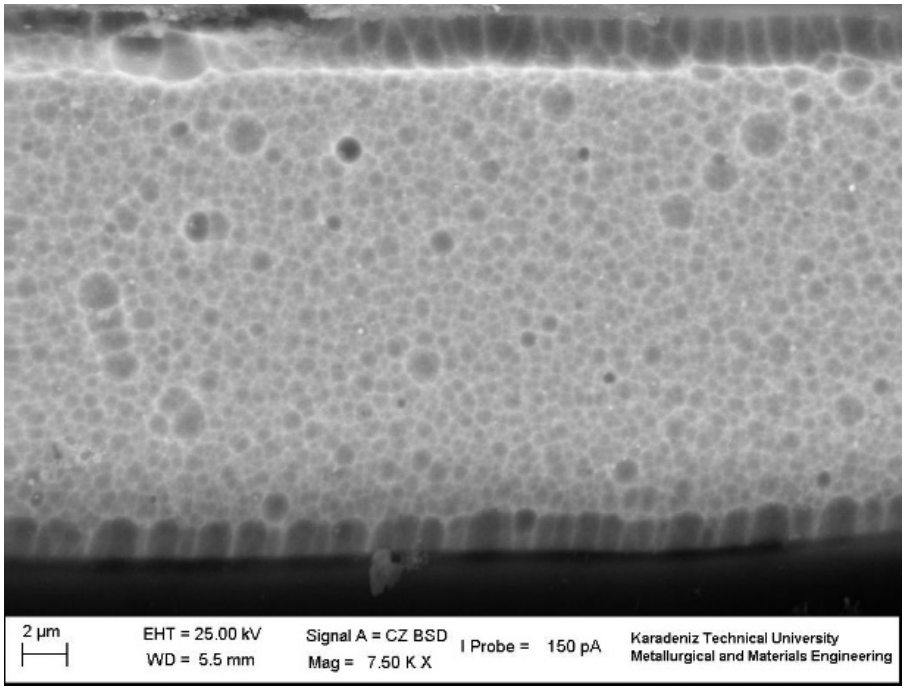
Proje çalışmalarında temel alaşım olarak kullanılan $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımın mikroyapısında bulunan fazları tam anlamıyla tanımlamak amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuç Şekil 3.43'de verilmiştir. SEM'den elde edilen ve yukarıda ayrıntılarıyla açıklanan EDS analizi sonuçlarıyla uyumlu olarak, XRD analizinde de $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımın mikroyapısında üç ayrı faz tespit edilmiştir. HighScore Plus yazılımı kullanılarak X-ışınları kırınımı deseni üzerinde yapılan tanımlama işleminde XRD deseninin neredeyse tamamında sert manyetik faz özellikleri gösteren ve tetragonal kristal kafes yapısına sahip $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik fazı, bu faza ilave olarak yumuşak manyetik faz olarak tanımlanan α-Fe ve Nd'ca zengin faz bulunmuştur (Ozawa, et al. 2004; Sun, et al. 1997). Literatürdeki bulgulara uygun olarak $Nd_2Fe_{14}B$ fazının maksimum pik şiddetlerinin görüldüğü 2θ=25-45° aralığında bütün piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. Yapı içerisinde bulunan Nd'ca zengin fazdan yaklaşık olarak 36°'de pik alınmıştır. α-Fe fazı ise yaklaşık 45°'de pik vermiştir (Deheri, et al. 2012; Zak, et al. 2007).



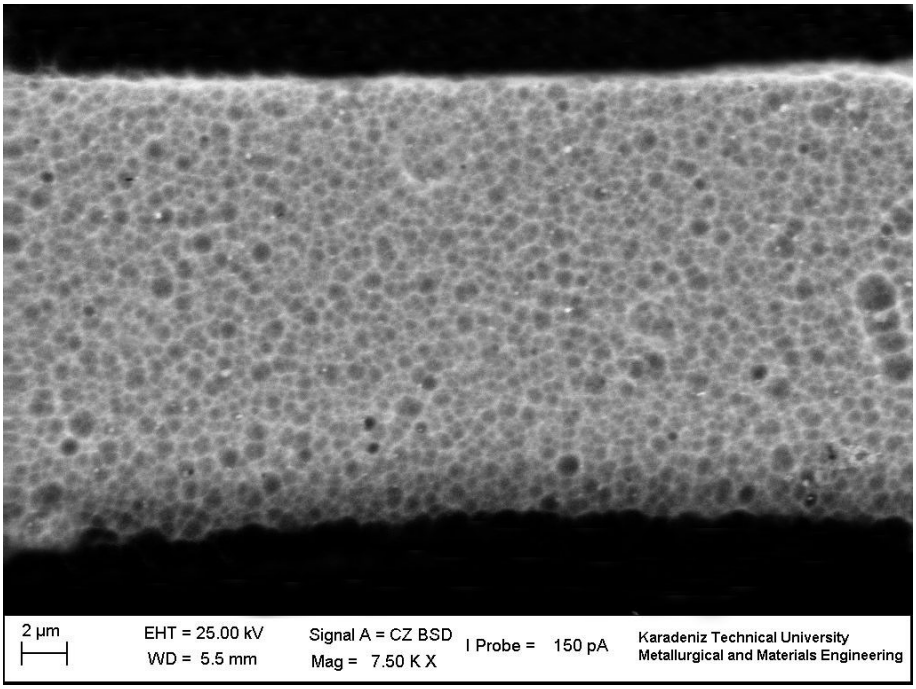
Şekil 3. 43. $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımın X-ışını kırınım deseni.

3.2.2. Soğutmasız Düz Disk ile Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri

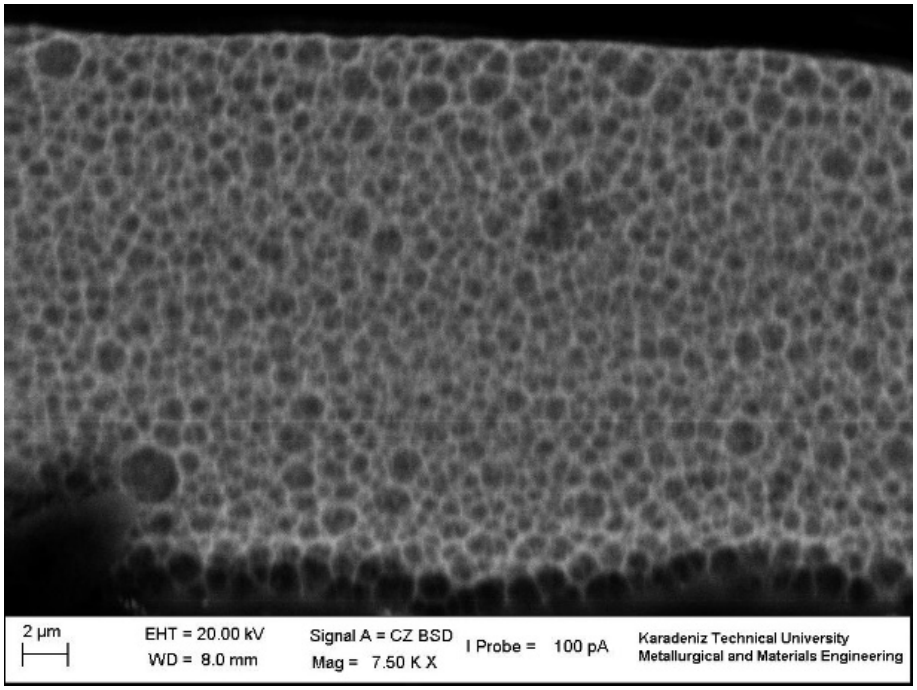
Bölüm 3.1.1'de açıklanan parametreler kullanılarak melt spinning yöntemiyle üretilen ve morfolojileri Şekil 3.1-3.8'de verilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımına ait farklı kalınlıktaki pulsu tozların SEM'de çekilen mikroyapıları Şekil 3.44-3.48 arasında sunulmuştur. 10^{-7} mbar'lık vakum ortamında, yüzeyi pürüzsüz disk kullanılarak ve oda sıcaklığında üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımı tozların enine kesitlerinden mikroyapıları incelenerek görüntüler elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda genel mikroyapının incelenmesinin yanında, tozlarda kesit kalınlığına bağlı olarak mikroyapı değişimleri de belirlenmiştir. Elde edilen görüntülerden, melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozların eş eksenli hücresel bir mikroyapıda katılaştığı anlaşılmıştır. Yapılan hücre boyutu ölçümlerinde 5 µm kesit kalınlığındaki pulsu toz için ortalama hücre boyutu 0,69 µm olarak ölçülürken, 48 µm toz kalınlığı için 1,3 µm olarak elde edilmiştir. Elde edilen görüntülerden, mikroyapı hücre boyutunun toz kesiti boyunca homojen olmadığı, yerel olarak farklılık gösterdiği anlaşılmıştır. Bazı bölgelerde tane boyutu yaklaşık olarak 1 µm iken, bazı bölgelerde ise 100 nm'nin altına düşmüştür.



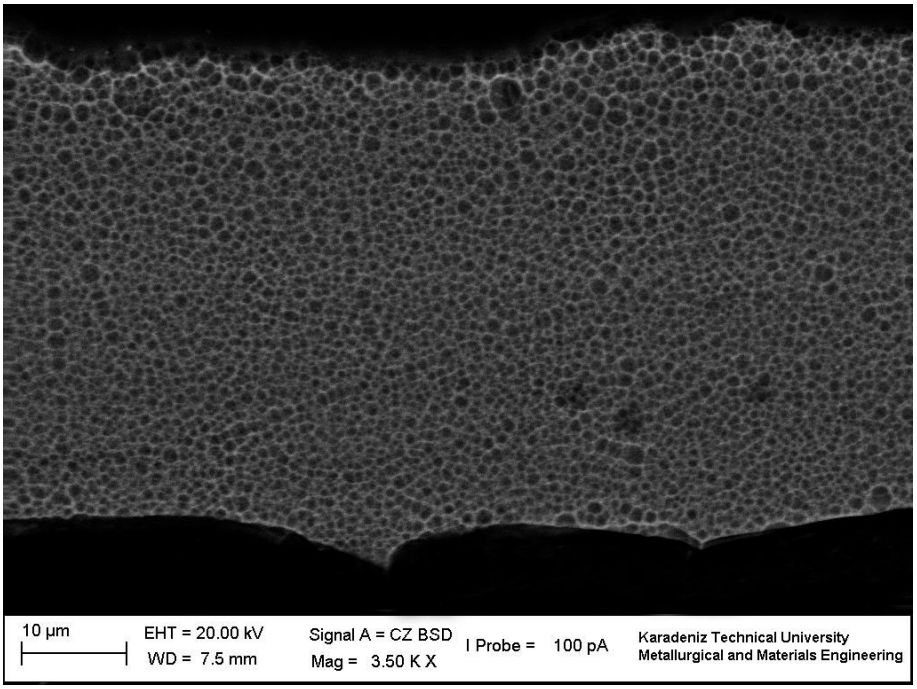
Şekil 3. 44. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 µm.



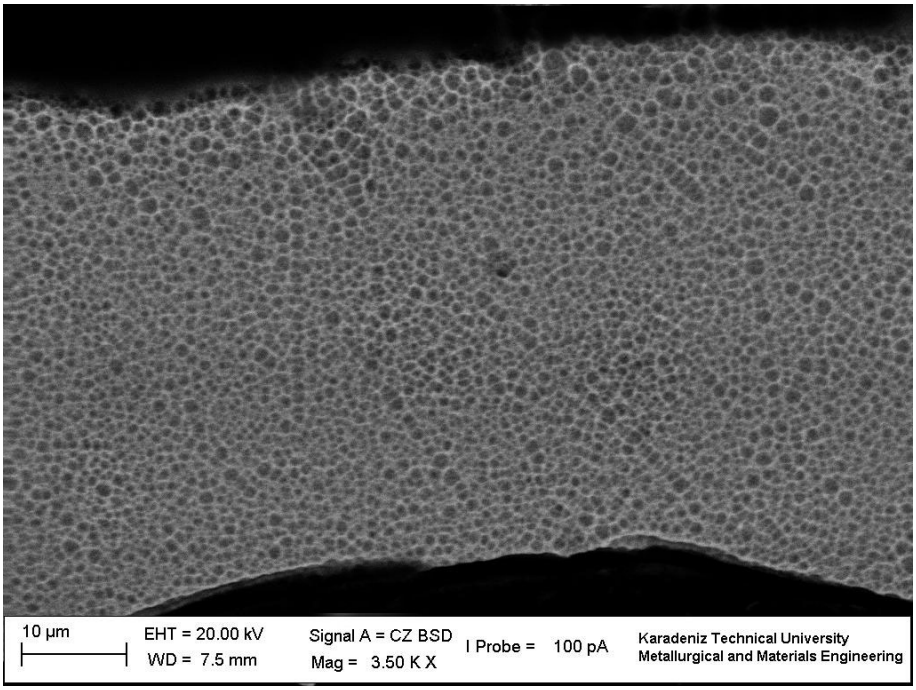
Şekil 3. 45. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 19 µm.



Şekil 3. 46. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 24 µm.

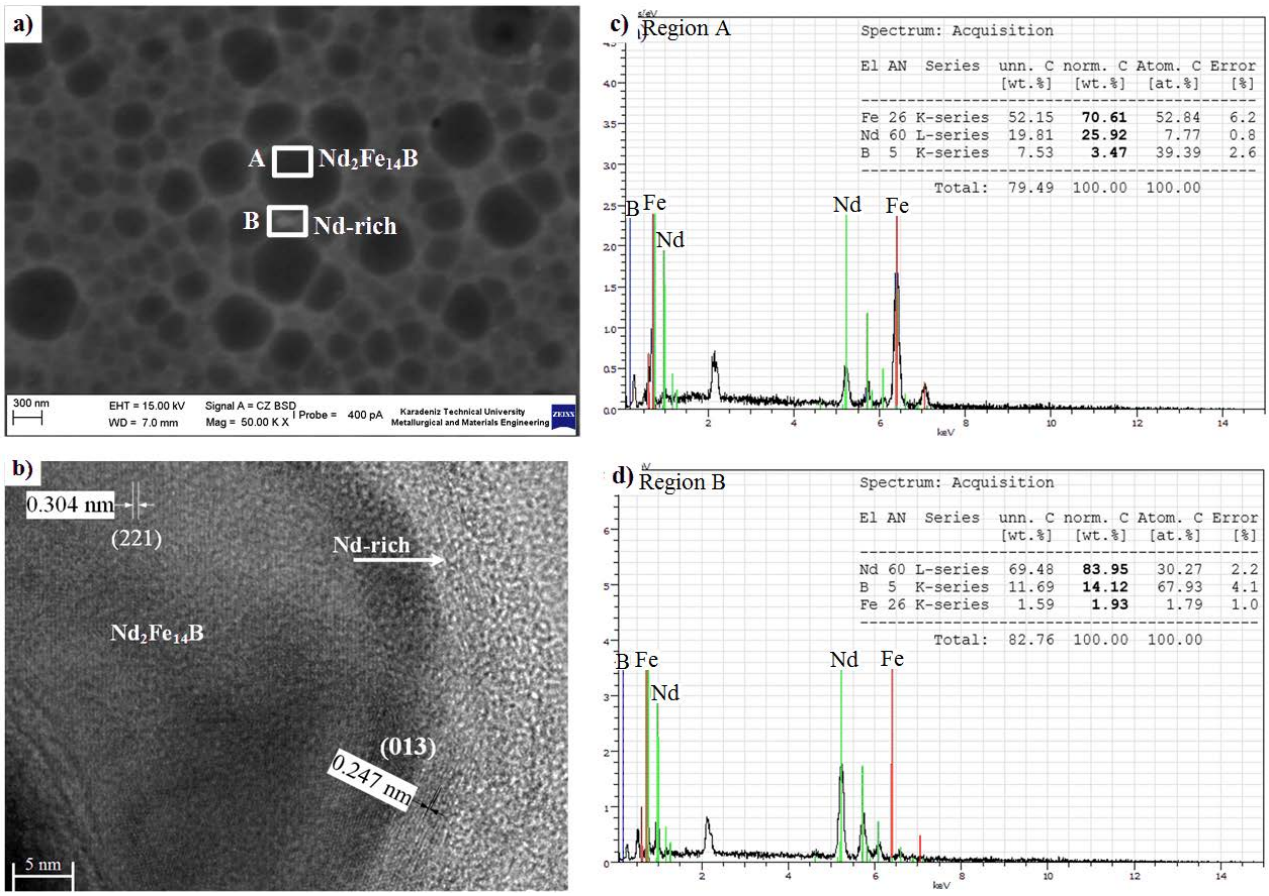


Şekil 3. 47. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 45 µm.



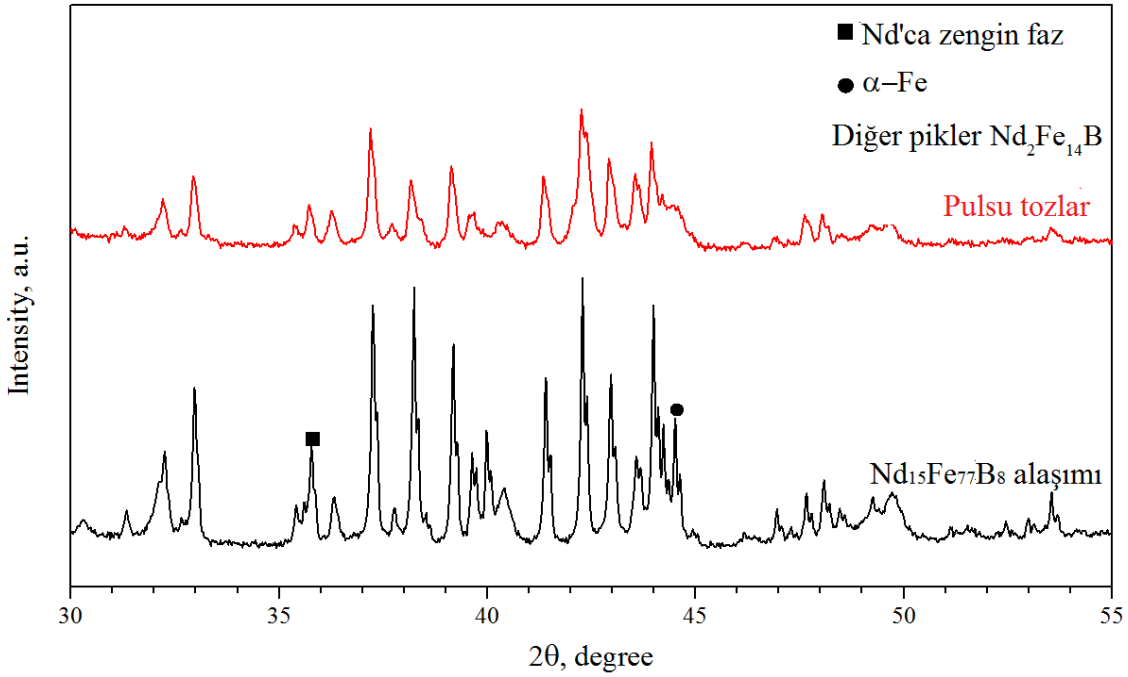
Şekil 3. 48. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 48 µm.

Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların mikro yapılarında Şekil 3.49.a'da siyah renkte tane içi olarak görülen bölgelerin sert manyetik faz olan $Nd_2Fe_{14}B$ fazını, yine aynı şekillerde tane sınırlarını oluşturan beyaz ağ şeklindeki kısımların ise Nd'ca zengin fazı gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 3.49.b'de düz disk kullanılarak oda sıcaklığında üretilen pulsu tozların HRTEM fotoğrafı görülmektedir. HRTEM görüntüleri üzerinde yapılan analizlerde; tozların tane sınırını oluşturan (013) düzleminde düzlemler arası mesafesi 0,247 nm olan fazın Nd'ca zengin faz olduğu, tane içini oluşturan (221) düzleminde düzlemler arası mesafesi 0,304 nm olan fazın ise tetragonal kristal yapılı $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik faz olduğu anlaşılmaktadır. Üretilen pulsu tozların SEM'de yapılan EDS analizi sonuçları Şekil 3.49.c ve Şekil 3.49.d verilmiştir. EDS analiz sonuçlarına göre, $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik faz içerisinde ağırlık oranına göre %70,61 Fe, %25,92 Nd ve %3,47 B bulunmaktadır (Şekil 3.49.c). Tane sınırlarını oluşturan Nd'ca zengin faz içerisinde ise %83,95 oranında Nd, %14,12 B ve %1,93 Fe bulunmaktadır (Şekil 3.49.d). Nd'ca zengin fazın ingot alaşımın mikroyapısında olduğu gibi, yapı içerisinde ayrı bir faz şeklinde olmayıp tane sınırları boyunca yayılması (yaklaşık 3 nm kalınlığında) manyetik özellikleri olumlu yönde etkilemektedir. Tozların manyetik alan altında yüklenmesi ve sonrasında manyetik alanın kaldırılmasından sonra oluşan tersinir hareketi Nd'ca zengin faz engellemektedir. Bu durum tozların sert manyetik özellikler göstermesini sağlamaktadır (Tang, et al. 1988; Tang, et al. 1988).



Şekil 3. 49. (a) $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozun mikroyapısı, (b) Üretilen tozların HRTEM fotoğrafı, (c) $Nd_2Fe_{14}B$ fazı EDS analiz sonuçları, (d) Nd'ca zengin fazın EDS analiz sonuçları.

Melt spinning yöntemiyle soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen tozların XRD analiz sonuçları Şekil 3.50'de verilmiştir. Şekil 3.43'te ingot alaşımına ait XRD grafiği ile Şekil 3.50'deki tozlara ait XRD grafikleri karşılaştırıldığında, yapıya sert manyetik özellikler kazandıran $Nd_2Fe_{14}B$ fazı piklerinin pulsu tozlarda hem daha fazla ve hem de piklerin şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Her iki XRD deseni için yapılan HighScore Plus yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen Rietveld Refinement analizine göre, ingot alaşımın yapısında bulunan ve manyetik özellikleri kötü yönde etkileyen α-Fe fazı oranının %22 olduğu, bu oranın tozlarda %8'e düştüğü, sert manyetik faz olan $Nd_2Fe_{14}B$ fazı oranının ingot alaşımında %67 iken tozlarda %88'e yükseldiği belirlenmiştir.

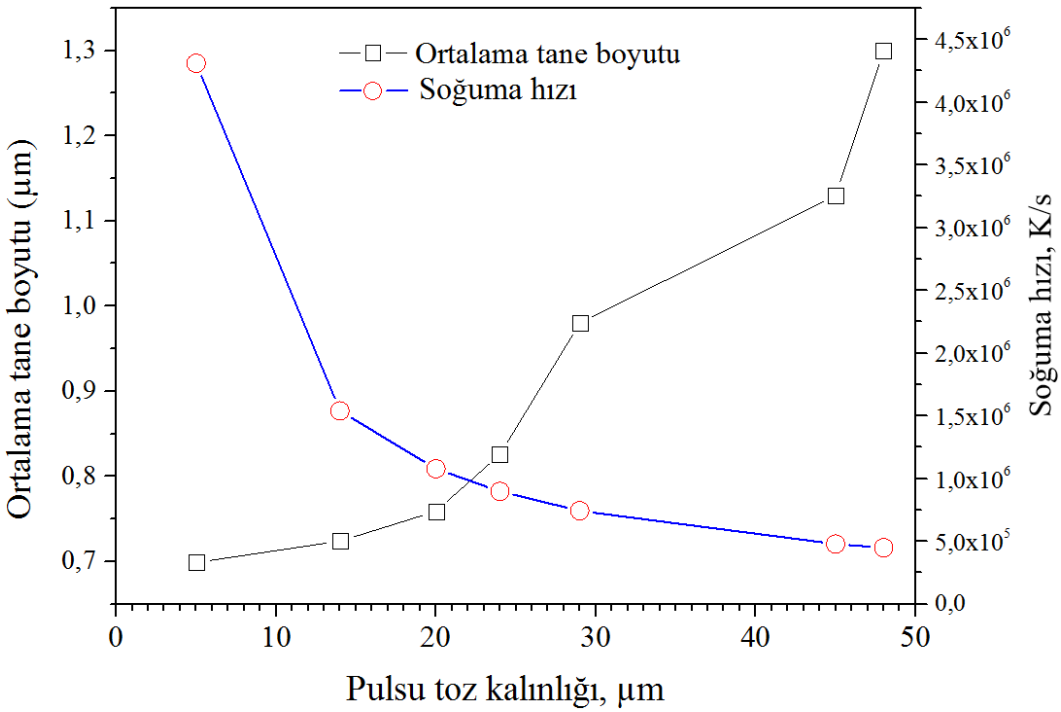


Şekil 3. 50. $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımı ve melt spinning yöntemi ile soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen tozların XRD analizi sonuçları.

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

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

Burada; R soğuma hızını göstermek üzere, n şekil faktörünü (1), h ısı transfer katsayısını (59 $kJm^2s^{-1}K^{-1}$), T sıvı metal sıcaklığı (1650 K), T_w diskin yüzey sıcaklığı (293 K), C_p ergime gizli ısısı (502 $Jkg^{-1}K^{-1}$), ρ üretilen tozların yoğunluğunu (7,4 x 10^3 kgm^{-3}) ve d ise üretilen tozların kalınlığını (5-48 µm) göstermektedir (Karaköse and Keskin 2011; Kim and Cantor 1990; Ozawa, et al. 2004). Düz disk kullanılarak üretilen tozların kalınlığının artmasına bağlı olarak ortalama hücre boyutunun artığı ve soğuma hızının azaldığı bulunmuştur (Şekil 3.51). (3.1) nolu eşitlik kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, 5 µm kalınlığındaki pulsu toz için soğuma hızı 4,3 x 10^6 K/s olurken, 48 µm kalınlığındaki toz için ise 4,7 x 10^5 K/s olarak elde edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda toz kalınlığı ile soğuma hızı arasında bir oran elde edilmiş ve bu orana göre teorik soğuma hızı, toz kalınlığının karesiyle ters orantılı olarak değiştiği ($R \sim d^2$) belirtilmiştir. Ancak Victor I. Tkach ve çalışma ekibi, farklı alaşımlar kullanarak yapmış oldukları çalışmada, soğuma hızının toz kalınlığının yaklaşık olarak küpüyle ters orantılı değiştiğini ifade etmişlerdir (Tkatch, et al. 2002). Benzer ilişki Ozawa ve arkadaşları tarafında da bulunmuştur. Yaptıkları çalışmada, farklı toz kalınları için 3.1'deki eşitlik kullanılarak hesaplanan soğuma hızları toz kalınlığının artmasıyla birlikte artmıştır (Ozawa, et al. 2004).

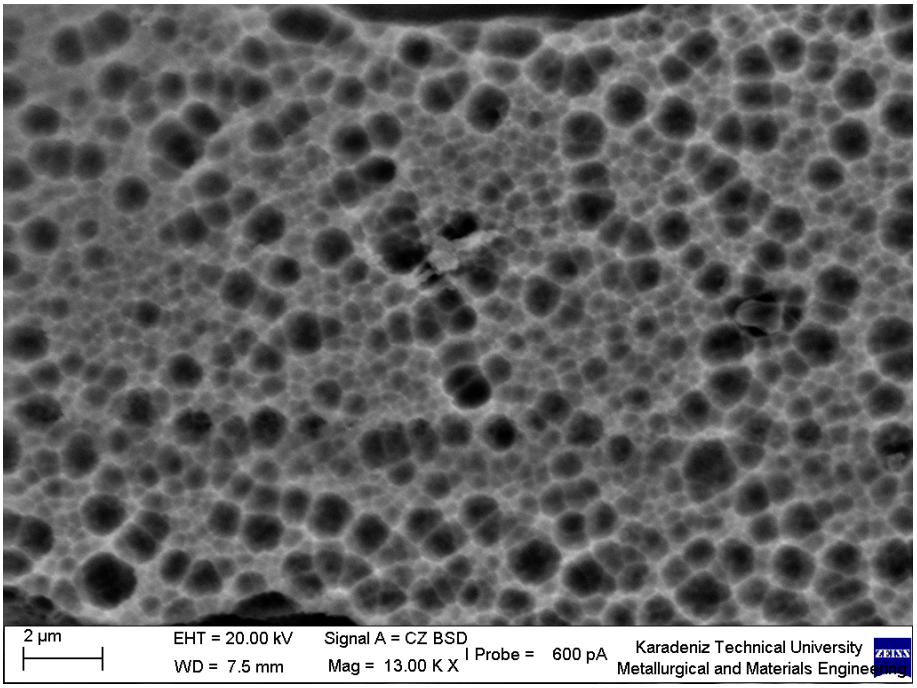


Şekil 3.51. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozların ortalama mikroyapı tane boyutu- pulsu toz kalınlığı ile soğuma hızı değişimi.

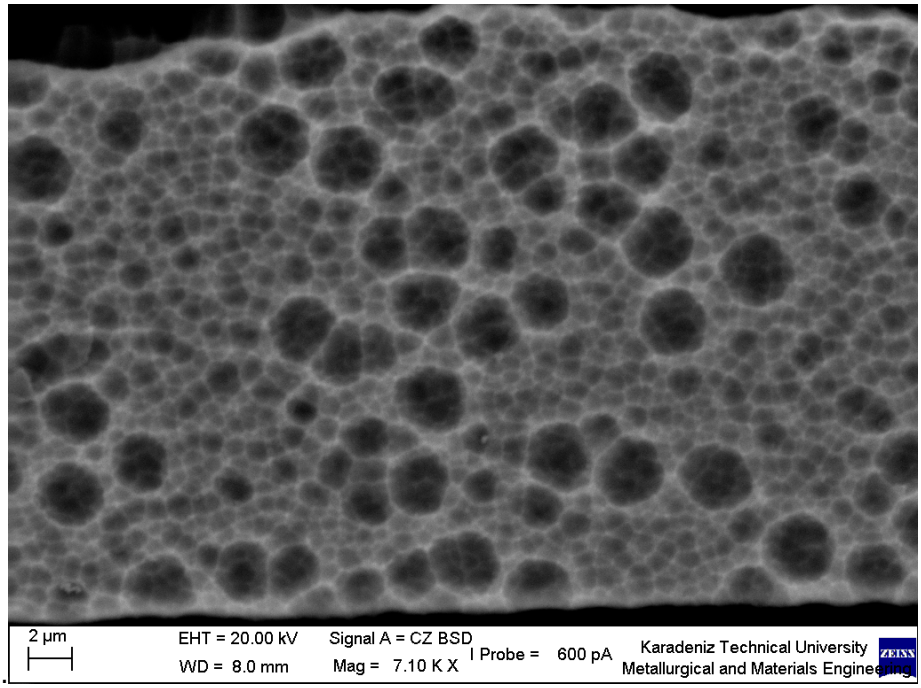
3.2.3. Soğutmalı Düz Disk Kullanılarak Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri

Melt spinning cihazında yapılan toz üretimi çalışmalarında metali eritmede kullanılan bakır malzemeden indüksiyon bobini konstrüksiyon gereği bakır diske yakın mesafede bulunmasından dolayı diskin ısınmasına sebep olmuş, bu durumun elde edilen tozların soğuma hızlarının azalmasına ve mikroyapılarının nispeten kabalaşmasına yol açmıştır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için, daha önce literatürde hiç denenmemiş olan diskin soğutulması işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, yüksek soğutma etkisi bulunan freon gazlı soğutmalı sistemi kullanılmış, bu gazla soğutulan ilave bir bakır blok bakır diskin soğutulmasını sağlamıştır. Bu işlem neticesinde bakır diskin sıcaklığı -5 °C'ye düşürülerek, üretilen tozların soğuma hızları artırılmıştır.

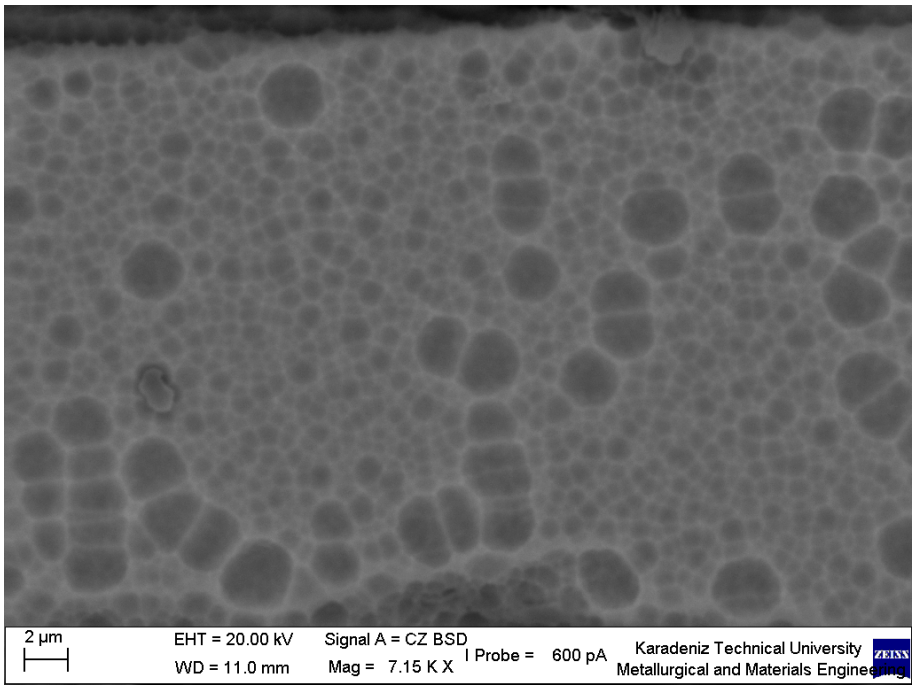
Düz disk kullanılarak, -5 °C'de disk sıcaklığında yapılan $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımından toz üretimlerinde, soğutmasız diskle yapılanla olduğu gibi, toz şekli bakımından bir değişiklik olmamış, pulsu tozlar üretilmiştir. Farklı kalınlıklardaki pulsu tozların enine kesitlerinden mikroyapıları incelenmiş ve toz kalınlığına göre değişen ortalama tane boyutu değerleri hesaplanmıştır. Artan toz kalınlığıyla değişen mikroyapı görüntüleri Şekil 3.52-3.57 arasında verilmiştir. Kalınlıkları 5-52 μm arasında değişen pulsu tozlardan enine kesitten alınan mikroyapılar incelendiğinde, mikroyapının eş eksenli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Bunula birlikte toz kalınlığının azalmasıyla birlikte ortalama tane boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 3.52-3.57 arası verilen SEM görüntüleri üzerinde doğrusal kesiştirme yöntemi ile ortalama hücre boyutu hesaplanmış, yapılan hücre boyutu ölçümlerinde 5 μm toz kalınlığı için ortalama mikroyapı tane boyutu 0,22 μm olarak ölçülürken, 52 μm toz kalınlığı için 1,23 μm olarak elde edilmiştir.



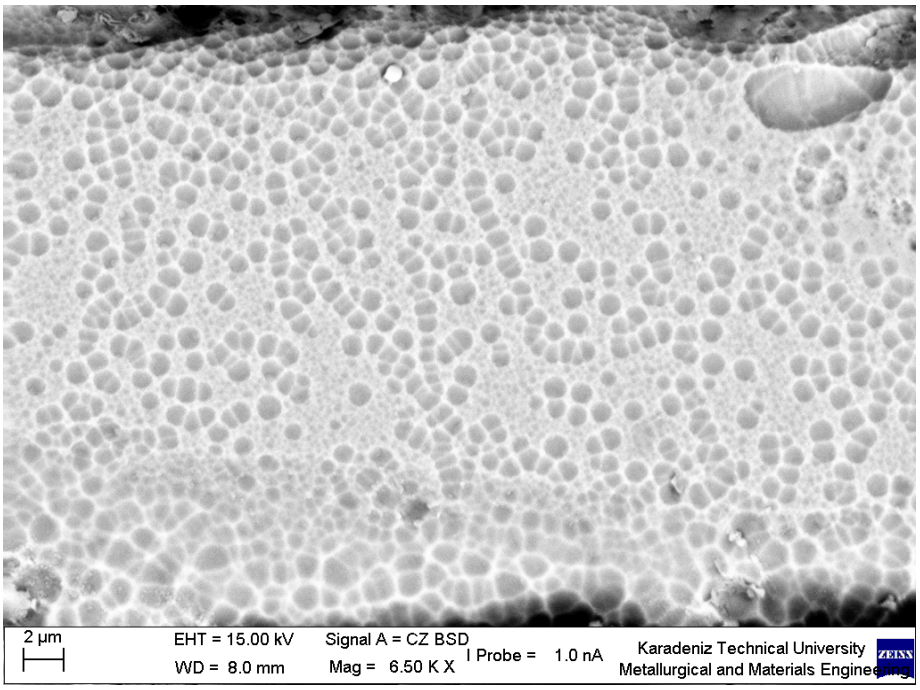
Şekil 3. 52.Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 15 µm.



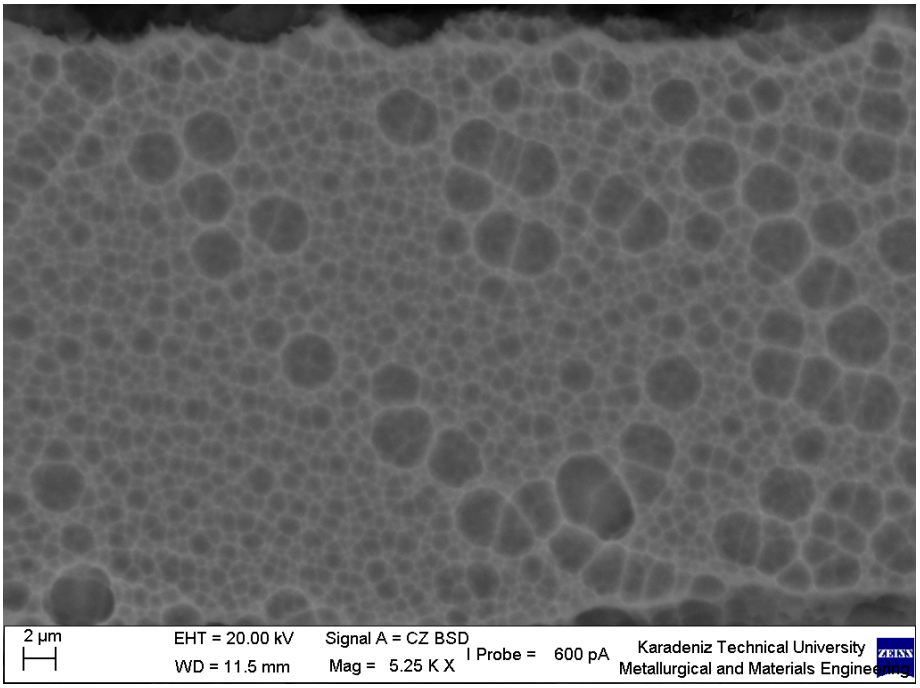
Şekil 3. 52. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 24 µm.



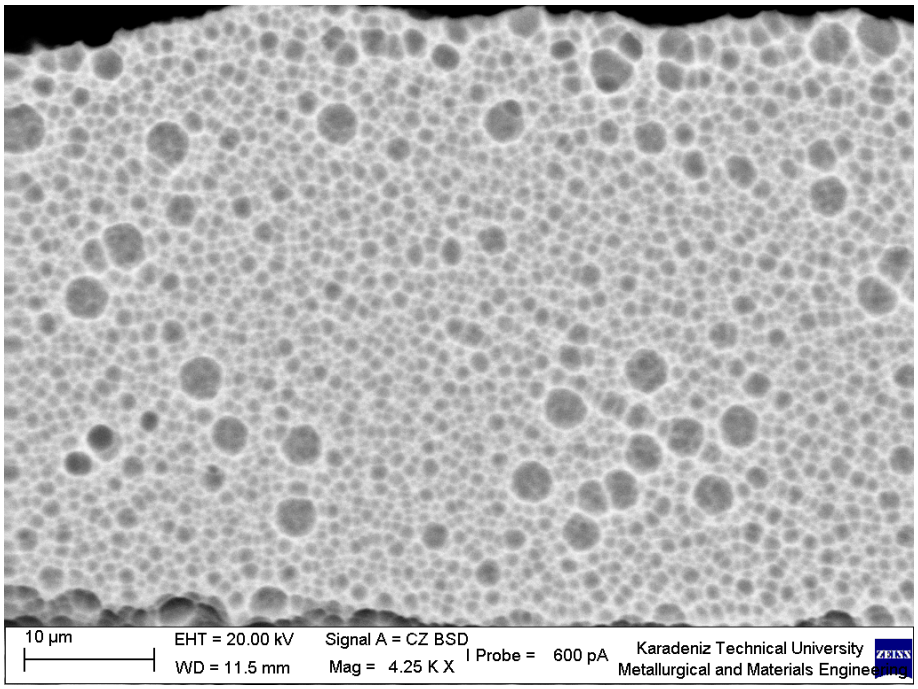
Şekil 3. 53. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 28 µm.



Şekil 3. 54. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 34 µm.

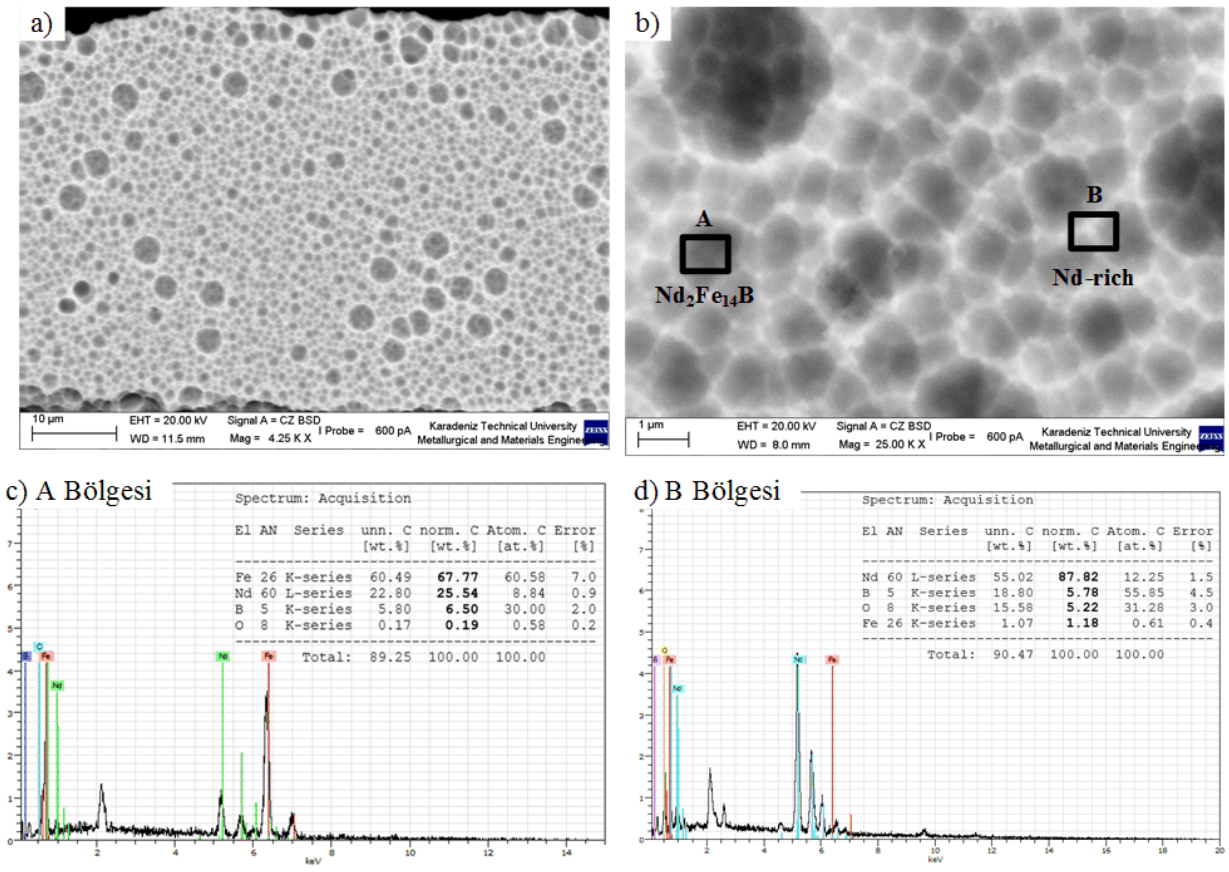


Şekil 3. 55. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 40 µm.



Şekil 3. 56. Üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz kalınlığı 52 µm.

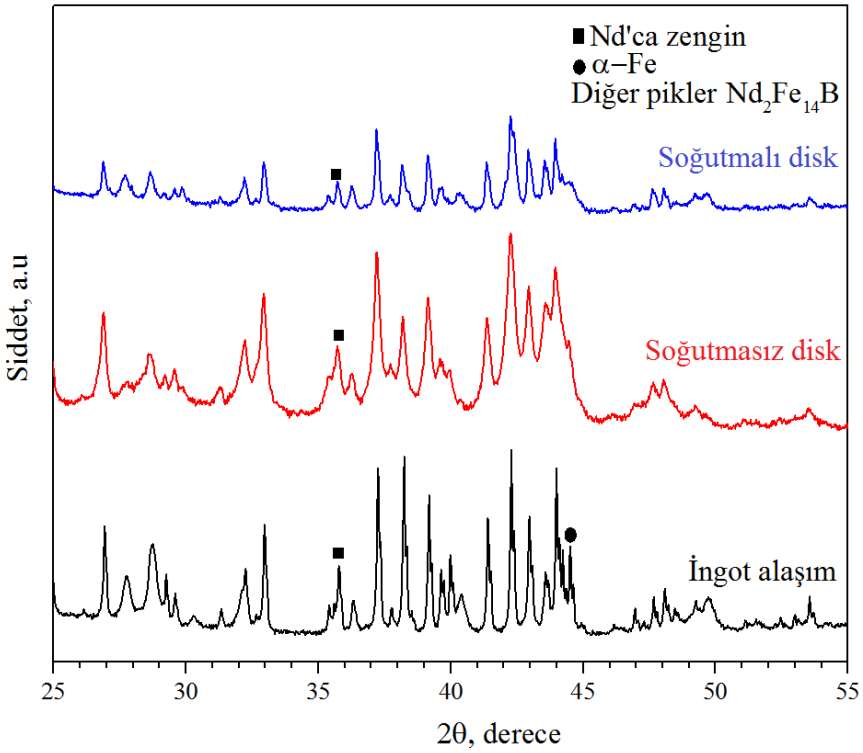
-5°C yüzey sıcaklığına sahip düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların SEM'de yüksek büyültmedeki mikroyapıları ile EDS analizi sonuçları Şekil 3.58'de verilmiştir. Şekil 3.58.b'de gösterilen mikroyapıda, siyah renkli tane içi bölgeler sert manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazını, beyaz renkte ağ şeklindeki yapı ise Nd'ca zengin manyetik olmayan fazı göstermektedir. EDS analizi sonuçlarına göre, $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik faz içerisinde ağırlık oranına göre %67,77 Fe, %25,54 Nd ve %6,5 B bulunmaktadır (Şekil 3.58.c). Tane sınırlarını oluşturan Nd'ca zengin faz içerisinde ise yaklaşık olarak %87,82 oranında Nd, %5,78 B ve %1,18 Fe bulunmaktadır (Şekil 3.58.d).



Şekil 3. 57. (a, b) Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına ait tozun farklı büyültmelerdeki mikroyapıları. EDS analiz sonuçları: (c) $Nd_2Fe_{14}B$ fazı, (d) Nd'ca zengin faz.

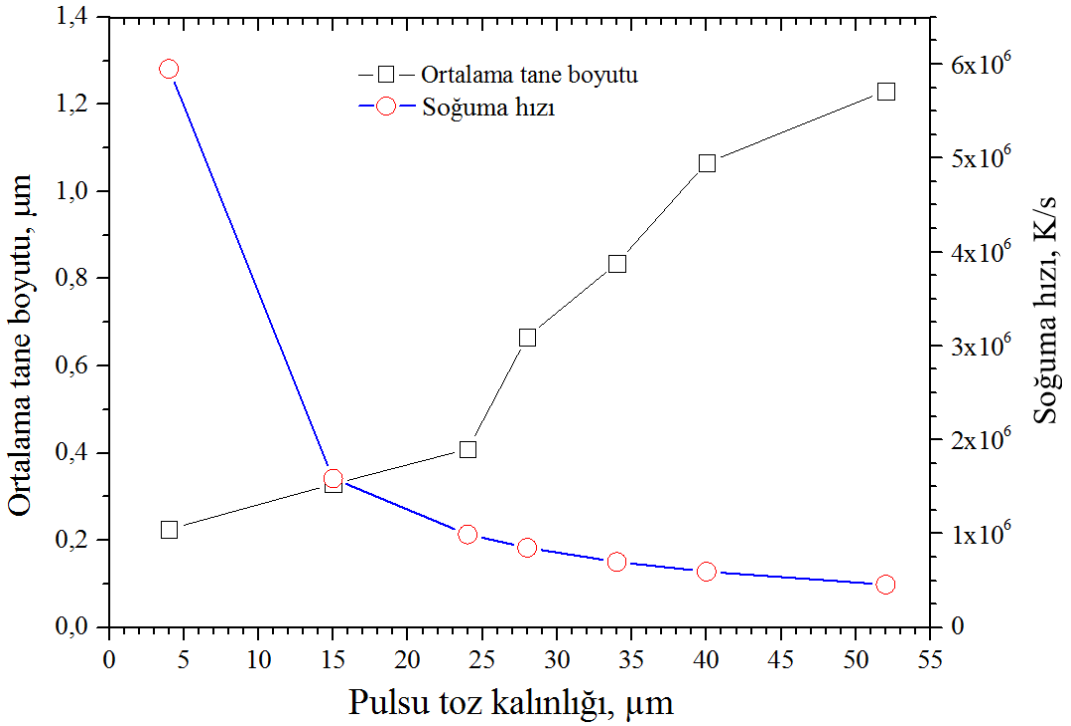
-5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak gerçekleştirilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının XRD analizi sonuçları Şekil 3.59'da verilmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla, soğutmasız disk ile üretilen tozlar ile $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımına ait XRD desenleri aynı şekil üzerinde gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, diskin soğutulduğu durumda α-Fe yumuşak manyetik fazı hemen hemen tamamen ortadan kalkmaktadır. Her üç XRD deseni için yapılan

Rietveld Refinement analizine göre, manyetik özellikleri olumsuz yönde etkileyen α-Fe oranı ingot alaşımında %22 iken, oda sıcaklığında düz disk ile üretilen tozlarda %8'e düşerken, diskin -5 °C'ye soğutulması ile üretilen tozlarda %3'e kadar azalmıştır. Buna ilave olarak sert manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazın oranı diskin soğutulması ile birlikte %88 'den %95'e ulaşmıştır.



Şekil 3. 58. Soğutmalı ve soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen tozlarla $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımına ait XRD desenleri.

Soğutmalı düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların soğuma hızları 3.1 eşitliğinde verilen toz boyutu-soğuma hızı bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan değişkenlerden disk yüzey sıcaklığı 268 K alınırken, diğer tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Toz kalınlığının azalmasına bağlı olarak soğuma hızının arttığı tespit edilmiştir. 4 μm'luk en düşük toz kalınlığı için soğuma hızı 5,95 x 10^6 K/s olarak hesaplanırken, 28 μm toz kalınlığı için 0,85 x 10^6 K/s ve 52 μm toz kalınlığı için soğuma hızı değeri 0,45 x 10^6 K/s olarak bulunmuştur. Toz kalınlığı-hücre boyutu ve soğuma hızı değişimi Şekil 3.60'da verilmiştir.
Literatürde melt spinning yöntemiyle şerit üretme çalışmalarında diskin soğutulması ile ilgili bugüne kadar yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan bazı çalışmalarda disk hızının değiştirilmesiyle (artırılmasıyla) soğuma hızının arttığı vurgulanmıştır (Kim and Cantor 1990; Kim and Cantor 1990; Marashi, et al. 2009; Tkatch, et al. 2002).



Şekil 3.59. -5 °C'ye soğutulmuş düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozlarda, toz kalınlığı-hücre boyutu ve soğuma hızı değişimi.

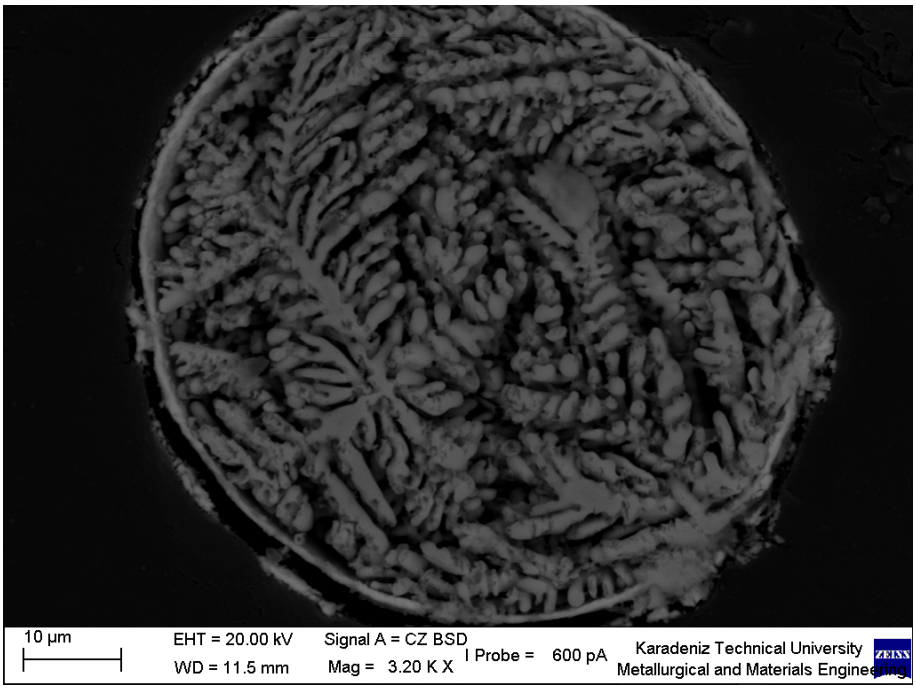
3.2.4. Soğutmasız Dokulu Disk Kullanılarak Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri

Melt spinning tekniği esas itibari ile metal şerit üretme yöntemidir. Üretilen şeritler çeşitli öğütme prosesleri aracılığı ile toz haline getirildikten sonra kullanılır. Bu projede, daha önce literatürde denenmemiş yüzeyi dokulu disk imal edilerek $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımından toz üretim çalışmalarında kullanılmıştır.

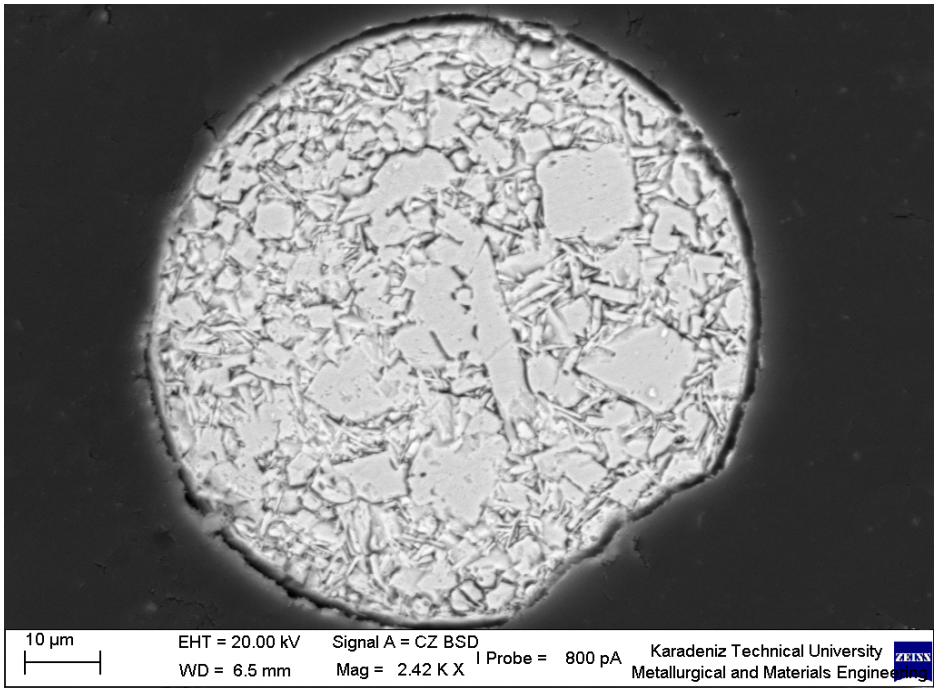
Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşım tozlarında, toz boyutu ile mikroyapı değişimi Şekil 3.61-3.64 arasında verilmiştir. Üretilen tozların büyük çoğunluğunun küresel formda olmasından dolayı, mikroyapı incelemeleri küresel tozlar üzerinden yapılmıştır. SEM'de yapılan mikroyapı incelemelerinde, dokulu disk ile üretilen ve çoğunlukla küresel şekilli olan tozların mikroyapıları, düz disk ile üretilen ve genellikle pulsu olan tozların mikro yapılarından büyük bir farklılık göstermektedir. Pulsu tozlarda tamamen eş eksenli hücresel bir mikroyapı gözlenirken, küresel tozlarda ise yapının tamamı dendritik şekilde oluşmuştur. Öte yandan, küresel tozların tamamında homojen bir dendritik yapı gözlenmemiştir. Bazı tozlar primer ve sekonder kollardan oluşmuş karakteristik dendritik formda katılaşırken (Şekil 3.61), bazıları ise literatürde sık rastlanmayan, farklı boyutlarda olmak üzere, keskin köşeli düzlemsel ve iğnemsi tanelerden meydana gelmiştir (Şekil 3.62-3.64). Bu tür mikroyapılar da dendritik olarak değerlendirilmiştir. Küresel tozlarda pulsu

tozlara göre farklı mikroyapının oluşma sebebi tozların geometrik şekilleri ile açıklanabilir. Toz parçacıkların geometrik şekilleri ve buna bağlı yüzey alanları katılaşma zamanını etkilemektedir. Aynı malzemeden, aynı ağırlıkta küre, silindir ve küp şeklinde üç farklı geometri karşılaştırıldığında, küresel şekil en küçük yüzey alanına sahiptir. Küre için 1 olan yüzey alanı, silindir için 1,2 ve küp için 1,35'tir. Katılaşma süresi bakımdan tam tersi bir durum söz konusudur. Küp şeklinin katılaşma süresi 1, silindirin 1,5 ve kürenin ise 2'dir (Havlicek and Elbel 2011). Bu ifadelerden de anlaşılacağı üzere, dokulu disk ile üretilen ve genellikle küresel şekilli olan tozlar, düz disk ile üretilen pulsu şekilli tozlara göre daha geç katılaşmakta ve dendritik mikroyapı oluşmaktadır.

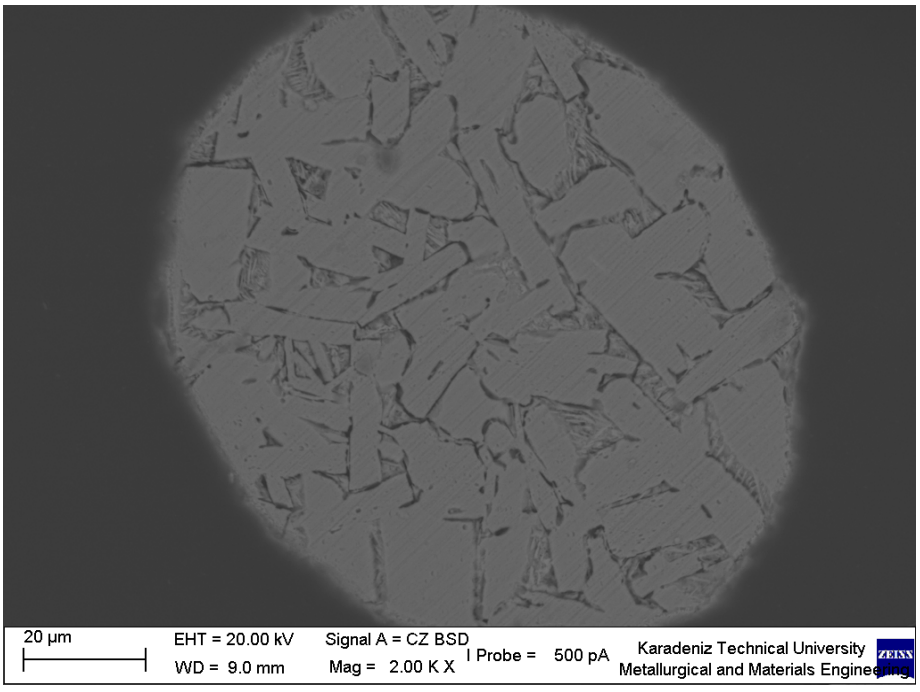
Dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların boyutları 8-220 μm arasında değişmektedir. Oluşan dendritik mikroyapıda ikincil dendrit kollar arası mesafe, tozun çapına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 3.61'de verilen ve çapı 68 μm olan küresel toz için ikincil kol aralığı 1,45 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.62-3.64 arasında verilen mikroyapılar ise keskin köşeli düzlemsel ve iğnemsi çökelti olarak tanımlanan yapıdan meydana gelmiştir(Sun, et al. 1997). Bu fotoğraflar üzerinden yapılan ölçümlerde, iğnemsi tanelerin uzunluğunun toz çapının artmasına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. 82 μm çapa sahip toz için tane uzunluğu yaklaşık olarak 10 μm iken, 170 mikron çapındaki tane için bu değer 20 μm'dir.



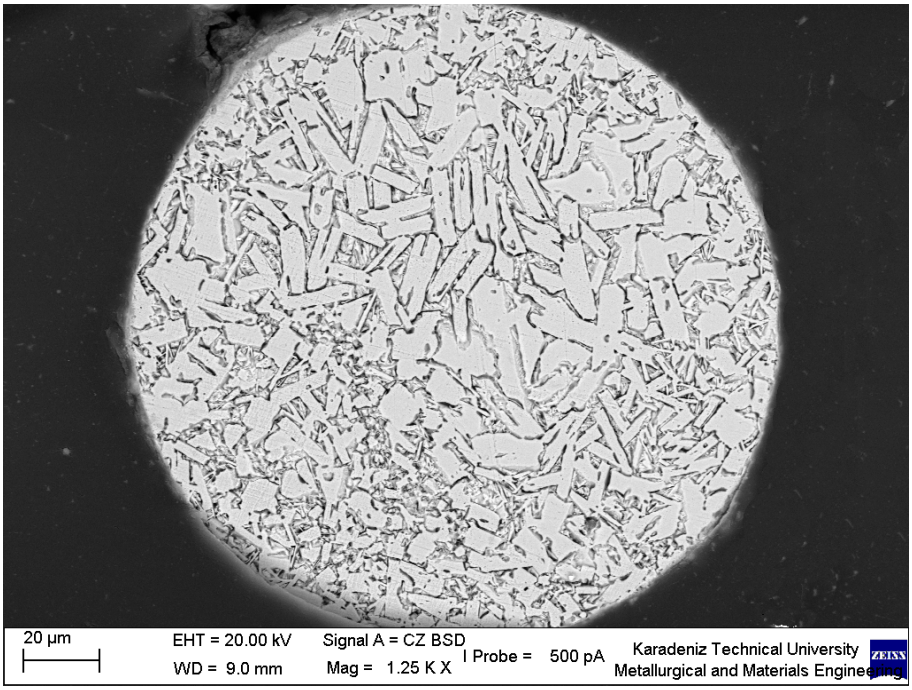
Şekil 3. 60. Dokulu disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz çapı 68 μm.



Şekil 3. 61. Dokulu disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz çapı 82 µm.

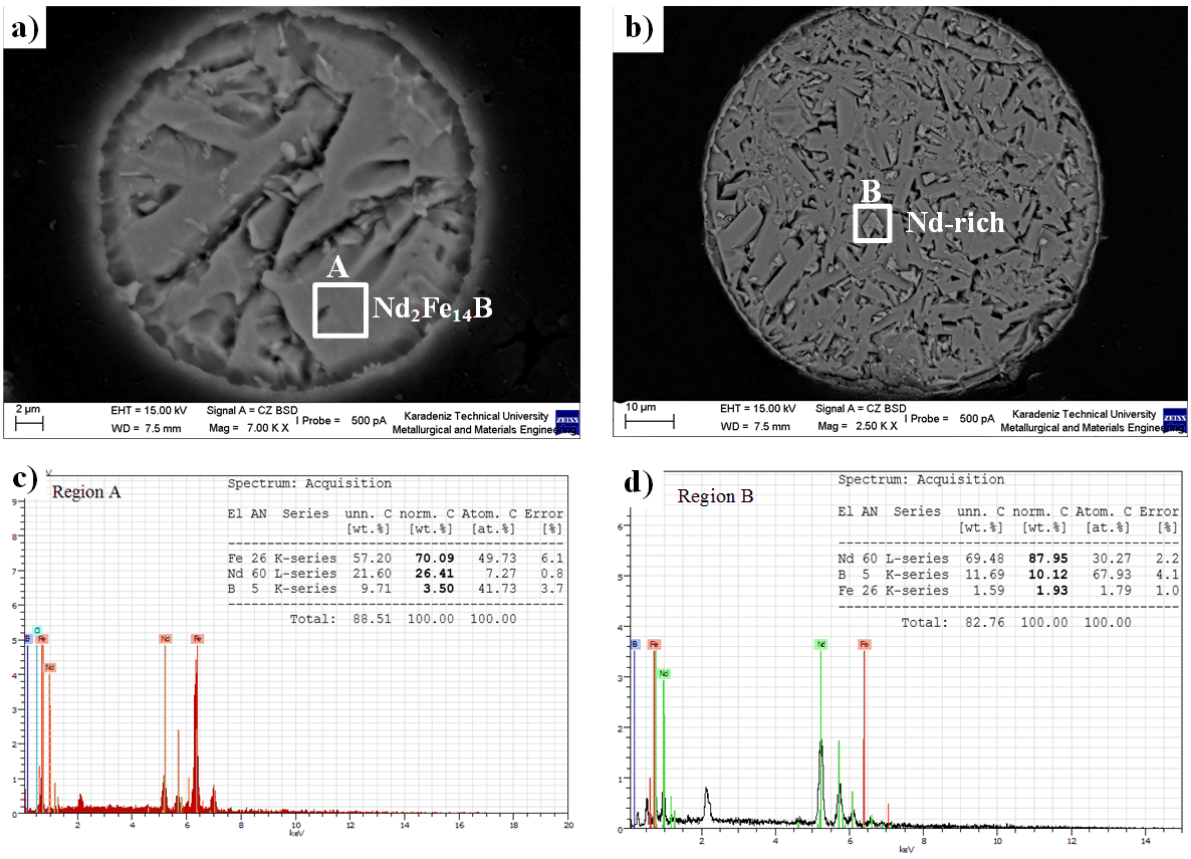


Şekil 3. 62. Dokulu disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz çapı 110 µm



Şekil 3. 63. Dokulu disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapı. Toz çapı 170 µm.

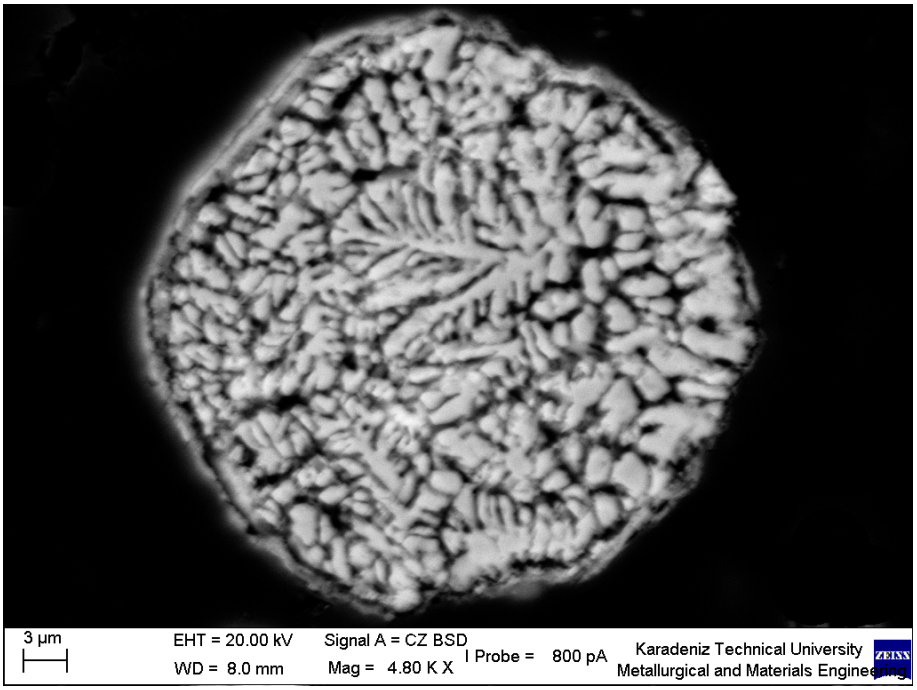
Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen tozlarda oluşan fazları yaklaşık olarak belirlemek amacıyla toz mikroyapılarına EDS analizleri uygulanmıştır. Şekil 3.65.a'da görülen toz mikroyapısı üzerindeki A bölgesinden alınan noktasal EDS analizlerine göre, bu bölge sert manyetik faz olan $Nd_2Fe_{14}B$ fazından oluşmuştur. Belirlenen noktanın elementel ağırlık oranları %70,09 Fe, %24,41 Nd ve %3,50 B olarak bulunmuştur (Şekil 3.65.c). Bu oranlar sert manyetik $Nd_2Fe_{14}B$ fazının yaklaşık bileşimine karşılık gelmektedir. Şekil 3.65.b'de yer alan B bölgesi üzerinde gerçekleştirilen EDS analiz sonuçların %87,95 Nd, %10,12 B ve %1,93 Fe oranları elde edilmiştir (Şekil 3.65.d). EDS analizlerine göre bu bölgenin Nd'ca zengin faz olduğu tahmin edilmektedir.



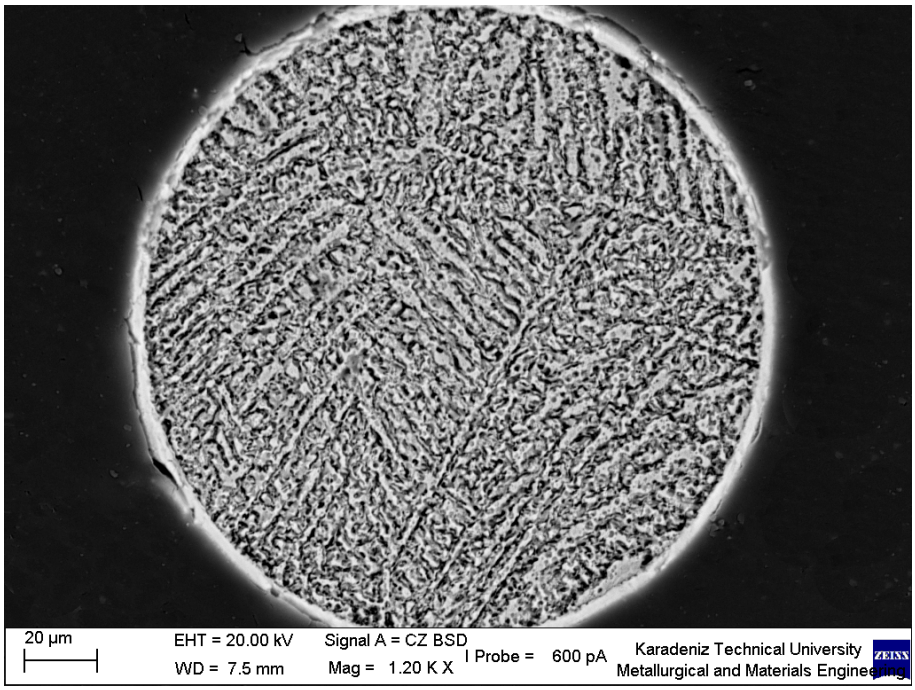
Şekil 3. 64. (a, b) Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımı tozlar, EDS analiz sonuçları: (c) $Nd_2Fe_{14}B$ faz bölgesi (d) Nd'ca zengin faz bölgesi.

3.2.5. Soğutmalı Dokulu Disk ile Üretilen Tozların Mikroyapı İncelemeleri

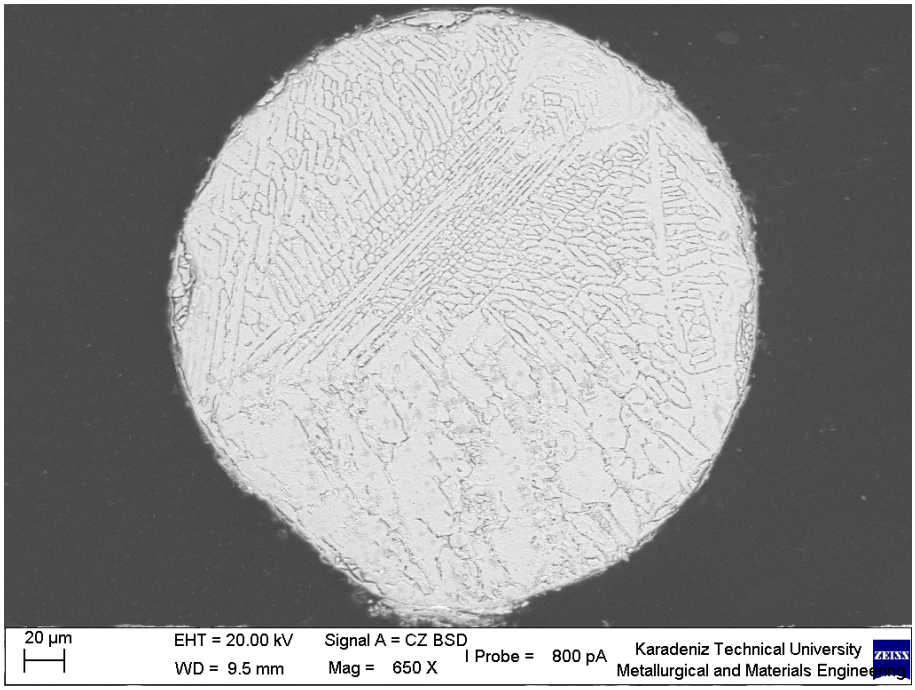
Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen ve Şekil 3.13-3.20'de morfolojileri verilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımına ait tozların SEM'de çekilen mikroyapıları Şekil 3.66-3.69 arasında sunulmuştur. Üretilen tozlar bütünüyle dendritik mikroyapıya sahiptirler. Dokulu diskin soğutulması durumunda, soğutmasız diskle kıyaslandığında, elde edilen tozlarda ikincil dendrit kol aralıkları kısalmakta, daha küçük taneli mikroyapılar elde edilmektedir. Soğutmalı dokulu disk ile üretilen tozlardan 36 µm çapındaki küresel tozun ikincil dendrit kol aralığı yaklaşık olarak 0,34 µm iken, 360 µm çapındaki toz için 0,83 µm olarak ölçülmüştür.



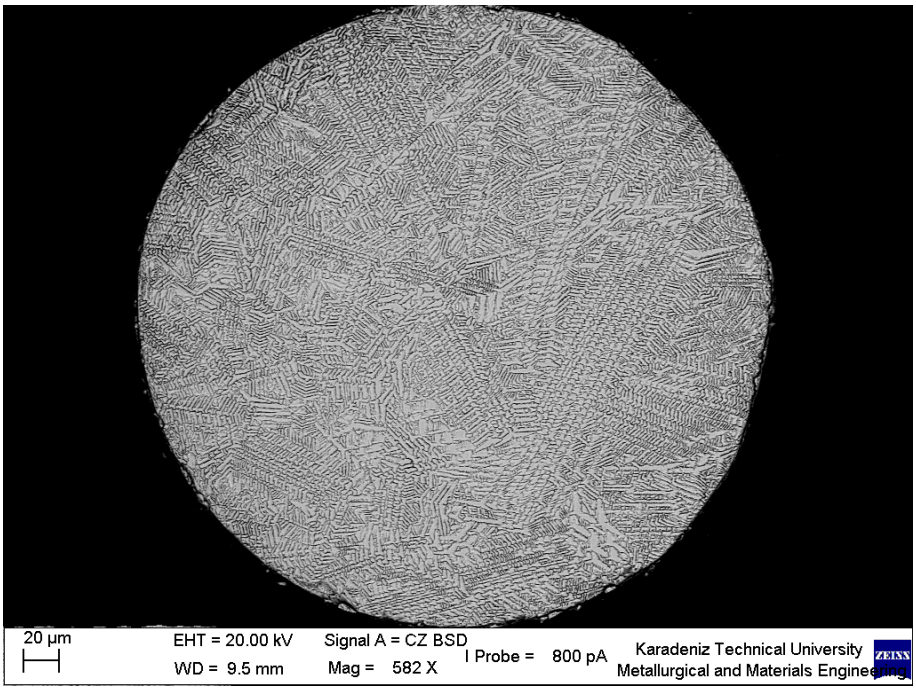
Şekil 3.65. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 36 µm.



Şekil 3.66. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 166 µm.

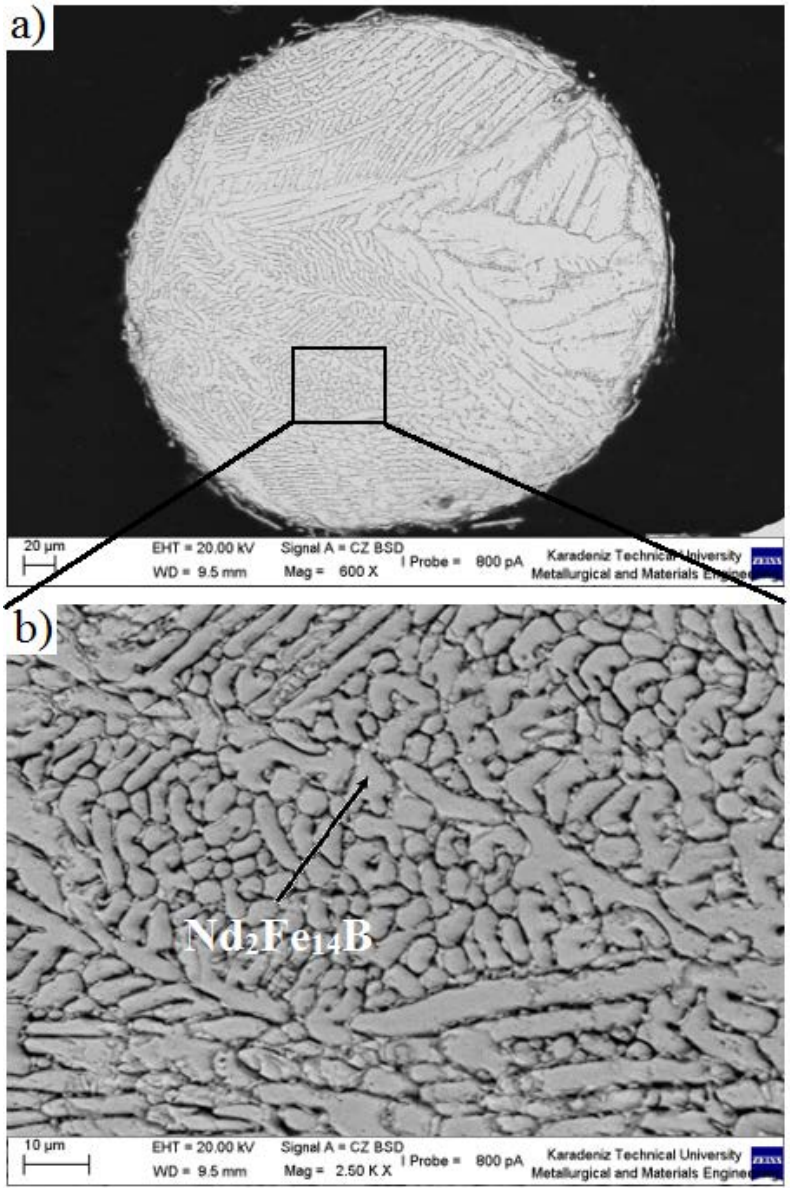


Şekil 3. 67. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 272 µm.

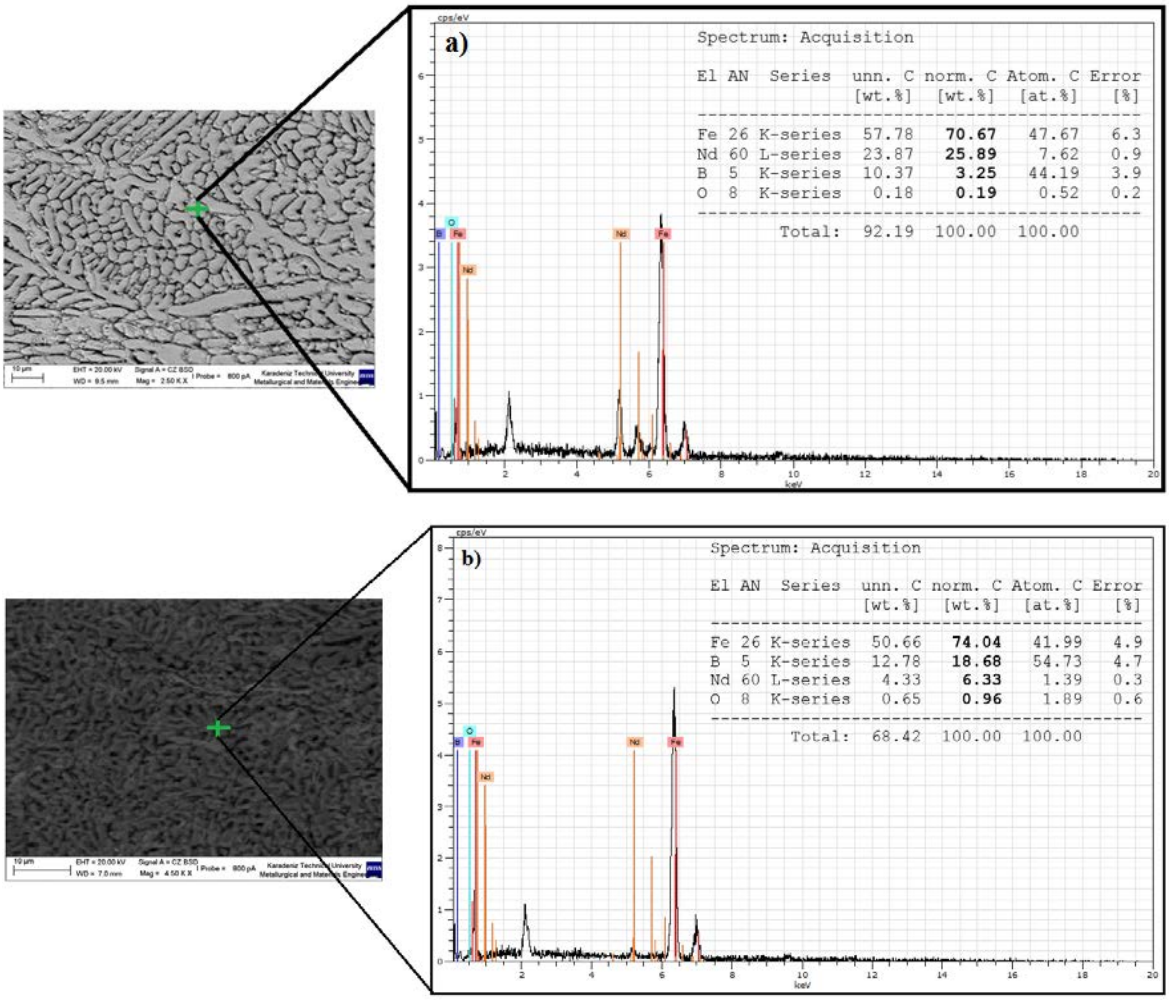


Şekil 3. 68. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Toz çapı 360 µm.

Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen küresel şekilli tozların mikroyapılarına EDS analizleri uygulanarak, elde edilen element ağırlık oranlarından mevcut fazlar yaklaşık olarak tahmin edilmiştir. Şekil 3.70'de verilen toz mikroyapısından ve yüksek büyültmede detaylı olarak gösterilen bölgenin $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik fazdan oluştuğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.71.a'da verilen mikroyapı üzerinde gerçekleştirilen EDS analizleri sonucunda, mikroyapının $Nd_2Fe_{14}B$ fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 3.71.b'de verilen bir başka toz mikroyapısında gerçekleştirilen EDS analizleri sonucu, bu bölgenin α-Fe yumuşak manyetik fazdan meydana geldiği anlaşılmıştır.



Şekil 3. 69. Melt spinning yöntemiyle soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşım tozunun mikroyapısı. (a) Tozun genel mikroyapısı, (b) yüksek büyültmedeki detaylı mikroyapı.



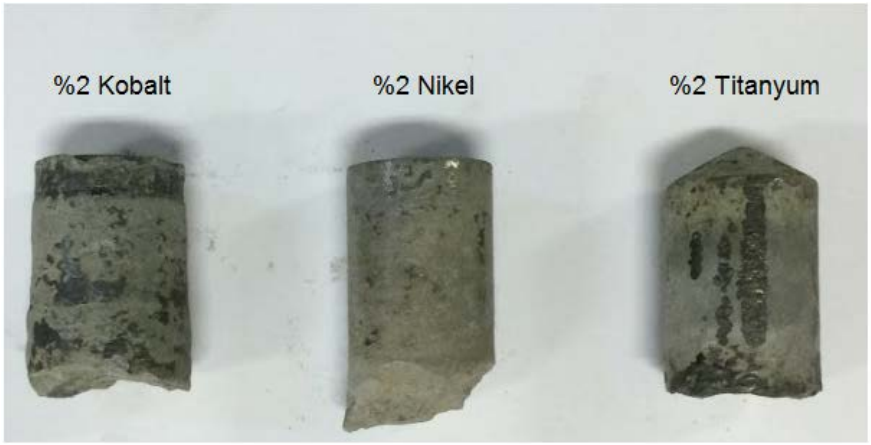
Şekil 3. 70. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların EDS analizi sonuçları. a) $Nd_2Fe_{14}B$ fazı b) α-Fe fazı.

3.3. Element Katkılı Nd-Fe-B Esaslı Alaşım Tozlarının Üretimi

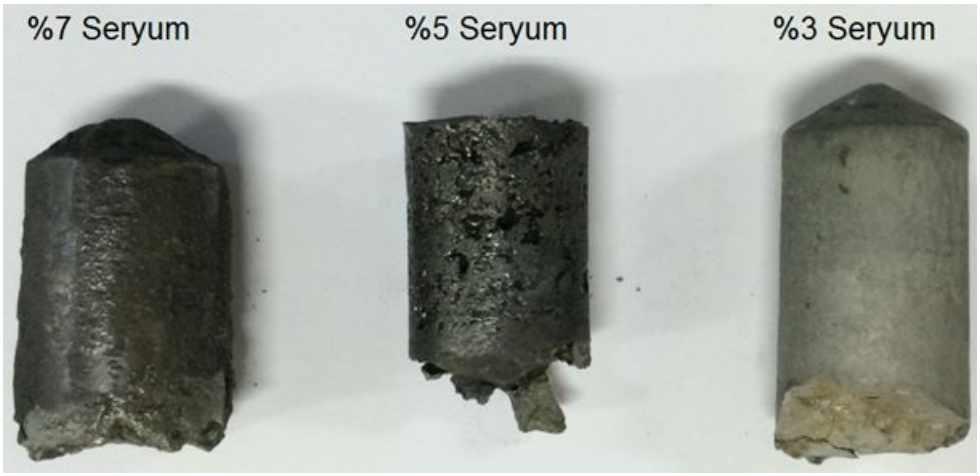
Projenin birinci aşamasında katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlar melt spinning yöntemiyle farklı işlem parametreleri ile üretilmiştir. Buradan elde edilen optimum parametrelerle projenin ikinci ve esas aşamasına geçilmiştir. Bu bölüm Ce, Co, Ti ve Ni katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımından sert (kalıcı) mıknatıs üretimini içermektedir. Ce, Co, Ti ve Ni katkı elementleri, proje önerisinde de belirtildiği üzere, $Nd_{33}Fe_{66}B$ (veya $Nd_{15}Fe_{77}B_8$) temel alaşımına $Nd_{(33-x)}Fe_{(66-y)}B$(x =1-7 ağ.% Ce) (y= 2 ağ.% Co, Ti ve Ni) ağırlık oranlarında katılarak katkı elementli Nd-Fe-B kalıcı mıknatıs üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, yukarıdaki formülasyon gereği Co, Ni ve Ti elementleri $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına Fe

elementi kontenjanından ağırlıkça %2 oranında katılırken, Ce elementi $Nd_{33}Fe_{66}B_1$ alaşımına Nd elementi kontenjanından ağırlıkça %1-7 oranında katılmıştır (Ce elementi için %3, %5 ve %7 oranları seçilmiştir). Gerek Co, Ni, Ti elementleri ve gerekse Ce elementinin $Nd_{33}Fe_{66}B$ temel alaşımına katılma şekli ve element oranları Bölüm 2.5.2 ve Tablo 2.4 ve Tablo 2.5'de ayrıntılı şekilde açıklanmıştır. Uygun oranlarda hazırlanan $Nd_{33}Fe_{66}B$ temel alaşımı ve katkı elementleri melt spinning cihazına ait indüksiyon ünitesinde hegzagonal bor nitrür pota içerisinde eritilerek katkı elementli ön alaşımlar hazırlanmıştır. Katkı elementlerinin ana alaşıma homojen şekilde karışmasını sağlamak amacıyla hazırlanan ön alaşım üç kez tekrarlı şekilde eritilmiştir. Aşağıda Şekil 3.72 ve Şekil 3.73'de hazırlanan katkı elementli alaşımların makro fotoğrafları gösterilmiştir.

Hazırlanan element katkılı ön alaşımlardan melt spinning yöntemiyle toz üretme çalışmalarında, daha önce element katkısız alaşımdan toz üretme işlemlerinden elde edilen optimum parametreler kullanılmıştır. Bu doğrultuda Co, Ni, Ti ve Ce katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımından toz üretme işlemlerinde en optimum parametreler olan -5 °C'ye soğutulan düz yüzeyli disk ve 52 m/s disk hızı parametreleri kullanılmıştır.



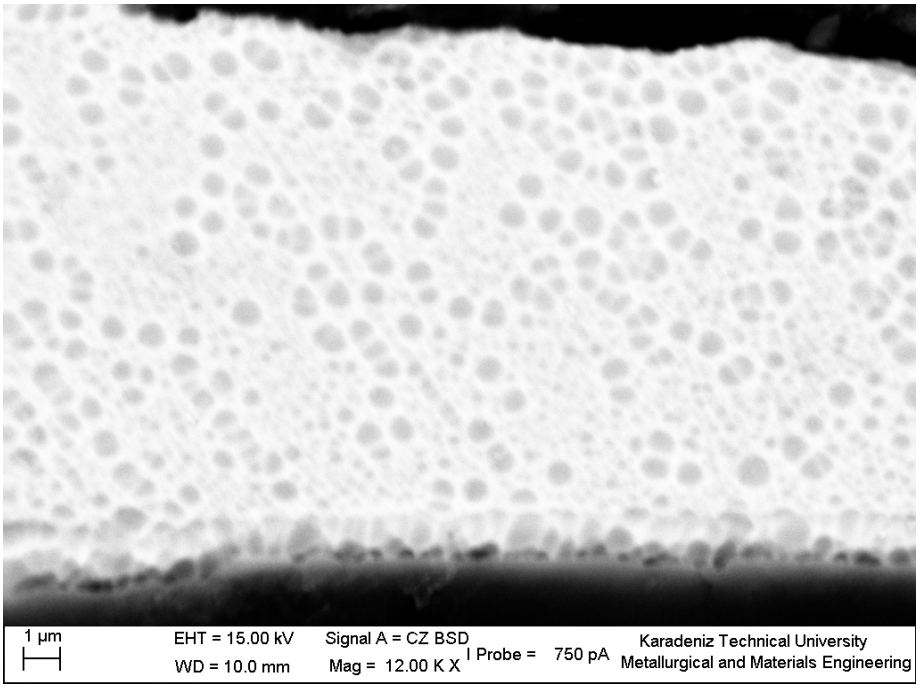
Şekil 3. 71. Co, Ni ve Ti elementi eklenerek üretilmiş $Nd_{33}Fe_{66}B$ esaslı ön alaşımlar.



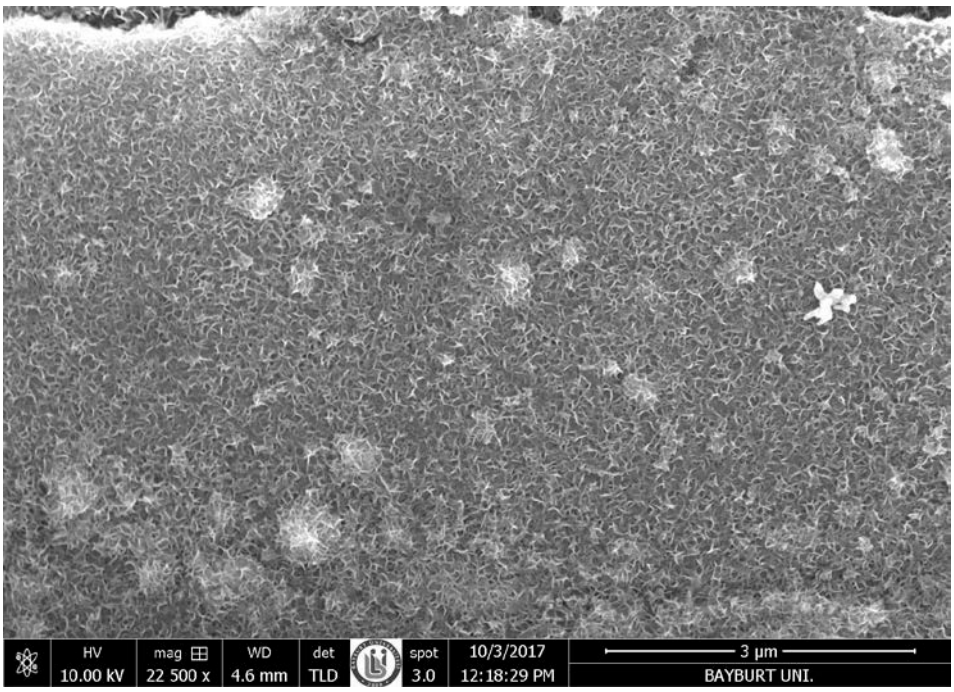
Şekil 3. 72. Farklı oranlarda Ce elementi eklenerek üretilmiş $Nd_{33}Fe_{66}B$ esaslı ön alaşımlar.

3.3.1. Co Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri

Pulsu toz formunda üretilen $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı tozlarına ait mikroyapı görüntüleri Zeis ve FEI marka taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenerek elde edilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 3.74-3.75'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere eş eksenli ve nispeten ince taneli bir mikroyapı elde edilmiştir. Şekil 3.74'de verilen 14 μm kesit kalınlığında pulsu toz için hücre boyutu kalınlıkları maksimum 0,64 μm ile minimum 0,18 μm arasında ölçülmüştür. Şekil 3.75'deki 6 μm kalınlığındaki şerit için ortalama mikroyapı tane boyutu Image J programı kullanılarak 60 nm olarak belirlenmiştir.

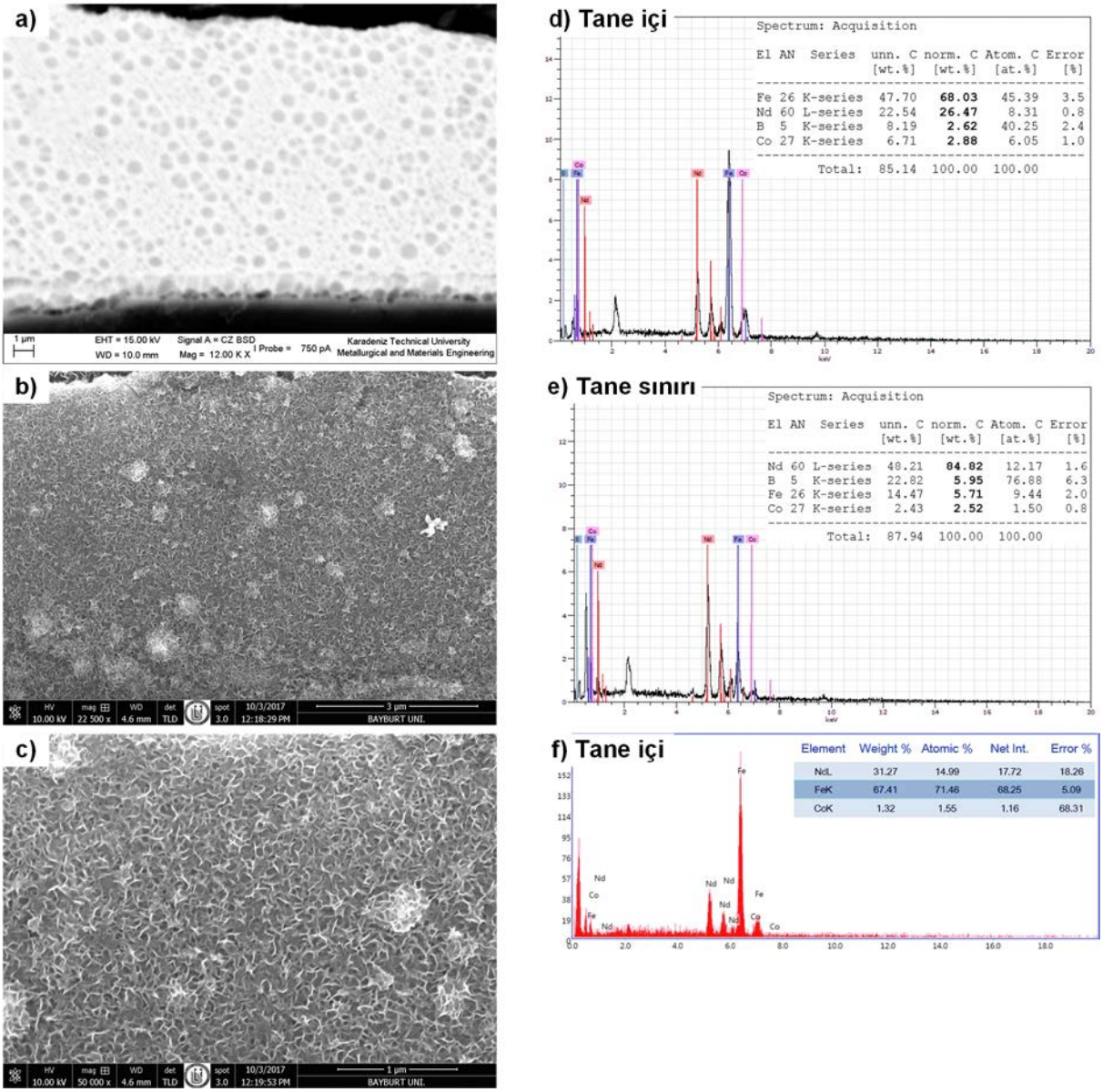


Şekil 3. 73. Co elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 µm.



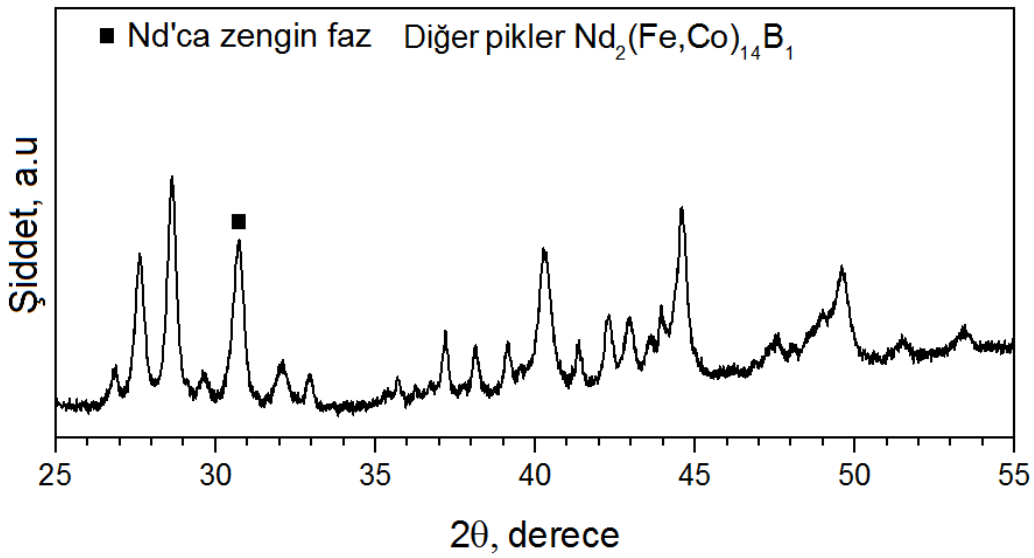
Şekil 3. 74. Co elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 6 µm.

Şekil 3.76'da $Nd_{33}Fe_{44}Co_2B$ alaşımı tozlarına ait EDS analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 3.76.a'da gösterilen mikroyapı fotoğrafı üzerinde gri bölgelerden (tane içi) alınan noktasal EDS analizine göre bu bölgelerin ağırlıkça %68,03 Fe, %26,47 Nd ve %2,88 oranında Co elementlerini içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.76.d). Bu değerler, tane içi bölgenin sert manyetik faz olan $Nd_2Fe_{12}Co_2B$ fazı olduğunu göstermektedir. Aynı mikroyapı üzerinde tane sınırlarından alınan EDS analizi sonuçlarına göre (ağırlıkça %84,82 Nd), tane sınırı bölgesinin Nd'ca zengin faz olduğuna işaret etmektedir (Şekil 3.76.e). Şekil 3.76.b ve Şekil 3.76.c'deki mikroyapılardan FEI marka elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla tane içi bölgede yapılan EDS analizi sonuçları Şekil 3.76.e ve f), Şekil 3.76.d'deki EDS analiz değerleri ile benzerlik göstermesi sonuçların doğruluğunu göstermektedir.



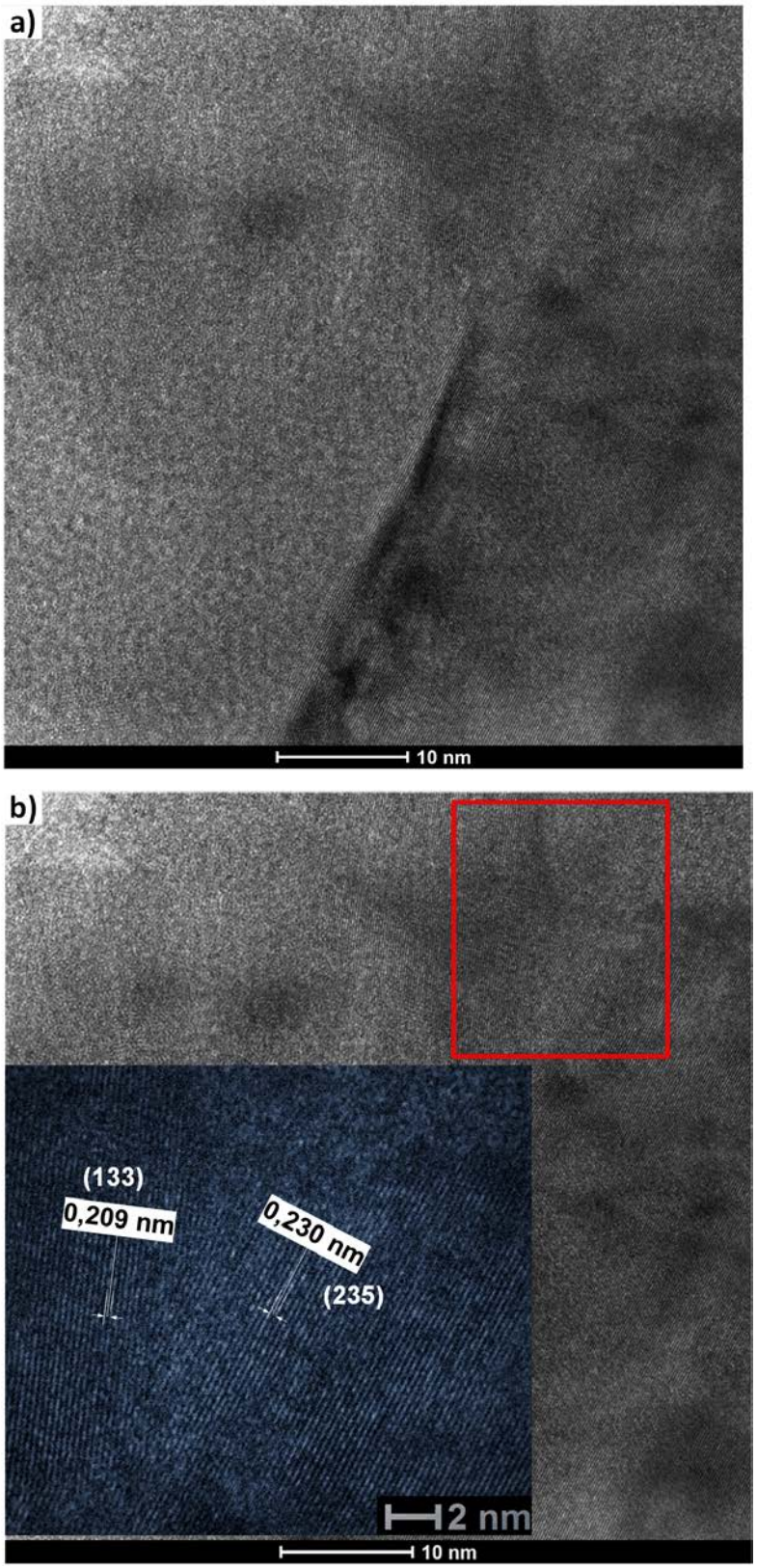
Şekil 3. 75. a), b), c) Co katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. d) Tane içi bölgenin EDS analizi, e) tane sınırı bölgenin EDS analizi, f) tane içi bölgenin EDS analizi.

Co katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı pulsu tozların XRD analizi sonucu Şekil 3.77'de verilmiştir. XRD analizine göre yapının Nd'ca zengin faz ve $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ fazından oluştuğu görülmektedir. Rietveld analizine göre, tetragonal kristal kafes yapısına sahip, P42/mnm uzay grubunda yer alan ve uzay grup numarası 136 olan $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ fazının (#98-061-2996) yapı içerisinde ağırlıkça oranı %96,3 olarak bulunurken, manyetik özelliklere olumlu yönde katkı yapan ancak paramanyetik özelliklere sahip Nd'ca zengin fazın ağırlıkça oranı %3,7 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. 76. Co katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımına ait tozların XRD deseni.

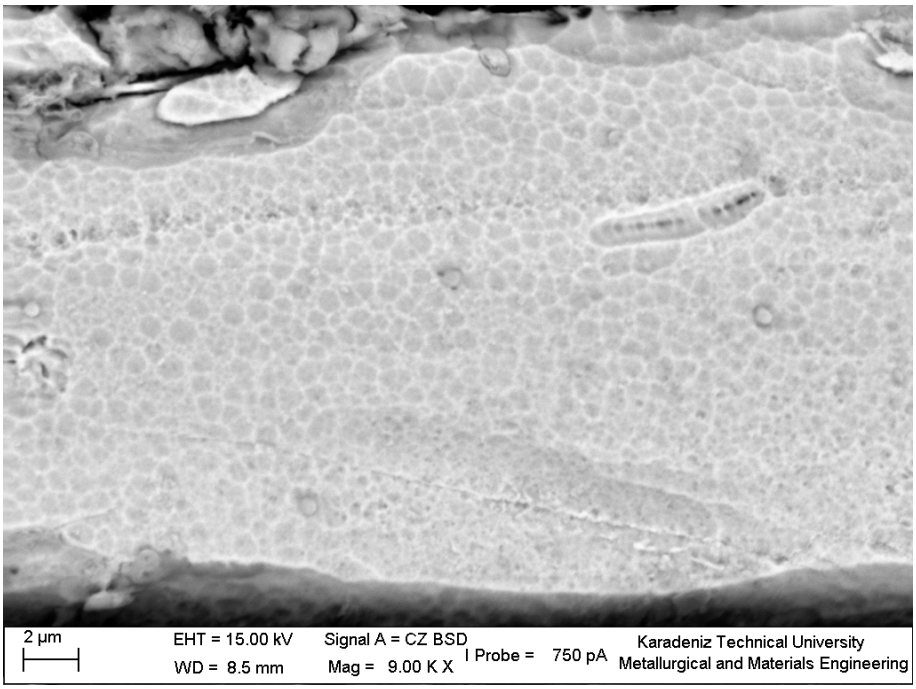
Şekil 3.78'de Co katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımına ait tozların geçirimli elektron mikroskobundan (TEM) alınan yüksek çözünürlüklü görüntüsü verilişti. Şekilden de görüldüğü gibi, üretilen pulsu tozların çok taneli bir yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 3.78.b'de kırmızı dikdörtgen içine alınan bölge üzerinde farklı kristagrofik yönlerde katılaşmış olan $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ tanelerinin düzlemler arasındaki mesafeleri 0,209 ve 0,230 nm olarak ölçülmüş ve bu değerlere karşılık gelen düzlemlerin sırasıyla (133) ve (235) düzlemleri olduğu belirlenmiştir.



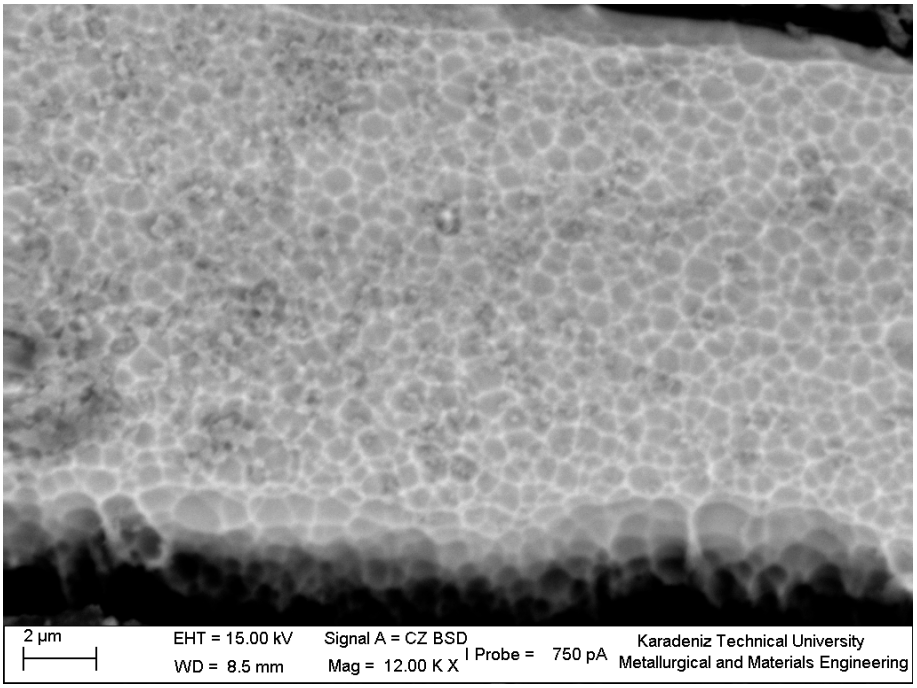
Şekil 3. 77. Co katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı.

3.3.2. Ni Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri

-5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak yapılan Ni katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı toz üretiminde de hızlı katılaştırılmış pulsu şekilli tozlar elde edilmiştir. Üretilen tozların SEM'de gerçekleştirilen mikroyapı analizleri sonucu çekilen mikrofotoğraflar Şekil 3.79 ve Şekil 3.80'de sunulmuştur. Daha önceki toz mikroyapılarına benzer şekilde eş eksenli hücresel bir yapı elde edilmiştir. %2 oranında katılan Ni elementi ayrı bir faz olarak oluşmamış, yapı içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Şekil 3.79'da verilen 20 µm kalınlığındaki pulsu tozun ortalama tane boyutu 0,59 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.80'de verilen 14,5 µm kalınlığındaki pulsu tozun minimum ve maksimum tane boyutları 0,2 µm-0,84 µm aralığında değişmiştir.

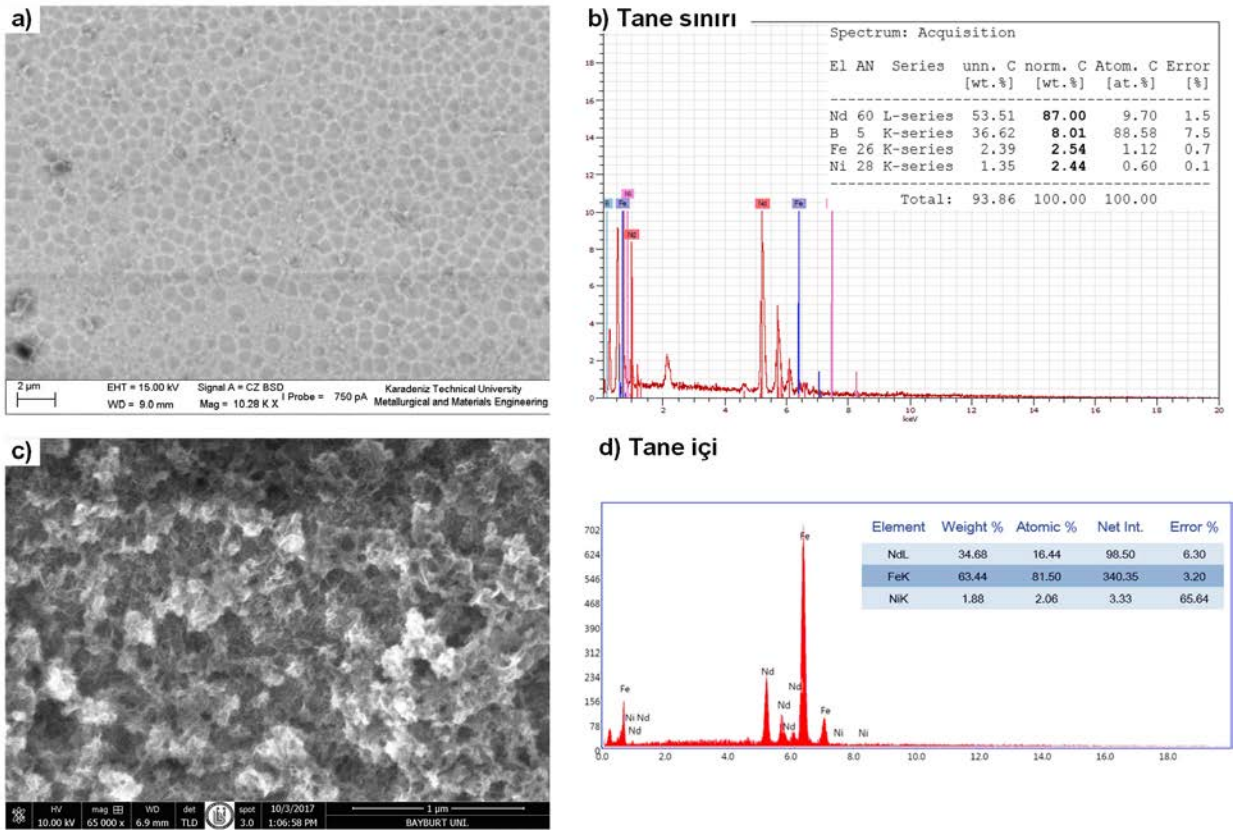


Şekil 3. 78. Ni elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 20 µm.



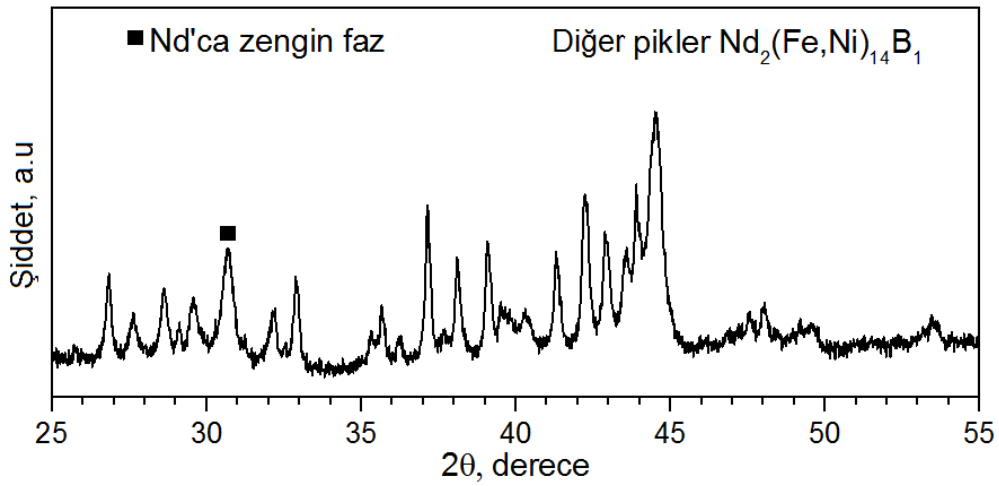
Şekil 3. 79. Ni elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 14 µm.

Üretilen Ni elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı tozlarına ait EDS analizleri Şekil 3.81'de verilmiştir. Şekil 3.81.a'da verilen mikroyapı üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, tane sınırları ağırlıkça %87,0 Nd, %2,54 Fe, %2,44 Ni ve %8,01 oranında B içermektedir. Elde edilen bu sonuçlar tane sınırının Nd'ca zengin faz olduğunu göstermektedir. Şekil 3.81.c'de FEG-SEM'de alınan mikroyapı görülmekte ve bu görüntü üzerinde tane içinden alınan EDS analizinden ağırlıkça %63,44 Fe, %34,68 Nd ve %1,88 Ni oranları elde edilmiştir. Bu oranlar yaklaşık olarak $Nd_2(Fe,Ni)_{14}B$ sert manyetik fazının oranlarına yaklaşık olarak karşılık gelmektedir.



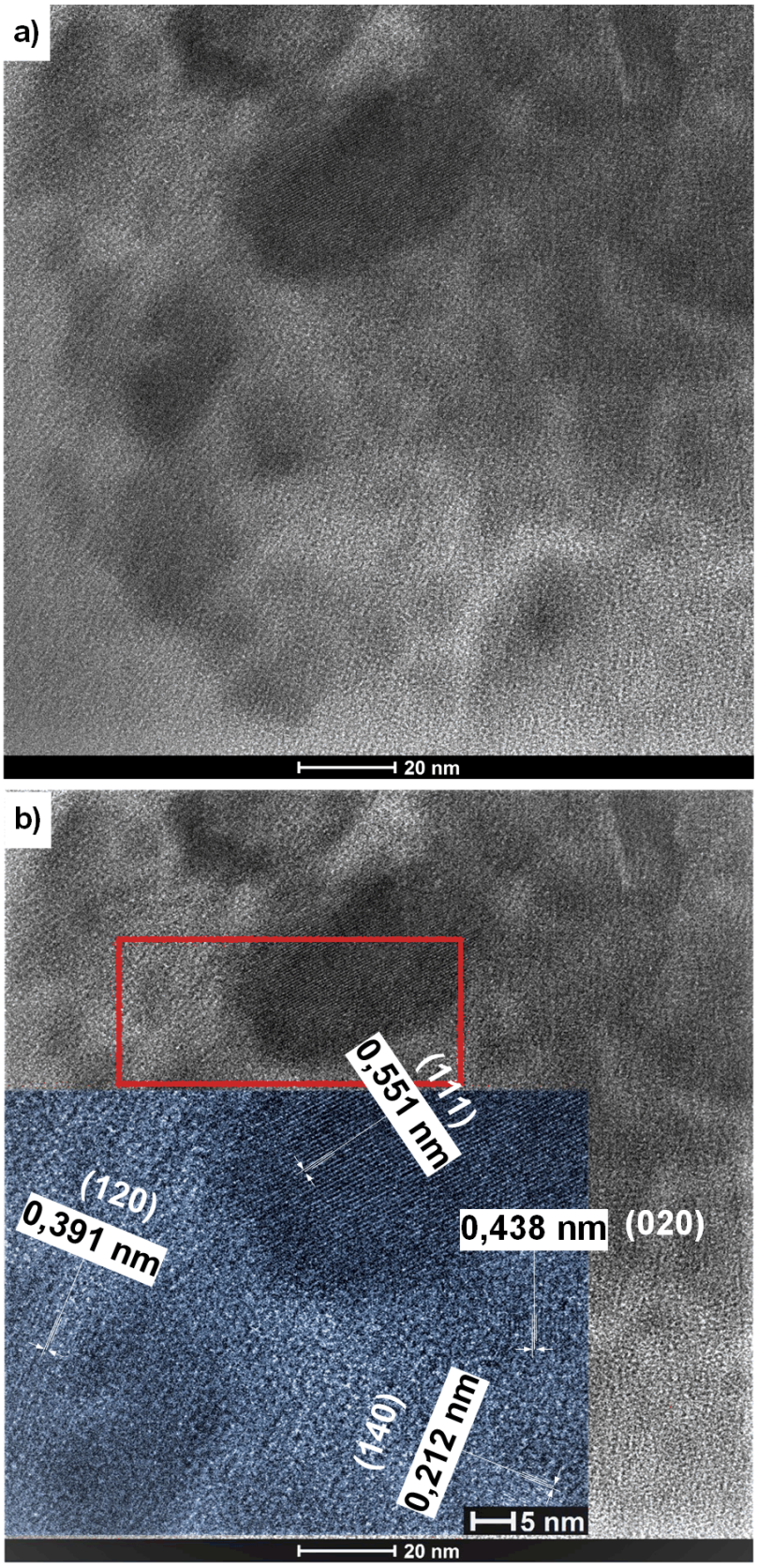
Şekil 3. 80. a) ve c) $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. b) Tane içi $Nd_2Fe_{14}Ni_2B$ sert manyetik fazın EDS analizi sonucu, d) Nd'ca zengin fazın EDS analizi sonucu.

Şekil 3.82'de Ni katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B_8$ alaşımı tozlarına ait X-ışını kırınımı deseni sunulmuştur. Kırınım deseni incelendiğinde, yapıda Nd'ca zengin faz ve $Nd_2(Fe,Ni)_{14}B$ fazlarının bulunduğu HighScore Plus yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Söz konusu fazların oranları ise Rietvelt analizine göre %93,2 oranında sert manyetik faz olan $Nd_2(Fe,Ni)_{14}B$ (#98-061-4100) ve %6,8 oranında tane sınırlarında oluşan Nd'ca zengin faz (#98-007-6593) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 81. Ni elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{44}Ni_2B$ alaşımı pulsu tozların XRD deseni.

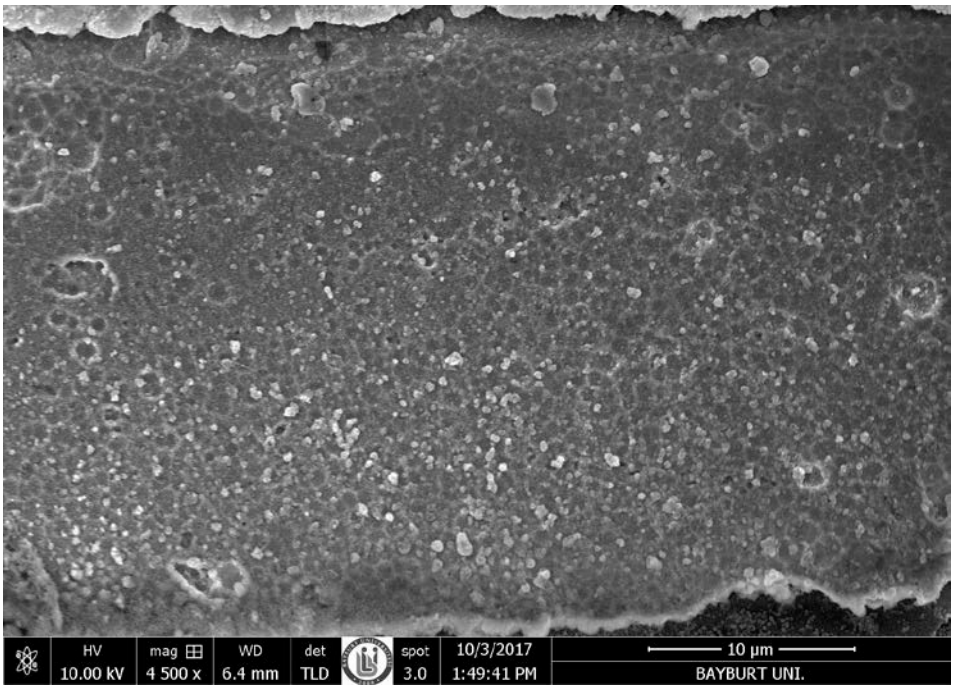
Şekil 3.83'de $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B_8$ alaşımı tozlarına TEM görüntüsü verilmiş ve kristografik yönlenmeleri farklı olan tanelerin düzlemler arasındaki mesafeleri ölçülmüştür. Şekil 3.83.b'de gösterilen kırmızı dikdörtgen içerisine alınan bölgenin büyütülmüş görüntüsü üzerinde düzlemler arası mesafeler her bir tane için hesaplanmıştır. $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ tanelerin düzlemler arasındaki mesafeler sırasıyla 0,212, 0,391, 438 ve 551 nm olarak ölçülmüş ve bu değerlere karşılık gelen düzlemler sırasıyla (140), (120), (111) ve (020) düzlemleri olarak belirlenmiştir. Bu düzlemler arasında (140) düzlemi ise $Nd_{33}Fe_{44}Ni_2B$ alaşımın manyetik özellik kazanmasını sağlayan $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ fazının 44°'de ortaya çıkan %100'lük pikine karşılık gelmektedir.



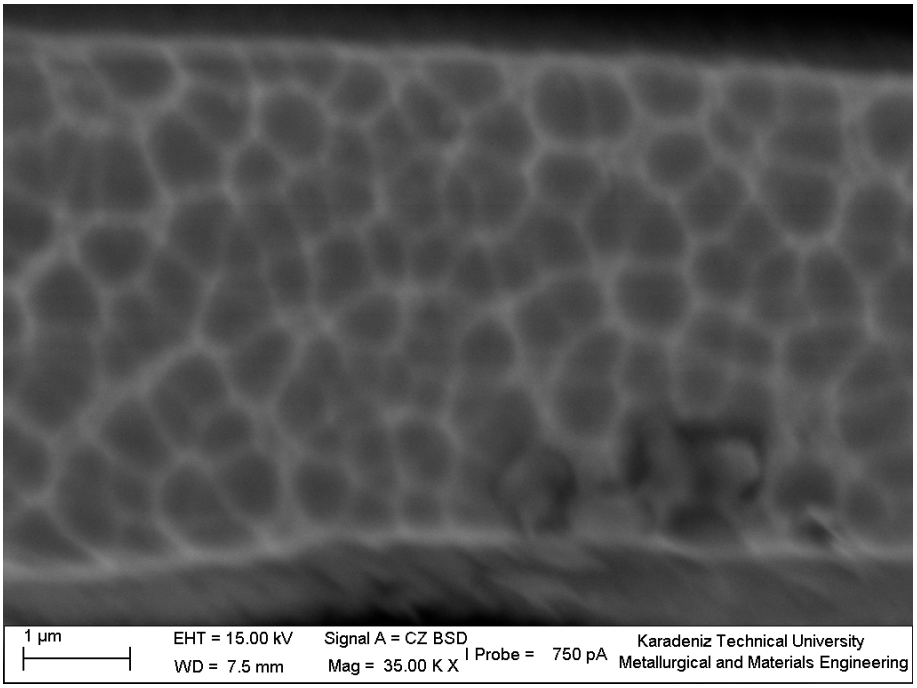
Şekil 3. 82. Ni katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı.

3.3.3. Ti Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri

Proje önerisinde sunulan plan doğrultusunda, Fe elementi kontenjanından %2 ağırlık oranında katılan son element Ti elementidir. Co ve Ni katkı elementli alaşımların hazırlanmasında izlenen yol Ti elementi için aynen uygulanmıştır. Hazırlanan Ti katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ ingot alaşımı melt spinning yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak toz haline getirilmiştir. Üretilen tozların SEM'de gerçekleştirilen mikroyapı analizleri sonucu çekilen mikrofotoğraflar Şekil 3.84 ve Şekil 3.85'de sunulmuştur. Co ve Ni katkılı alaşım tozlarının mikroyapılarına benzer şekilde, Ti katkılı alaşım tozları da eş eksenli hücresel yapıda katılaşmıştır. Ortalama hücre boyutunun pulsu toz kalınlığına bağlı olarak 0,3 µm-0,6 µm aralığında olduğu belirlenmiştir.

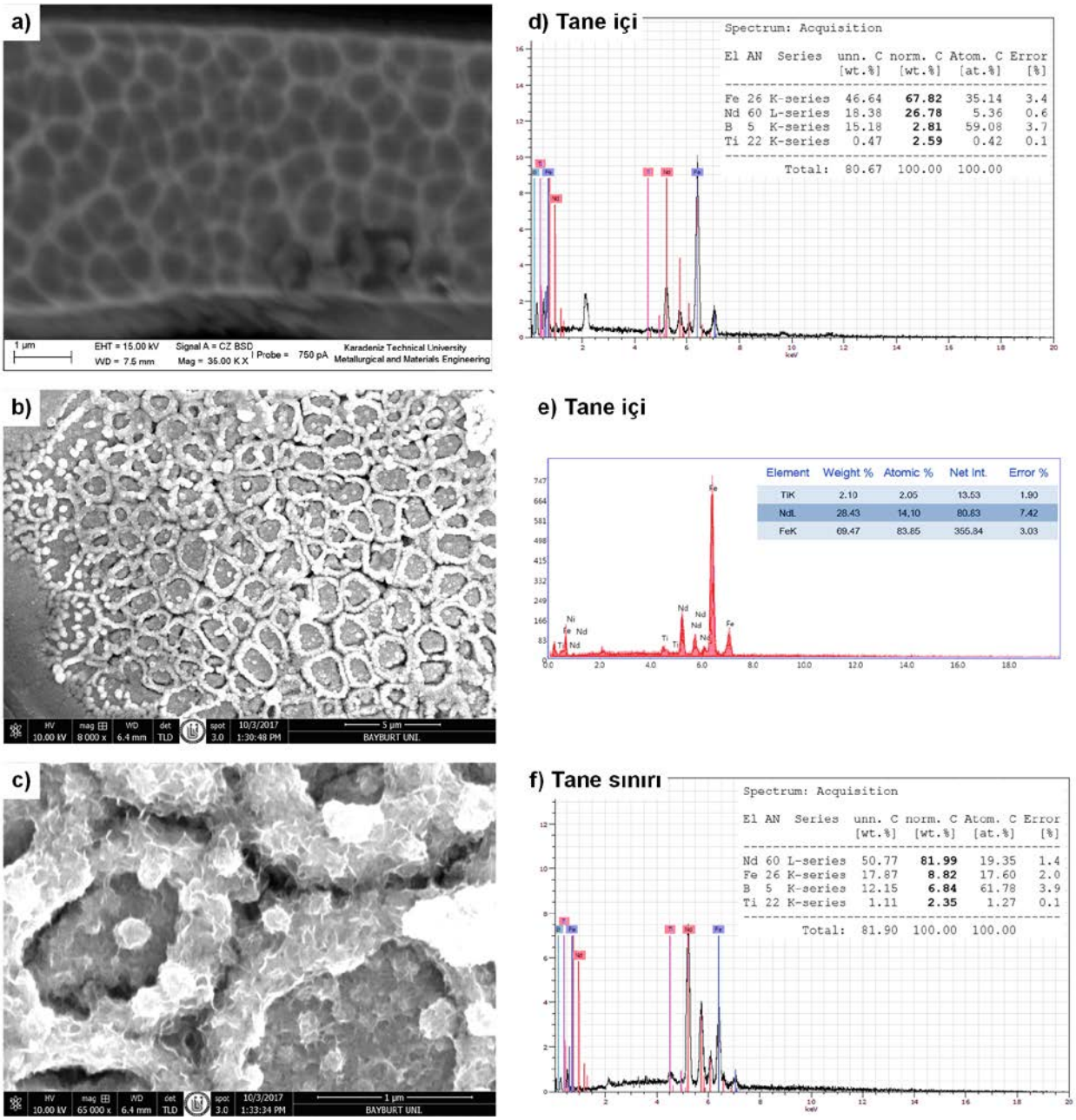


Şekil 3. 83. Ti elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 21 µm.



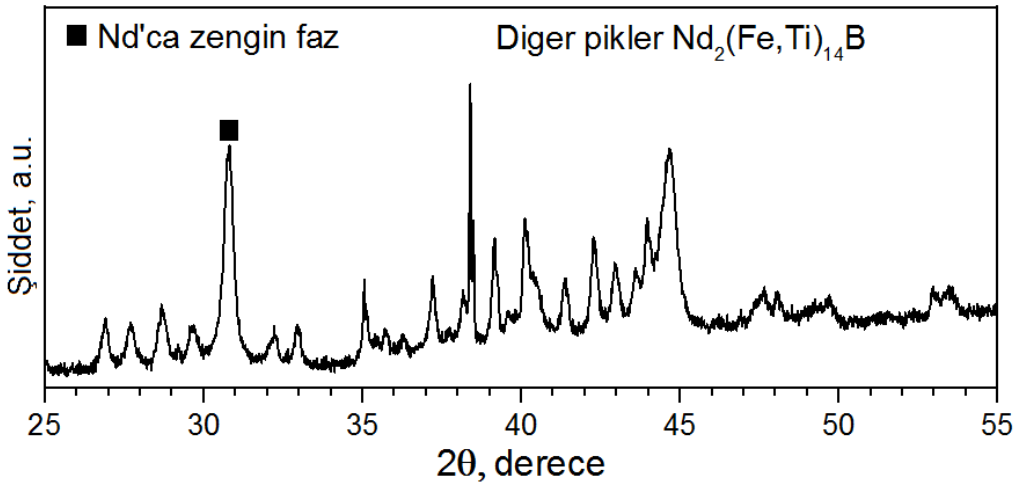
Şekil 3. 84. Ti elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 4,6 µm.

Üretilen Ti elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozlarına ait EDS analizleri Şekil 3.86'da verilmiştir. Zeis marka taramalı elektron mikroskobundan Şekil 3.89.a'dan alınan EDS analizine göre tane içi bölgenin kompozisyonun ağırlıkça yaklaşık olarak %67,87 Fe, %26,78 Nd, % 2,59 Ti içerdiği tespit edilmiş ve tane içi bölgelerin $Nd_{15}(Fe,Ti)_{14}B$ fazından oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 3.86.d). Aynı mikroyapı üzerinde tane sınırlarından alınan EDS analizi sonuçlarına göre, bu bölgelerin ağırlıkça %81,99 Nd içermesi bu fazın Nd'ca zengin faz olduğunu göstermektedir. FEI Nova Nano 450 marka SEM cihazında elde edilen ve Şekil 3.86.b ve c'de gösterilen mikroyapıdan tane içinden alınan EDS sonuçlarının %69,47 Fe, %28,43 Nd ve %2.10 Ti içermesi (Şekil 3.86.e) diğer EDS analiz sonucunu doğrulamaktadır.



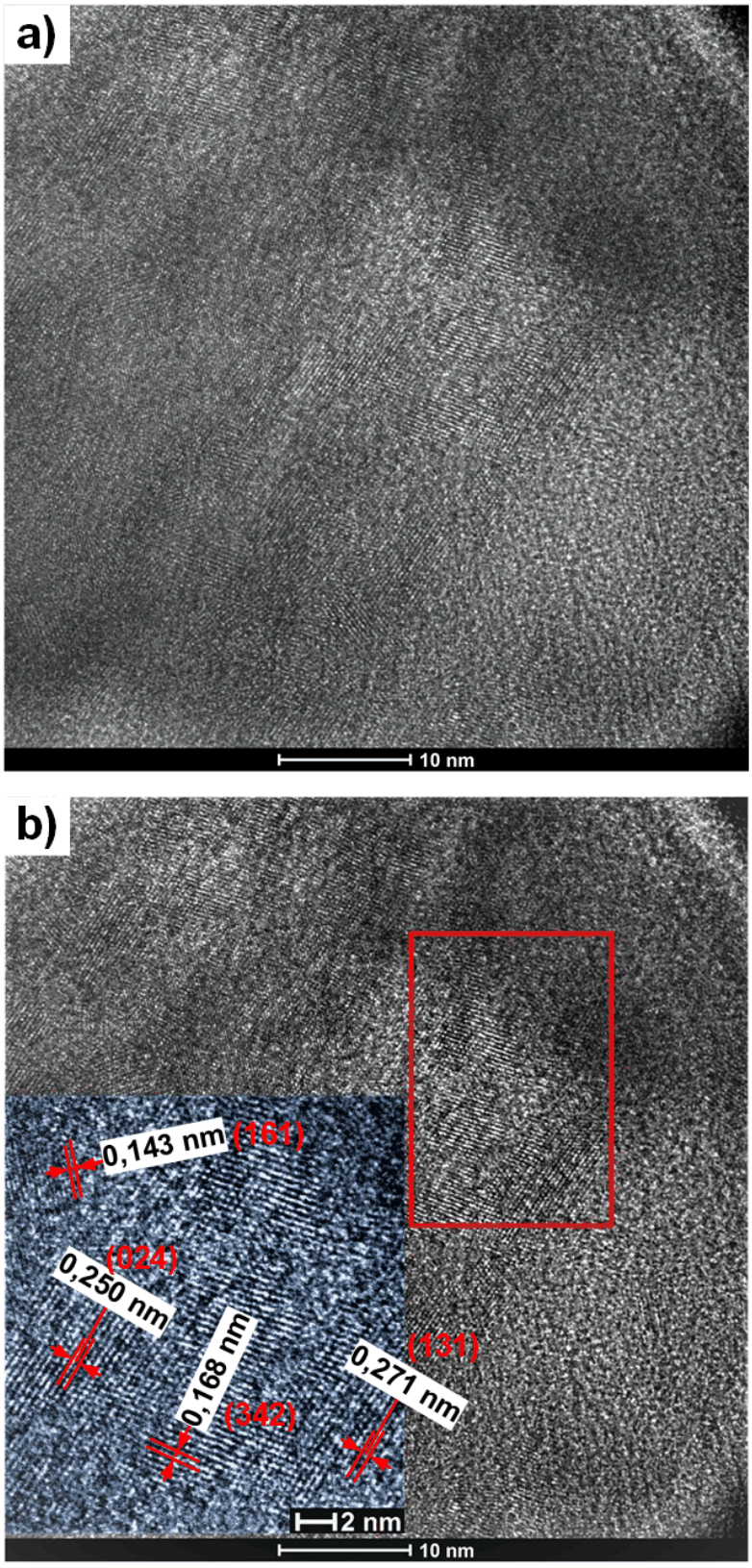
Şekil 3. 85. (a), (b), (c) $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. (d) ve (e) tane içi bölgenin EDS analiz sonuçları, (f) tane sınırının EDS analizi.

Şekil 3.87'de ağırlıkça %2 Ti içeren $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozlarına ait X-ışını kırınımı deseni gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, yapıda Nd'ca zengin faz ve $Nd_2(Fe,Ti)_{14}B$ fazı bulunmaktadır. Rietvelt analizine göre hesaplanan faz oranları ise %96,4 oranında sert manyetik faz olan $Nd_2(Fe,Ti)_{14}B$ (#98-060-1411) fazı ve %3,6 oranında tane sınırlarında oluşan Nd'ca zengin faz (#98-015-0953) şeklindedir.



Şekil 3. 86. Ti elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı pulsu tozların XRD kırınım deseni.

Şekil 3.88'de Ti katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B_8$ alaşımı tozlarına ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü verilmiş ve kristografik yönlenmeleri farklı olan tanelerin düzlemler arasındaki mesafeler ImageJ yazılımı kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 3.88.b'de gösterilen kırmızı dikdörtgen içerine alınan bölgenin büyütülmüş görüntüsü üzerinde her bir $Nd_2(Fe,Ti)_{14}B$ tane için hesaplanan düzlemler arası mesafeler sırasıyla 0,143, 0,250, 0,168 ve 0,271 nm olarak ölçülmüş ve bu değerlere karşılık gelen düzlemler sırasıyla (161), (024), (342) ve (131) düzlemleri olarak tespit edilmiştir.



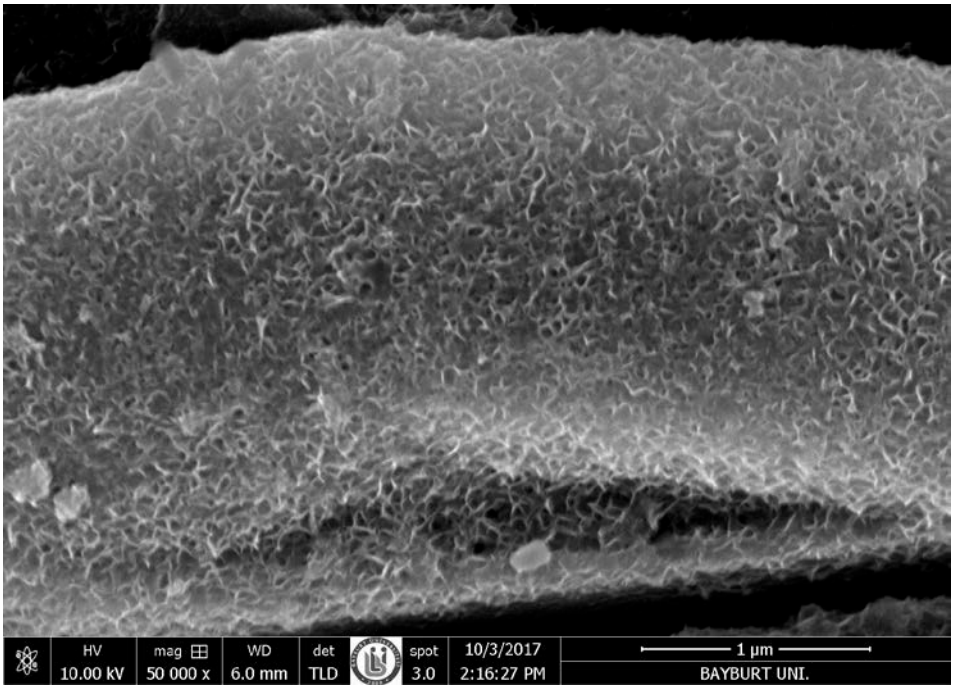
Şekil 3. 87. Ti katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımına ait tozun TEM'de elde edilen ayrıntılı mikroyapısı.

3.3.4. Ce Katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri

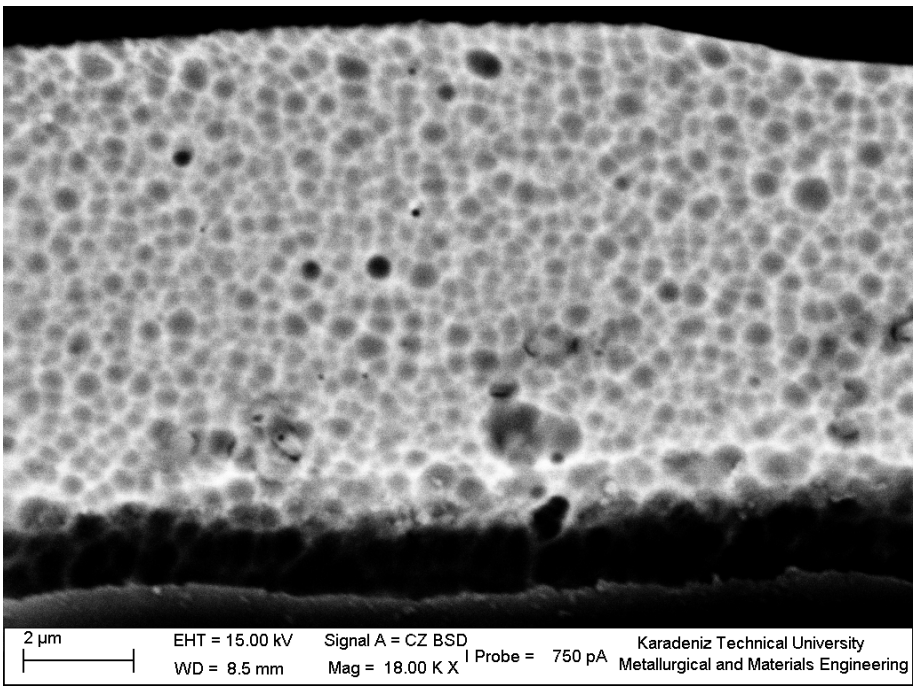
1983 yılında keşfedilen NdFeB mıknatısların en önemli bileşimlerinden biri olan Nd elementinin dünyadaki rezervlerinin tek bir ülkede olması (Çin Halk Cum.) ve ayrıca mevcut rezervlerin ihtiyacı karşılamamasından dolayı literatürdeki araştırmalar Nd elementi yerine alternatif bir element arayışı yönünde ilerlemeye başlamıştır. Yapılan araştırmalarda Nd elementi yerine La ve Ce elementleri kullanılmış ve bu elementlerin yapısal, termal ve manyetik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir (Pathak, et al. 2015; Wang, et al. 2015; Zhang, et al. 2017). Projede Ce elementinin kullanılmasındaki amaç; Ce elementinin Nd elementine göre rezervinin yüksek olması ve maliyetinin Nd'a göre 1/8 daha az olmasıdır. Ayrıca, Nd'un çok hızlı oksitlenen reaktif element olması dolayısıyla kullanımda büyük problemler çıkarmaktadır. Belirtilen bu nedenlerden dolayı, NdFeB esaslı mıknatıs malzemelerde Nd elementini Ce elementi ile ikame etme hedefi doğrultusunda proje önerisinde Nd kontenjanından %1-7 arası Ce elementi katılarak katkılı mıknatıs üretimi planlanmıştır.

i) Ağırlıkça %3 Ce içeren $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ Alaşım Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri

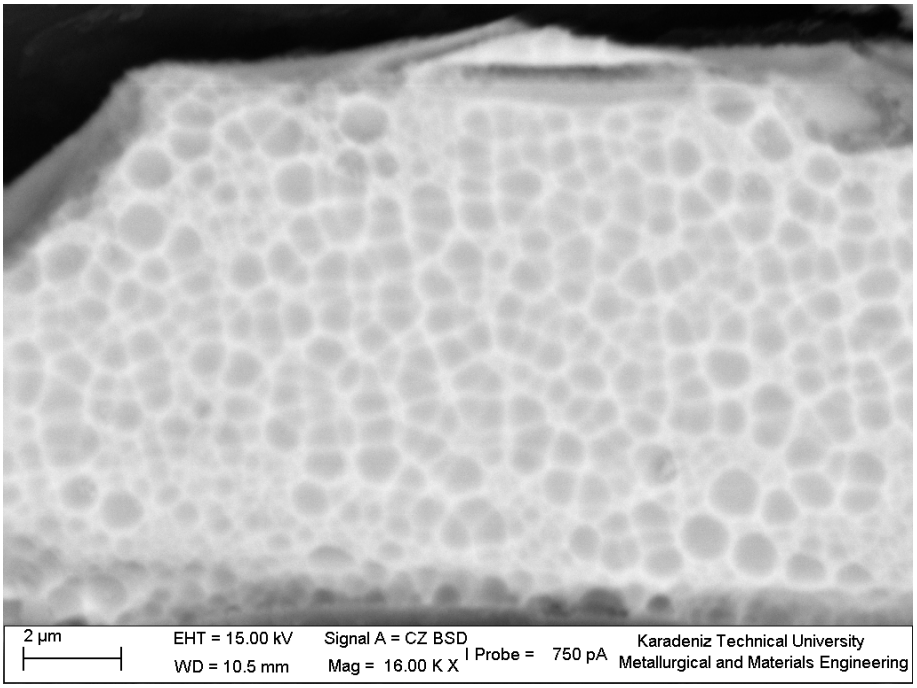
Melt spinning yöntemiyle %3 Ce elementi içeren katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozları üretilmiş ve bu tozların SEM'de mikroyapı incelemeleri yapılmış, noktasal EDS analizleri uygulanmış, XRD analizleri ile faz yapısı ortaya konmuş ve TEM çalışmaları ile ayrıntılı mikroyapı ortaya çıkartılmıştır. SEM'de yapılan mikroyapı incelemelerinde iki ayrı SEM cihazı (Zeis ve FEI Nova Nano) kullanılmış elde edilen örnek mikroyapılar Şekil 3.89-3.91 arasında sunulmuştur. Elde edilen görüntülerden de anlaşılacağı üzere, tozlarda eşeksenli bir mikroyapı ortaya çıkmıştır. 2.4 µm kalınlığındaki pulsu tozun mikroyapı tane boyutu 18-53 nm aralığında değişmiştir. 8,9 µm kalınlığındaki pulsu toz için tane boyutu değerleri ise 0,18-0,60 µm aralığında ölçülmüştür.



Şekil 3. 88. %3 Ce elementi katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 2,4 µm.

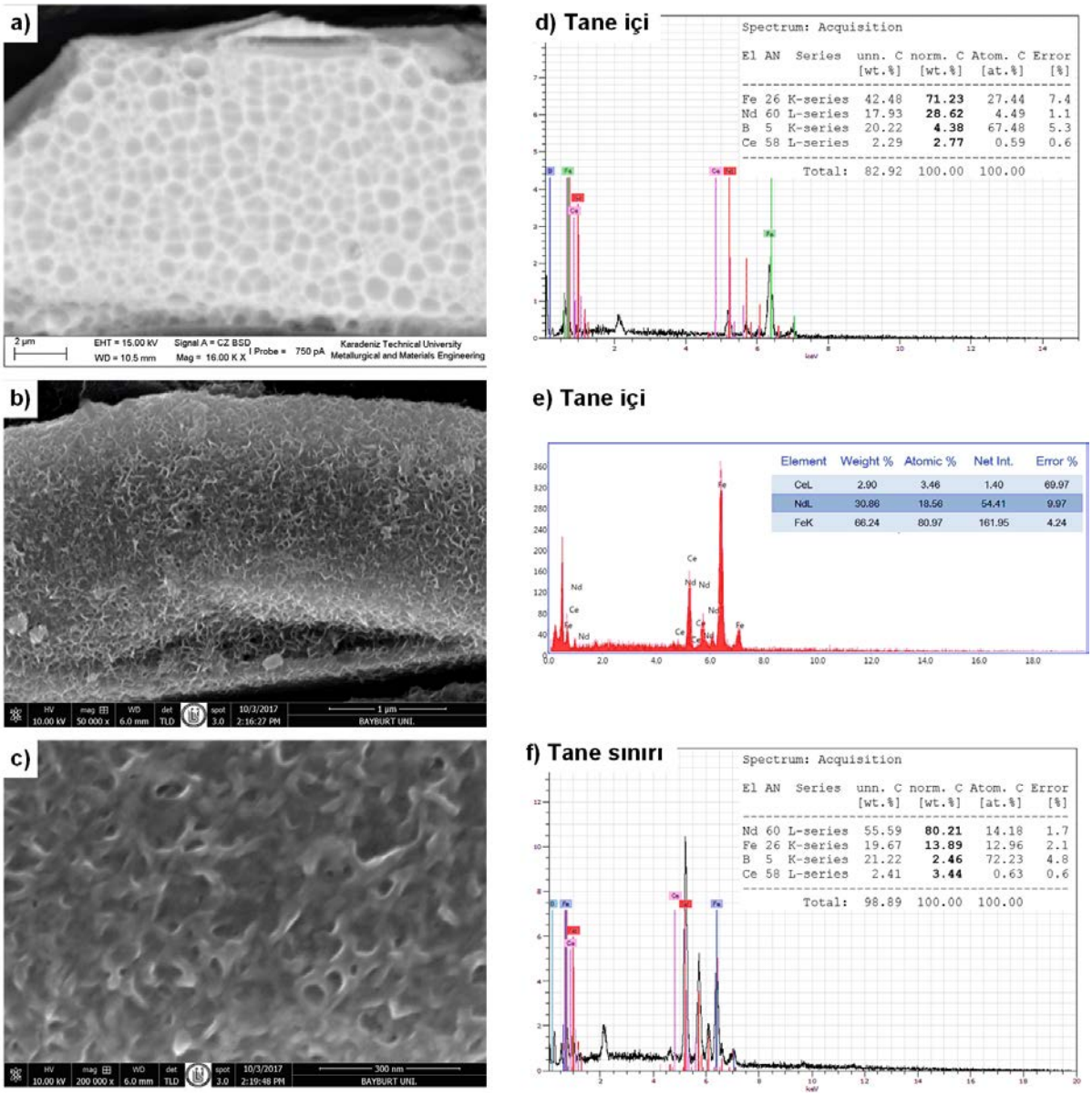


Şekil 3. 89. %3 Ce elementi katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 8,9 µm.



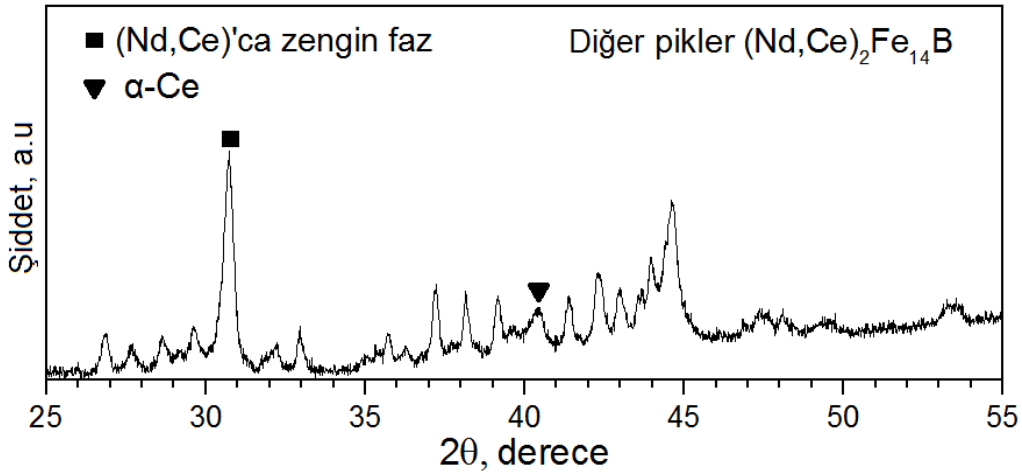
Şekil 3. 90. %3 Ce elementi katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapı. Pulsu toz kesit kalınlığı 12 µm.

Şekil 3.92'de ağırlıkça %3 Ce içeren $Nd_{30}Ce_3Fe_{64}B$ alaşımı tozlarına ait iki farklı taramalı elektron mikroskobundan alınan EDS analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 92.a'da gösterilen mikroyapı fotoğrafı üzerinde gri bölgelerden (tane içi) alınan noktasal EDS analizine göre bu bölgelerin ağırlıkça %71,23 Fe, %28,62 Nd ve %2,77 oranında Ce elementlerini içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 92.d). Bu değerler ilgili tane içi fazın sert manyetik faz olduğuna işaret etmektedir. Aynı mikroyapı üzerinde tane sınırlarından alınan EDS analizi sonuçlarına göre bu bölgenin %80,21 oranında Nd elementi içerdiği anlaşılmıştır. Bu oran, tane sınırının Nd'ca zengin faz olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 3.92.f). Şekil 3.92.b ve c görüntüleri FEI marka SEM aracılığıyla alınan mikroyapıları göstermektedir. Bu görüntüler üzerinde tane içinden yapılan EDS analiz sonucu Şekil 3.92.e'de verilmiştir. Burada bulunan değerler Şekil 92.d'deki sonuçlarla benzerlik göstermektedir.



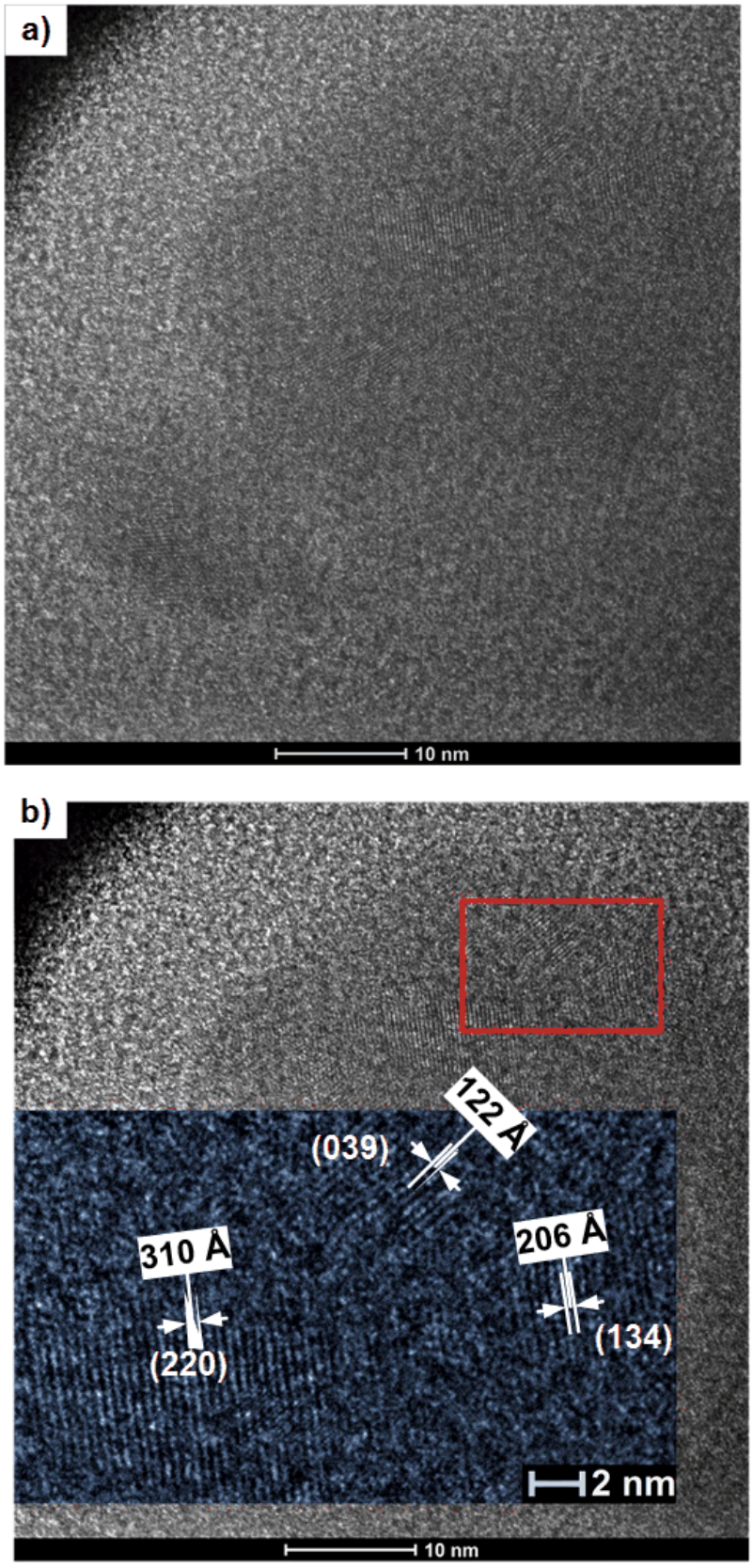
Şekil 3. 91. (a), (b), (c) $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapıları. (d) ve (e) tane içi bölgenin EDS analiz sonuçları, (f) tane sınırının EDS analizi.

Melt spinning yöntemiyle üretilen ve ağırlıkça %3 oranında Ce elementi içeren alaşıma XRD analizi sonucu Şekil 3.93'de verilmiştir. HighScore yazılımı kullanılarak yapılan analizlerde diğer üretimlere benzer olarak tozların Nd'ca zengin faz, α-Ce ve $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ fazından oluştuğu anlaşılmaktadır. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda oluşan ve Ce elementinin B ve Fe elementleri ile yaptığı CeB_6, Ce_2Fe_{17} fazları, bu çalışmada üretilen tozlarda, alaşımın hızlı katılaştırılması sayesinde, oluşmamıştır (Pathak, et al. 2016). Aynı yazılım kullanılarak yapılan Rietvelt analizine göre ise, %86,0 oranında $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ fazı (#98-061-2785) ve %15,2 Nd'ca zengin faz (#98-004-3577) ve %1,8 oranında monoklinik kristal kafes yapısına sahip α-Ce fazının (#98-000-2284) yapıda oluşturduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. 92. %3 Ce elementi katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{64}B$ alaşımı tozların XRD kırınım deseni.

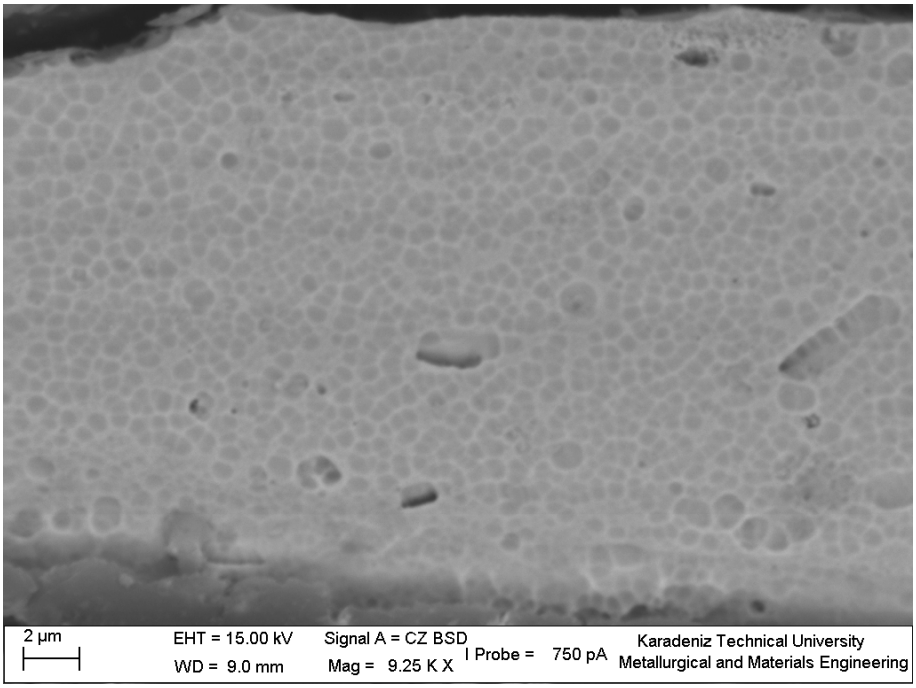
Şekil 3.94'de $Nd_{30}Ce_3Fe_{64}B$ alaşımı tozlarına ait ayrıntılı TEM mikroyapıları verilmiştir. Şekil 3.94.b'de ayrıntılı görüntü üzerinde her bir $(Nd_{1,5},Ce_{0,5})_2Fe_{14}B$ tanesi için hesaplanan düzlemler arası mesafeler sırasıyla 0,122, 0,206, ve 0,310 nm olarak ölçülmüş ve bu değerlere karşılık gelen düzlemlerin sırasıyla (039), (134) ve (220) düzlemleri olduğu tespit edilmiştir.



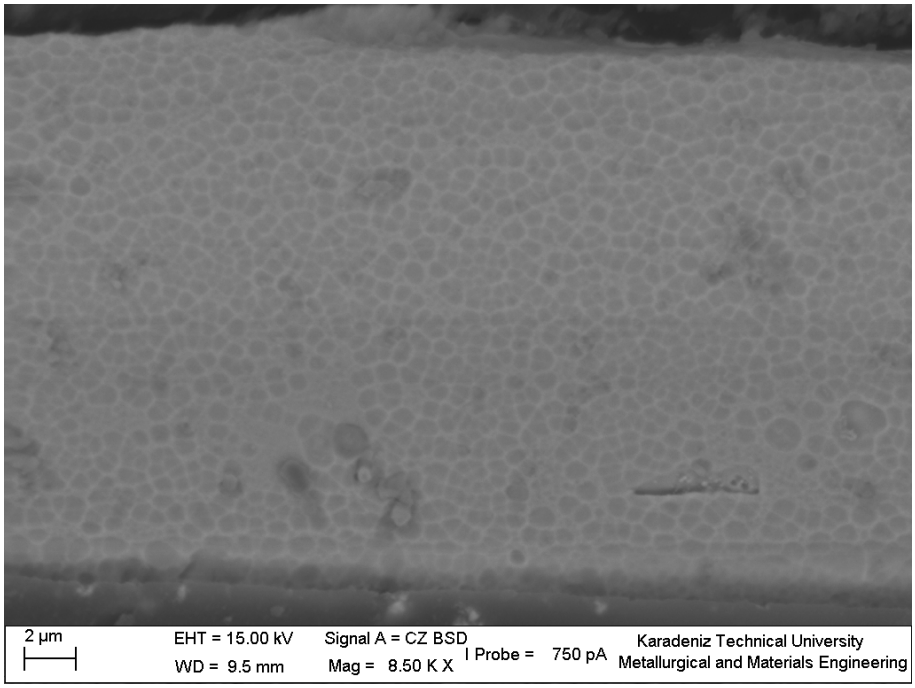
Şekil 3. 93. %3 Ce elementi katkılı Nd_{30} $Ce_3Fe_{64}B$ alaşımı tozlarının TEM'den elde edilen ayrıntılı mikroyapısı.

ii) Ağırlıkça %5 Ce içeren $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ Alaşım Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri

%5 Ce elementi katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının SEM'de gerçekleştirilen mikroyapı incelemeleri sonucunda elde edilmiş mikro fotoğraflar Şekil 3.95-3.96'da gösterilmiştir. Diğer mikroyapılarda olduğu gibi eş eksenli bir yapı ortaya çıkmıştır. Ce elementinin ağırlıkça oranının artmasına rağmen mikroyapıda ikinci bir faz oluşumu gözlenmemiştir. 20 µm kalınlığındaki pulsu tozun Image J yazılımı kullanılarak enine kesit boyunca ortalama tane boyutu 0,48 µm olarak ölçülmüştür. 24 µm kalınlığındaki toz için ölçülen ortalama tane boyutu 0,56 µm'a yükselmiştir.

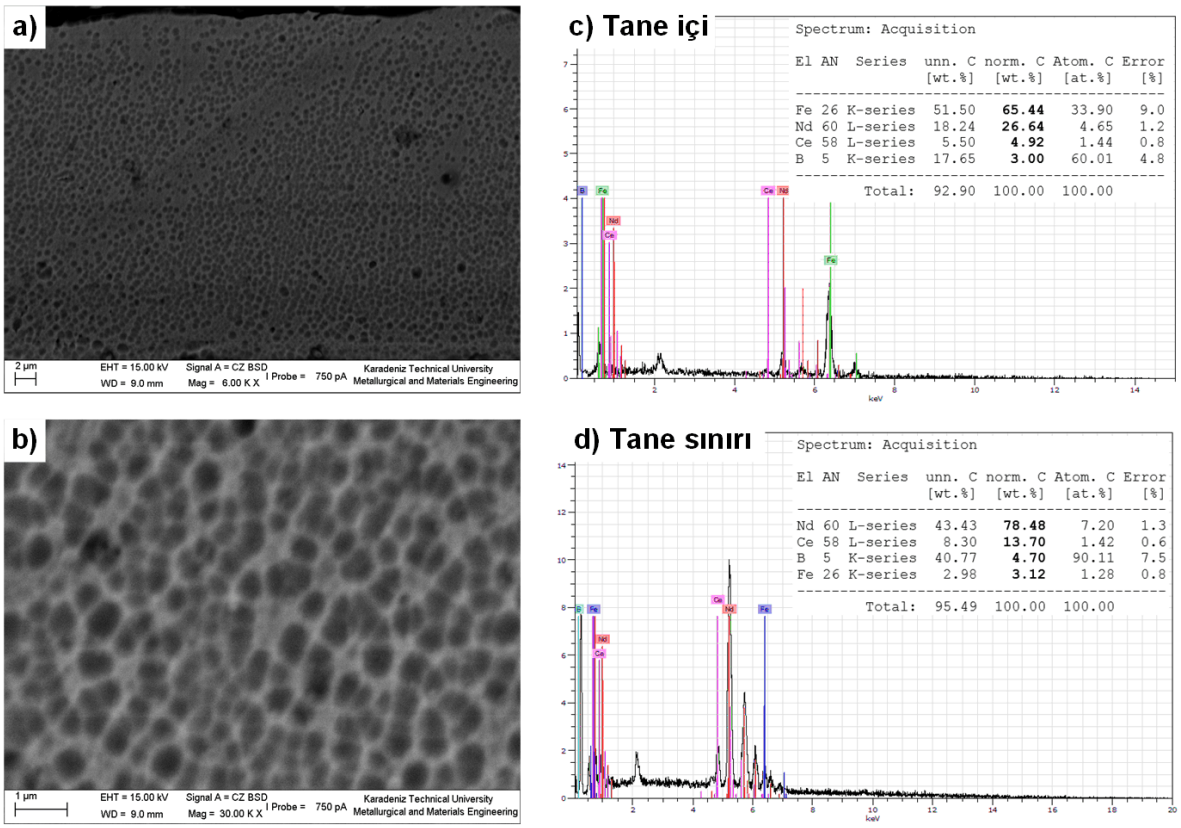


Şekil 3. 94. Üretilen %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapısı. Pulsu toz kalınlığı 20 µm



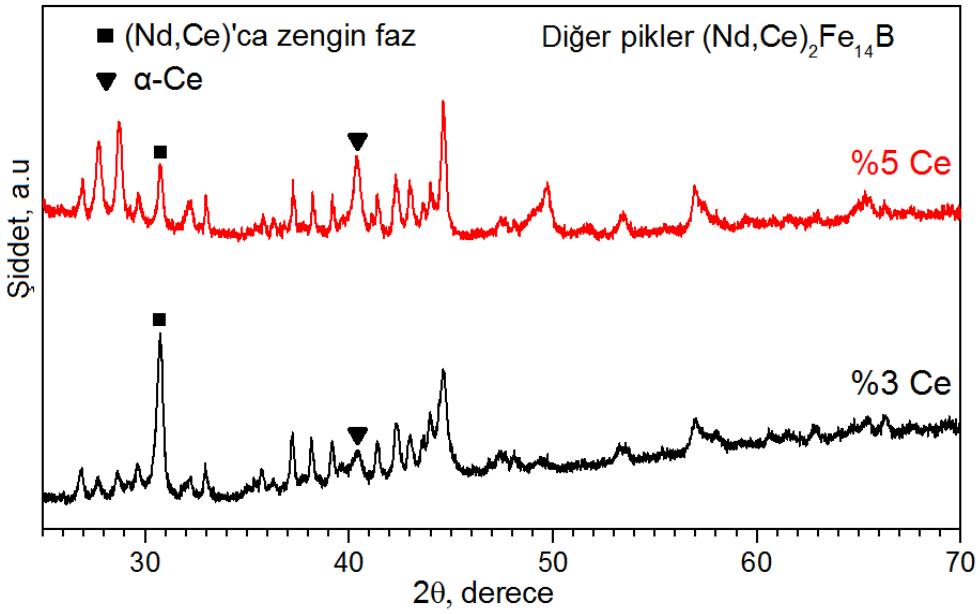
Şekil 3. 95. Üretilen %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı tozunun kesitinden elde edilen mikroyapısı. Pulsu toz kalınlığı 24 µm.

Şekil 3.97'de ağırlıkça %5 Ce içeren $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı tozuna ait mikroyapı üzerinde tane içinden ve tane sınırlarından alınan EDS analiz sonuçları verilmiştir. EDS analizine göre tane içi bölgelerinin %65,44 Fe, %26,64 Nd, %4,92 Ce içermektedir (Şekil 3.97.c). Mikroyapıda açık renkteki tane sınırlarında gerçekleştirilen EDS analiz sonuçlarına göre bu bölgelerinin ağırlıkça %78,48 Nd, %13,70 Ce, %3,12 Fe içerdiği (Şekil 3.97.d) belirlenmiş ve bu da tane sınırlarının, içerisinde Ce elementi çözünmüş Nd'ca zengin faz olduğunu göstermektedir.



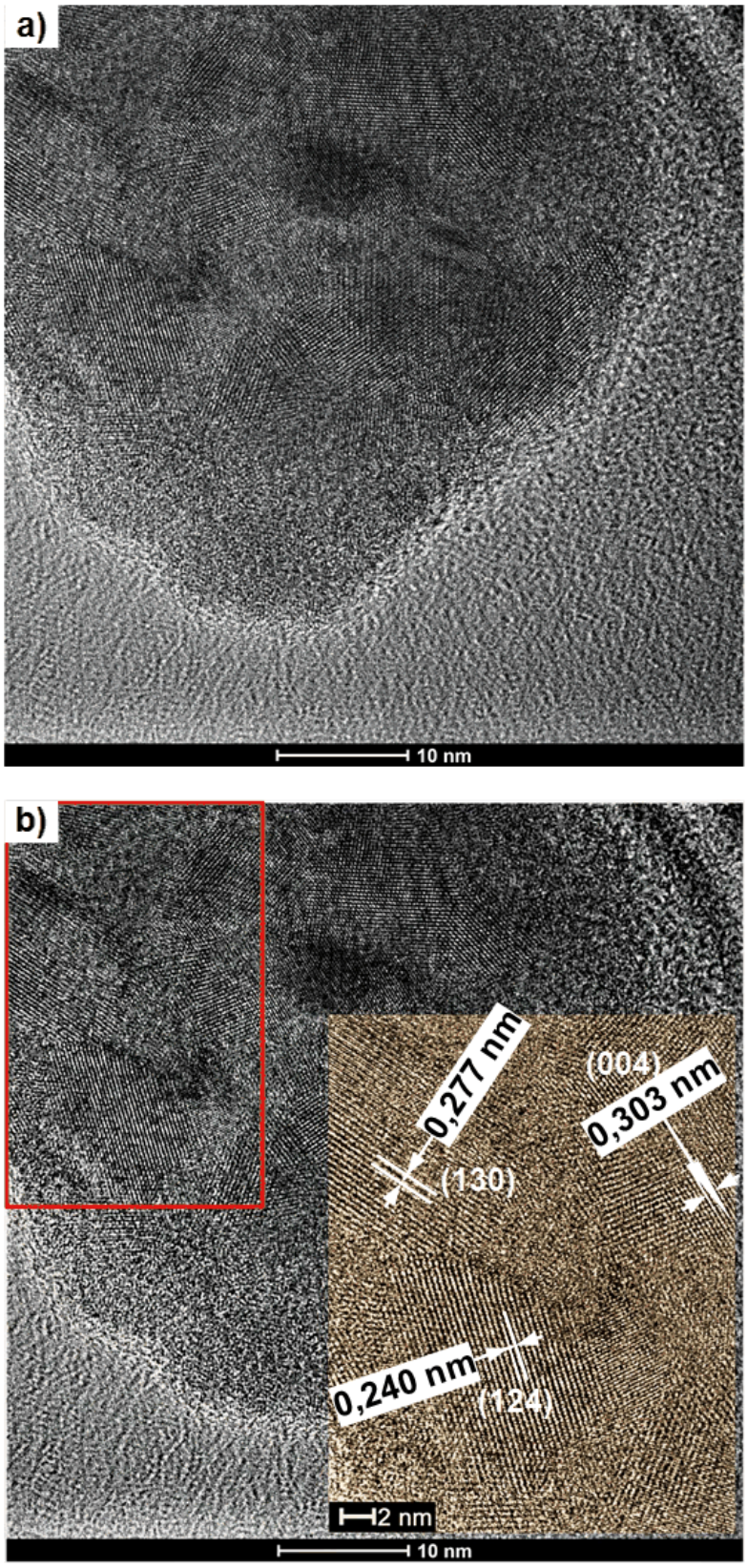
Şekil 3. 96.(a),(b) %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapıları, c) $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ tane içi sert manyetik fazın EDS analiz sonucu, d) tane sınırının EDS analizi.

Faz oranlarının karşılaştırılması açısından ağırlıkça %3 ve %5 Ce elementi içeren $Nd_{30}Ce_3Fe_{64}B$ ve $Nd_{28}Ce_5Fe_{64}B$ alaşımlarına ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.98'de verilmiştir. Her iki katkı oranı için aynı fazların yapıda oluştuğu görülmekte ancak, Ce elementi oranının %3'ten %5'e artırılması yapıda bulunan Nd'ca zengin fazın azalıp, α-Ce fazının artmasına neden olmuştur. Ancak $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımında Nd elementi yerine eklenen Ce elementinin artırılması sert manyetik fazın oluşumunu etkilememiştir. Rietvelt analizine göre, sert manyetik faz olarak nitelendirilen $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ fazının yapı içindeki ağırlıkça oranı, Ce oranının %3'ten %5'e artmasıyla, %86'dan %94,6 kadar artarken, Nd'ca zengin faz oranı %15,2'den %2,5 azalmıştır.



Şekil 3. 97. $Nd_{30}Ce_3Fe_{64}B$ ve $Nd_{28}Ce_5Fe_{64}B$ alaşım tozlarının XRD kırınım deseni.

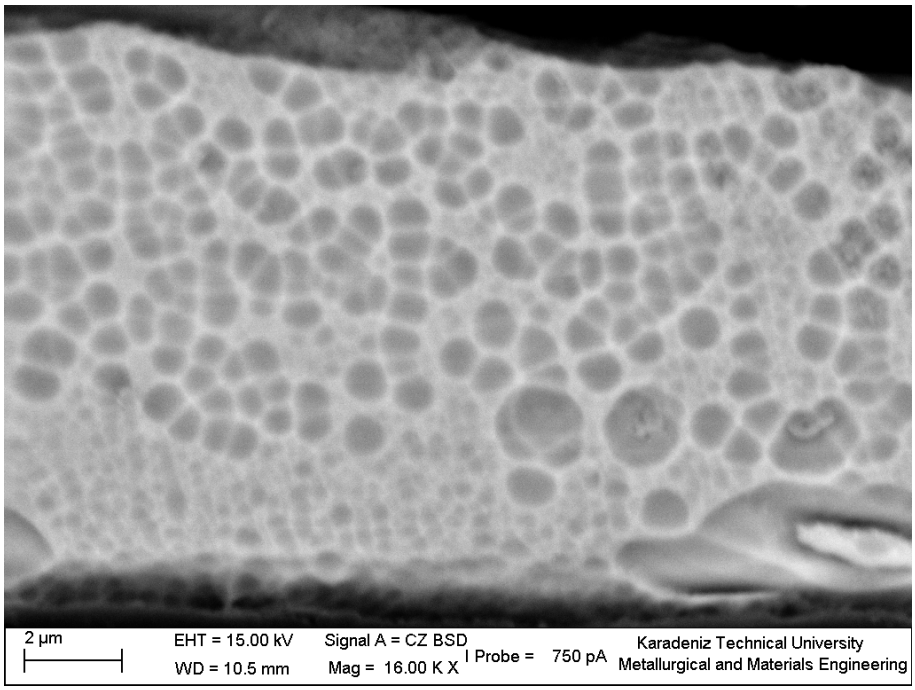
$Nd_{28}Ce_5Fe_{64}B$ alaşımı pulsu tozlarının TEM'de gerçekleştirilen mikroyapı incelemeleri sonucu elde edilen görüntü Şekil 3.99'da sunulmuştur. Yaklaşık 50 nm boyutunda bir parçacık üzerinde yapılan analizlerde, parçacığın birçok taneden oluştuğu görülmektedir. Farklı kristografik yönlerde eş eksenli hücresel katılaşan $(Nd_{1,5},Ce_{0,5})_2Fe_{14}B$ tanelerinin düzlemler arası mesafeleri 0,240, 0,277 ve 0,303 nm olarak ölçülmüş ve bu mesafelere karşılık gelen düzlemler sırasıyla (124), (130) ve (004) olarak belirlenmiştir (Şekil 3.99.b).



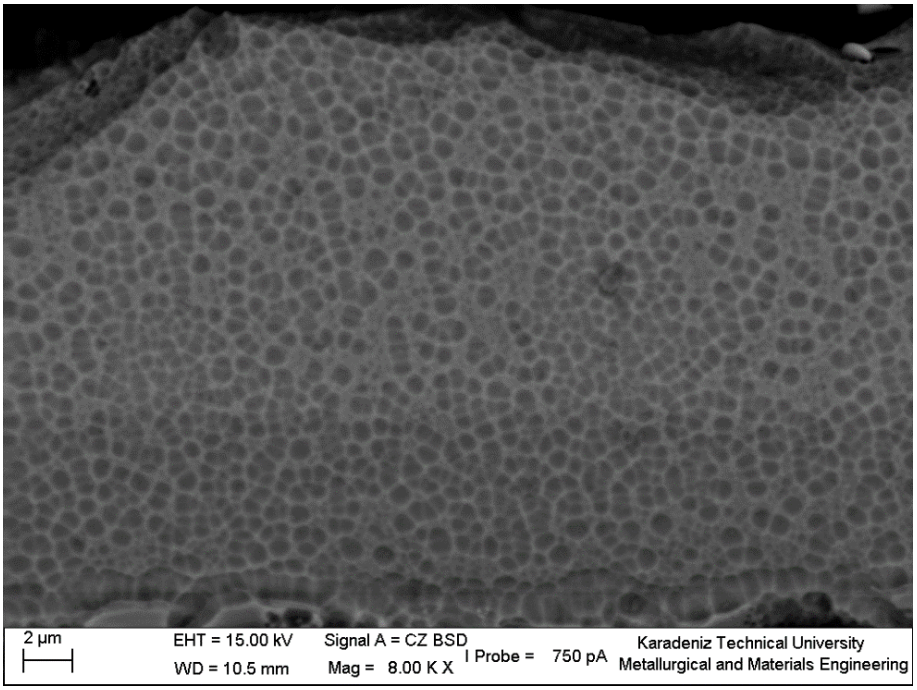
Şekil 3. 98. %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{64}B$ alaşım tozlarının TEM görüntüsü.

iii) Ağırlıkça %7 Ce içeren $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ Alaşım Tozlarının Mikroyapı İncelemeleri

%7 Ce elementi katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı toz üretiminde de hızlı katılaştırılmış pulsu şekilli tozlar elde edilmiştir. Üretilen tozların SEM'de gerçekleştirilen mikroyapı analizleri sonucu çekilen mikrofotoğraflar Şekil 3.100-3.101'de verilmiştir. Görüldüğü üzere, daha önceki toz mikroyapılarına benzer şekilde eş eksenli hücresel bir yapı elde edilmiştir. %7 oranında katılan Ce elementi ayrı bir faz olarak oluşmamış, yapı içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Şekil 3.100'de verilen 11 µm kalınlığındaki pulsu tozun ortalama tane boyutu 0,80 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.101'de verilen 23 µm kalınlığındaki pulsu tozun minimum ve maksimum tane boyutları 0,61 µm-0,96 µm aralığında değişmiştir.

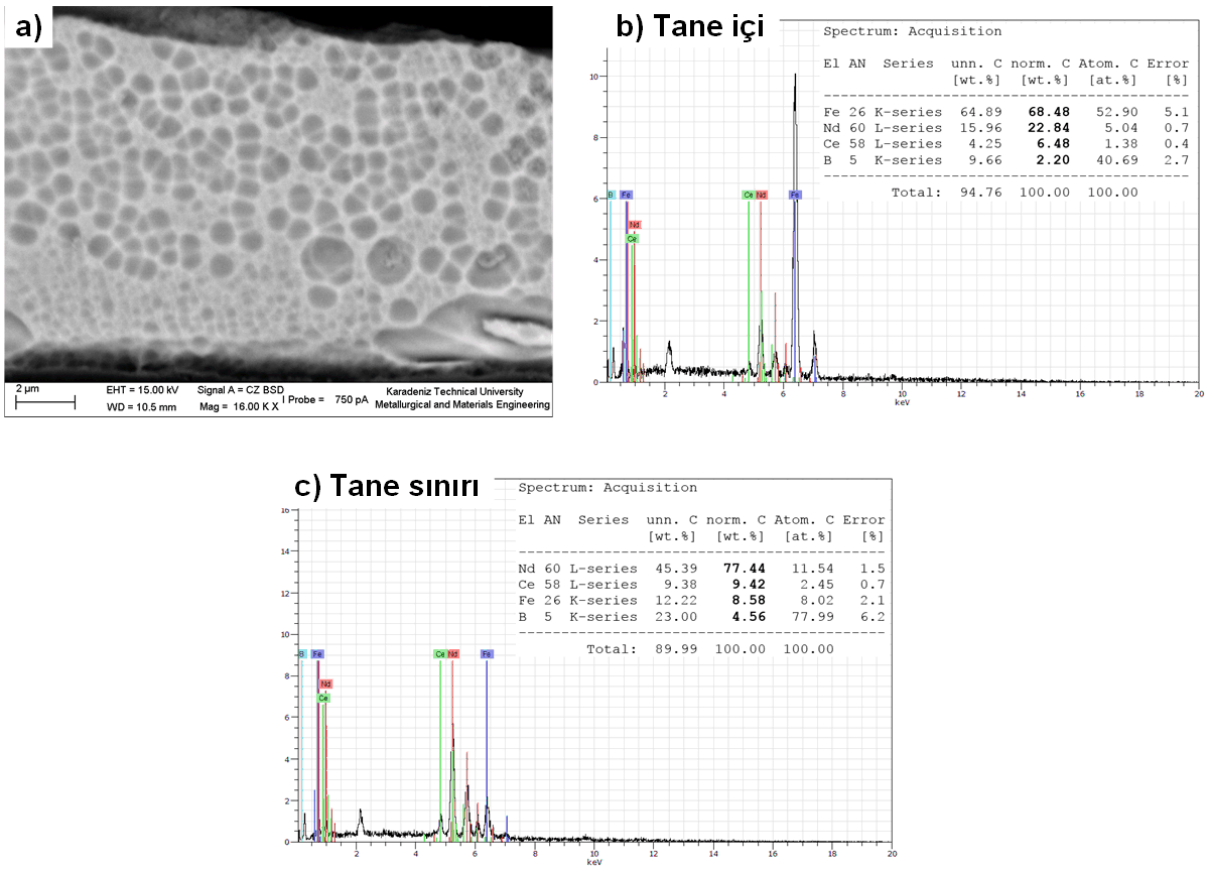


Şekil 3. 99. %7 Ce elementi katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 11 µm.



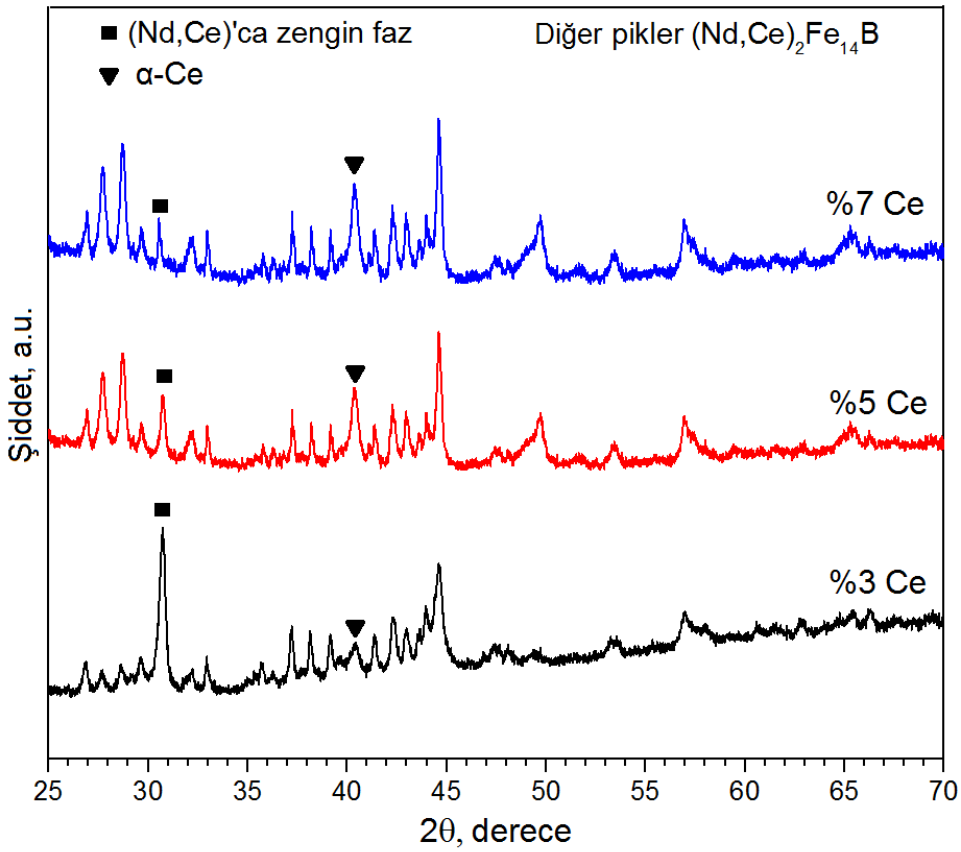
Şekil 3. 100. %7 Ce elementi katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Pulsu toz kesit kalınlığı 23 µm.

Şekil 3.102'de ağırlıkça %7 Ce içeren $Nd_{26}Ce_7Fe_{64}B$ alaşımı tozlarına ait taramalı elektron mikroskobundan alınan EDS analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 3.102.a'da gösterilen mikroyapı fotoğrafı üzerinde gri bölgelerden (tane içi) alınan noktasal EDS analizine göre bu bölgelerin ağırlıkça %68,48 Fe, %22,84 Nd ve %6,48 oranında Ce elementlerini içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.102.b). Bu değerler tane içi bölgenin sert manyetik faz olduğunu göstermektedir. Aynı mikroyapı üzerinden tane sınırlarından alınan EDS analizi sonuçlarına göre Nd'ca zengin fazın %77,44 Nd ve %9,42 Ce elementlerini ihtiva ettiği anlaşılmıştır (Şekil 3.102.c).



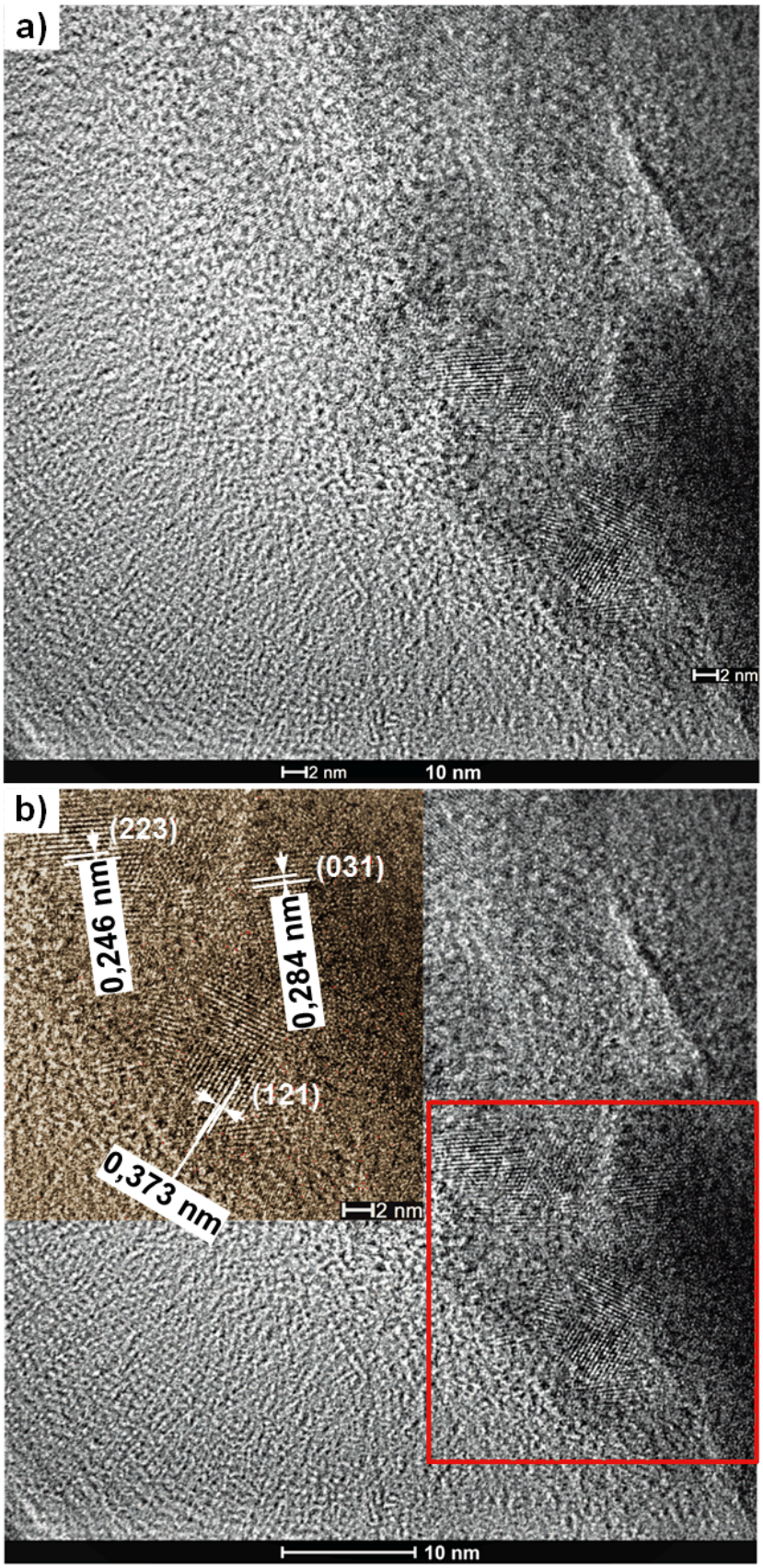
Şekil 3. 101. %7 Ce elementi katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozların mikroyapı ve EDS analiz sonuçları. (a) Mikroyapı görüntüsü, b) $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ sert manyetik fazın EDS analizi, c) Nd'ca zengin fazın EDS analizi.

%7 oranların Ce elementi içeren tozlara ait X-ışını kırınım desenleri, karşılaştırma yapmak bakımından, %3 Ce ve %5 Ce içeren alaşımlara ait XRD grafikleri ile birlikte sunulmuştur (Şekil 3.103). Yapılan Rietvelt analizine göre, Ce elementi oranının artırılması yapıda bulunan Nd'ca zengin faz sürekli olarak azalmış, α-Ce fazının artmasına neden olmuştur. Sert manyetik faz olarak nitelendirilen $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ fazının yapı içindeki ağırlıkça oranı %89,6 iken, α-Ce fazı oranı %9,1 ve Nd'ca zengin fazın ağırlıkça oranı %1,3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 102. Farklı oranlarda Ce elementi içeren alaşımlara ait XRD desenleri.

Şekil 3.104'de $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozlarına TEM görüntüsü verilmiş ve kristalografik yönlenmeleri farklı olan tanelerin düzlemler arası mesafeleri ölçülmüştür. Şekil 3.104.b'de gösterilen kırmızı dikdörtgen içerisine alınan bölgenin büyütülmüş görüntüsü üzerinde düzlemler arası mesafeler her bir tane için hesaplanmıştır. $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ tanelerin düzlemler arasındaki mesafeler sırasıyla 0,246, 0,284, ve 0,373 nm olarak ölçülmüş ve bu değerlere karşılık gelen düzlemler sırasıyla (223), (031), ve (121) düzlemleri olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. 103. $Nd_{26}Ce_7Fe_{64}B$ alaşımı tozlarının TEM görüntüsü.

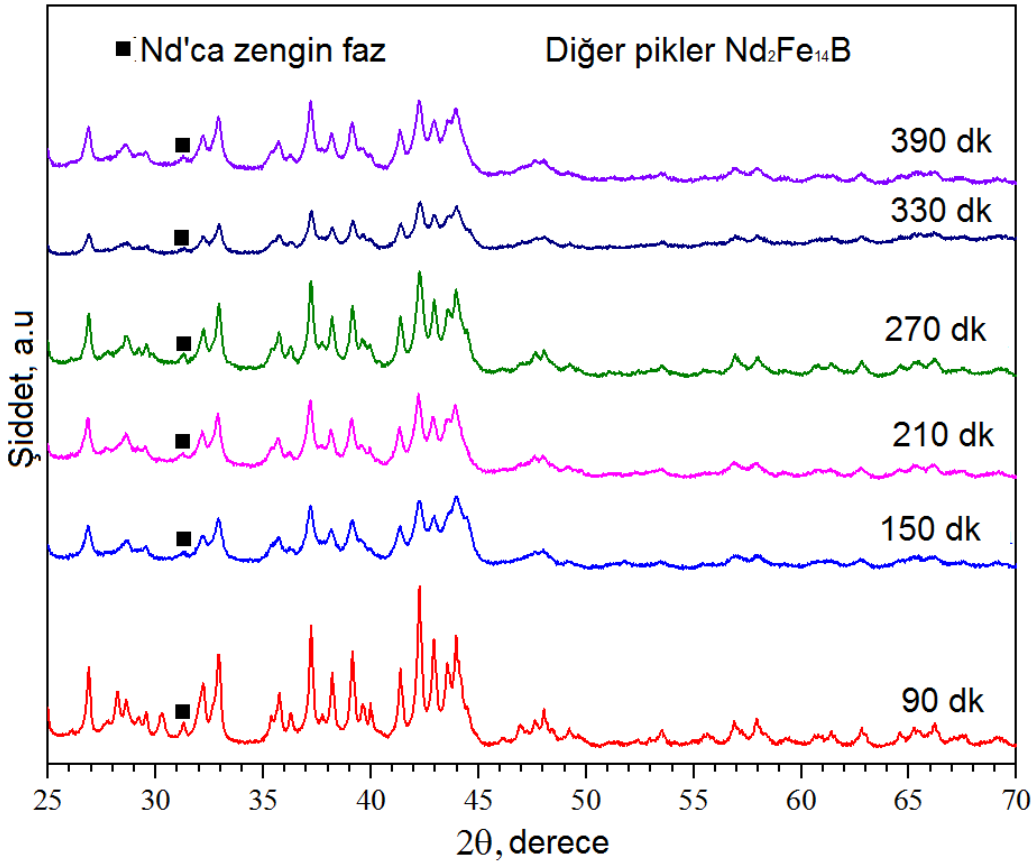
3.4. Öğütülen Katkı Elementsiz ve Katkı Elementli Tozların XRD Analizleri

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere, melt spinning yöntemiyle üretilen gerek katkı elementsiz ve gerekse katkı elementli Nd-Fe-B esaslı mıknatıs tozları doğrudan mıknatıs üretiminde kullanılamayacak kadar büyük boyutludurlar. Literatür çalışmalarından edinilen bilgilerden, Nd-Fe-B esaslı mıknatıs üretiminde optimum toz boyutunun 3-5 µm aralığında olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle, melt spinning yöntemiyle üretilen tozların vakum atmosferi altında ve yüzey etken madde ortamında bilyeli öğütme yöntemiyle öğütülüp boyutlarının küçültülmesi yoluna gidilmiştir. Projenin tüm aşamalarında olduğu gibi, öğütme işleminde de öncelikle katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozları farklı sürelerde öğütülmüş, buradan elde edilen optimum öğütme parametreleri katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların öğütülmesi işleminde uygulanmıştır.

3.4.1. Katkı Elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların XRD Analizi

Melt spinning yöntemiyle katkı elementsiz olarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozları, detayları Bölüm 2.6'da açıklanan öğütme prosesinden geçirilerek, 90, 150, 210, 270, 330 ve 390 dk.'lık öğütme sürelerinde öğütülerek boyutları küçültülmüştür. Proje sonuç raporunun "2.5.1. Element Katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Üretimi" başlıklı bölümünde ve aynı başlık altında verilen Tablo 2.3'te ayrıntılı şekilde açıklandığı üzere, bu projede katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozu üretmek için dört farklı parametre kullanılmıştır. Bu parametreler; 1. soğutmasız düz disk, 2. soğutmasız dokulu disk, 3. -5 °C'ye soğutulan düz disk, 4. -5 °C'ye soğutulan dokulu disk şeklindedir. Gerek projenin 3. ara raporundaki verilerden ve gerekse sonuç raporundaki bulgulardan, manyetik ve termal özellikler bakımından en optimum parametrenin -5 °C'ye soğutulan düz disk olduğu anlaşılmıştır. Bu bilgiler doğrultusunda, XRD analiz sonuçları sadece -5 °C'ye soğutulan düz disk ile üretilen ve 90, 150, 210, 270, 330 ve 390 dak'lık öğütme sürelerinde öğütülen tozlar için verilmiştir.
Bölüm 2.11'de özellikleri verilen X-ışını difraktometresi kullanılarak yapılan ölçüm sonucunda elde edilen X-ışını kırınımı desenleri Şekil 105'de sunulmuştur. Elde edilen bulgulardan, tüm öğütme süreleri için, sert manyetik özelliklere sahip $Nd_2Fe_{14}B$ fazı en hakim faz konumundadır. Buna dışında, yumuşak manyetik özelliklere sahip α-Fe ve Nd'ca zengin fazlarda kırınım desenlerinde bulunmaktadır. Ancak, yapı içerisinde bulunan ve manyetik özellikleri kötü yönde etkileyen α-Fe fazının pik şiddeti öğütme süresinin artmasına bağlı olarak azalmaktadır. Öğütme süresinin maksimuma ulaşmasıyla piklerin birbirleriyle birleşmesi, tozların kristallik derecelerinin azaldığının en önemli göstergesidir. 90-390 dk. arasında öğütülen tozların kırınım desenleri HigScore Plus yazılımında bulunan Reitvelt analizi kullanılarak her bir öğütme süresi için faz oranları hesaplanmıştır. 90 dak öğütülmüş

tozlarda %90,2 olan $Nd_2Fe_{14}B$ fazı oranı, 390 dk. öğütme işlemi sonucunda %99,8'e ulaşmıştır. Buna bağlı olarak Nd'ca zengin faz oranı %9,8'den %0,2 değerine azalmıştır.



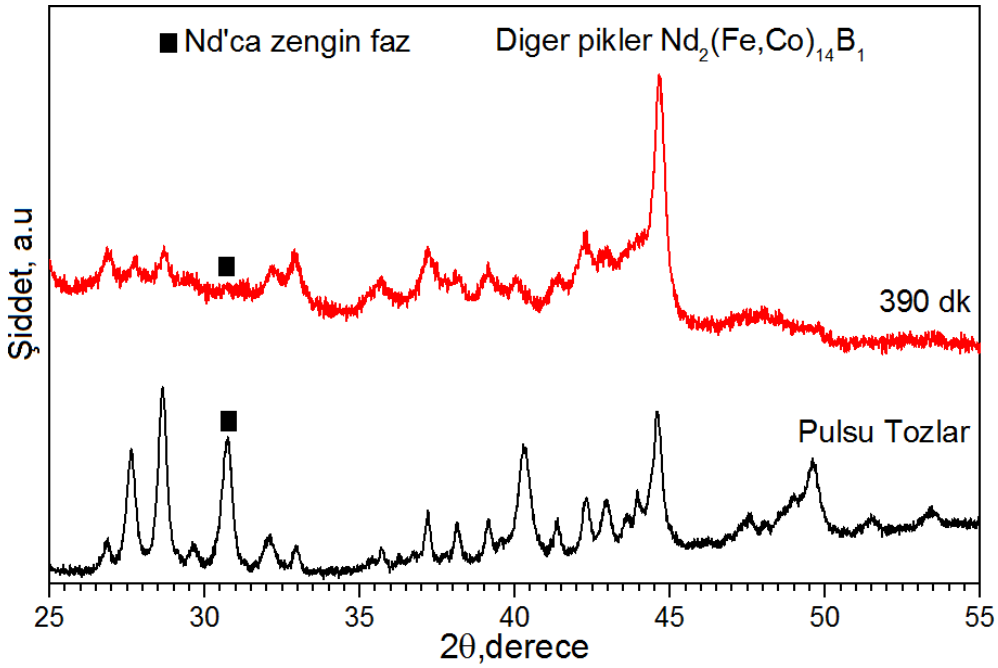
Şekil 3. 104. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşım tozlarının 90, 150, 210, 270, 330 ve 390 dk'lık öğütme işlemi sonrası yapılan XRD analizinden elde edilen kırınım desenleri

3.4.2. Katkı Elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların XRD Analizi

Daha önceki bölümlerde açıklandığı üzere proje kapsamında Fe elementi kontenjanından %2 oranında Co, Ni ve Ti elementleri, Nd elementi kontenjanından %3, %5 ve %7 Ce elementleri $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına katkılanarak ve -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak, katkı elementli alaşım tozları üretilmiştir. Her bir katkı elementi kullanılarak üretilen tozların XRD analizi, karşılaştırma yapmak açısından, öğütülmemiş ve 390 dk.'ya öğütme süresi için birlikte verilmiştir.

i) $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ Alaşımı Tozların XRD Analizi

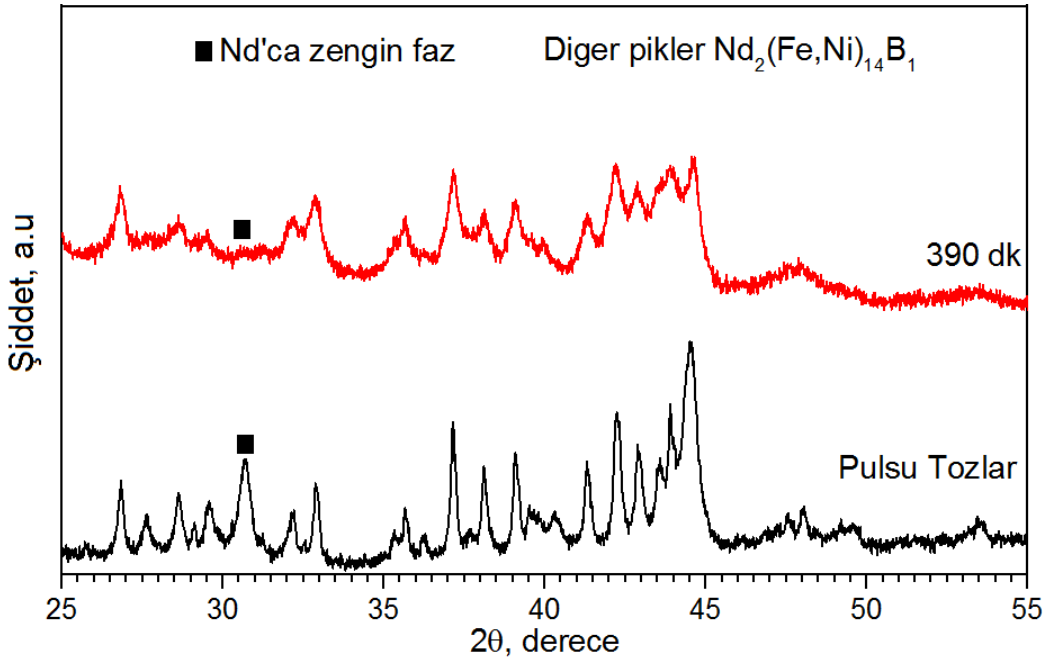
-5 °C'ye soğutulan düz disk ile üretilen öğütülmemiş tozların ve koruyucu atmosfer altında 390 dk. öğütülmüş tozlara ait XRD kırınım deseni Şekil 3.106'da verilmiştir. Görüleceği üzere, her iki kırınım deseni arasında belirgin farklar bulunmaktadır. Melt spinning yöntemiyle üretilen pulsu tozlardaki (011) düzleminde yer alan paramanyetik Nd'ca zengin fazın şiddeti öğütme işlemi ile birlikte azalmaktadır. Uygulanan rietvelt analizi sonucunda öğütülen tozlardaki sert manyetik faz olan $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ fazı oranı %99,8 ve Nd'ca zengin faz oranı ise %0,2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 105. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri.

ii) $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ Alaşımı Tozların XRD Analizi

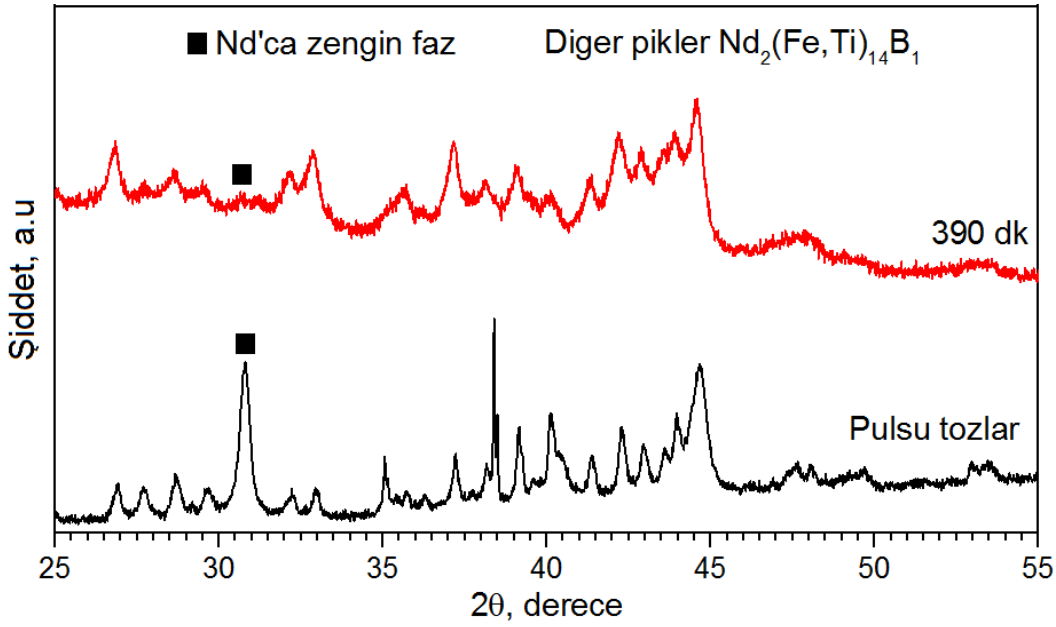
Ağırlıkça %2 oranında Ni içeren $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşım tozları ve 390 dk. öğütme sonrasında yapılan XRD analizi ile elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.107'de verilmiştir. Buna göre, %2 Co içeren alaşım tozlarının öğütülmesine benzer şekilde, 390 dk. öğütme işlemi sonucunda (011) düzleminde yer alan Nd'ca zengin faz neredeyse tamamen yok olmuş durumdadır. Rietvelt analizi sonucuna göre öğütme işlemiyle yapının tamamı $Nd_2(Fe,Ni)_{14}B$ fazından oluşmaktadır. Öte yandan, öğütülmemiş tozlarda 47°'de yer alan kristalin piklerin 390 dk. öğütme işlemi sonucunda amorf yapıya dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 3. 106. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri.

iii) $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ Alaşımı Tozların XRD Analizi

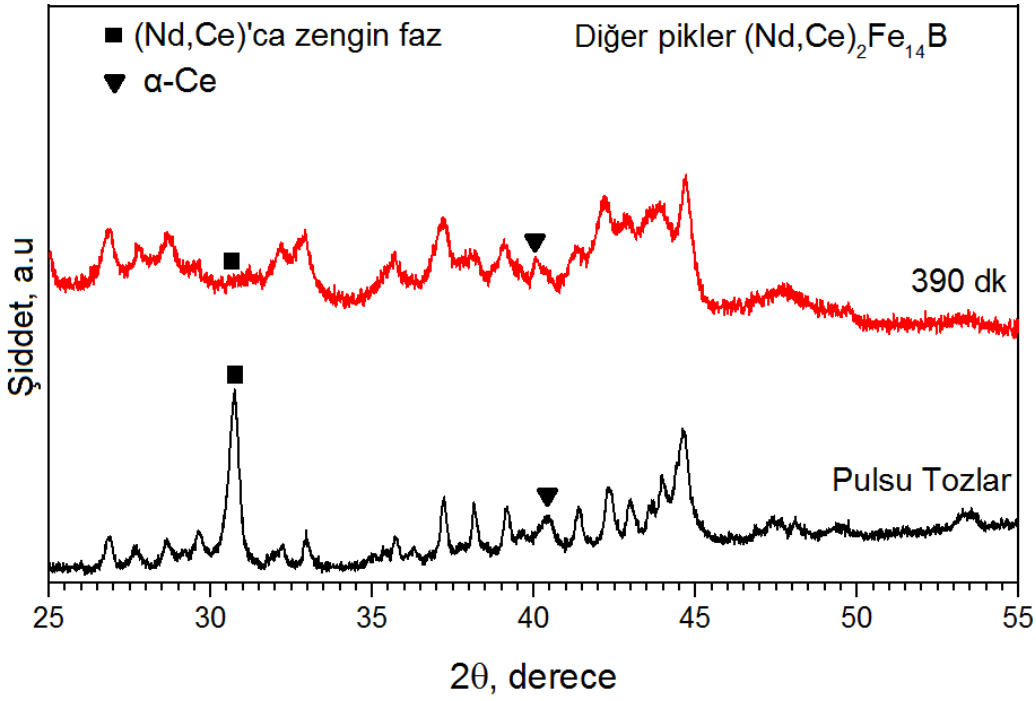
Ti elementi katkılı öğütülmemiş $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozları ile 390 dak öğütme sonrasında elde edilen XRD desenleri Şekil 3.108'de verilmiştir. Burada en belirgin olarak ortaya çıkan özellik, (011) düzleminde yaklaşık 31°'de görünen Nd'ca zengin fazın pik şiddeti öğütme işlemiyle büyük bir azalma göstermiştir. Öğütme işlemi sayesinde, tane sınırlarının yapı içerisinde kırılması ile serbest kalan Nd'ca zengin fazın $Nd_2(Fe,Ti)_{14}B$ fazına katılarak bu fazın oranının artmasına neden olmaktadır. Öğütülmemiş %2 Ti katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozlarda 47°'de ortaya çıkan $Nd_2(Fe,Ti)_{14}B$ kristalli faz, 390 dk. öğütme işlemi sonucunda amorf yapıya dönüşmüştür. Rietvelt analizine göre yapının tamamı $Nd_2(Fe,Ti)_{14}B$ fazından oluşmaktadır.



Şekil 3. 107. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri.

iv) $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların XRD Analizi

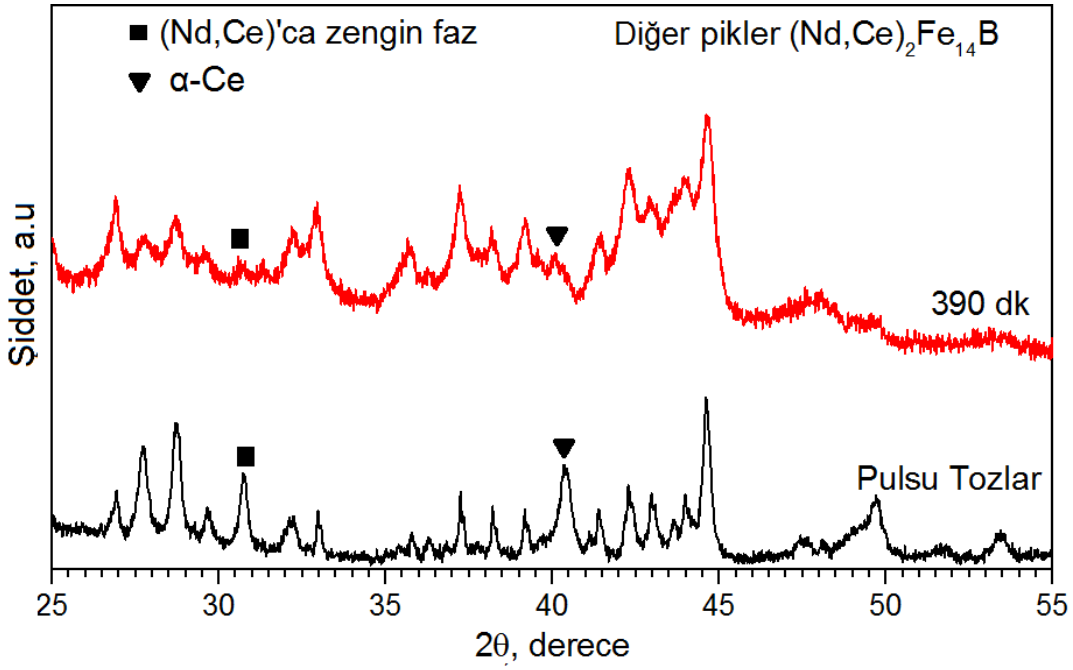
Nd elementi kontenjanından ağırlıkça %3 Ce içeren alaşım tozlarının 390 dak'lık öğütme işlemi sonrasında faz yapısındaki değişim Şekil 3.109'da verilmiştir. Öğütme işlemi ile birlikte Nd'ca zengin fazın piki kaybolurken, 41°'de ortaya çıkan Ce pikinin şiddeti ise bir miktar azalmaktadır. Diğer alaşım tozlarının XRD desenlerinde olduğu gibi, sert manyetik faza ait piklerin şiddetinin genel olarak azaldığı ve 47°'de amorf fazın oluştuğu görülmektedir. 390 dak öğütülmüş tozların Rietvelt analizine göre %99,8 oranında $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ fazından ve %0,2 oranında α-Ce fazından oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 3. 108. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri.

v) $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların XRD Analizi

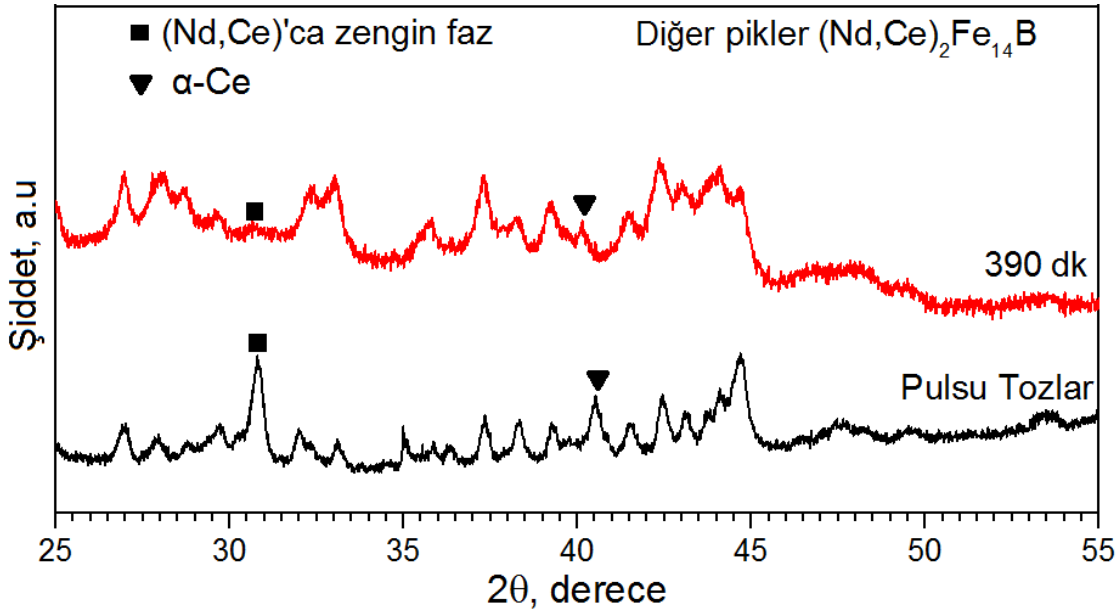
Şekil 3.110'da ağırlıkça %5 Ce içeren alaşım tozlarının 390 dk. öğütülmesi sonrası X-ışını kırınım deseni verilmiştir. Elde edilen kırınım deseni %3 Ce katkılı ve 390 dk. öğütülmüş $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının XRD deseni ile benzerlik göstermektedir. Ancak, α-Ce elementinin pik şiddeti ağırlıkça %5 Ce içeren alaşım tozları için daha fazla azalma göstermiştir. 390 dk. öğütülen $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının Rietvelt analizine göre ağırlıkça %99,9 oranında $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ sert manyetik faz bulunurken %0,1 oranında α-Ce içermektedir.



Şekil 3. 109. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri.

vi) $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların XRD Analizi

%7 Ce elementi katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının öğütülmemiş ve 390 dak'lık öğütme işlemi sonrasında elde edilen XRD desenleri Şekil 3.111'de verilmiştir. Öğütme işlemi ile (011) düzleminde yaklaşık 31°'de görünen Nd'ca zengin fazın pik şiddetinin belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. Öğütülmüş $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozlarında Rietvelt analizine göre ağırlıkça %99,7 oranında $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ sert manyetik faz bulunurken, %0,3 oranında da α-Ce fazı yer almaktadır.



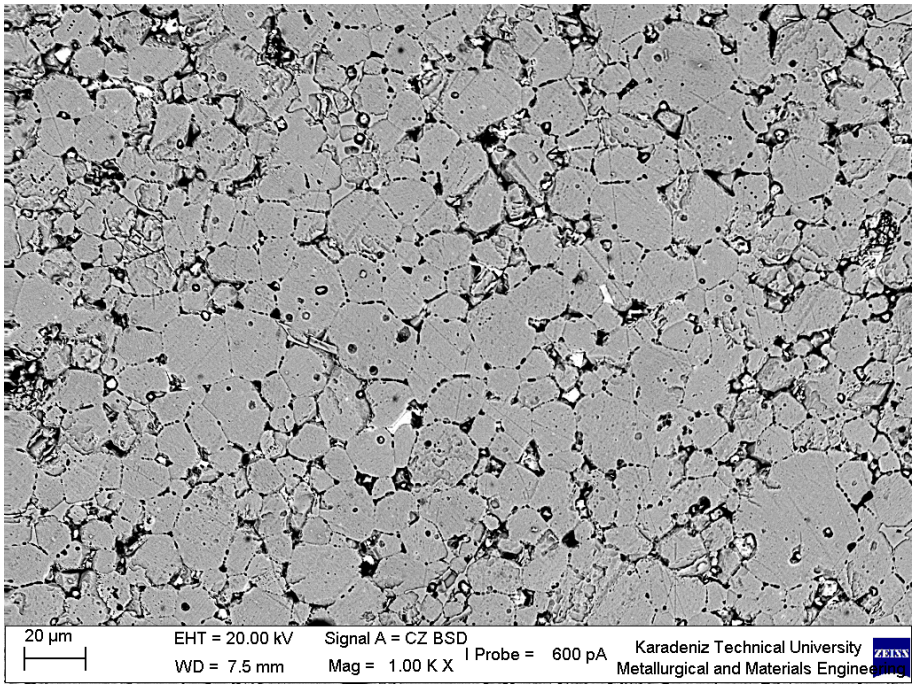
Şekil 3. 111. Melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozların ve 390 dk. öğütülen tozların XRD desenleri.

3.5. Sinterlenen Nd-Fe-B Esaslı Mıknatısların Mikroyapısal İncelemeleri

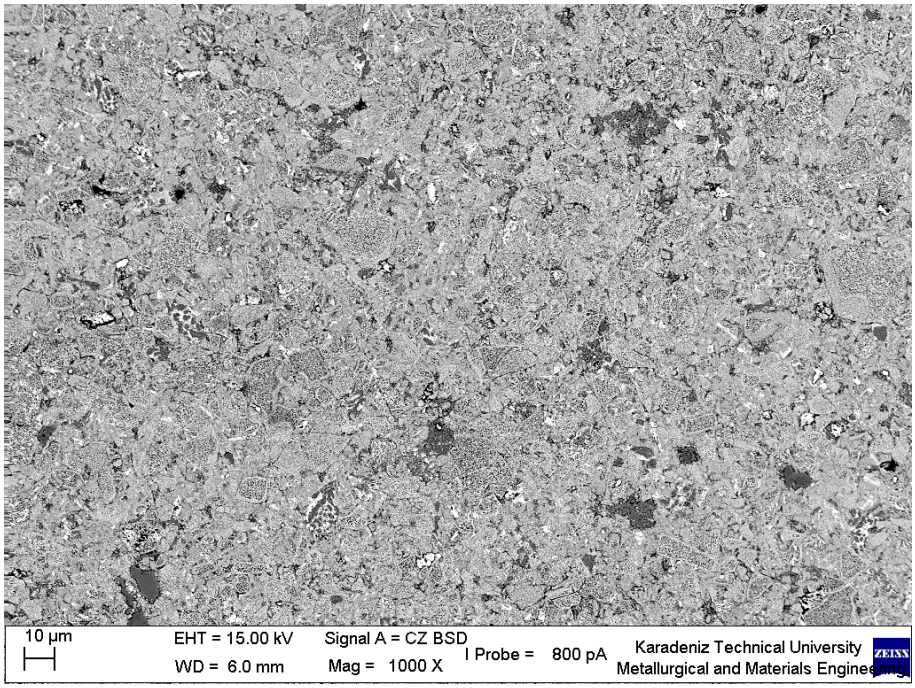
Yüksek yoğunluklu NdFeB esaslı mıknatısların üretilmesinde en yaygın olarak kullanılan üretim yöntemi sinterleme işlemidir. Yüksek yoğunluğun elde edilmesi sırasında yaşanan en önemli problem ise, hızlı katılaştırma ve farklı teknikler kullanılarak üretilen tozların metalurjik yapısının korunmasını sağlamaktır. Bu nedenle, döküm ve sinterleme işlemi sırasında peritektik faz dönüşümü sonucunda ortaya çıkan α-Fe faz dönüşümünün engellenmesi veya çok düşük oranlarda yapı içerisinde oluşturulması gerekmektedir (Xiong, et al. 2002). NdFeB esaslı mıknatısların sinterlenmesi sırasında diğer önemli bir husus da, Nd elementinin oluşturduğu sıvı fazın kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesidir. Yapılan çalışmalarda, tane sınırlarında çökelen Nd'ca zengin fazın pinning mekanizması sayesinde koersiviteyi artırdığı belirtilmektedir (Sagawa and Hirosawa 1988).

Gerçekleştirilen projede, Nd-Fe-B esaslı mıknatısların sinterlenmesi işlemlerinde sinterleme parametrelerinin (sinterleme sıcaklığı ve süresi) belirlenmesinde ilk denemeler -5 °C'ye soğutulan düz disk ile üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan literatür araştırmasında ilgili alaşım için 900-1100 °C arası sinterleme sıcaklığının ve 30-120 dk. sinterleme süresinin en çok kullanılan sinterleme parametreleri olduğu belirlenmiştir. Ön deneyler sonrasında gerçekleştirilen mikroyapısal ve manyetik karakterizasyon çalışmaları sonrası, 1050 °C'de 90 dk.'lık sinterleme koşullarının optimum parametreler olarak bulunmuş ve element katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının sinterleme işlemleri bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

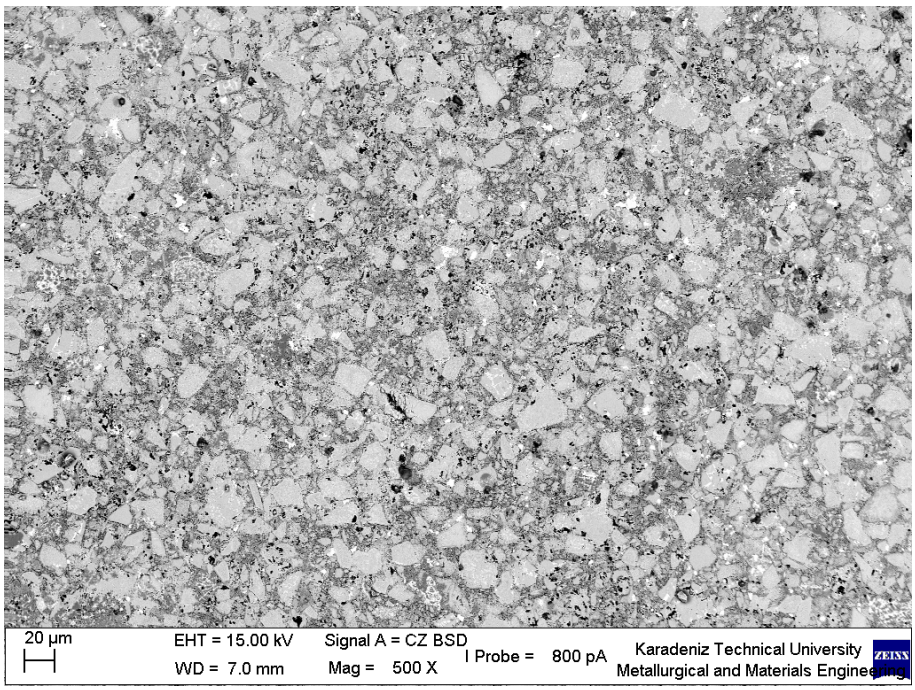
Sinterleme işlemlerinde homojen toz boyutunu sağlamak için 390 dak öğütülen tozlar elek boyutları 20 μm ve 10 μm eleklerle elenmiş ve 10 μm elek üzerinde kalan tozlar sinterleme işleminde kullanılmıştır (Başoğlu and Yanmaz 2013; Cui, et al. 2017; Degri 2014; Kaneko, et al. 2006; Lupu, et al. 2011; Sepehri-Amin, et al. 2011). Sinterleme prosesinin ilk adımında tozlar 15x15 mm kalıp içerisinde 500 MPa altında tek eksenli tek tesirli pres kullanılarak ham mukavemete sahip numuneler üretilmiştir. Üretilen numuneler, proje kapsamında geliştirilen sinterleme kapsülü içerisinde argon atmosferinde ilk olarak 300 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 10 dk. bekletilerek yapı içerisindeki oleik asitin yapıdan tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra, ham parçalar 1050 °C'de 90 dk. boyunca sinterleme kapsülü içerisinde argon atmosferi altında sinterlenmiş, sinterleme sonrası kapsül fırın dışarısına çıkartılarak hızlı soğuması sağlanmıştır. Proje kapsamında gerçekleştirilen tüm sinterleme işlemlerinde elde edilen mikroyapıların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.112-3.118 arasında gösterilmiştir. Element katkısız alaşım tozlarının sinterleme işlemi sonrasında, yapıda manyetik özellikleri kötü yönde etkileyen α-Fe fazının oluşumu engellenmiştir. Mikroyapıda koyu gri renkteki yapı $Nd_2Fe_{14}B$ fazını temsil ederken, beyaz renkte ve nispeten az miktardaki bölgeler ise Nd'ca zengin fazı göstermektedir (Şekil 3.112). Ağırlıkça %2 oranında Co ve Ni elemeni içeren $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ (Şekil 3.113) ve $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ (Şekil 3.114) alaşımlarının sinterlenmesi sonucunda, katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımın mikroyapısından farklı olarak yapıda α-Fe oluşmuştur. Szymura ve ark. yapmış oldukları çalışmada bazı element ilavelerinin Fe atomların kristal kafes içerisinde $8j_2$ konumuna tercihli olarak hareket ettiklerini, bu davranışın manyetik özellikleri negatif yönde, termal özelliklerini ise pozitif yönde etkilediğini vurgulamıştır (Szymura, et al. 1991). Belirtilen bu durum Ti elementi katkılı tozların sinterlenmesinde gözlenmemiştir. Ağırlıkça %2 oranında Ti içeren alaşımın mikro yapısında beyaz renkteki Nd'ca zengin faz, diğer sinterleme işlemlerinde olduğu gibi, parçacıkların temas noktalarında bulunmaktadır (Şekil 3.115). Ağırlıkça %3, %5 ve %7 oranında Ce elementi içeren alaşım tozlarının sinterlemesinde katkı elementsiz alaşım tozlarının sinterlenmesine benzer mikroyapılar elde edilmiş ve artan Ce elementi oranı sinterleme sonrası mikroyapıda önemli bir farklılığa sebep olmamıştır. Her üç farklı Ce oranındaki sinterlenmiş numunelerde gri renkteki bölgeler (Nd,Ce)2Fe14B fazını, parçacıkların temas noktalarında ortaya çıkan ve beyaz renkteki faz ise (Nd,Ce)'ca zengin fazı göstermektedir.



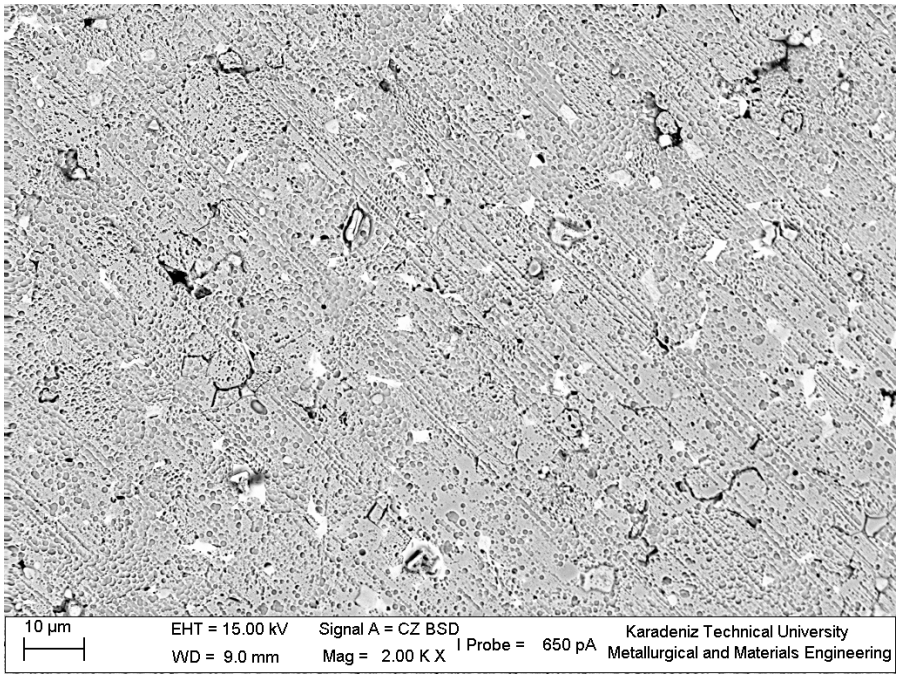
Şekil 3. 110. Katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.



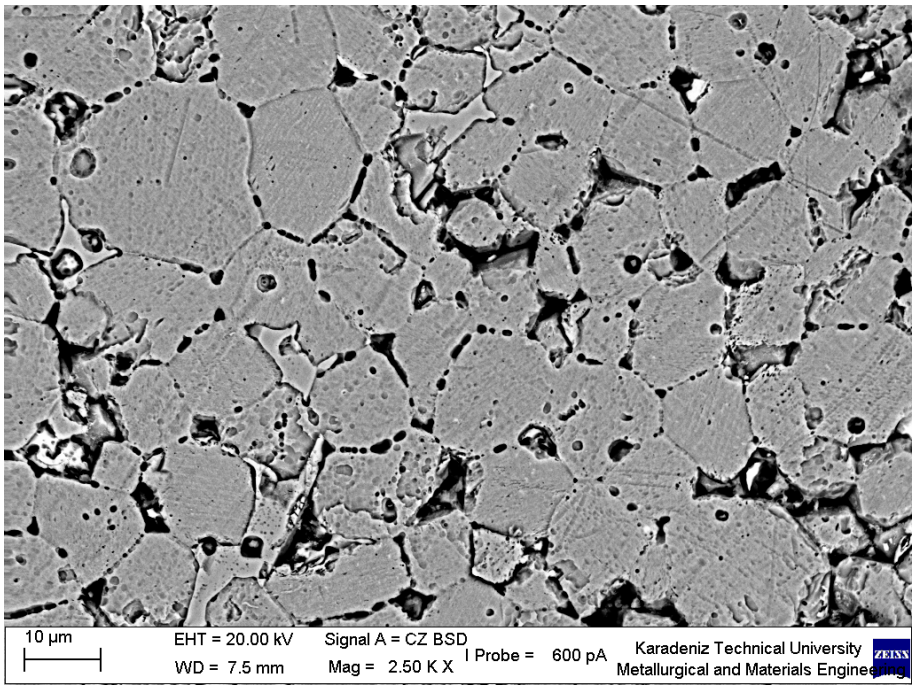
Şekil 3. 111. Co katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.



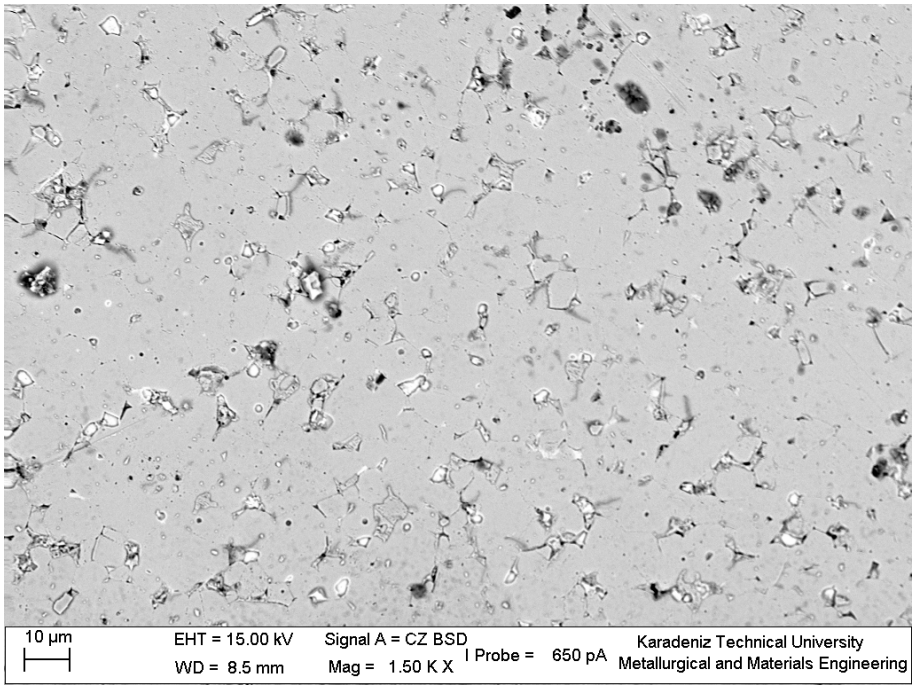
Şekil 3. 112. Ni katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.



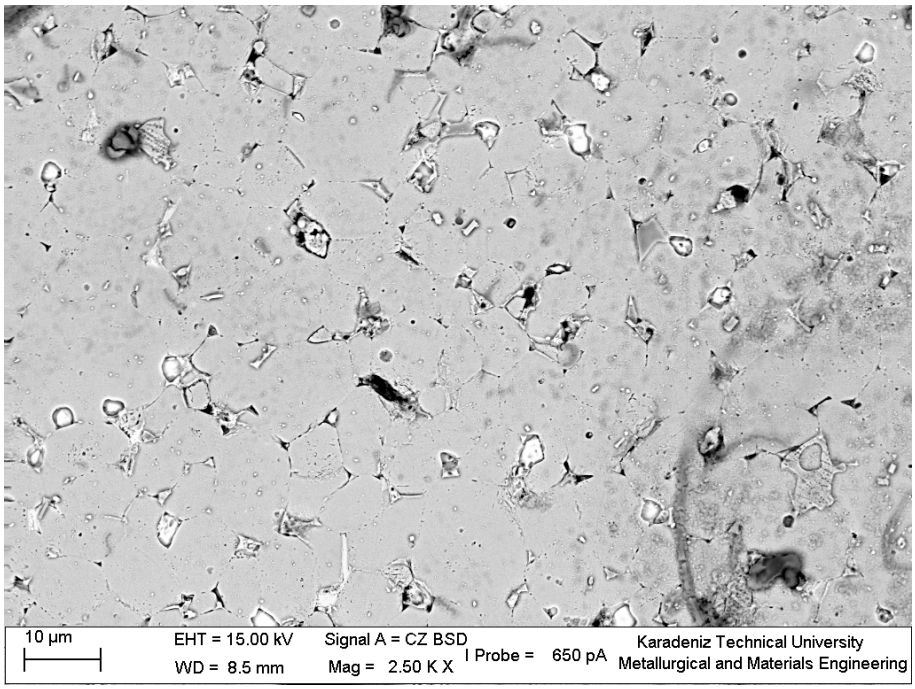
Şekil 3. 113. Ti katkı elementli $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.



Şekil 3. 114. %3 Ce katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.



Şekil 3. 115. %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.



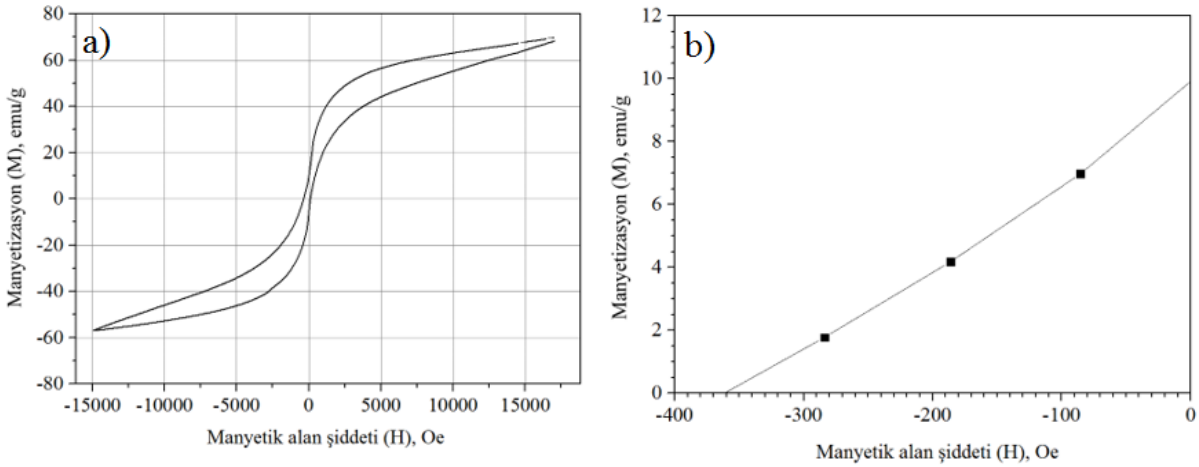
Şekil 3. 116. %7 Ce katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozlarının sinterleme sonrası SEM'de çekilen mikroyapısı.

3.6. Manyetik Özelliklerin İncelenmesi

Proje kapsamında üretilen malzemelerin manyetik karakteristiklerini belirlemek amacıyla özellikleri Bölüm 2.13'te verilmiş olan titreşimli örnek manyetometresi (VSM) cihazı kullanılmıştır. Manyetik ölçümlere ingot halindeki $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımı ile başlanmış, yapılan ölçümlerle alaşımın manyetik özellikleri ortaya çıkartılmıştır. Daha sonra, melt spinning yöntemiyle farklı yüzey özelliklerine ve soğutma şartlarına sahip diskler kullanılarak üretilen katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların manyetik özellikleri ölçülmüştür. Farklı öğütme süreleri ile öğütülen katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların öğütme sürelerine bağlı olarak VSM ölçümleri gerçekleştirilmiş, böylece manyetik özellikler bakımından en optimum öğütme süresi belirlenmiştir. En son aşamada, katkı elementli olarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlar optimum öğütme süresinde öğütülerek manyetik karakteristikler ortaya konmuştur.

3.6.1. İngot Alaşımın Manyetik Karakterizasyonu

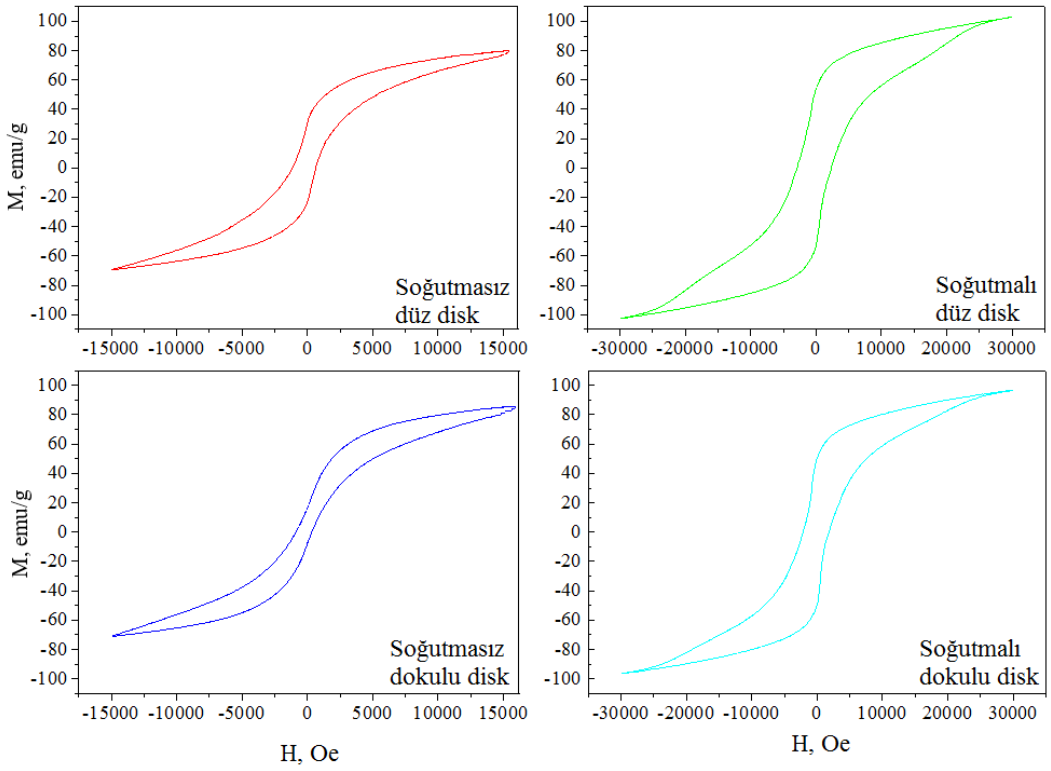
Oda sıcaklığında manyetik ölçümleri yapılan ve Şekil 3.119'da M-H histerezis eğrisi verilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımında, kalıcı manyetizasyon ve koersivite değerleri sırasıyla 9,990 emu/g ve 359 Oe olarak bulunmuştur. İngot alaşımın mikroyapısının ayrıntılı olarak açıklandığı Bölüm 3.2.1'de, $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımının sahip olduğu dendritik kaba mikroyapı ve yapı içerisinde bulunan yumuşak manyetik fazın (α-Fe) miktarlarının yüksek olması, koersivite değerinin nispeten düşük olmasına neden olmuştur. Ayrıca, yapı içeresindeki Nd'ca zengin fazın bazı bölgelerde tane sınırlarında bulunması, bazı bölgelerde ise ayrı faz bölgeleri oluşturmasından dolayı kalıcı mıknatıslık değeri düşük bulunmuştur.



Şekil 3. 117. a) $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımının M-H eğrisi, b) ikinci bölgeden alınan demanyetizasyon eğrisi.

3.6.2. Katkı Elementsiz ve Öğütülmemiş $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu

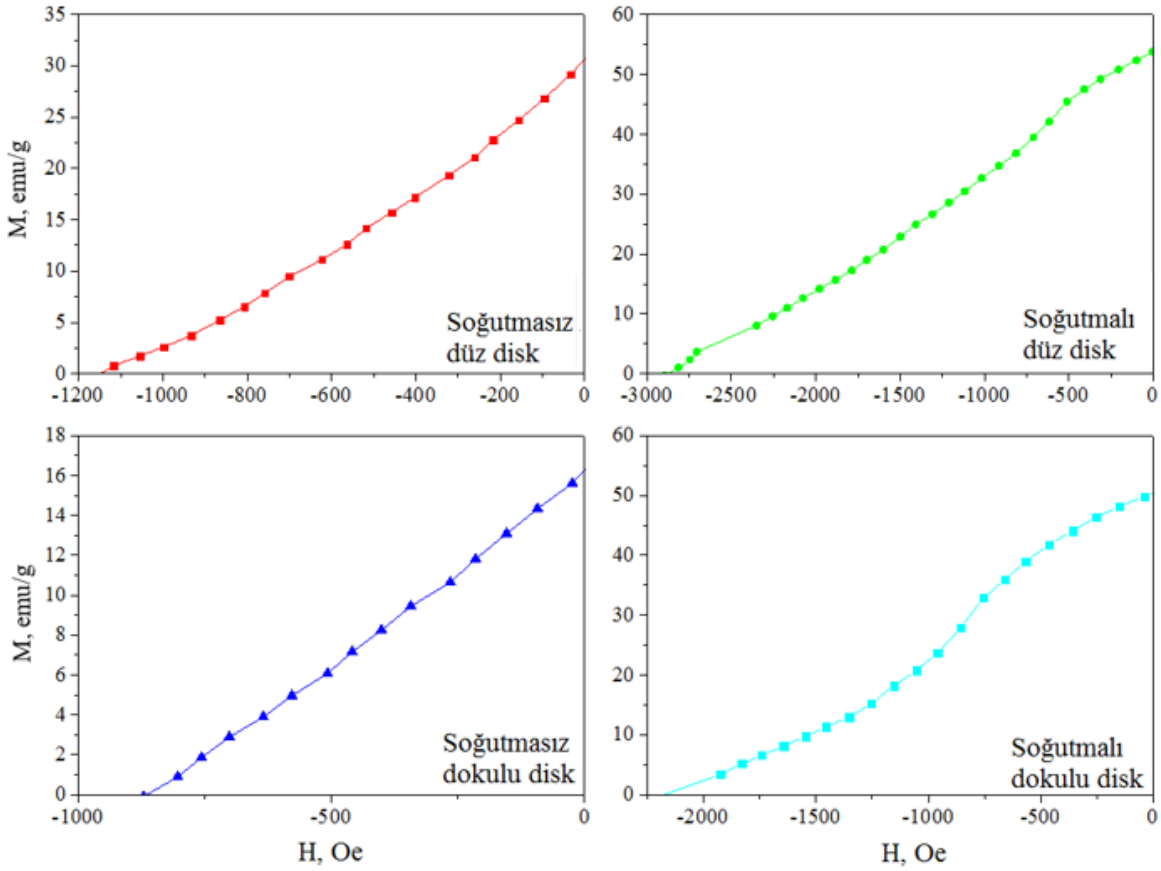
NdFeB esaslı mıknatısların manyetik özellikleri büyük ölçüde mikroyapıya bağlıdır ve nispeten ince yapılarla daha yüksek manyetik özellikler elde edilebilmektedir. Bu projenin en önemli amaçlarından biri de, çeşitli yöntem ve teknikleri kullanarak nihai ürünün mikroyapısı üzerinde değişmeler yaparak arzu edilen manyetik özelliklere ulaşmaktır. Tozları öğüterek boyutlarını küçültmek, melt spinning diskini soğutmak çabaları bu kapsamda yapılmış çalışmalar olarak değerlendirilebilir. Şekil 3.120'de farklı disk yüzey profili ve disk soğutma şartlarında melt spinning yöntemiyle üretilen, katkı elementsiz ve öğütülmemiş durumdaki $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozlara ait M-H eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 3. 118. Farklı üretim şartlarında melt spinning yöntemiyle üretilen, katkı elementsiz ve öğütülmemiş durumdaki $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların M-H eğrileri.

Yukarıda verilen M-H eğrilerinin demanyetizasyon bölgeleri (ikinci bölge) Şekil 3.121'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu eğrilerin X eksenini kestiği noktalar dikkate alındığında, artan soğuma hızının koersiviteyi artırdığı görülmektedir. Soğutmasız düz disk ile yapılan üretimlerde koersivite değeri 1,143 kOe iken, -5 °C'ye soğutmalı disk ile üretilen tozlarda koersivite değeri 2,842 kOe değerine yükselmiştir. Aynı şekilde, oda sıcaklığında ve -5 °C'ye soğutulan dokulu disk ile üretilen tozların koersivite değerleri sırasıyla 870 Oe'den 2,158

kOe'e artmıştır. Soğutmalı disk şartlarında koersivitenin artmasındaki birinci neden, toz oluşumu esnasında sıvıdan katıya geçişte soğuma hızının çok yüksek oluşundan dolayı peritektik dönüşümün bastırılması, bu sayede yumuşak manyetik özelliklere sahip olan α-Fe fazının oluşumunun engellenmesi, sert manyetik özellikteki $Nd_2Fe_{14}B$ fazın oluşturulması olarak açıklanabilir. Koersivitenin artmasındaki ikinci sebep ise mikroyapı tane boyutunun çok küçülmesi ile single domain boyutlarına yaklaşılması olarak açıklanabilir (Brown, et al. 2014; Hono and Sepehri-Amin 2012).

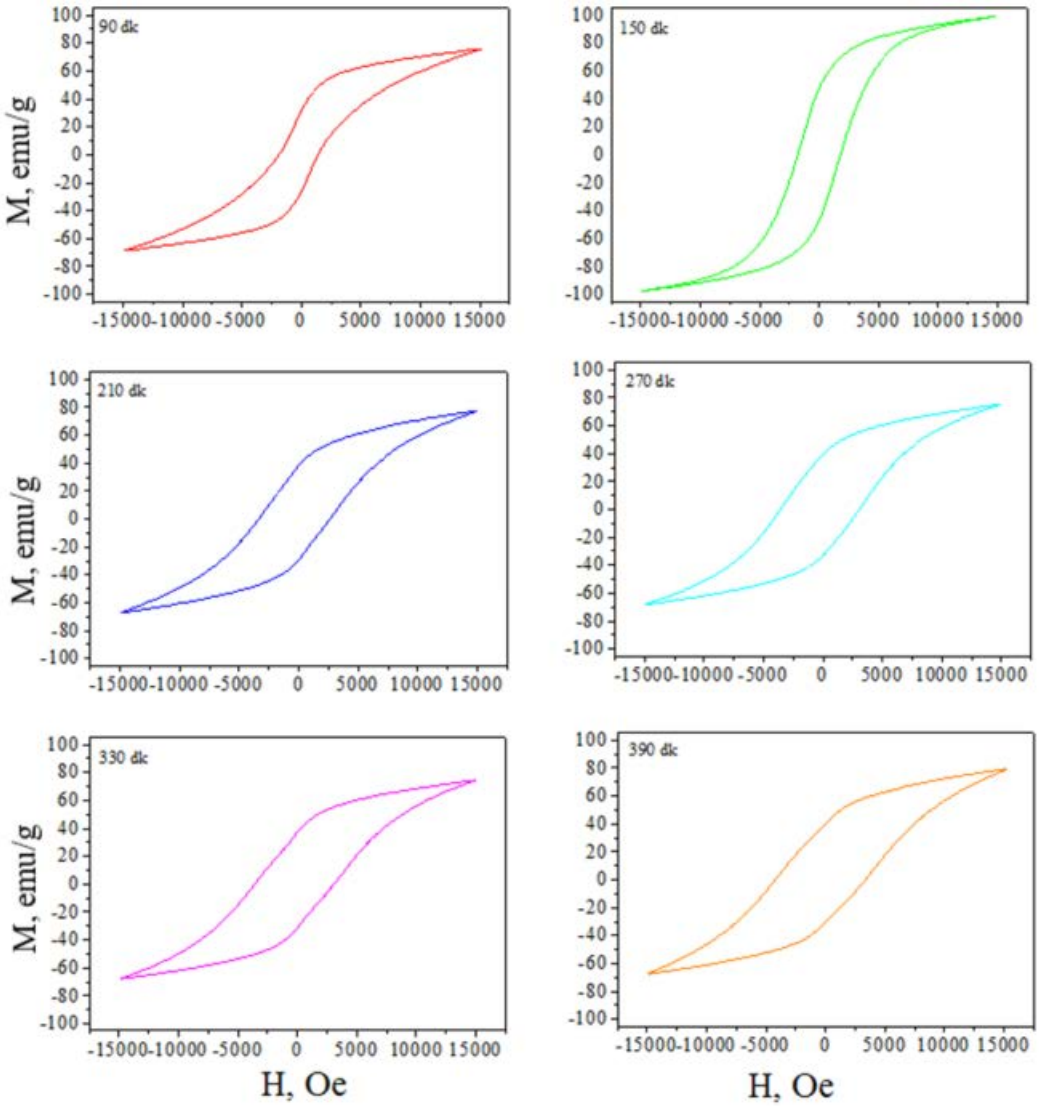


Şekil 3. 119. Farklı üretim şartlarımda üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların M-H eğrilerinin ikinci bölgelerinden alınan demanyetizasyon eğrileri.

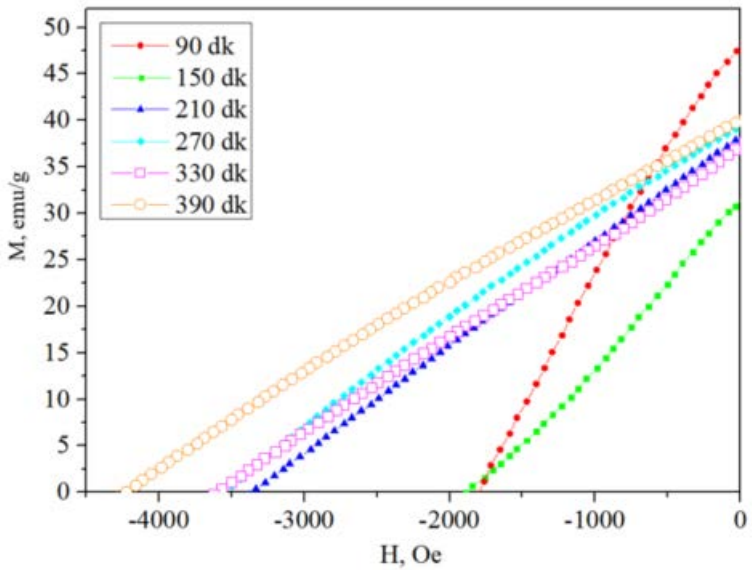
3.6.3. Katkı Elementsiz ve Soğutmasız Düz Disk İle Üretilmiş, Öğütülmüş $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu

Öğütme işleminde azalan tane boyutunun manyetik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla her bir öğütme süresi için VSM analizi yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda, artan öğütme süresi ve buna bağlı olarak azalan toz boyutu ile birlikte koersivite değerinin attığı görülmüştür. Düz disk kullanılarak oda sıcaklığında üretilen pulsu tozların, 90-390 dk. arasında farklı öğütme sürelerinde öğütülmesi sonucu elde edilen M-H eğrileri Şekil 3.122'de

verilmiştir. Öğütme süresinin artmasına bağlı olarak M-H eğrilerinin genişliği artmakta, eğriler şekilsel olarak daha homojen hale gelmektedir. Bunun nedeni, ferromanyetik faz olan $Nd_2Fe_{14}B$ fazının ve diğer yumuşak manyetik fazların öğütme işlemiyle homojen olarak kırılıp dağılması olarak gösterilmektedir (Akdogan, et al. 2009; Akdogan, et al. 2011; Chakka, et al. 2006; Jurczyk 1996; Saravanan, et al. 2007; Simeonidis, et al. 2011). Öğütme süresine bağlı olarak değişen ve ikinci bölgeden alınan demanyetizasyon eğrileri Şekil 3.123'de sunulmuştur. Buna göre, 90'lik öğütme süresi için koersivite değeri 1,795 kOe olarak bulunmuştur. Öğütme süresinin 60 dk.'lık aralıklarla 390 dakikaya kadar artırılması ile koersivite değerleri sırasıyla 1,894, 3,351, 3,612 ve 4,222 kOe değerlerine artmıştır. Cui ve arkadaşlarının $Nd_{15.5}Fe_{78.5}B_6$ alaşımı kullanılarak oleik asit ile oluşturulan koruyucu atmosferde 0-6 saat arasında gerçekleştirdikleri öğütme işlemi sonucunda maksimum koersivite değerini, 6 saatlik öğütme işlemi sonucunda 3,5 kOe olarak belirlemişlerdir.



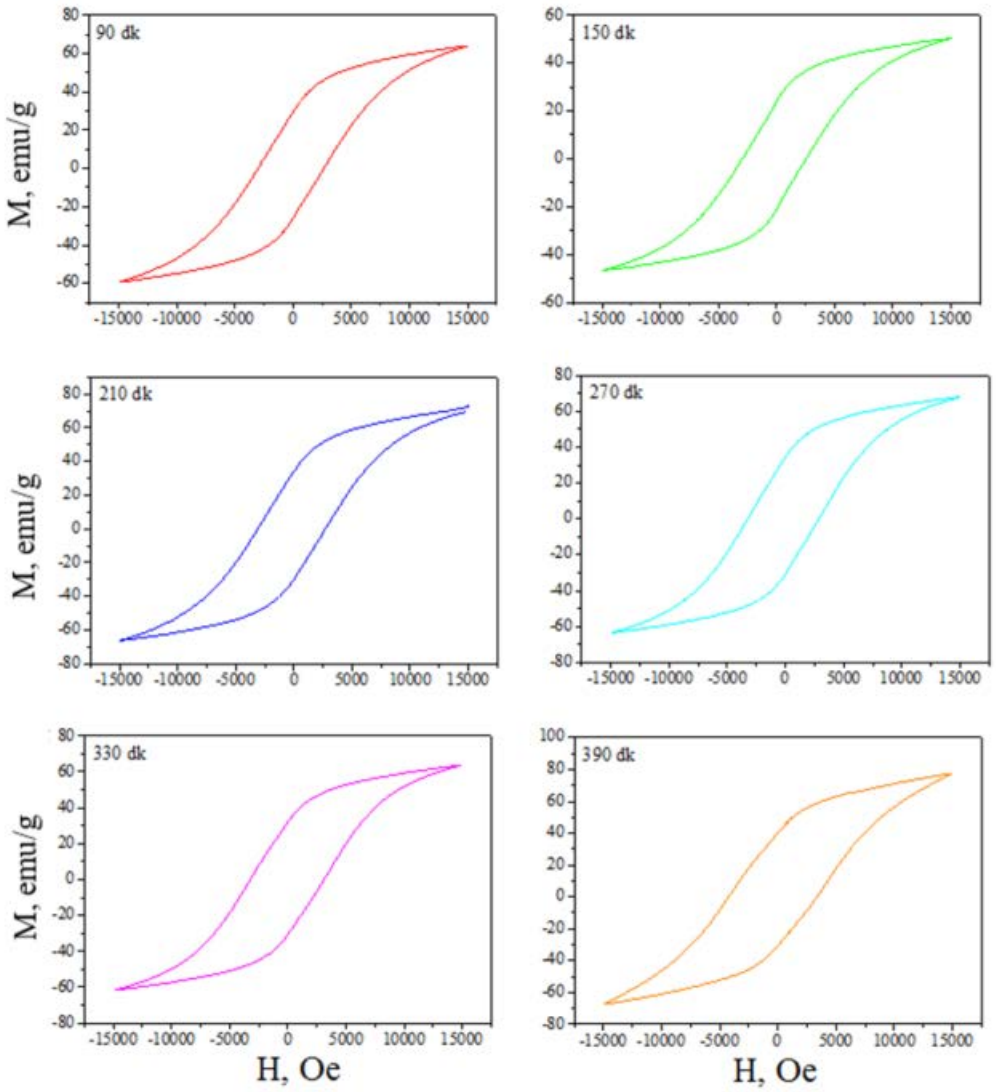
Şekil 3. 120. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri.



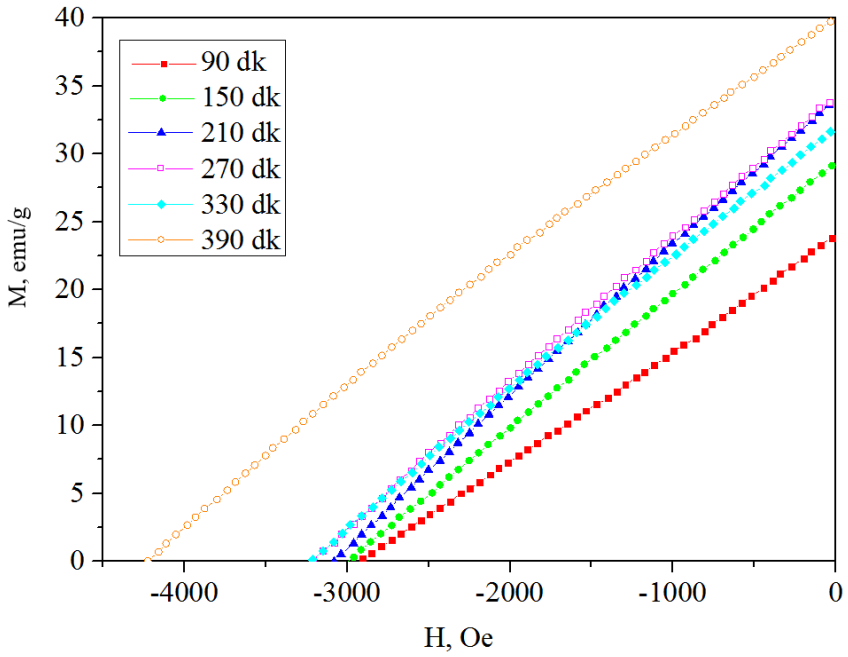
Şekil 3. 121. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri.

3.6.4. Katkı Elementsiz ve -5 °C'ye Soğutulan Düz Disk İle Üretilmiş, Öğütülmüş $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu

-5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların, farklı sürelerde gerçekleştirilen öğütme işleminden sonra alınan VSM ölçümleri sonucu çizilen M-H eğrileri Şekil 3.124'de verilmiştir. Oda sıcaklığında üretilen pulsu tozların M-H eğrilerine benzer olarak, öğütme süresinin artmasıyla birlikte eğriler genişlemektedir. Diğer bir benzerlik de M-H eğrilerinde şekilsel bozuklukların 90 dk'lık öğütme sonrası oradan kalkmasıdır. Şekil 3.125'de verilen demanyetizasyon eğrileri incelendiğinde 90, 210, 270, 330, 390 dk'lık altı öğütme süresi için koersivite değerleri sırasıyla 2,884, 2,960, 3,060, 3,220, 3,225, 4,375 kOe olarak bulunmuştur.



Şekil 3. 122. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen ve öğütme işlemine tabi tutulan tozların öğütme süresine bağlı olarak M-H eğrilerinin değişimi.

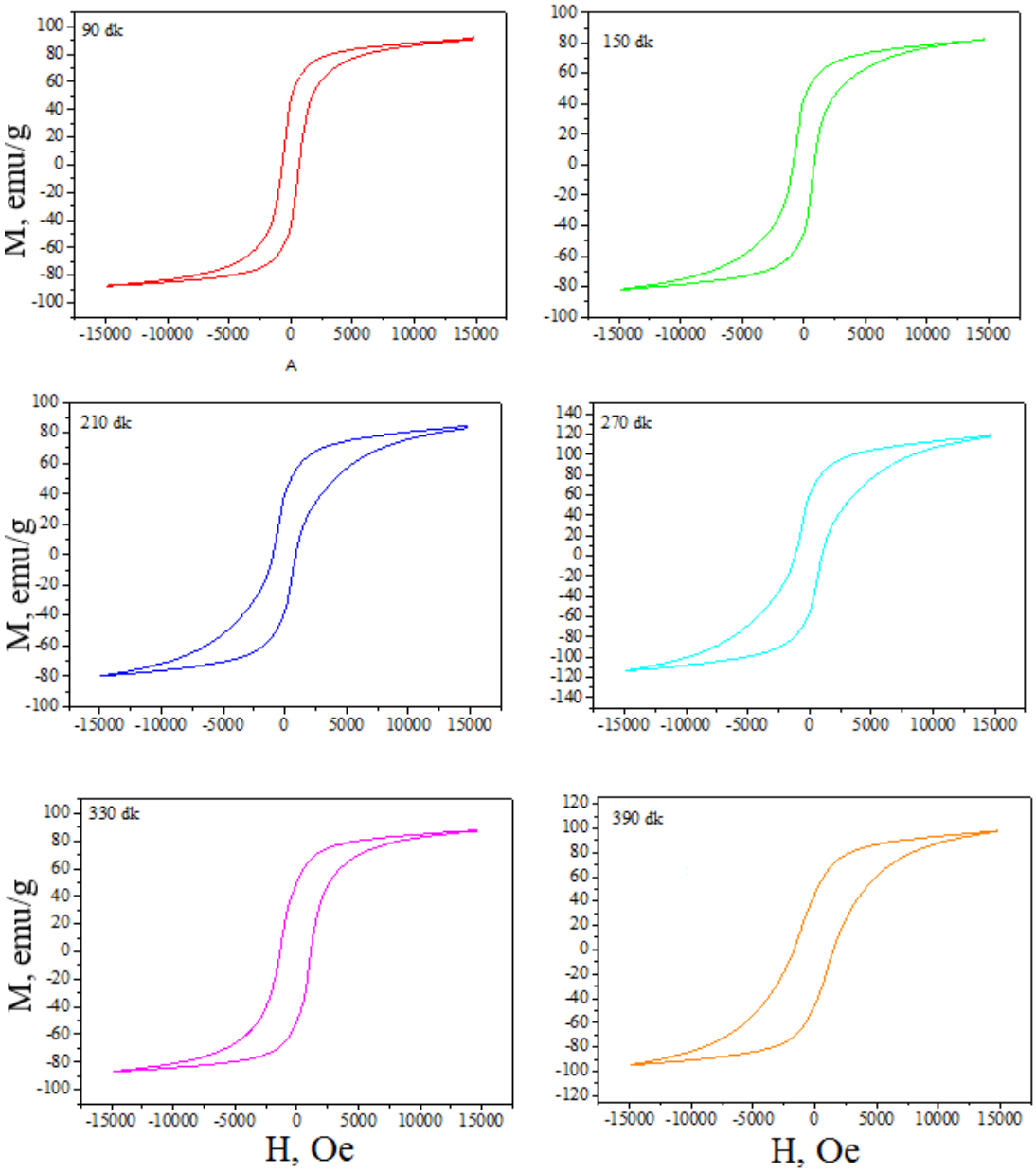


Şekil 3. 123. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen ve öğütme işlemine tabi tutulan tozların öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri.

3.6.5. Katkı Elementsiz ve Soğutmasız Dokulu Disk İle Üretilmiş, Öğütülmüş $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu

Soğutmasız dokulu disk kullanılarak yapılan toz üretiminde ve sonrasındaki toz öğütme işleminde, düz disk kullanılarak yapılan üretimlere benzer şekilde, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak M-H eğrilerinde genişleme görülürken aynı zamanda eğrilerde faz geçişlerinden dolayı meydana gelen süreksizlikler ortadan kalkmıştır (Şekil 3.126). Ancak düz disk ile üretilen pulsu tozların öğütülmesinde bu süreksizlikler 90 dk'lık öğütme sonucu ortadan kalkarken, dokulu disk ile üretilen küresel tozların öğütülmesiyle birlikte bu süreksizlikler 330 dk'lık öğütme süresi sonrasında ortadan kalkmıştır. Yumuşak manyetik fazlar (Nd'ca zengin faz ve α-Fe) 330 dak gibi uzun süre sonra yapı içeresinde tamamen dağılmış ve M-H eğrisinde belirgin bir düzelme meydana gelmiştir. Dokulu disk ile üretilen ve koruyucu ortam şartlarında öğütülen tozların koersiviteleri düz disk ile üretilen tozlardan çok daha düşüktür. Küresel tozların şekilleri itibariyle daha geç soğumaları ve dendritik yapılı olarak katılaşmaları koerisivite değerlerinin düşmesine neden olmaktadır. D.J. Branagan ve ark. yapmış oldukları çalışmada, gaz atomizasyon yöntemi ile Nd-Fe-B esaslı alaşım tozları üretmişler ve üretilen tozların boyutlarının katılaşma şekli üzerinde önemli bir etken olduğunu ve 10 μm altındaki tozların hücresel katılaştıklarını, bunun üzerindeki tozların ise dendrtitik katılaştığını ifade etmişlerdir. Buna bağlı olarak da manyetik özelliklerin toz boyutuna göre değiştiğini ve 10 μm altındaki tozlar için koersivite değerini yaklaşık olarak 2,5 kOe olarak

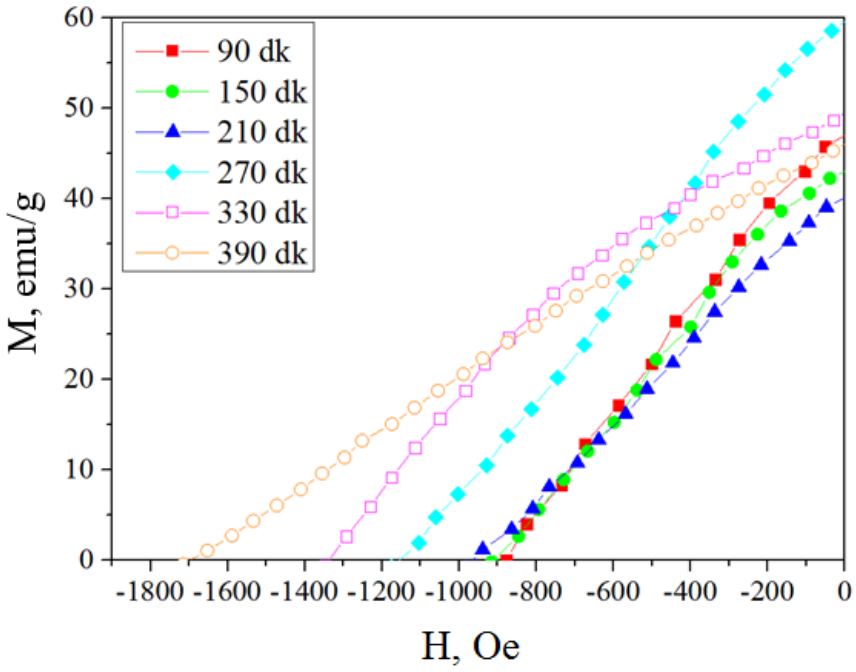
bulmuşlardır (Branagan, et al. 1998). Yoshiki Sakaguchi ve arkadaşlarının gaz atomizasyon yöntemini kullanarak $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımından küresel toz elde etmişler, artan soğuma hızı ve azalan tane boyutu ile koersivitenin arttığı rapor etmişlerdir.



Şekil 3. 124. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri.

Şekil 3.127'de verilen demanyetizasyon eğrileri incelendiğinde, öğütme süresiyle birlikte koersivite değerinin arttığı, ancak bu artışın düz disk ile üretilen pulsu tozların öğütülmesiyle elde edilen koersivite değerlerinden oldukça düşük olduğu görülecektir. Minimum öğütme

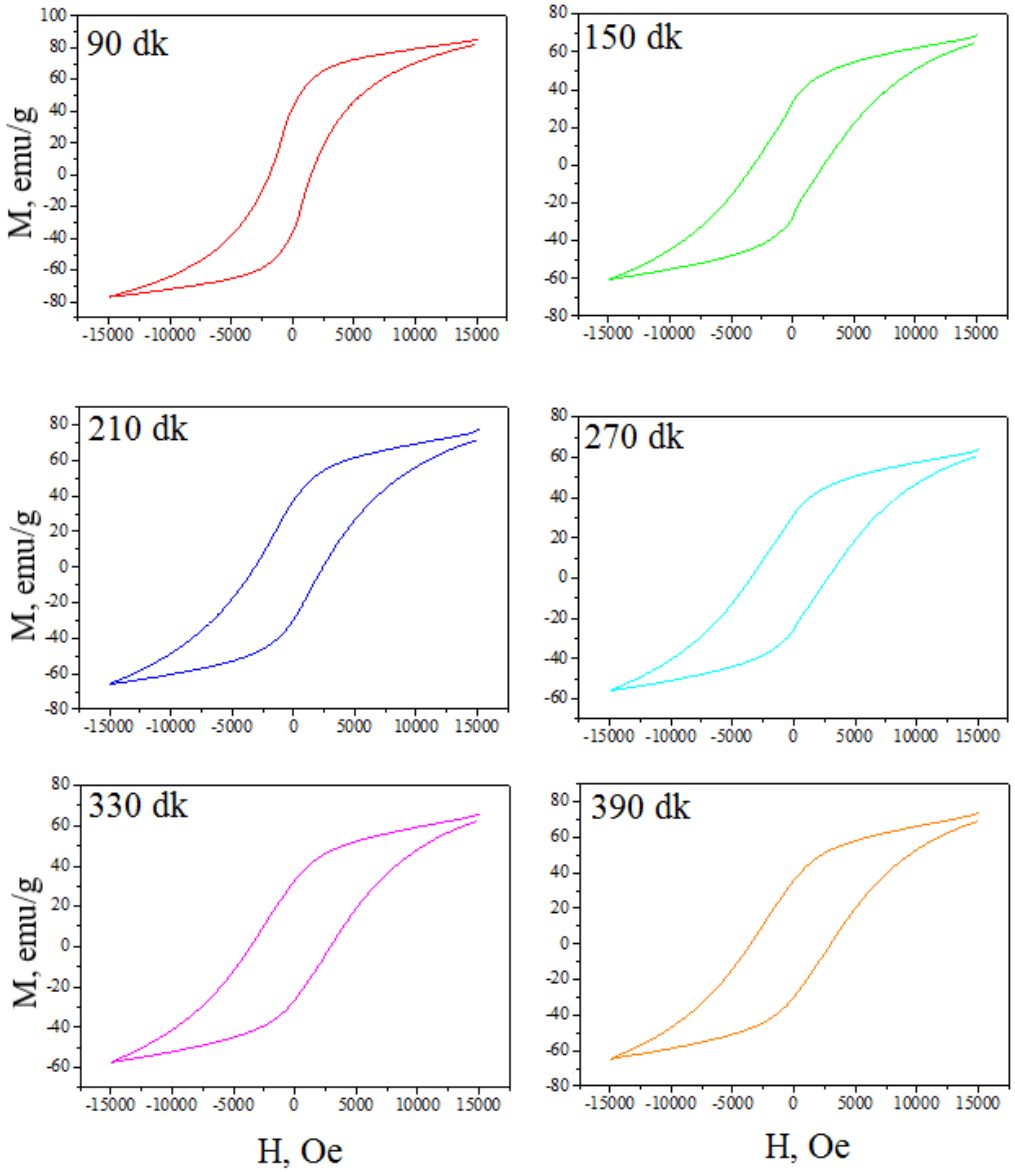
süresi 90 dk. için koersivite değeri 0,875 kOe olarak bulunmuştur. 90-210 dk'lık öğütme süreleri için koersivitede büyük bir atış sağlanamasa da, öğütme süresinin artmasıyla birlikte belirgin bir artış görülmüş ve maksimum öğütme süresinde koersivite değeri 1,715 kOe olarak elde edilmiştir.



Şekil 3. 125. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri.

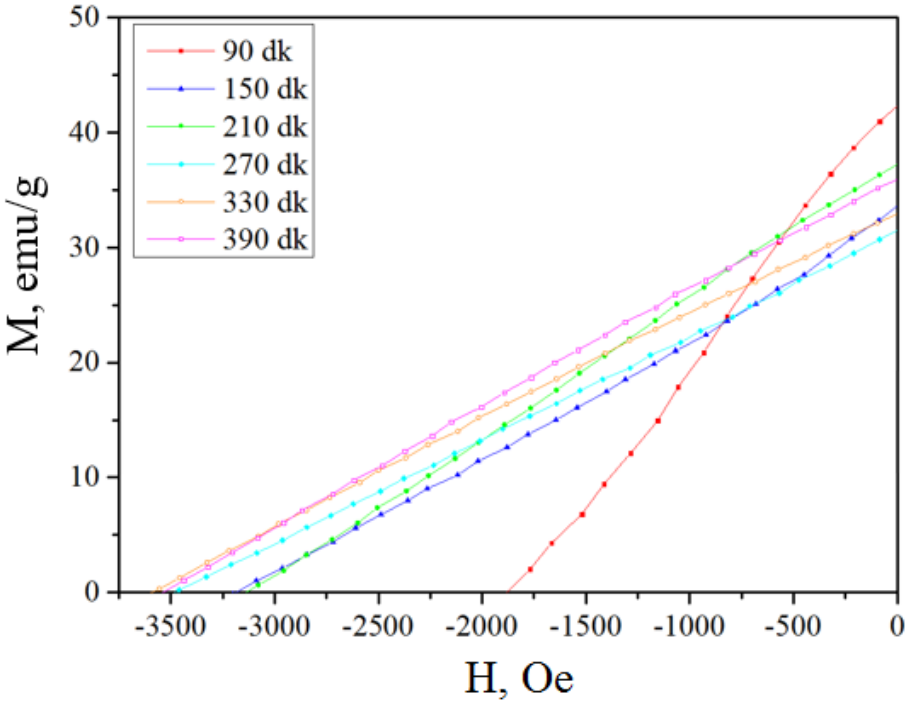
3.6.6. Katkı Elementsiz ve -5 °C'ye Soğutulan Dokulu Disk İle Üretilmiş, Öğütülmüş $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu

-5 °C'ye soğutulan dokulu disk kullanılarak üretilen ve sonrasında farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulan tozların VSM ölçümleri sonuçları Şekil 3.128'de sunulmuştur. Diskin yüzey sıcaklığının -5 °C düşürülmesiyle birlikte yapıda bulunan yumuşak manyetik fazların mikroyapı içerisinde homojen olarak dağılması koersiviteyi artırmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında soğuma hızının artırılması ile birlikte mikroyapıda meydana gelen değişimlerin manyetik özelliklerin olumlu yönde değişmesine neden olduğu belirtilmektedir.



Şekil 3. 126. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen M-H eğrileri.

Öğütme süresinin artmasıyla birlikte koersivite değerleri artmıştır. 90 dakikalık öğütme işlemi sonrası koersivite değeri 1,884 kOe olarak bulunmuştur. 90'lık öğütme süresinden sonra, öğütme süresinin artmasına karşın koersivite değerindeki artışlar çok düşük değerlerde gerçekleşmiştir. 150 dak'lık öğütme süresi için koersivite 3,120 kOe olurken, 390 dak'lık öğütme işleminde 3,601 kOe olarak ölçülmüştür (Şekil 3.129).



Şekil 3. 127. Soğutmalı dokulu disk kullanılarak üretilen küresel tozların, öğütme süresine bağlı olarak değişen demanyetizasyon eğrileri.

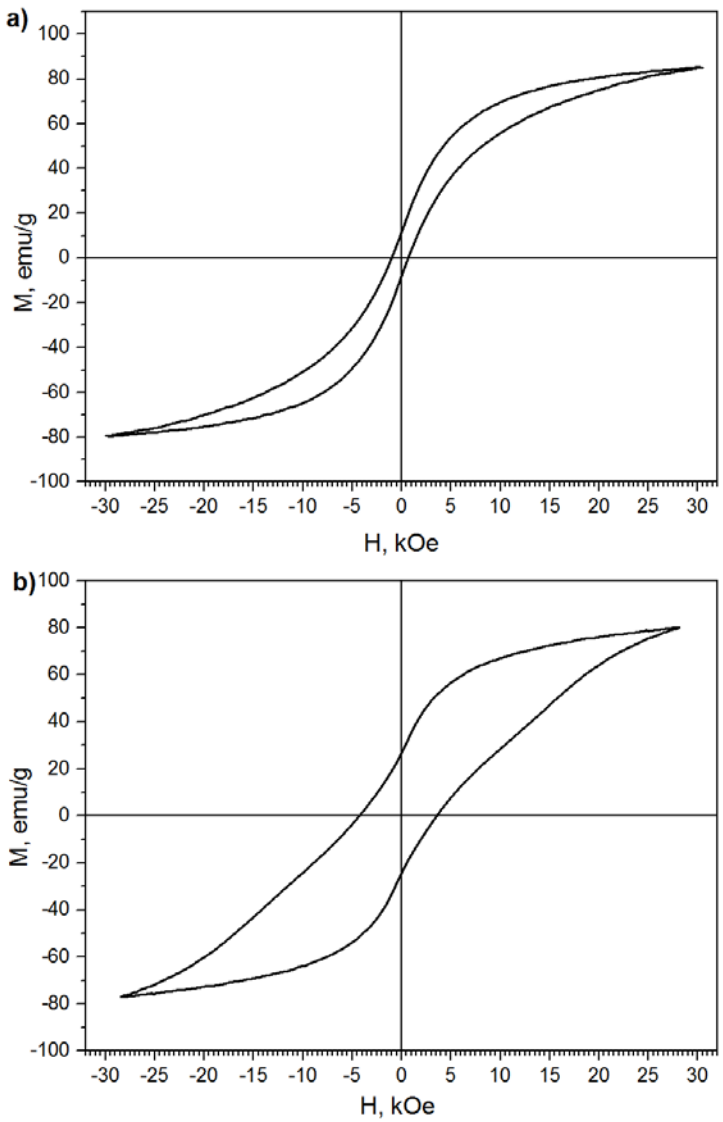
3.7. Element Katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu

Katkı elementi bulunmayan ve farklı üretim parametreleri kullanılarak melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların manyetik karakterizasyon çalışmaları soncunda, maksimum koersivite değerinin -5 °C soğutulmuş düz disk kullanılarak üretilen tozların 390 dk. öğütülmesi sonucunda elde edildiği ortaya çıkmıştır. Elde edilen bu sonuç, projenin ikinci kısmı olan element katkılı tozların hangi şartlar altında üretileceği hakkında kesin bir bilgi vermiştir. Element katkılı tozların üretiminde sadece -5 °C soğutulmuş düz disk kullanılarak üretim yapılmış ve öğütme işleminde de 390 dk.'lık öğütme süresi denenmiştir. Element katkılı tozların manyetik karakterizasyonu ile ilgili sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmış ve elde edilen değerler literatür ile karşılaştırılarak hibrit ve elektrikli araçlar için uygun olup olmadığı belirlenmeye çalışılmıştır.

3.7.1. Co Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu

Enerji alanında sürekli olarak kullanılan Nd-Fe-B esaslı mıknatısların özelliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar halen devam etmektedir. Söz konusu mıknatısların kullanımı sırasında yaşanan en önemli problemlerin başında bu mıknatısların nispeten düşük olan kullanım sıcaklıklarıdır. Curie sıcaklığını artırmaya yönelik olarak yapılan çalışmalar kapsamında yapıya düşük oranlarda katılan Co elementi, termal özelliklerin artırılmasında olumlu sonuçlar

vermektedir. Bu projede $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı mıknatısların termal özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla Fe elementi üzerinden ağırlıkça %2 oranında Co elementi katılarak Co katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozları üretilmiştir. Bu tozların vakum altında ve koruyucu yüzey aktif madde ortamında (oleik asit+hegzan+heptan) 390 dak'lık öğütme süresi sonucunda elde edilen manyetizasyon eğrileri Şekil 3.130'da verilmiştir. Melt spinning yöntemiyle üretilmiş Co katkılı $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı pulsu şekilli tozların öğütülmemiş haldeki koersivite değeri 0,980 kOe olarak elde edilirken, 390 dk. öğütme işlemi sonucunda 4,06 kOe'e ulaşmıştır. Ancak bulunan bu değerler, 390 dak öğütülmüş katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların koersivitelerinden daha düşüktür. Yapılan literatür araştırmalarından, Co elementinin $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına esas katılma sebebinin koersiviteyi artırmak olmayıp, tam aksine manyetik özelliklerden ödün vererek Nd-Fe-B esaslı alaşımların Curie sıcaklığını artırmaya yönelik olduğu görülmüştür (Kwon and Yang 2002; Lin, et al. 1987; Liu, et al. 2006; Melsheimer, et al. 1999; Tokunaga, et al. 1987; Wang and Yan 2009). S.Szymura ve arkadaşları, Co ilavesi ile NdFeB esaslı kalıcı mıknatısların manyetik özelliklerini ve korozyon direncini iyileştirme adına gerçekleştirdikleri çalışmalarda, $Nd_{16}Fe_{76-x}Co_xB_8$ (x=0-30 %at.) kompozisyonuna sahip alaşımı geleneksel toz metalurjisi yöntemiyle üretmişlerdir. Yaptıkları manyetik ölçümler sonucu, Curie sıcaklığının ilave edilen Co miktarı ile değişkenlik gösterdiğini, Co oranının at. %15'ten düşük olması halinde Curie sıcaklığındaki artışın 11.8 K, Co oranının at. %15'ten yüksek olması durumunda (en fazla %30) sıcaklığın 7.8 K artış sergilediğini göstermişlerdir. Kalıcı mıknatıslık değeri %15 Co ilavesine kadar Co miktarının artışı ile düşüş göstermiş, ancak %15'ten daha fazla Co katılması durumunda artarak başlangıç kalıcı mıknatıslık değerine kadar ulaşabilmiştir. Koersivite değeri ise artan Co ilavesi ile düşüş göstermiştir (Szymura, et al. 1991). H. W. Kwon ve arkadaşlarının $Nd_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ alaşımını kullandıkları bir başka çalışmada, alaşıma Co ilavesi (x=0~0.6 %at.) ile manyetik özelliklerdeki değişimi incelemişlerdir. Yapılan incelemelerde artan Co ilavesi ile koersivite ve kalıcı mıknatıslıkta kademeli olarak bir düşüşün söz konusu olduğunu belirtmişlerdir (Kwon and Yang 2002).

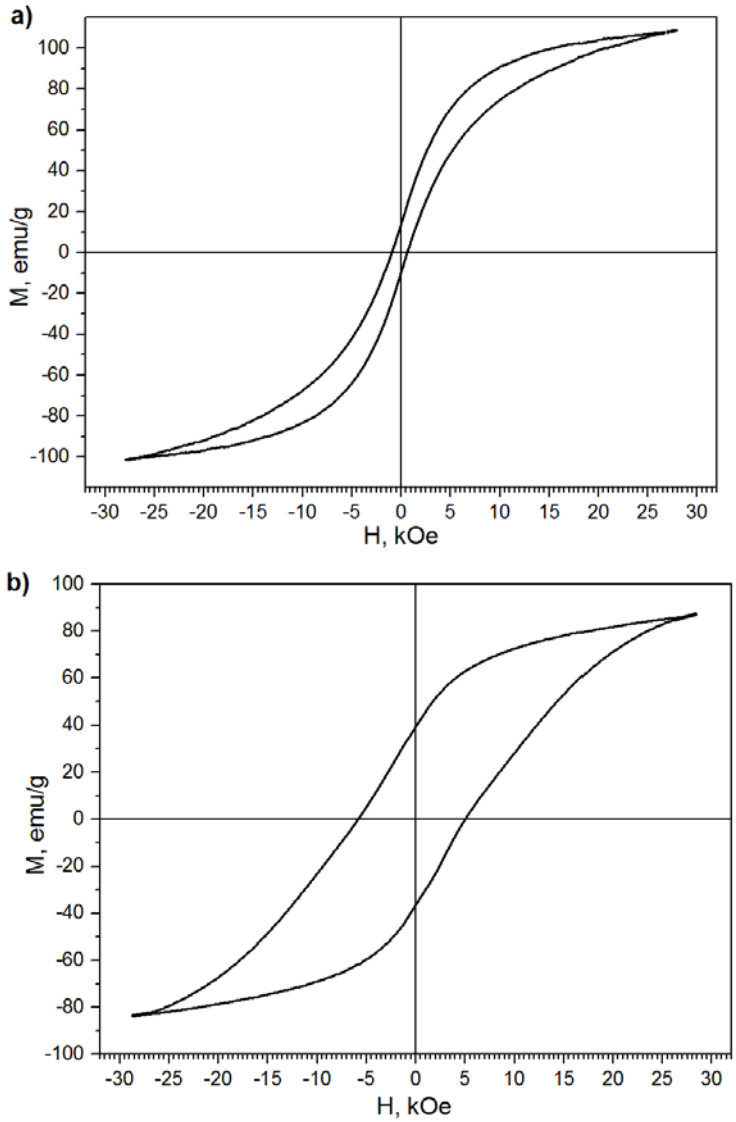


Şekil 3. 128. Co katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

3.7.2. Ni Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu

Proje kapsamında Ni elementi ağırlıkça %2 oranında $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı yapısına katılarak $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımı üretilmiş ve bu alaşımın hızlı katılaştırma ve öğütme işlemleri sonrasında manyetik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Yapılan literatür araştırmasında, Ni elementinin Nd-Fe-B esaslı mıknatısların manyetik özelliklerini iyileştirdiği belirtilmekte ancak, yapılan pek çok çalışmada Ni elementinin esas fonksiyonunun Nd-Fe-B esaslı mıknatısların korozyon direncini artırmak olduğu vurgulanmıştır (Shen, et al. 2017; Wang, et al. 2011; Yang, et al. 2010). Melt spinning yöntemiyle üretilen ve daha sonra koruyucu atmosfer altında 390 dk. öğütülen $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşım tozlarına ait M-H grafikleri Şekil

3.131'de verilmiştir. $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşım tozların öğütülmemiş durumda ve 390 dk. öğütme işlemi sonrası koersivite değerleri sırasıyla 1,2 kOe ve 5,6 kOe olarak bulunurken, kalıcı mıknatıslık değerleri ise sırasıyla 11 ve 43 emu/g olarak belirlenmiştir. X.G.Cui ve arkadaşlarının Ni ilavesi ile Nd-Fe-B mıknatısların mikroyapı ve manyetik özelliklerini inceledikleri çalışmada ve yapılan VSM ölçümlerinde, artan Ni oranıyla kalıcı mıknatıslık ve maksimum enerji ürününün kademeli olarak azaldığını, koersivitenin başlangıçta artış gösterdiği, ancak artan Ni oranıyla düşüş gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Koersivitenin maksimum değerine at. %0,3'lük Ni katkısında erişilmiş, ulaşılan maksimum değerin katkısız mıknatısın koersivite değerinden yaklaşık %12,3 kadar büyük olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, mıknatıslar için ayırt edici bir özellik olarak kullanılabilen (BH)max + Hcj değeri, artan Ni içeriği ile artmış, maksimum değerine at. %0,3 Ni içeren mıknatısta erişilmiştir. Ağırlıkça %0,3 Ni katkılı mıknatısın koersivite değerindeki artışın, Fe yerine gelen Ni'in nadir toprak elementinin (Nd) alt kafes yapısını etkileyerek anizotropiye sebep olması (koersivitenin anizotropiye bağlı bir parametre olmasından dolayı) nedeniyle gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir (Cui, et al. 2017).

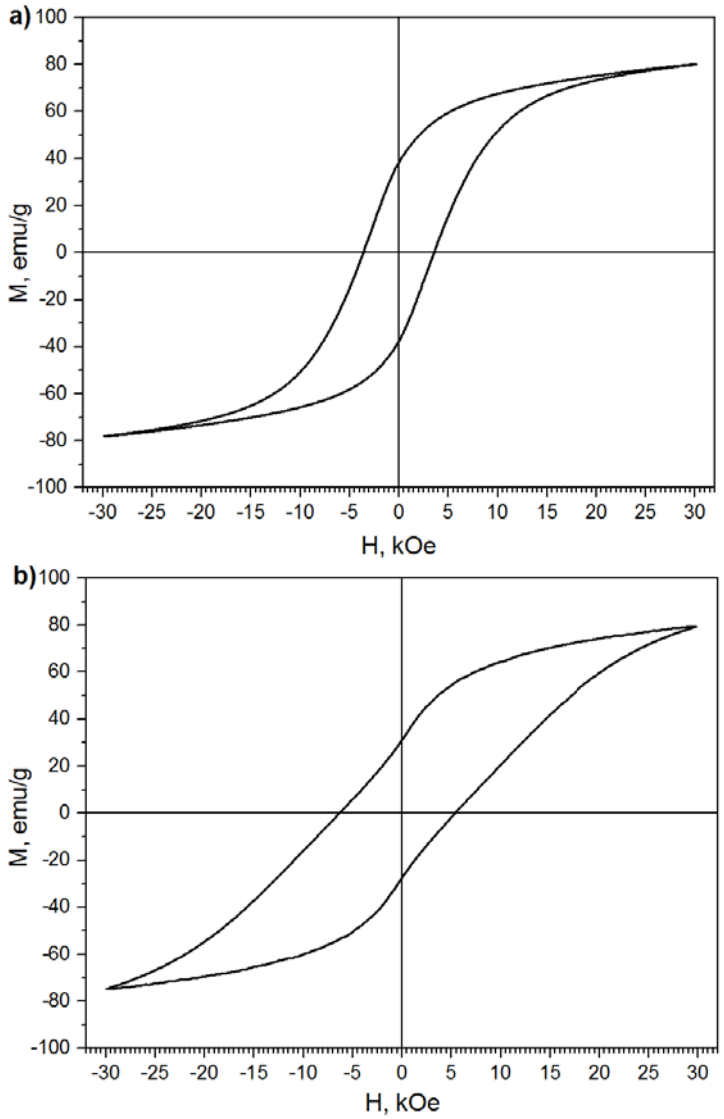


Şekil 3. 129. Ni katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

3.7.3. Ti Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ Alaşım Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu

Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar günümüzde birçok uygulamada koersivitelerinin yüksek olmasından dolayı tercih edilmektedir. Gerçekleştirilen bu projede Ti elementi koersiviteyi artırmaya yönelik olarak $Nd_{33}Fe_{66}B$ yapısına ağırlıkça %2 oranında eklenmiştir. Melt spinning yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen ve sonrasında 390 dak süre ile öğütülen $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozlara ait M-H grafikleri Şekil 3.132'de gösterilmiştir. Melt spinning yöntemiyle üretilen ve öğütülmemiş haldeki $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozlarının koersivite değeri 3.52 kOe olarak ölçülmüştür. Ti elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozların 390 dk. öğütülmesi sonucu koersivite 6,4 kOe olarak ölçülmüştür. Marzena Spyra ve

arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, sırasıyla atomik olarak %7 ve %8 Nd içeren $Nd_7Fe_{79-x}B_{14}Ti_x$ ve $Nd_8Fe_{78-x}B_{14}Ti_x$ alaşımları içerisine %0-4 arasında Ti ekleyerek ark melting yöntemi ile alaşım üretmişlerdir. Elde edilen alaşımlar melt spinning yöntemi ile şerit haline getirilmiştir. Yapılan manyetik ölçümler neticesinde, Ti içermeyen $Nd_7Fe_{79}B_{14}$ alaşımının koersivite değeri 2,7 kOe olarak ölçülürken, Ti elementi ilave edilen $Nd_7Fe_{75}B_{14}Ti_4$ alaşımının koersivitesinin ise 4,7 kOe olduğunu ifade etmişlerdir. Katkısız $Nd_8Fe_{78}B_{14}$ alaşımın koersivite değeri 4 kOe iken, Ti elementi ilave edilen $Nd_8Fe_{74}B_{14}Ti_4$ alaşımın koersivite değerinin ise 8,1 kOe olarak ölçüldüğünü belirtmişlerdir. %8 Nd içeren alaşımın daha verimli sonuçlar vermesi, Ti katkısının mikroyapıda tane boyutunun küçülmesine sebep olmasından kaynaklandığı ileri sürmüşlerdir (Spyra, et al. 2010). Yapılan birçok çalışmada, koersivitenin artmasına neden olan mekanizmanın temelde çekirdeklenmeye dayandığı ve element katkısının manyetik özellikleri olumsuz yönde etkileyen α-Fe fazının oluşmasını engellediği gibi NdFeB mıknatısların yapısındaki sert manyetik fazın ($Nd_2Fe_{14}B$) kristallenmesine de yardımcı olduğu vurgulanmaktadır (Bilovol, et al. 2014; Leonowicz, et al. 2011).



Şekil 3. 130. Ti katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

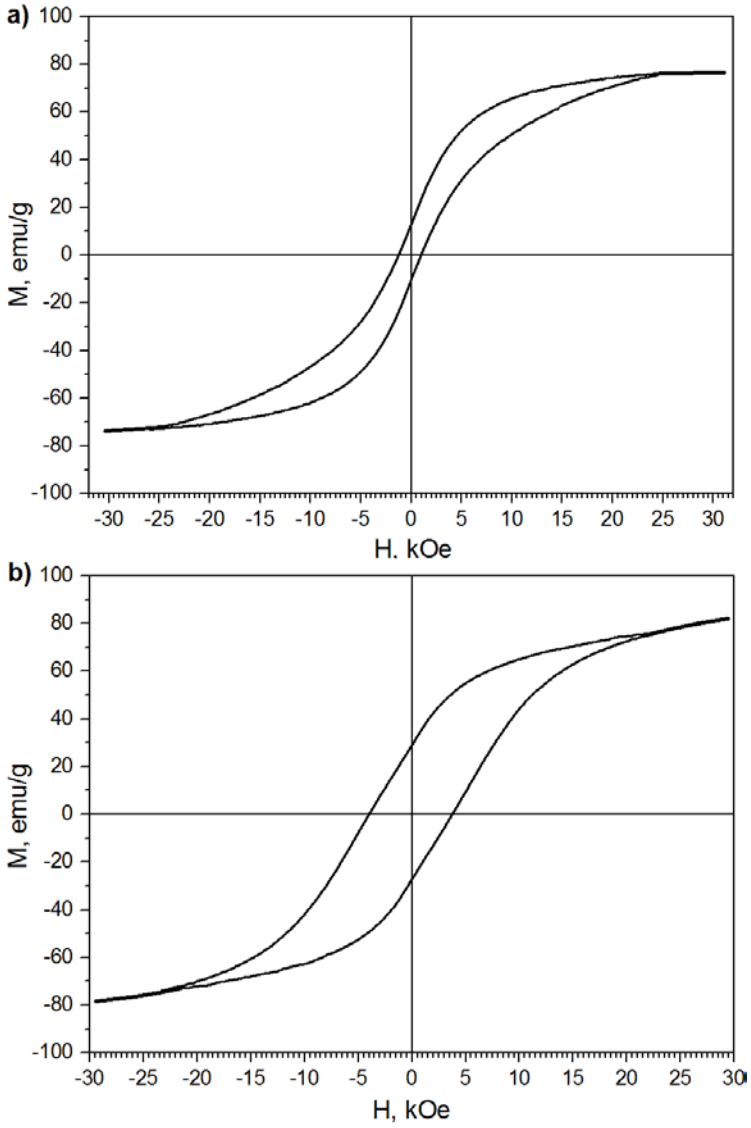
3.7.4. Farklı Oranlarda Ce İçeren $(Nd,Ce)_{33}Fe_{66}B$ Tozlarının Manyetik Karakterizasyonu

1983 yılında keşfedilen NdFeB mıknatısların en önemli bileşenlerinden biri olan Nd elementinin dünyadaki rezervlerinin tek bir ülkede olması ve ayrıca mevcut rezervlerin ihtiyacı karşılamamasından dolayı literatürdeki araştırmalar Nd elementi yerine alternatif bir element arayışı yönünde ilerlemeye başlamıştır. Yapılan araştırmalarda Nd elementi yerine La ve Ce elementleri kullanılmış ve bu elementlerin yapısal, termal ve manyetik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir (Pathak, et al. 2015; Wang, et al. 2015; Zhang, et al. 2017). Projede Ce elementinin Nd yerine kullanılmasındaki esas amaç, maliyeti yüksek olan Nd elementinin bir başka elementle ikama edilmesi ihtimalini araştırmak şeklinde açıklanabilir. Bu kapsamda, %3, %5 ve %7 (ağ.%) Ce katkılı $(Nd,Ce)_{33}Fe_{66}B$ alaşımlar hazırlanarak melt

spinning yöntemiyle, -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak Ce katkı elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozları üretilmiştir.

i) %3 Ce Katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu

Melt spinning yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak %3 oranında Ce içeren $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşıma ait tozların ve 390 dk. koruyucu ortamda öğütülen tozlara ait M-H eğrileri Şekil 133'de verilmiştir. Nd elementi kontenjanından eklenen ağırlıkça %3 Ce elementi manyetik özellikler üzerinde herhangi bir olumlu etki göstermemiştir. Tozların öğütülmemiş haldeki koersivite değeri 1,2 kOe olarak belirlenmiş (Şekil 3.133.a) ve bu değer -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ tozlarının koersivitelerinden yaklaşık %50 daha düşüktür. %3 Ce katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımı tozların 390 dk. öğütme sonunda ölçülen koersiviteleri 3.9 kOe değerine ulaşmıştır (Şekil 3.133.b).

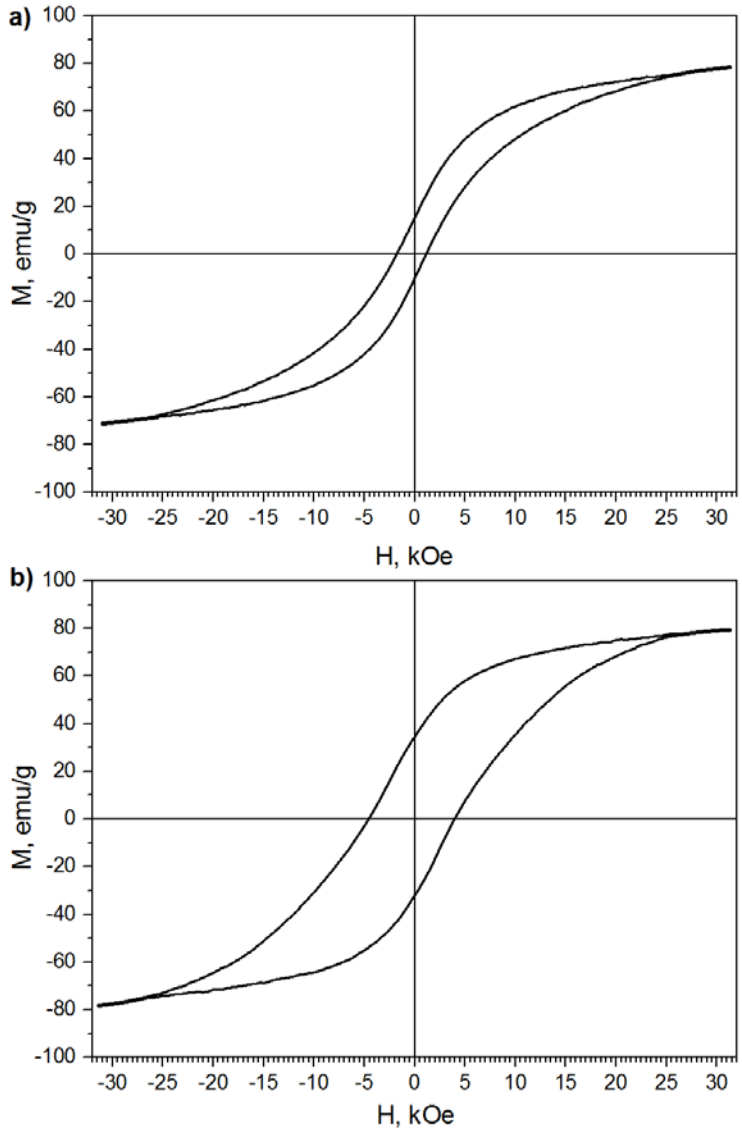


Şekil 3. 131. %3 Ce katkılı $Nd_{30}Ce_3Fe_{66}B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

ii) %5 Ce Katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu

$Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımına Nd elementi kontenjanından %5 oranında Ce elementi eklenmesi sonucunda manyetik özelliklerde meydana gelen değişimler Şekil 3.134'de verilen M-H eğrileri ile sunulmuştur. Melt spinning yöntemiyle üretilen pulsu tozlar için koersivite değeri 1,68 kOe, 390 dk. öğütülen tozlar için ise 4,64 kOe olarak bulunmuştur. Ce elementi oranının %3'den %5'e çıkartılması hem öğütülmemiş haldeki ve hem de öğütülen tozların koersivitelerinin artmasına sebep olmuştur. Ancak, koersivitede meydana gelen bu değişikler, -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ tozların

koersivitesine hemen hemen eşit olması Ce elementinin koersivite artışı üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

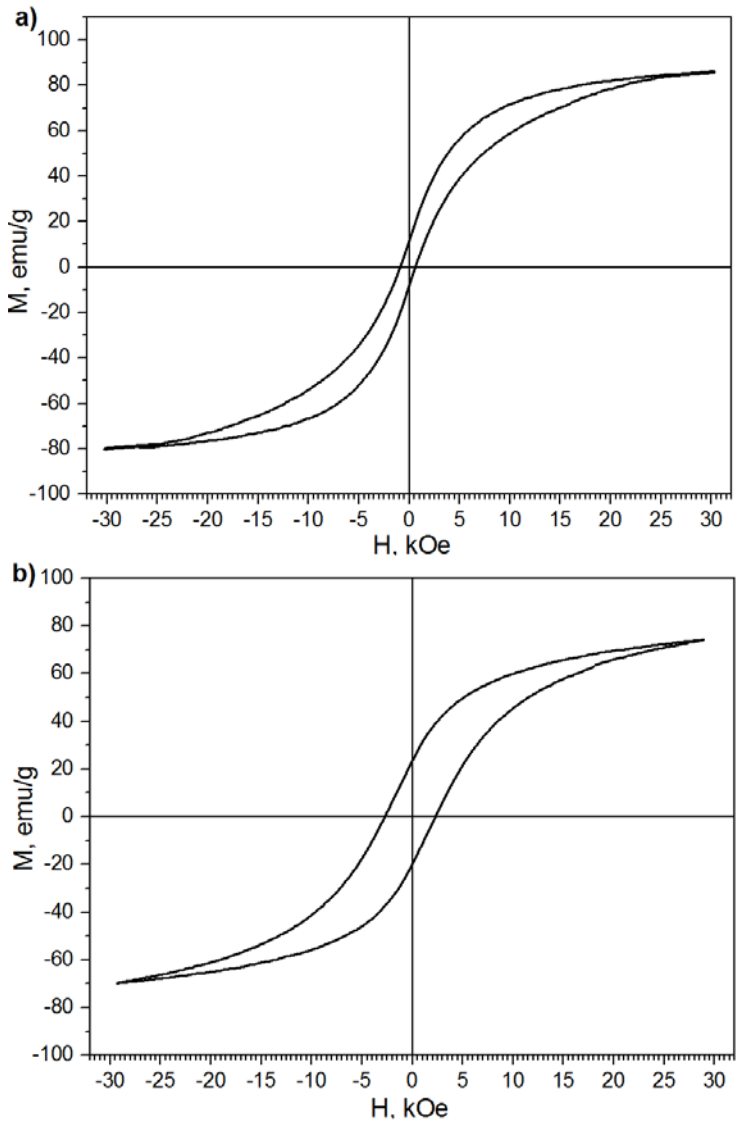


Şekil 3. 132. %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5Fe_{66}B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

iii) %7 Ce Katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ Alaşımı Tozların Manyetik Karakterizasyonu

Öğütülmemiş haldeki melt spin $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımı tozları ile 390 dk. öğütülen tozların M-H eğrileri Şekil 3.135'de verilmiştir. Öğütülmemiş tozların koersivite değeri 0,83 kOe olarak ölçülürken, 390 dk. öğütülen tozlar için ise koersivite değeri 2,8 kOe olarak bulunmuştur. %3, %5 ve %7 Ce oranları için maksimumum koersivite değeri %5 Ce içeren

tozların 390 dk. öğütülmesi sonucunda ulaşılmıştır. Bu sonuçlar Ce katkılı NdFeB esaslı mıknatısların üretiminde Ce katkı elementinin katkı oranında kritik bir değer olduğunu göstermektedir. Literatürde buna benzer bir çalışma Zhi Li ve arkadaşları tarafından yapılmış ve Nd-Fe-B alaşımına Ce katkısının mikoyapı ve manyetik özellikler üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Gerçekleştirilen çalışmada %0'dan %0,6'ya kadar artan Ce oranıyla Curie sıcaklığı 582,4 K'den 504,8 K'e düştüğü ifade edilmiştir. Ce katkısıyla manyetik özelliklerde azalma gözlenmesine rağmen, halen yüksek performanslı kalıcı mıknatıs üretilebilmesi için Ce'nin uygun bir potansiyele sahip olduğu görüşünü öne sürmüşlerdir (Li, et al. 2015). Herbst ve arkadaşları $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımının atomikçe karşılığı olan $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımında Nd elementi yerine Ce elementi ekleyerek $Ce_{15}Fe_{77}B_8$ alaşımı üretmişler ve koersif kuvveti 5,4 kOe olarak belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, atomikçe %7-23 arasında değişen oranlarda Ce içeren alaşımlar geliştirilmiş ve bunlar arasında $Ce_{23}Fe_{71}B_6$ alaşımı için maksimum koersivite değerini 7.1 kOe olarak bulduklarını raporlamışlardır. Manyetik özelliklerdeki değişimi ise Ce elementinin yapıda bulunan diğer elementler ile oluşturduğu $CeFe_2$, $Ce_{33}Fe_{67}$, CeO gibi fazlarının yapı içerisindeki oranları ile ilgili olduğunu ifade etmişlerdir (Herbst, et al. 2012).



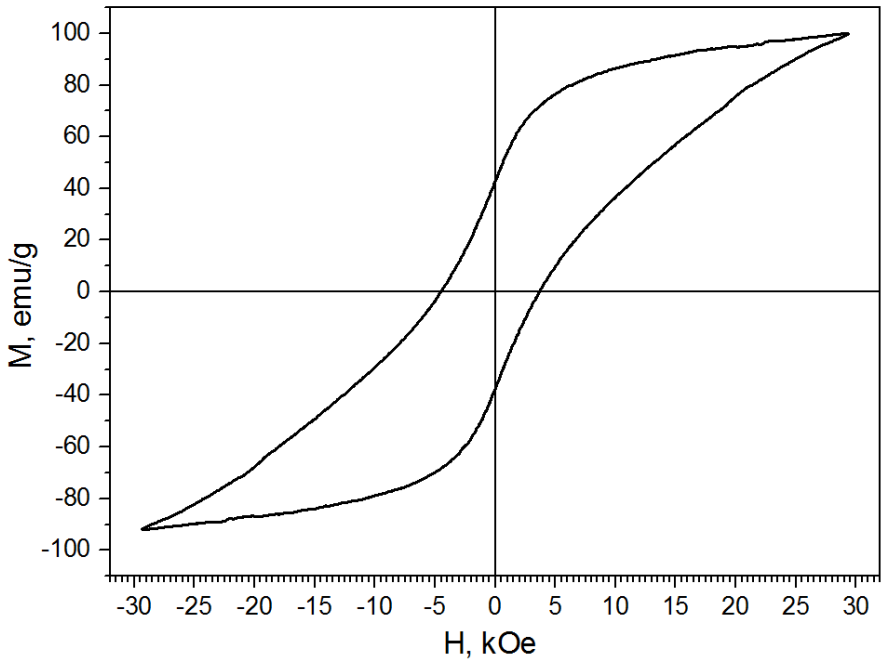
Şekil 3. 133. %7 Ce katkılı $Nd_{26}Ce_7Fe_{66}B$ alaşımına ait M-H eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

3.8. Farklı Bileşimlerdeki Sinterlenmiş Mıknatısların Manyetik Karakterizasyonu

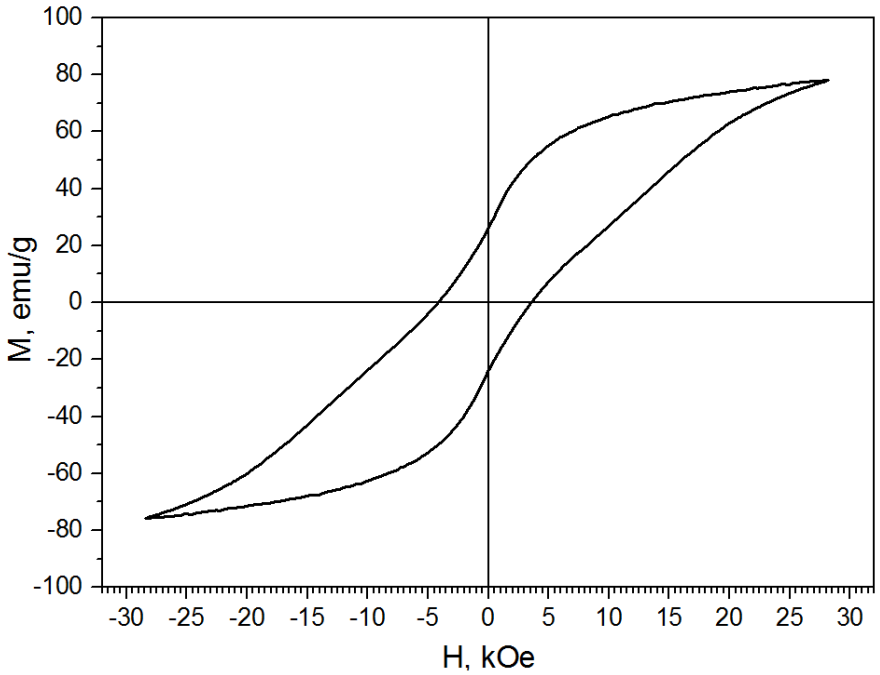
Sinterlenmiş NdFeB mıknatısların enerji verimliliğinin yüksek olmasından dolayı geleneksel ve hibrit araç motorlarda kullanımı sürekli olarak artmaktadır. Hibrit araçlarda kullanılan yüksek performanslı mıknatısların gücü ise kullanıcı firmanın tercihlerine göre değişkenlik göstermekle birlikte bu mıknatısların koersiviteleri 6-12 kOe arasında değişmektedir. Kullandıkları motor boyutunu küçültmek isteyen firmalar yüksek koersif kuvvete sahip mıknatıslar kullanırken, boyut açısından problemi olmayan firmalar ise daha düşük koersif kuvvete sahip Nd-Fe-B esaslı sinterlenmiş mıknatısları tercih etmektedirler.

Proje kapsamında, 390 süre ile öğütülüp sinterlenen tozların sinterleme işlemi sonrası manyetik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. 1050 °C'de 1,5 saat süre ile saf argon

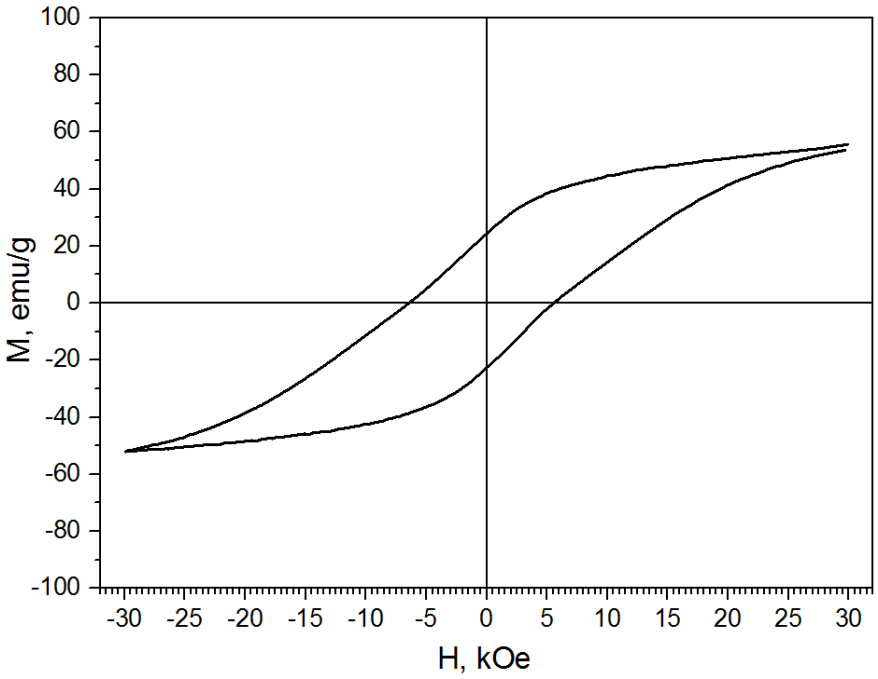
atmosferinde sinterlenen numunelere ait M-H grafikleri Şekil 3.136-Şekil 3.142 arasında verilmiştir. Şekil 3.136'da 390 dk. öğütülmüş katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların sinterleme işlemi sonrasında VSM cihazından alınan histerisis eğrisi sunulmuştur. Yapılan ölçümlerde koersif kuvvet 4,3 kOe, kalıcı mıknatıslık değeri olarak ifade edilen Br değeri 42 emu/g olarak bulunmuştur. Bu değerler $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların manyetik özellikleri ile karşılaştırıldığında, sinterleme işleminin mikroyapısal özellikleri çok fazla değiştirmediği görülmektedir. Şekil 3.137'de %2 Co içeren alaşıma ait M-H eğrisi gösterilmiş ve sinterleme işlemi ile koersivite değeri 3,95 kOe olarak bulunmuştur. Sinterleme işlemi sırasında koersivitede meydana gelen bu azalma, Co elementinden dolayı $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ kristal kafesindeki Fe atomlarının 8J2 konumuna tercihli olarak hareket etmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu durum her ne kadar koersiviteyi azaltsa da Curie sıcaklığını artırdığı ifade edilmektedir (Szymura, et al. 1991). Ağırlıkça %2 nikel içeren $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımının M-H eğrisi Şekil 1.138'de verilmiştir. Alaşımın koersivite değeri içerdiği Ni elementinden dolayı 6,4 kOe değerine artarken, kalıcı mıknatıslık değerinde bir miktar azalma görülmüştür. Proje kapsamında koersiviteyi artırmak amacıyla ağırlıkça %2 oranında eklenerek geliştirilen $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımından elde edilen M-H eğrisi Şekil 3.139'da verilmiştir. 1050°C'de sinterlenen alaşımın içerdiği Ti elementinden koersivite 7,6 kOe olarak elde edilmiştir. Koersivitedeki artışın yanında kalıcı mıknatıslık değerinde de bir miktar artış meydana gelmiştir. %3, %5 ve %7 Ce katılarak üretilen tozların 1050 °C sinterlenmesiyle elde edilen M-H eğrileri 3.140-3.142 arasında verilmiştir. Sinterleme işlemi sonrası ağırlıkça %3, %5 ve %7 Ce içeren mıknatısların koersivite değerleri sırasıyla 4,2, 4,8 ve 2,2 kOe olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, %3 ve %5 Ce içeren $Nd_{30}Ce_3e_{66}B$ ve $Nd_{28}Ce_5e_{66}B$ mıknatısların koersiviteleri element katkısız $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı ile yaklaşık olarak eşit çıkmıştır. Ce oranın %7 ulaşması ile koersivitenin azalması, Ce oranının kritik değerinin olduğunu göstermektedir.



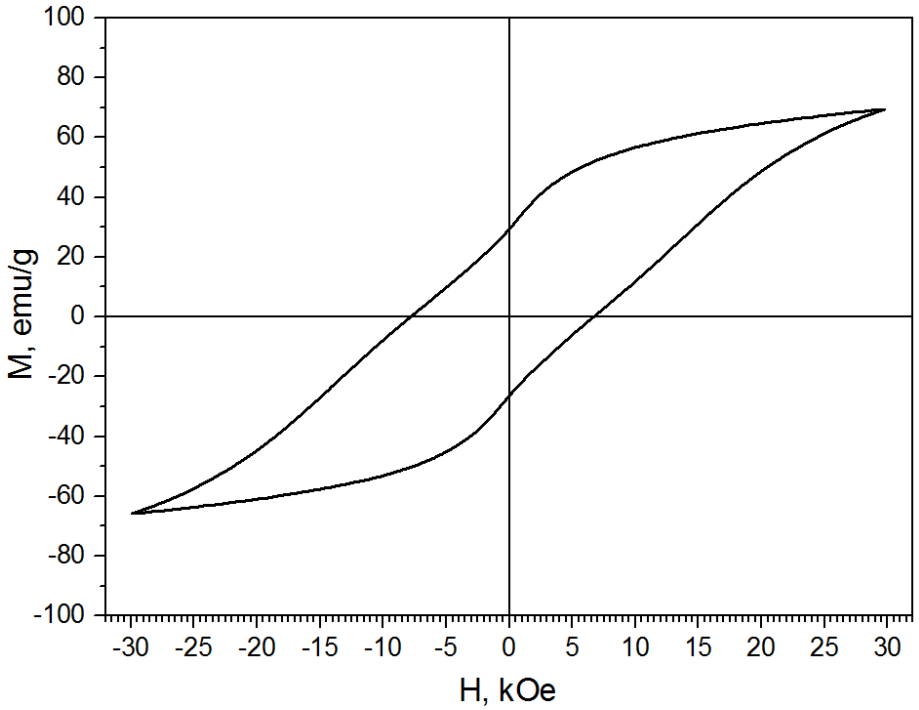
Şekil 3. 134. Sinterleme işlemi sonrası katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ mıknatısının M-H eğrisi.



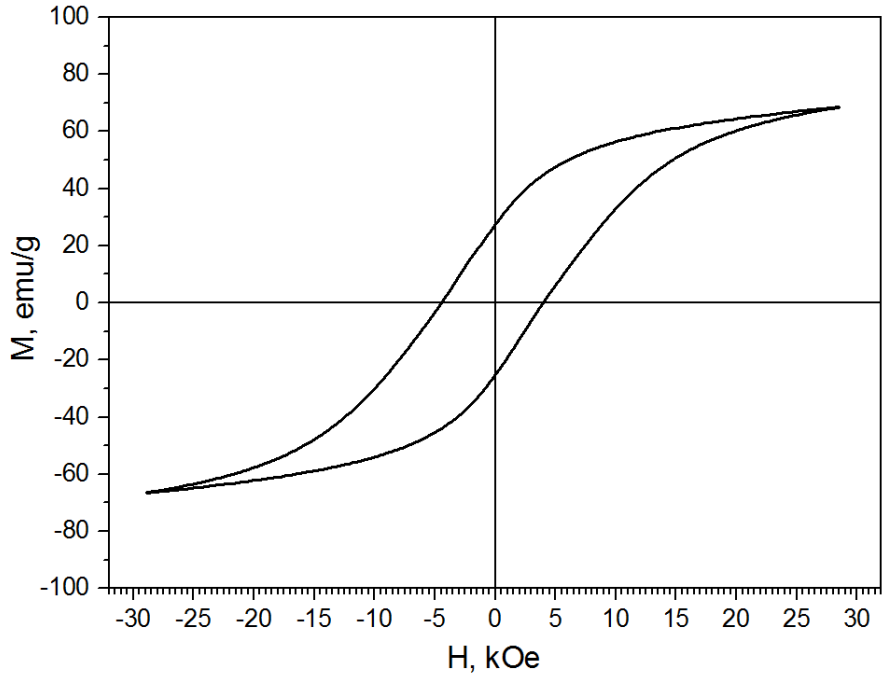
Şekil 3. 135. %2 Co katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi.



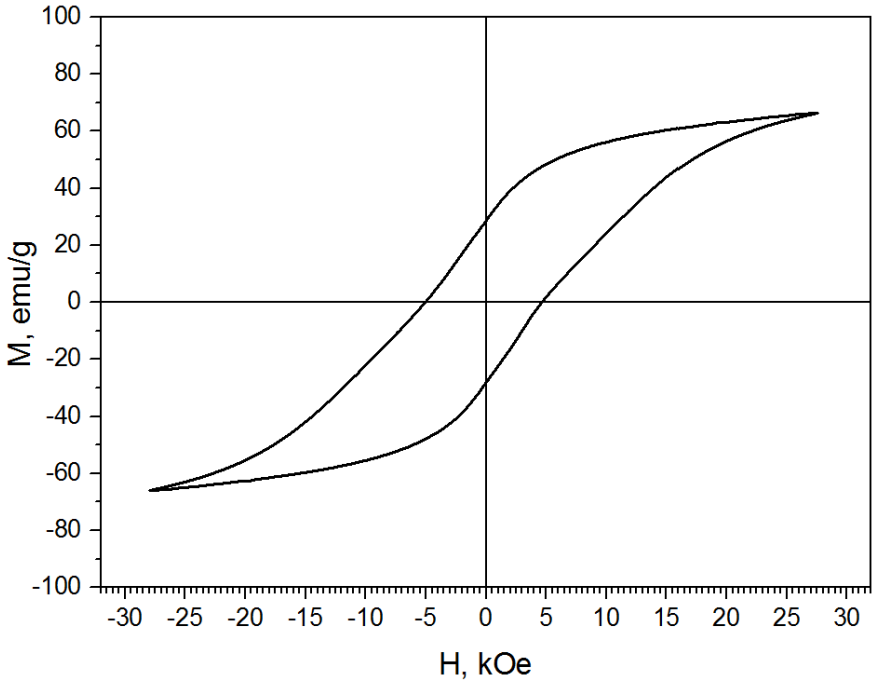
Şekil 3. 136. %2 Ni katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi.



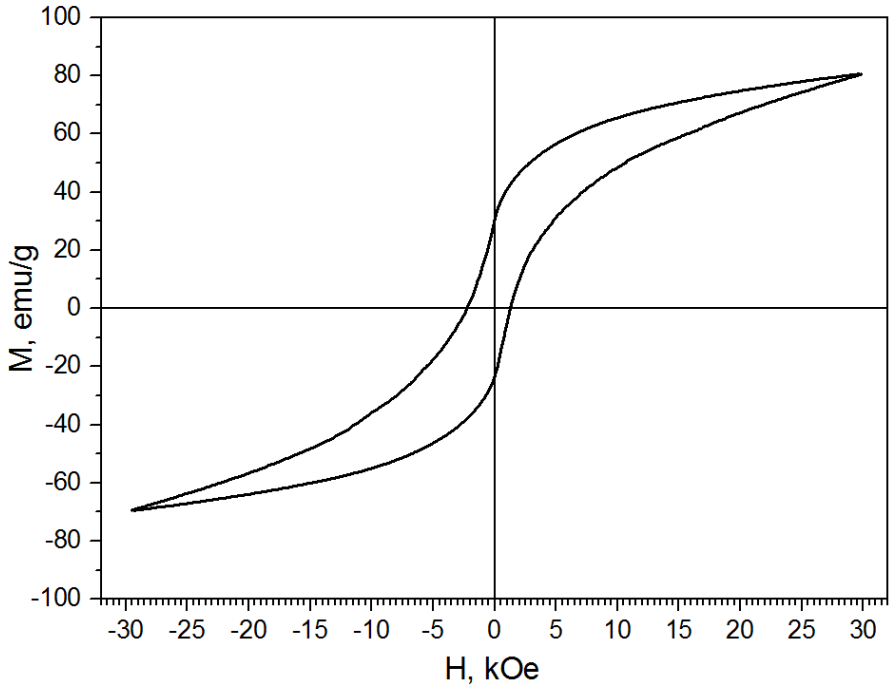
Şekil 3. 137. %2 Ti katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi.



Şekil 3. 138. %3 Ce katkılı $Nd_{30}Ce_3e_{66}B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi.



Şekil 3. 139. %5 Ce katkılı $Nd_{28}Ce_5e_{66}B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi.



Şekil 3. 140. %7 Ce katkılı $Nd_{26}Ce_7e_{66}B$ mıknatısının sinterleme sonrası M-H eğrisi.

3.9. Termal Özelliklerin Karakterizasyonu

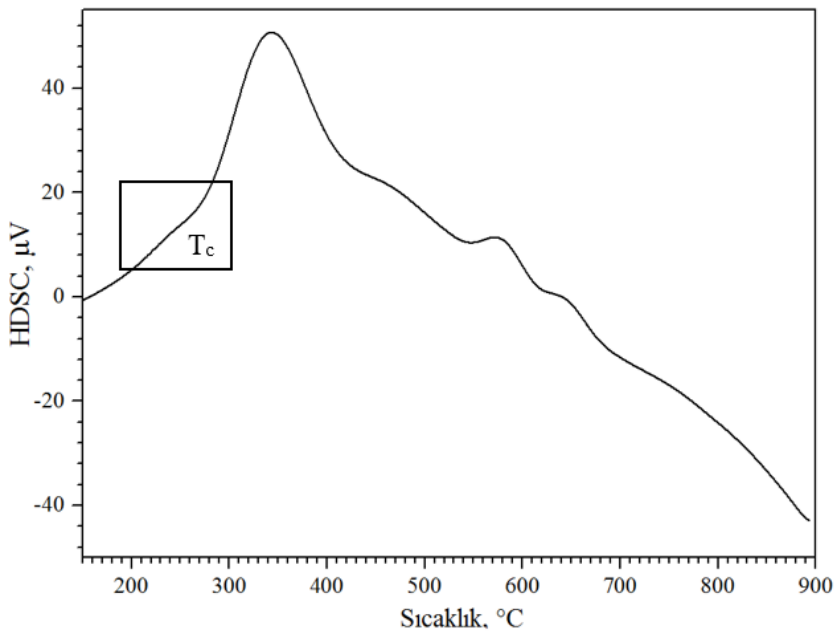
Nd-Fe-B esaslı sert manyetik malzemelerin endüstriyel anlamda tercih edilmelerinin en önemli sebepleri; birim hacimde yüksek enerji üretmeleri, yüksek kalıcı manyetiklikleri ve yüksek koersivite değerleridir. Ancak, pek çok avantajlı yönlerinin yanında düşük Curie sıcaklıklarına sahip olmaları kullanımlarını sınırlamaktadır (Ding, et al. 2015; Pinkerton, et al. 2016; Zhong, et al. 2017). NdFeB esaslı sert mıknatıslar, keşfedildikleri günden bugüne değin, Curie sıcaklıklarını yükseltme konusunda çalışmalar devam etmektedir (Kim 1988; Kwon and Yang 2002; Lin, et al. 1987; Melsheimer, et al. 1999; Tokunaga, et al. 1987; Yamamoto, et al. 1987; Zhong, et al. 2017; Zhou, et al. 1990).

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

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

3.9.1. İngot Alaşımın Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

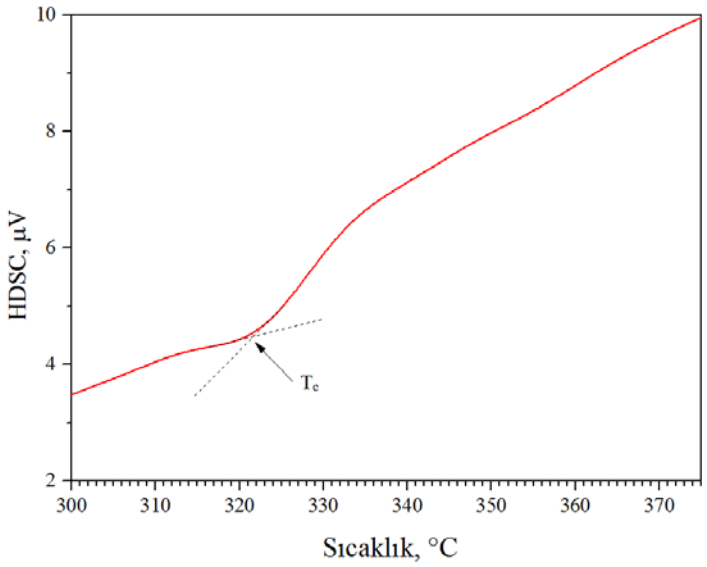
Proje kapsamında ilk olarak, proje çalışmasının temel alaşımı olan ingot haldeki $Nd_{33}Fe_{66}B$ sert manyetik alaşımının Curie sıcaklığı belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen DSC eğrileri Şekil 3.143'de sunulmuştur. 100-900 °C sıcaklıkları arasında alınan DSC eğrisinin tamamı verilmiştir. DSC ölçümünde elde edilen grafiklerdeki pik şiddetinin çok düşük olması sebebiyle, Curie sıcaklığındaki değişimin daha kolay fark edilebilmesi için, diğer tüm DSC eğrileri sadece belirli bir sıcaklık aralığı için verilmiştir. Bu yöntem literatürde de yaygın olarak kullanılmaktadır. İngot alaşımı üzerinde yapılan termal analiz sonucunda Curie sıcaklığı 279 °C olarak belirlenmiştir. $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımının Curie sıcaklığının nispeten düşük çıkmasındaki en önemli neden, sert manyetik faz oranın diğer fazlara göre düşük olması ve mikroyapı tane boyutunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



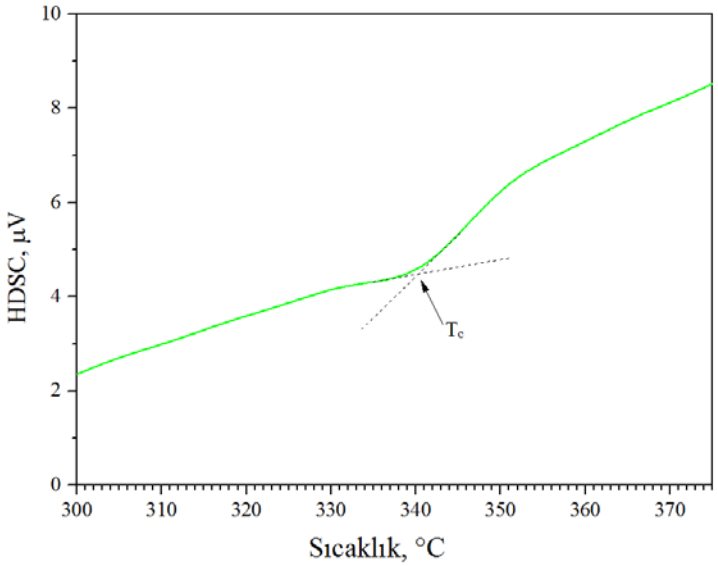
Şekil 3. 141. Toz üretiminde kullanılan $Nd_{33}Fe_{66}B$ ingot alaşımının DSC eğrisi.

3.9.2. Katkı Elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların Curie sıcaklığı 321 °C (Şekil 3.144) iken, -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen pulsu şekilli tozların Curie sıcaklığını 342 °C'ye yükselmiştir (Şekil 3.145). Hızlı soğuma ile birlikte mikroyapıda bulunan α-Fe'nin azalması ve $N_2Fe_{14}B$ sert manyetik fazın oranın artması Curie sıcaklığının 321 °C'den 342 °C'ye yükselmesini sağlamıştır.



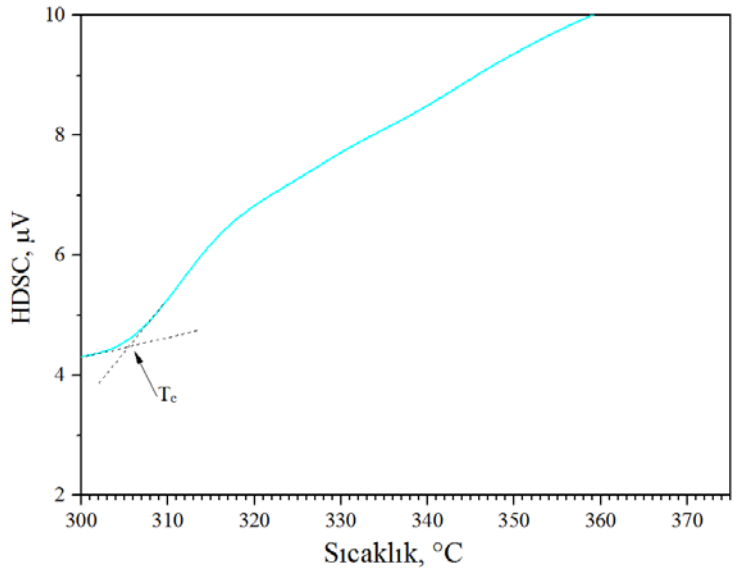
Şekil 3. 142. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.



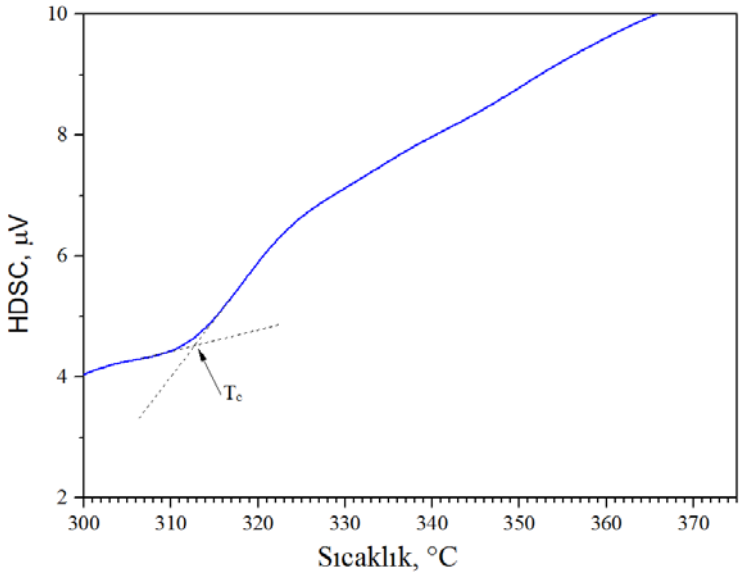
Şekil 3. 143. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.

Küresel formunda tozların üretildiği dokulu disk ile gerçekleştirilen üretimlerde soğutmasız disk için Curie sıcaklığı 305 °C olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.146). Şekil 3.147'de soğutmalı dokulu disk ile üretilen tozlar için verilen DSC eğrisine göre Curie sıcaklığı 311 °C olarak belirlenmiştir. Dokulu disk ile üretilen küresel tozların mikroyapısının dendritik yapı ve fazların yapı içerisinde homojen olarak dağılmaması, ayrı birer faz şeklinde oluşması Curie

sıcaklığının, düz disk ile üretilen pulsu tozların Curie sıcaklığından düşük olmasına neden olmuştur.



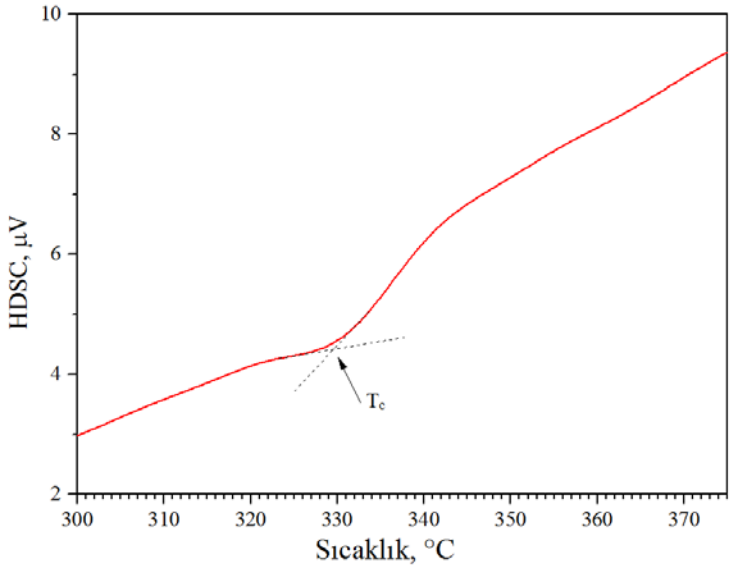
Şekil 3. 144. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.



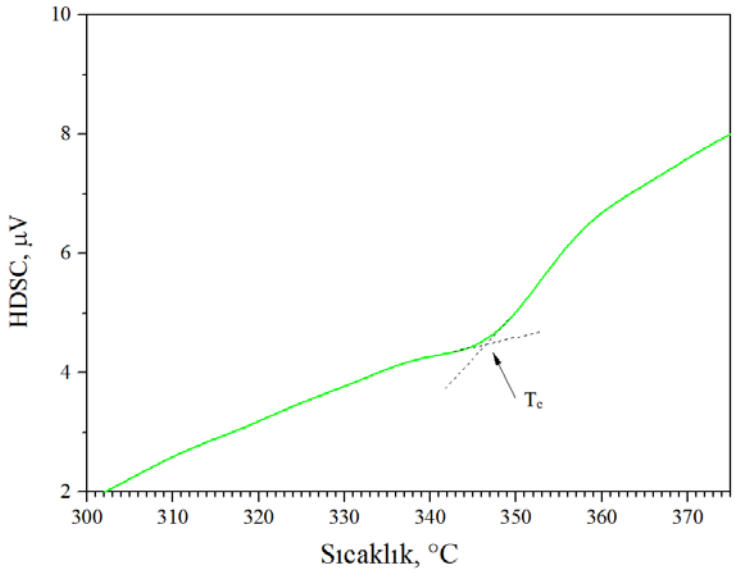
Şekil 3. 145. -5 °C'ye soğutulan dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların DSC eğrisi.

Toz boyutunu küçülmek amacıyla vakumlu atmosfer altında yüzey etken madde kullanılarak gerçekleştirilen yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemi sonrası azalan parçacık boyutu Curie sıcaklığının artmasını sağlamıştır. Öğütme işlemiyle parçacık boyutunun single domen boyutuna ulaşması nedeniyle oda sıcaklığında ve -5 °C yüzey sıcaklıklarına sahip, düz ve dokulu disk ile üretilen parçacıklar için Curie sıcaklıklarında artış sağlanmıştır. Yapılan termal

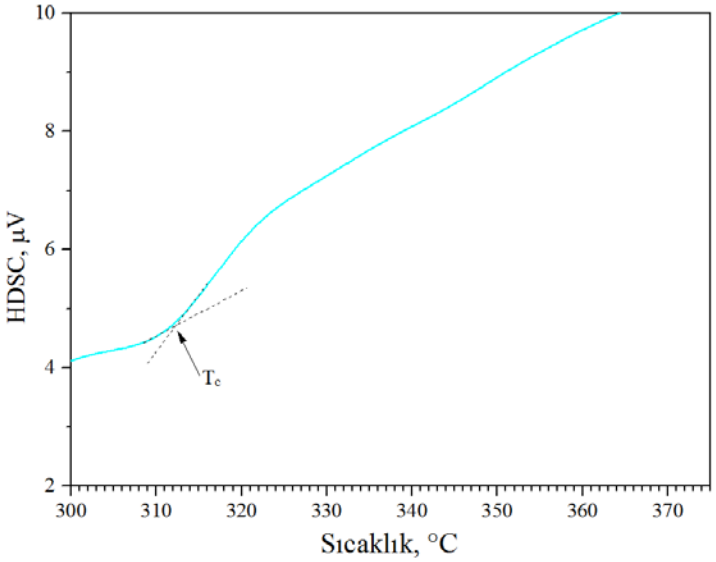
analizlerde, melt spinning yöntemiyle üretilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Soğutmasız düz disk ile üretilen ve 390 dk. öğütme işlemine tabi tutulan tozların Curie sıcaklığı 331 °C (Şekil 3.148) olarak belirlenirken, diskin soğutulması ile üretilen ve sonra 390 dk. öğütülen tozların Curie sıcaklığı 346 °C'ye yükselmiştir (Şekil 3.149). Aynı durum dokulu disk ile oda sıcaklığında (Şekil 3.150) ve -5 °C'de (Şekil 3.151) gerçekleştirilen üretimler için de geçerlidir ve Curie sıcaklıkları sırasıyla 315 ve 319°C olarak belirlenmiştir.



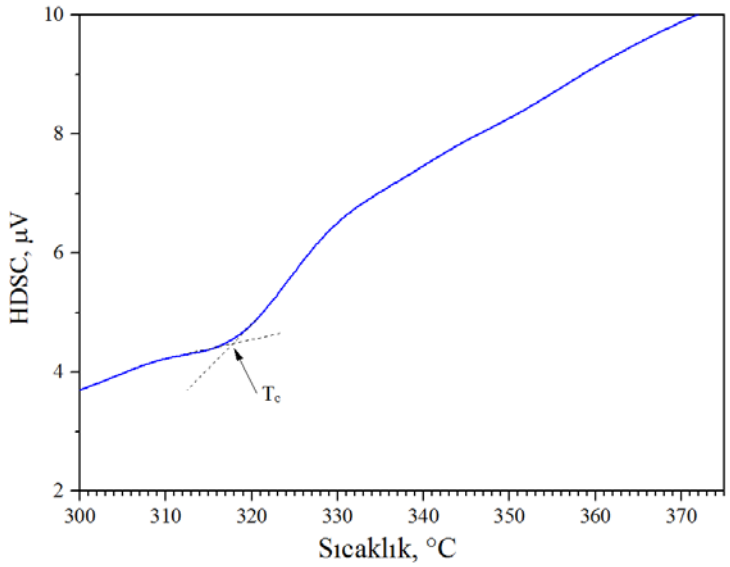
Şekil 3. 146. Soğutmasız düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların 390 dak öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi.



Şekil 3. 147. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların 390 dk. öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi.



Şekil 3. 148. Soğutmasız dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların 390 dk. öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi.



Şekil 3. 149. -5 °C'ye soğutulan dokulu disk kullanılarak üretilen pulsu tozların 390 dk. öğütme işlemi sonrası DSC eğrisi.

3.9.3. Katkı Elementli $Nd_{33}Fe_{66}B$ Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

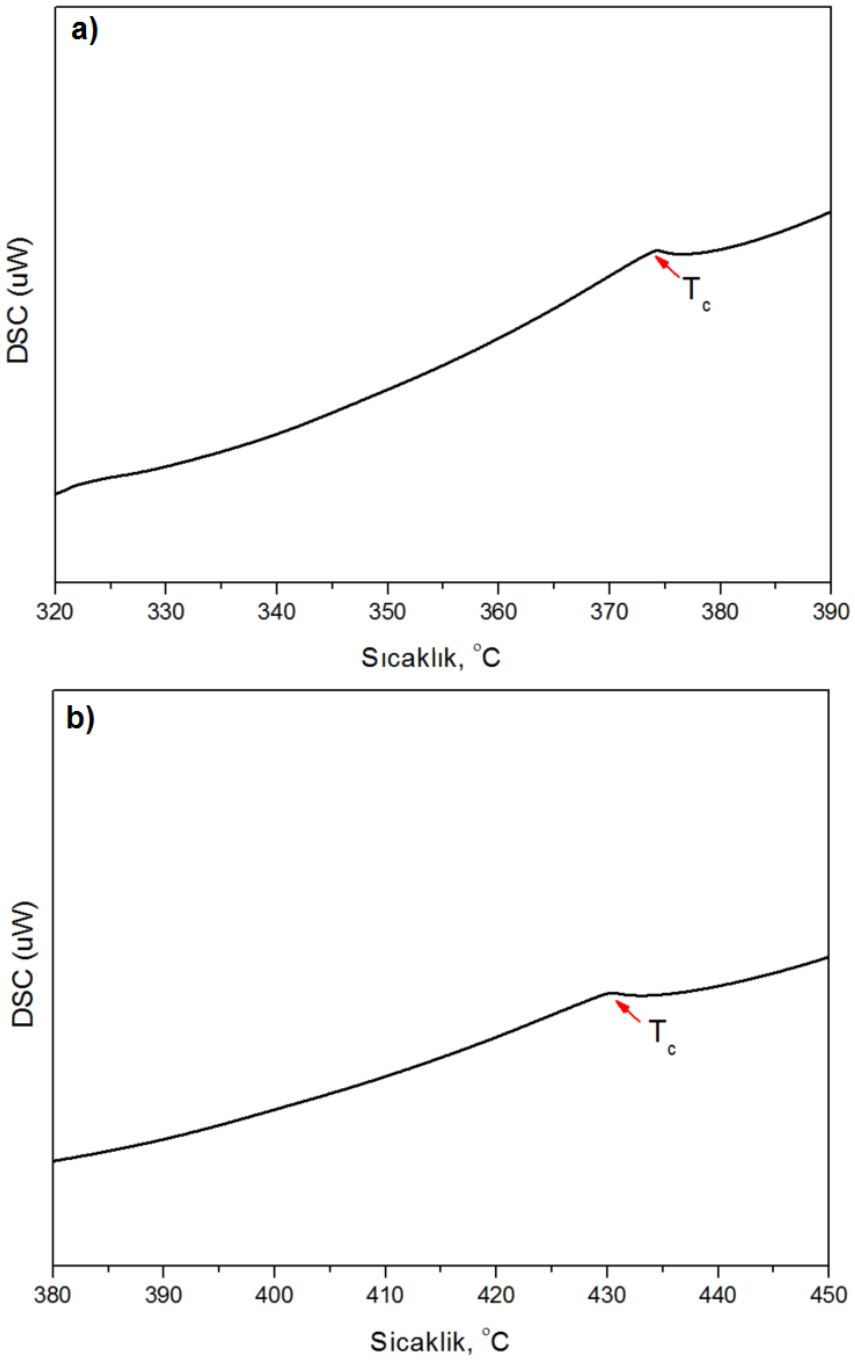
Literatürde yapılan çalışmalarda Curie sıcaklığını yükseltmedeki en etkin yöntemin Nd-Fe-B esaslı alaşımlara belirli oranlarda element katkısı yapmak olduğu ifade edilmektedir (Liu and Davies 2007; Melsheimer, et al. 1999) (Grössinger, et al. 1989; Yang, et al. 2017; Yang, et al. 2003; Zhong, et al. 2017).

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

i) Co Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ Alaşım Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Proje önerisinde ve daha önceki bölümlerde de üzerinde durulduğu gibi Nd-Fe-B mıknatısların termal stabilizasyonunu sağlamak için Nd-Fe-B elementlerin yapısına katılan ve Curie sıcaklığını kesin olarak artırdığı bilinen Co elementi bu projede kapsamında ağırlıkça %2 eklenerek Curie sıcaklığındaki etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.152'de gösterilmiştir**.** Şekil 152.a'da verilen ve soğutmalı düz disk kullanılarak gerçekleştirilen pulsu tozlara ait DSC eğrisinden Curie sıcaklığının 376 °C olduğu belirlenmiştir. Hızlı katılaştırılarak üretilen pulsu tozların koruyucu ortamda yüksek enerjili bilyeli öğütme ile 390 dk. öğütülmesi bu sıcaklık değeri yaklaşık olarak 432 °C ulaşmıştır. Melsheimer ve arkadaşçalarının melt spinning yöntemi kullanarak üretikleri $Nd_{12}Fe_{62}Co_{20}B_6$ esaslı alaşıma atomik olarak %12-24 arasında Co kattıkları alaşım için Curie sıcaklığının Co oranına göre değiştiğini ve %10

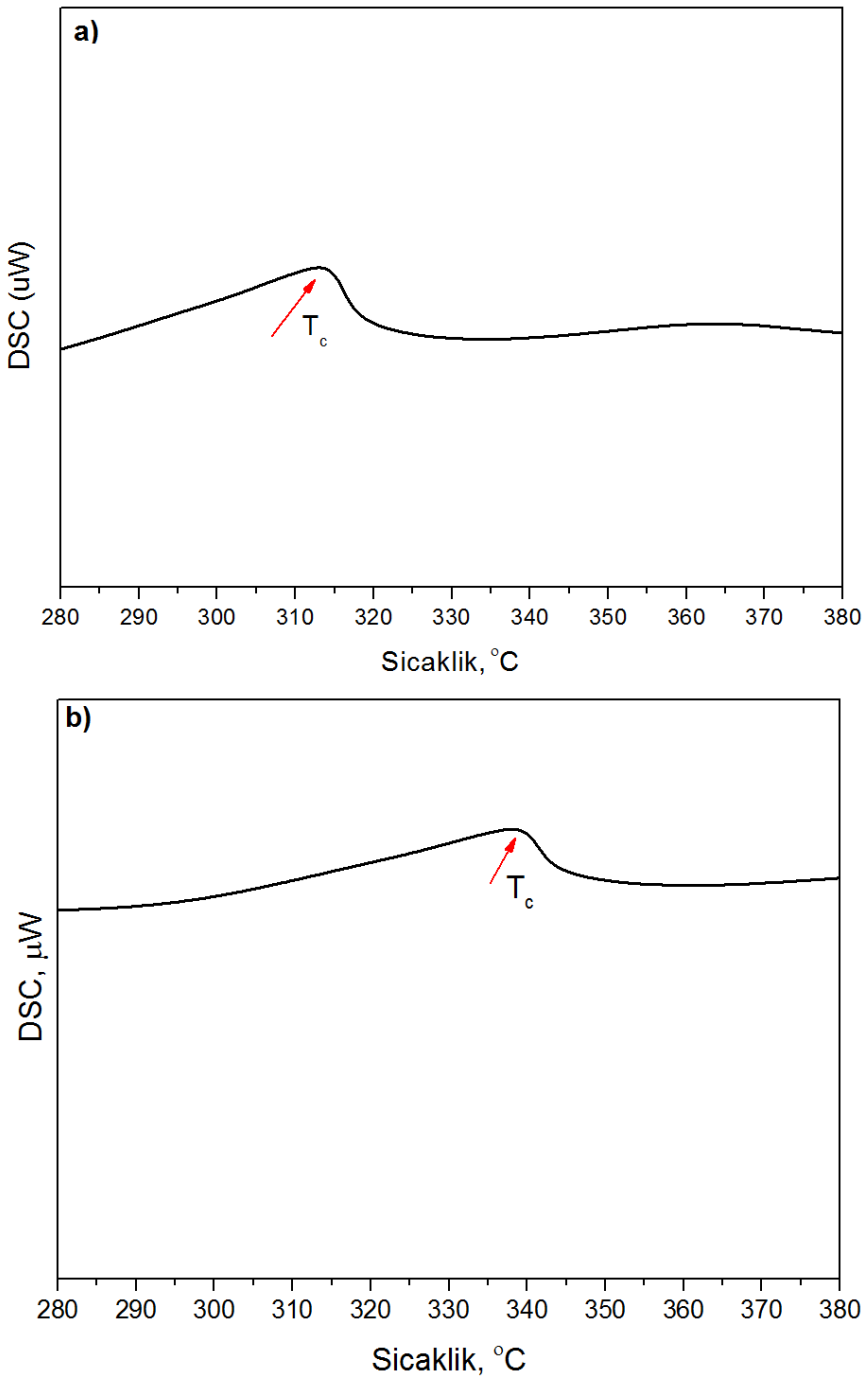
oranında Co içeren alaşımın Curie sıcaklığını 407 °C olarak belirlemişlerdir. Co elementi oranının %10'dan daha fazla artırılması ile Curie sıcaklığının 507 °C ulaştığını ifade etmişlerdir (Melsheimer, et al. 1999). Ancak, artan kobalt oranıyla Curie sıcaklığında artış sağlamalarına rağmen koersivitenin önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir (Melsheimer, et al. 1999).



Şekil 3. 150. Co katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

ii) Ni Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ Alaşım Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

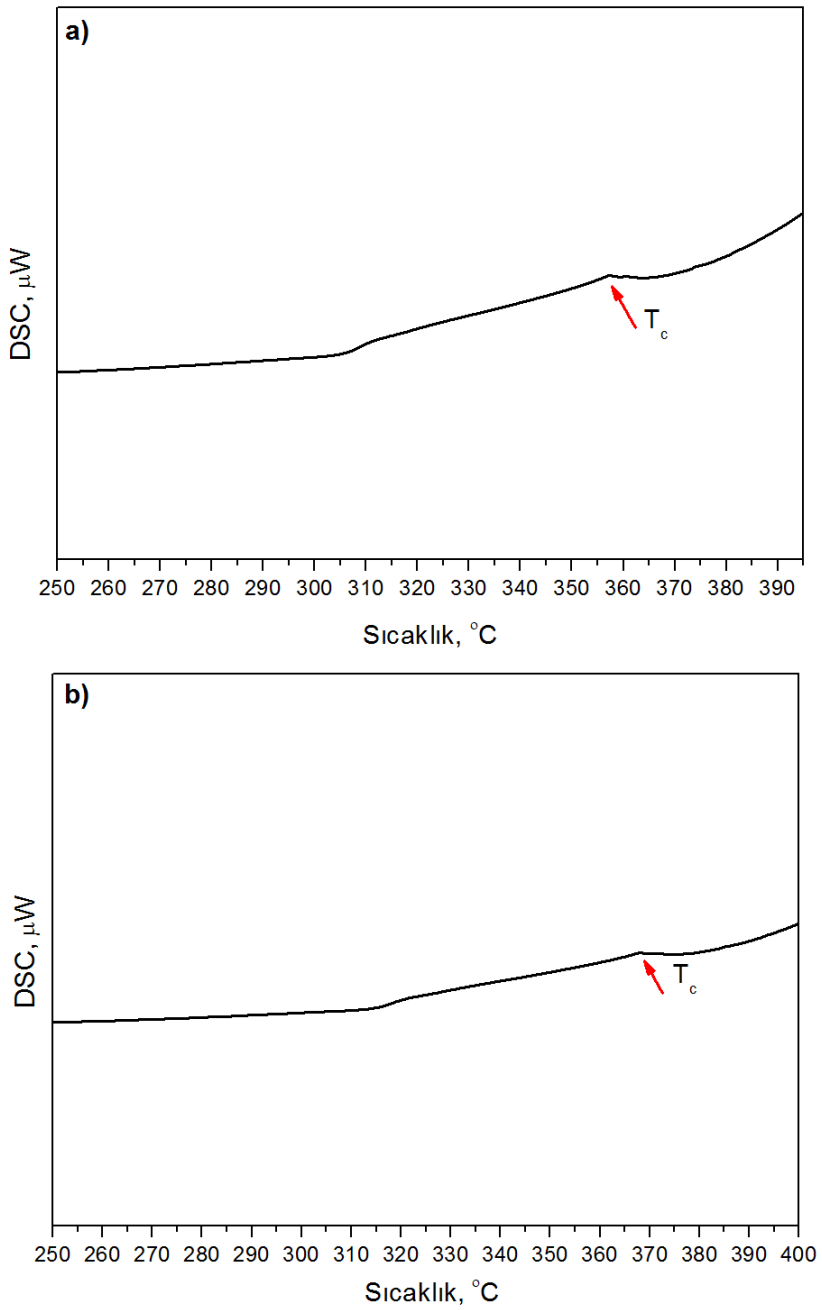
Ağırlıkça %2 Ni içeren $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımına ait DSC eğrileri Şekil 3.153'de verilmiştir. Yapılan DSC ölçümleri sonucunda Ni elementi katkısının NdFeB mıknatısların Curie sıcaklığının artışı konusunda bir etkisinin olmadığı gibi, düşük bir miktarda da olsa Curie sıcaklığının düşmesine neden olduğu anlaşılmıştır. Ni katkılı öğütülmemiş duruda pulsu şekilli tozlar için Curie sıcaklığı 317 °C olarak ölçülürken, tozların 390 dak öğütülmesi ile Curie sıcaklığı 342 °C'ye yükselmiştir.



Şekil 3. 151. Ni katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

iii) Ti Katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ Alaşım Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Ti katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı pulsu tozlarının ve 390 dk. koruyucu atmosfer altında öğütülen tozlara ait DSC eğrileri Şekil 3.154'de verilmiştir. DSC eğrileri incelendiğinde, Curie sıcaklığında düşük oranda da olsa bir atışın gerçekleştiği görülecektir. Melt spinning yöntemiyle üretilen pulsu tozlara ait DSC eğrisinde Curie sıcaklığı 356 °C olarak tespit edilirken, öğütme işlemi ile bu değer 370 °C'ye ulaşmıştır. Termal ve manyetik özelliklerin her ikisinin de aynı anda incelendiğinde, proje kapsamında eklenen element katkıları arasında yüksek koersivite ve kalıcı mıknatıslığın yanında, her ne kadar Co katkısına göre düşük oranda artış sağlansa da ağırlıkça %2 Ti içeren $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşım ön plana çıkmaktadır.

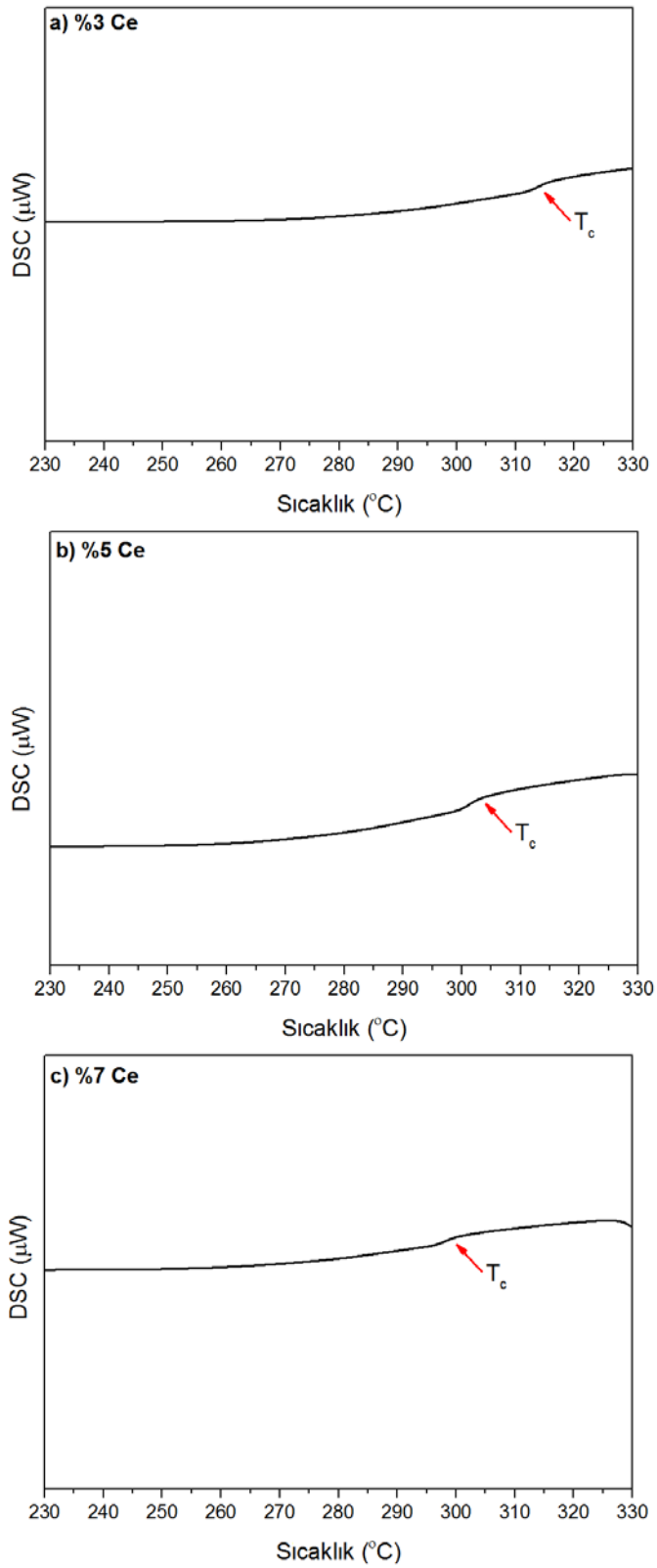


Şekil 3. 152. Ti katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımına ait DSC eğrileri: a) Öğütülmemiş tozlar, b) 390 dk. öğütülen tozlar.

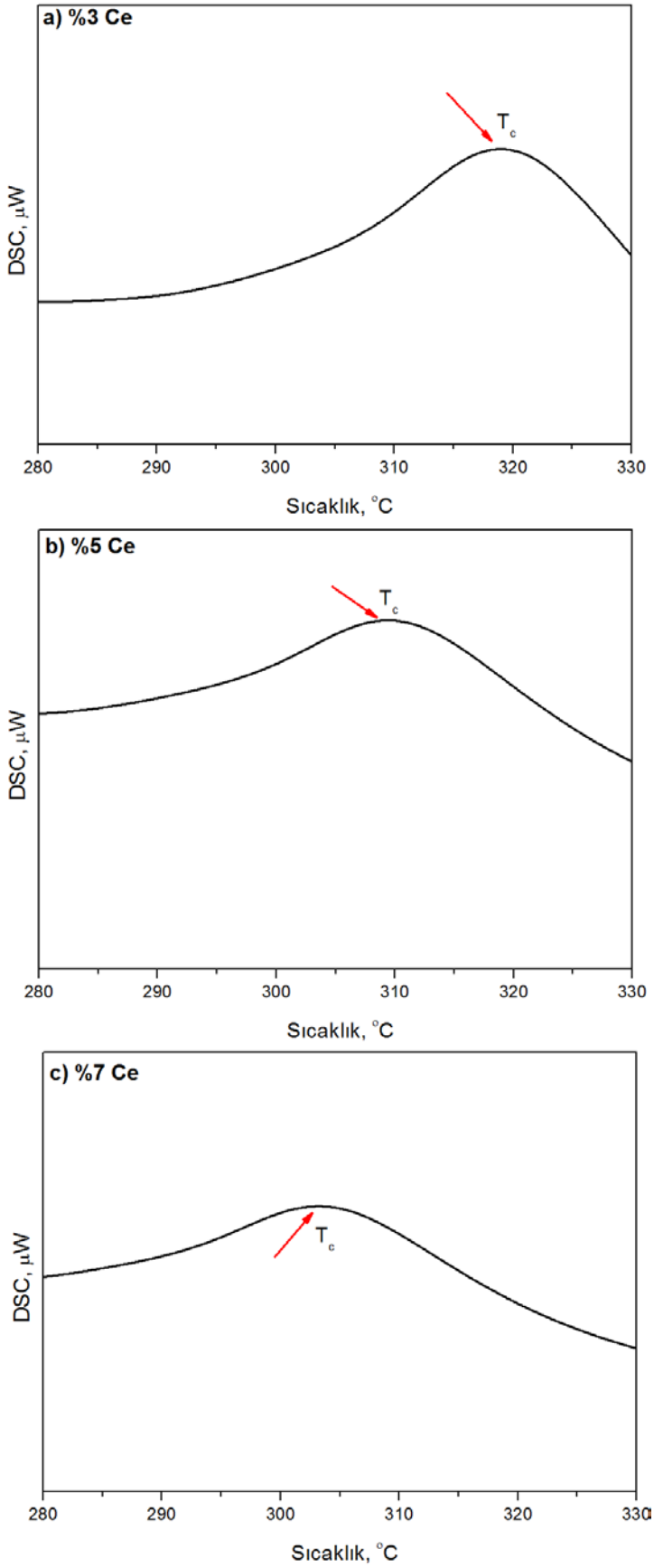
iv) Farklı Oranlarda Ce İçeren $(Nd,Ce)_{33}Fe_{66}B$ Tozlarının Termal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Ağırlıkça %3, %5 ve %7 Ce içeren $(Nd,Ce)_{33}Fe_{66}B$ alaşımına ait pulsu tozların DSC grafikleri Şekil 3.155'de, bu alaşım tozlarının koruyucu ortamda öğütülmesi sonucunda Curie sıcaklığındaki değişimler ise Şekil 3.156'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, artan Ce

oranı Curie sıcaklığının azalmasına neden olmuştur. %3, %5 ve %7 oranında Ce içeren alaşımlara ait Curie sıcaklıkları sırasıyla 317, 306 ve 298 °C olarak belirlenmiştir. Bu tozların 390 dk. öğütülmesi ile Curie sıcaklığında düşük oranlarda da olsa bir artış sağlanmıştır. Ağırlıkça %3, %5 ve %7 oranlarında Ce içeren ve 390 dk. öğütülmüş tozların Curie sıcaklıkları sırası ile 321, 312 ve 305 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. 153. Ce katkılı öğütülmemiş tozların DSC eğrileri.



Şekil 3. 154. Ce katkılı 390 dak öğütülmüş tozların DSC eğrileri.

4. SONUÇLAR

Yürütülen projede, $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımından, $Nd_{(33-x)}Fe_{(67-y)}B_1$ (x =1-7 ağ.% Ce) (y= 2 ağ.% Co, Ti ve Ni) formülasyonu doğrultusunda, kakı elementli mıknatıs üretimi çalışması yapılmıştır. Projenin yürütülmesinde öncelikle katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı üzerinde çalışılmış, buradan elde edilen optimum parametreler doğrultusunda $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımından katkı elementli mıknatıs üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar özet olarak aşağıda sunulmuştur.

1. Melt spinning ünitesinde düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ sert (kalıcı) manyetik alaşımı tozlarının şekli küresel, lifsi ve pulsu olup, toz şekli toz boyutuna bağlı olarak değişmiştir.
2. Aynı deney düzeneğinde dokulu disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımı tozlarının şekli genellikle küresel ve pulsu olup, üretilen tozların şekli düz diskte olduğu gibi toz boyutuna bağlı olarak farklılık göstermiştir.
3. Dokulu ve düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların XRD ve EDS analizleri sonucu mikroyapılarının esas itibariyle tane içinde yer alan $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik fazdan ve tane sınırında bulunan manyetik olmayan Nd'ca zengin faz oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun dışında, bazı tozlarda, az miktarda da olsa yumuşak manyetik faz olan α-Fe fazının mevcut olduğu anlaşılmıştır.
4. Melt spinning yöntemiyle çeşitli işlem parametreleri ile üretilen tozlar boyut küçültmek amacıyla vakum altında, koruyucu etken madde ortamında 90, 150, 210, 270, 330 ve 390 dk. sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Düz disk kullanılarak üretilen pulsu tozların öğütme işleminde maksimum öğütme süresi olan 390 dakika sonunda parçacık boyutu 0,26 μm iken, dokulu disk ile üretilen küresel tozların aynı öğütme zamanında parçacık boyutu 0,95 μm olarak ölçülmüştür.
5. Soğutmasız ve -5 °C'ye soğutulan düz diskler kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozlar üzerinde gerçekleştirilen mikroyapı incelemelerinde, eş eksenli hücresel bir mikroyapının oluştuğu, tane içinin $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik faz ve tane sınırının Nd'ca zengin faz olduğu tespit edilmiştir.
6. Soğutmasız ve -5 °C'ye soğutulan dokulu diskler kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı küresel şekilli tozların mikroyapılarının dendritik tanelerden meydana geldiği, $Nd_2Fe_{14}B$ sert manyetik Nd'ca zengin faz ve α-Fe fazlarının bu tozların mikroyapısını karakterize ettiği anlaşılmıştır.

7. Kullanılan melt spinning diskinin -5 °C'ye soğutulmasıyla pulsu tozlarda eş eksenli hücrelerin boyutu ve küresel tozlarda da dendritik kol aralığı azalmıştır.

8. Soğutulmamış düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı pulsu tozların soğuma hızları toz boyutuna bağlı olarak $4,7x10^5$-$4,3x10^6$ K/s'ye aralığında elde edilmiştir.

9. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların soğuma hızları toz boyutuna bağlı olarak $0,45x10^6$-$5,95x10^6$ K/s olarak bulunmuştur.

10. Melt spinning yöntemiyle üretilmiş ve öğütülmemiş durumda olan $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların Curie sıcaklığı ölçümlerinde maksimum Curie sıcaklığı değeri (340 °C) -5 °C'ye soğutulan düz disk ile elde edilirken, minimum Curie sıcaklığı ise (305 °C) soğutmasız dokulu disk ile elde edilmiştir.

11. -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı tozların koersivite değeri 2,8 kOe iken, soğutmasız dokulu disk ile aynı alaşım tozlarının koersivite değeri 0,87 kOe olarak ölçülmüştür.

12. Vakum altında ve koruyucu ortam altında gerçekleştirilen yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemi sonucunda, öğütme süresinin artmasına bağlı olarak koersivite değerinin artığı belirlenmiştir. Değişik sürelerde yapılan öğütme işlemleri sonucunda en yüksek koersivite değeri -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen ve 390 dak süre ile öğütülen tozlardan (4,37 kOe) alınmıştır. Öğütme süresi aynı kalmak (390 dak) şartıyla en düşük koersivite (1,71 kOe) soğutmasız dokulu disk ile üretilen tozlardan elde edilmiştir.

13. 900-1100 °C sıcaklık aralığında ve maksimum 2 saat süre parametrelerinde gerçekleştirilen sinterleme işleminde en optimum sinterleme parametreleri olarak 1050 °C sıcaklık ve 90 dak sinterleme süresi belirlenmiştir.

14. Optimum işlem parametrelerini belirlemek amacıyla katkı elementsiz $Nd_{33}Fe_{66}B$ alaşımı üzerinde yapılan çalışmalar neticesinde; -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanımı, 390 dk. süre ile vakum ortamında ve koruyucu atmosfer altında öğütme ve 1050 °C'de 90 dk. argon atmosferinde sinterlenme, parametrelerinin en optimum değerler olduğu ortaya konmuştur.

15. Madde 14'de belirlenen üretim şartları dikkate alınarak melt spinning yöntemiyle üretilen $Nd_{(33-x)}Fe_{(67-y)}B$ (x =1-7 ağ.% Ce) (y= 2 ağ.% Co, Ti ve Ni) pulsu şekilli tozlar eş eksenli hücresel bir mikroyapıda ve ağırlıkça %2 Co, Ni, Ti ve ağırlıkça %0-7 arasında Ce elementleri içeren alaşımlar melt spinning yöntemi ile pulsu toz formunda üretilmiştir. Üretilen tozların hücresel mikroyapıda oluştuğu, tane içi bölgenin sert

manyetik $(Nd_Y)_2(Fe_X)_{14}B$ (Y=Ce, X=Co, Ni, Ti) faz ve tane sınırının da Nd'ca zengin faz olduğu tespit edilmiştir.

16. Melt spinnig yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen Co katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Co_2B$ öğütülmemiş pulsu şekilli ve 390 dk. sürede koruyucu atmosfer altında öğütülen tozların koersivite değerleri sırasıyla 0,98 kOe ve 4,06 kOe, Curie sıcaklıkları ise 376 °C ve 432 °C olarak ölçülmüştür. 390 dk. öğütülmüş tozların 1050 °C'de 90 dk. sinterlenmesi ile koersivite değeri 4,06 kOe'den 3,95 kOe'e azalmıştır. Bu değerler göz önüne alındığında, Co elementi eklenmiş alaşımın Curie sıcaklığında belirgin bir artış sağlanırken, koersivite değerinde artış sağlanamadığı ortaya çıkmıştır.

17. Melt spinnig yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen Ni elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ni_2B$ pulsu şekilli ve 390 dk. koruyucu atmosfer altında öğütülen tozların koersivite değerleri sırasıyla 1,2 kOe ve 5,6 kOe, Curie sıcaklıkları ise 317 °C ve 342 °C olarak belirlenmiş olup, öğütülmüş tozların sinterlenme işlemi ile koersivite değeri 6,4 kOe değerine ulaşmıştır.

18. Melt spinnig yöntemiyle -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen Ti elementi katkılı $Nd_{33}Fe_{64}Ti_2B$ alaşımı tozların öğütme öncesi koersiviteleri 3,52 kOe ve 390 dak süre öğütme sonrası 6,4 kOe olarak ölçülmüştür. Curie sıcaklığı ise öğütme işlemi ile birlikte 356 °C'den 370 °C'ye artmıştır. Öğütülmüş tozların 1050 °C'de 90 dk. sinterleme sonrası koersiviteleri 7.6 kOe olarak belirlenmiştir. Bu değer, katkısız ve katkı elementli mıknatıslar içerisinde elde edilebilen en yüksek koersivite değeridir.

19. $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımında Nd elementi kontenjanından ağırlıkça %3, %5 ve %7 Ce elementi içeren alaşımlardan -5 °C'ye soğutulan düz disk kullanılarak pulsu şekilli tozlar üretilmiş ve bu tozların koersivite değerleri sırasıyla 1,2, 1,68 ve 0,83 kOe olarak bulunmuştur. Bu tozların 390 dak öğütülmesi ile birlikte koersivte değerleri 3,9, 4,64 ve 2,8 kOe olarak ölçülmüştür. %3, %5 ve %7 Ce elementi katkılı ve 390 dak öğütülen tozların sinterleme işlemi sonrası koersiviteleri sırasıyla 4,2, 4,8 ve 2,2 kOe olarak belirlenmiştir.

20. Yapılan DSC ölçümlerine göre, Ce elementi katkısının $Nd_{33}Fe_{66}B$ manyetik alaşımında Curie sıcaklığının düşmesine neden olduğu ortaya çıkmıştır. %3, %5 ve %7 oranında Ce içeren alaşımlara ait öğütülmemiş durumdaki tozların Curie sıcaklıkları sırasıyla 317 °C, 306 °C ve 298 °C olarak ölçülmüştür. 390 dak öğütme işlemi sonrasında Curie sıcaklıkları %3, %5 ve %7 oranında Ce içeren alaşım tozları için sırasıyla 321 °C, 312 °C ve 305 °C olarak belirlenmiştir.

Öneriler

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

1. Kullanılan $Nd_{33}Fe_{66}B$ temel alaşımındaki Nd, Fe ve B elementlerinin ağırlık veya atomik oranları değiştirilerek, yine Nd-Fe-B esaslı ancak daha farklı alaşımlar denenebilir.
2. Ni, Ti, Co ve Ce elementleri yerine Cu, Al, vb. gibi farklı katkı elementleri denenebilir.
3. Melt spinning ünitesinde diski soğutmak amacıyla kullanılan freon gazı yerine, soğutma etkisi daha yüksek gaz veya gaz karışımları kullanılarak diskin sıcaklığı -5 °C'den daha düşük değerlere indirilebilir. Böylece, daha ince bir mikroyapı ve daha yüksek manyetik özellikler elde edilebilir.

5. KAYNAKLAR

Akagi F, Ishii Y, Honkura Y (2017) Effects of anisotropy field dispersion on squareness ratio for HDDR-processed NdFeB powders. In: Magnetics Conference (INTERMAG), 2017 IEEE International. IEEE, pp 1-1

Akdogan NG, Hadjipanayis GC, Sellmyer DJ (2009). Anisotropic Sm-(Co, Fe) nanoparticles by surfactant-assisted ball milling. J Appl Phys 105:07A710

Akdogan NG, Li W, Hadjipanayis GC (2011). Anisotropic Nd2Fe14B nanoparticles and nanoflakes by surfactant-assisted ball milling. J Appl Phys 109:07A759

Askeland DR, Phulé PP (2003). The science and engineering of materials.

Başoğlu M, Yanmaz E (2013). Effects of Sintering Temperature on Microstructure and Magnetic Properties of Nd–Fe–B Magnets. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 26:1703-1705

Bilovol V, Ferrari S, Derewnicka D, Saccone FD (2014). XANES and XPS study of electronic structure of Ti-enriched Nd–Fe–B ribbons. Mater Chem Phys 146:269-276

Bloch F, Gentile G (1931). Zur anisotropie der magnetisierung ferromagnetischer einkristalle. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 70:395-408

Branagan DJ, Burch JV, Sellers CH, Hyde TA (1998). Processing of Nd—Fe—B Alloys by Inert Gas Atomization. Powder Metall 41:165-167

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

Brown D, Wu Z, He F, Miller D, Herchenroeder J (2014). Dysprosium-free melt-spun permanent magnets. J Phys: Condens Matter 26:064202

Buschow KHJ, Boer FR (2003) Physics of magnetism and magnetic materials. Springer

Buschow KHJ, de Mooij DB, Sinnema S, Radwanski RJ, Franse JJM (1985). Magnetic and crystallographic properties of ternary rare earth compounds of the type R2Co14B. J Magn Magn Mater 51:211-217

Buschow KHJ, Naastepad PA, Westendorp FF (1969). Preparation of SmCo5 Permanent Magnets. J Appl Phys 40:4029-4032

Callister WD, Rethwisch DG (2011) Materials science and engineering. John Wiley & Sons NY

Chakka VM, Altuncevahir B, Jin ZQ, Li Y, Liu JP (2006). Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling. J Appl Phys 99:08E912

Chang HW, Lin WC, Shih CW, Hsieh CC, Chang WC (2012). Magnetic properties, phase evolution, and microstructure of directly cast Nd–Fe–Nb–Sn–B bulk magnets. J Alloys Compd 545:231-235

Chang W, Chin T, Liu K (1989). The dissolution kinetics of free iron in Nd-Fe-B permanent magnet alloys. J Magn Magn Mater 80:352-358

Chang W, Wu S, Ma B, Bounds C (1997). The effects of La-substitution on the microstructure and magnetic properties of nanocomposite NdFeB melt spun ribbons. J Magn Magn Mater 167:65-70

Chapman J, Heyderman L, Young S, Donnet D, Zhang P, Davies H (1995). Micromagnetic and microstructural studies of NdFeB by TEM. Scripta metallurgica et materialia 33:1807-1816

Christodoulou CN, Schlup J, Hadjipanayis GC (1987). Oxidation of Fe-R-B powders during preparation of permanent magnets. J Appl Phys 61:3760-3762

Coehoorn R, Duchateau J (1988). Preferential crystallite orientation in melt spun Nd□ Fe□ B permanent magnet materials. Materials Science and Engineering 99:131-135

Coey J (1995). Rare-earth magnets. Endeavour 19:146-151

Coey J (2001). Magnetism in future. J Magn Magn Mater 226:2107-2112

Constantinides S (2012) The demand for rare earth materials in permanent magnets. In: 51st Annual Conference of Metallurgists

Croat JJ, Herbst JF, Lee RW, Pinkerton FE (1984). High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets. Appl Phys Lett 44:148-149

Croat JJ, Herbst JF, Lee RW, Pinkerton FE (1984). Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited). J Appl Phys 55:2078-2082

Cui X, Wang X, Yin G, Cui C, Xia C, Ma T, Wang C, Peng B, Pan J, Mei P (2017). Magnetic properties and microstructure of sintered NdFeB magnets with intergranular addition of Ni powders. J Alloys Compd 726:846-851

Cullity BD, Graham CD (2011) Introduction to magnetic materials. John Wiley & Sons

Davies B, Mottram R, Harris I (2001). Recent developments in the sintering of NdFeB. Mater Chem Phys 67:272-281

de Lacheisserie ÉdT, Gignoux D, Schlenker M (2002) Magnetostrictive materials. In: Magnetism. Springer, pp 213-234

Degri MJJ (2014) The processing and characterisation of recycled NdFeB-type sintered magnets. University of Birmingham

Deheri P, Shukla S, Ramanujan RV (2012). The reaction mechanism of formation of chemically synthesized Nd 2 Fe 14 B hard magnetic nanoparticles. J Solid State Chem 186:224-230

Derewnicka D, Lede E, Pagnola M, Saccone F, Spyra M, Leonowicz M, Pampillo L (2012) Transformation of the crystalline and electron structures of the NdFeB alloys modified with Titanium. In: Proceedings of the 22nd International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, p 313

Ding G, Guo S, Cai L, Chen L, Yan C, Lee D, Yan A (2015). Enhanced Thermal Stability of Nd-Fe-B Sintered Magnets by Intergranular Doping Y72Co28 Alloys. IEEE Trans Magn 51:1-4

Ding J, Li Y, Yong P (1998). A comparative study of melt-spun ribbons of Nd12Fe82B6 and Nd15Fe77B8. J Phys D: Appl Phys 31:2745

Durrant AJ (2014) The effect of microstructure and composition on HDDR processing of scrap magnets. University of Birmingham

Durst KD, Kronmüller H (1987). The coercive field of sintered and melt-spun NdFeB magnets. J Magn Magn Mater 68:63-75

Duwez WKRHWP (1960). Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. Nature 187:186-187

Engelmann HJ, Kim AS, Thomas G (1997). Microstructure and magnetic effects of small Cu additions to (Nd,Dy)FeB magnets. Scripta Mater 36:55-62

Gabay AM, Akdogan NG, Marinescu M, Liu JF, Hadjipanayis GC (2010). Rare earth-cobalt hard magnetic nanoparticles and nanoflakes by high-energy milling. J Phys Condens Matter 22:164213

Gong W, Hadjipanayis G, Krause R (1994). Mechanically alloyed nanocomposite magnets. J Appl Phys 75:6649-6651

Graham C (2009) Physics of ferromagnetism. OUP

Grössinger R, Heiss S, Hilscher G, Kirchmayr H, Krewenka R, Wiesinger G (1989). The effect of substitutions on the hard magnetic properties of Nd-Fe-B based materials. J Magn Magn Mater 80:61-66

Gutfleisch O (2000). Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. J Phys D: Appl Phys 33: R157

Hadjipanayis G, Christodoulou C (1988). Magnetic hysteresis in Fe-RB powders. J Magn Magn Mater 71:235-239

Hadjipanayis GC (1999). Nanophase hard magnets. J Magn Magn Mater 200:373-391

Hallemans B, Wollants P, Roos J (1995). Thermodynamic assessment of the Fe-Nd-B phase diagram. Journal of phase equilibria 16:137-149

Havlicek F, Elbel T (2011). Geometrical modulus of a casting and its influence on solidification process. Archives of foundry engineering 11:170-176

Herbst J (1991). R2Fe14B materials: Intrinsic properties and technological aspects. Rev Mod Phys 63:819

Herbst JF, Croat JJ, Pinkerton FE, Yelon W (1984). Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd2Fe14 B. Physical Review B 29:4176

Herbst JF, Meyer MS, Pinkerton FE (2012). Magnetic hardening of Ce2Fe14B. J Appl Phys 111:07A718

Hono K, Sepehri-Amin H (2012). Strategy for high-coercivity Nd–Fe–B magnets. Scripta Mater 67:530-535

Horton J, Miller M, Heatherly L, Jones J, Russell K, Panchanathan V (1998) Microstructural characterization of high energy product Nd-Fe-B rapidly solidified ribbons. In. Oak Ridge National Lab., TN (United States)

Im JS (1994) Control of crystallite size in melt spun Nd2Fe14B magnet matarial. Wayne State University

Jadhav AP, Ma H, Kim DS, Baek YK, Choi CJ, Kang YS (2014). Nd 2 Fe 14 B Synthesis: Effect of Excess Neodymium on Phase Purity and Magnetic Property. Bull Korean Chem Soc 35:886-890

Jiang H, O'Shea M (2000). Structure and magnetic properties of NdFeB thin films with Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, and V buffer layers. J Magn Magn Mater 212:59-68

Jiles DC (2003). Recent advances and future directions in magnetic materials. Acta Mater 51:5907-5939

Jimenez-Villacorta F, Lewis LH (2014). Advanced Permanent Magnetic Materials. Nanomagnetism, Edition: http://www onecentralpress com/nanomagnetism

Jurczyk M (1996). Remanence enhanced Nd2Fe14B/α-Fe and Nd (Fe, Mo) 12Nx/α-Fe type magnetic powders produced by high-energy ball-milling. J Alloys Compd 235:232-236

Kaneko Y, Kuniyoshi F, Ishigaki N (2006). Proven technologies on high-performance Nd–Fe–B sintered magnets. J Alloys Compd 408-412:1344-1349

Karaköse E, Keskin M (2009). Effect of solidification rate on the microstructure and microhardness of a melt-spun Al–8Si–1Sb alloy. J Alloys Compd 479:230-236

Karaköse E, Keskin M (2011). Structural investigations of mechanical properties of Al based rapidly solidified alloys. Materials & Design 32:4970-4979

Kaynar MB (2014). Ferrit Tabanlı Nanokompozit Malzemelerde Mikrodalga Soğurma Özelliklerinin Araştırılması.

Kianvash A, Harris I (1991). Magnetic properties of the sintered magnets produced from a Nd-Fe-B-Cu-type material. J Appl Phys 70:6453-6455

Kim AS (1988). Magnetic properties of NdDyFeCoAlB alloys. J Appl Phys 63:3975-3977

Kim H-S, Madavali B, Eom T-J, Kim C-M, Koo J-M, Lee T-H, Hong S-J (2015). Effect of different mechanical milling processes on morphology and microstructural changes of nano and micron Al-powders. Archives of Metallurgy and Materials 60:1235-1239

Kim W, Cantor B (1990). The variation of grain size with cooling rate during melt spinning. Scripta Metallurgica et Materialia 24:633-637

Kim WT, Cantor B (1990). The variation of grain size with cooling rate during melt spinning. Scripta Metallurgica et Materialia 24:633-637

Knoch K, Grieb B, Henig E-T, Kronmuller H, Petzow G (1990). Upgraded Nd-Fe-B-AD (AD= Al, Ga) magnets: wettability and microstructure. IEEE Trans Magn 26:1951-1953

Kools F, Morel A, Grössinger R, Le Breton J, Tenaud P (2002). LaCo-substituted ferrite magnets, a new class of high-grade ceramic magnets; intrinsic and microstructural aspects. J Magn Magn Mater 242:1270-1276

Kozawa S (2011). Trends and problems in research of permanent magnets for motors-addressing scarcity problem of rare earth elements. Science & Technology Trends 40-54

Kronmüller H, Durst KD, Sagawa M (1988). Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets. J Magn Magn Mater 74:291-302

Kronmüller H, Fischer R, Seeger M, Zern A (1996). Micromagnetism and microstructure of hard magnetic materials. J Phys D: Appl Phys 29:2274

Kronmüller H, Goll D (2002). Micromagnetic analysis of nucleation-hardened nanocrystalline PrFeB magnets. Scripta Mater 47:551-556

Kumar G (2004). Structural and magnetic characterization of Nd-based Nd-Fe and Nd-Fe-Co-Al metastable alloys.

Kwon H, Yang C (2002). Effect of Co-Substitution on the Crystallization and Magnetic Properties of a Mechanically Milled Nd 15 (Fe 1-x Co x) 77 B 8 (x= 0-0.6) Alloy. Journal of Magnetics 7:143-146

Lai B, Li Y, Wang H, Li A, Zhu M, Li W, Zhang Y (2014). Model of temperature field for the preparation process of melt-spun NdFeB powders. Journal of Rare Earths 32:514-520

Lee R (1985). Hot-pressed neodymium-iron-boron magnets. Appl Phys Lett 46:790-791

Leonowicz M, Spyra M, Jezierska E (2011). Improvement of the Properties of Hard Magnetic NdFeb/Fe Nanocomposites by Minor Addition of Refractory Metals. Mechanics of Advanced Materials and Structures 18:181-184

Li L (1992). Texture formation in hot deformed rapidly quenched NdFeB permanent magnets.

Li WF, Ohkubo T, Hono K (2009). Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd–Fe–B permanent magnets. Acta Mater 57:1337-1346

Li WF, Ohkubo T, Hono K, Sagawa M (2009). The origin of coercivity decrease in fine grained Nd–Fe–B sintered magnets. J Magn Magn Mater 321:1100-1105

Li Y, Evans H, Harris I, Jones I (2003). The oxidation of NdFeB magnets. Oxid Met 59:167-182

Li Z, Liu W, Zha S, Li Y, Wang Y, Zhang D, Yue M, Zhang J, Huang X (2015). Effects of CE substitution on the microstructures and intrinsic magnetic properties of Nd–Fe–B alloy. J Magn Magn Mater 393:551-554

Liang YF, Wang S, Li H, Jiang YM, Ye F, Lin JP (2015). Fabrication of Fe-6.5wt%Si Ribbons by Melt Spinning Method on Large Scale. Advances in Materials Science and Engineering 2015:5

Lichioiu I, Peter I, Varga B, Rosso M (2014). Preparation and Structural Characterization of Rapidly Solidified Al–Cu Alloys. Journal of Materials Science & Technology 30:394-400

Lin C, Liu Z-X, Xu X-F (1987). Magnetic properties of Nd 2 (Fe 1-x Co x) 14 B and Y 2 (Fe 1-x CO x) 14 B. IEEE Trans Magn 23:2296-2298

Lin H, Gao J, Zhou Y, Lu G, Ye M, Zhang C, Liu L, Yang R (2013). Semantic decomposition and reconstruction of residential scenes from LiDAR data. ACM Transactions on Graphics (TOG) 32:66

Lines M, Jones E (1965). Antiferromagnetism in the face-centered cubic lattice. II. Magnetic properties of MnO. Phys Rev 139: A1313

Liu J, Vora P, Dent P, Walmer M, Chen C, Talnagi J, Wu S, Harmer M (2007) Thermal stability and radiation resistance of Sm-Co based permanent magnets. In: Proceedings of the space nuclear conference

Liu JF, Vora P, Walmer MH, Kottcamp E, Bauser SA, Higgins A, Liu S (2005). Microstructure and magnetic properties of sintered NdFeB magnets with improved impact toughness. J Appl Phys 97:10H101

Liu JF, Walmer MH (2005). Thermal Stability and Performance Data for SmCo 2:17 High-Temperature Magnets on PPM Focusing Structures. IEEE Trans Electron Devices 52:899-902

Liu X, Hernández-Gómez P, Huang K, Zhou S, Wang Y, Cai X, Sun H, Ma B (2006). Research on La3+–Co2+-substituted strontium ferrite magnets for high intrinsic coercive force. J Magn Magn Mater 305:524-528

Liu Z, Davies H (2007). The practical limits for enhancing magnetic property combinations for bulk nanocrystalline NdFeB alloys through Pr, Co and Dy substitutions. J Magn Magn Mater 313:337-341

Lovatt H, Ramsden V, Mecrow B (1998). Design of an in-wheel motor for a solar-powered electric vehicle. IEE Proceedings-Electric Power Applications 145:402-408

Luo J (2009) Development of anisotropic Nd-Fe-B powders from sintered magnets by Hydrogen Decrepitation/Desorption process. Université Joseph-Fourier-Grenoble I

Lupu N, Chiriac H, Grigoraş M, Lostun M (2011) Spark Plasma Sintered NdFeB-based Nanocomposite Hard Magnets with Enhanced Magnetic Properties. INTECH Open Access Publisher

Ma B, Herchenroeder J, Smith B, Suda M, Brown D, Chen Z (2002). Recent development in bonded NdFeB magnets. J Magn Magn Mater 239:418-423

Ma Y, Li R, Yang Z, Matsumoto M, Morisako A, Takei S (2005). Effects of additive elements (Cu, Zr, Al) on morphological and magnetic properties of NdFeB thin films with perpendicular magnetic anisotropy. Materials Science and Engineering: B 117:287-291

Ma Y, Yang Z, Matsumoto M, Morisako A, Takei S (2003). Structural and magnetic properties of NdFeB thin films sputtered on W underlayers. J Magn Magn Mater 267:341-346

Manaf A, Al-Khafaji M, Zhang P, Davies H, Buckley R, Rainforth W (1993). Microstructure analysis of nanocrystalline Fe-Nd-B ribbons with enhanced hard magnetic properties. J Magn Magn Mater 128:307-312

Marashi SPH, Abedi A, Kaviani S, Aboutalebi SH, Rainforth M, Davies HA (2009). Effect of melt-spinning roll speed on the nanostructure and magnetic properties of stoichiometric and near stoichiometric Nd–Fe–B alloy ribbons. J Phys D: Appl Phys 42:115410

Matsuura Y, Hirosawa S, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M, Osamura K (1985). Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system. Jpn J Appl Phys 24:L635

McCain S (2012) Characterisation of the aqueous corrosion process in NdFeB melt spun ribbon and MQI bonded magnets. University of Birmingham

McCormick P, Miao W, Smith P, Ding J, Street R (1998). Mechanically alloyed nanocomposite magnets. J Appl Phys 83:6256-6261

Mehboob N (2012) Hysteresis properties of soft magnetic materials. Wien

Melsheimer A, Seeger M, Kronmüller H (1999). Influence of Co substitution in exchange coupled NdFeB nanocrystalline permanent magnets. J Magn Magn Mater 202:458-464

Mishra RK (1987). Microstructure of hot-pressed and die-upset NdFeB magnets. J Appl Phys 62:967-971

Mitchell BS (2004) An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers. John Wiley & Sons

Momoh OD, Omoigui MO (2009) An overview of hybrid electric vehicle technology. In: Vehicle Power and Propulsion Conference, 2009 VPPC'09 IEEE. IEEE, pp 1286-1292

Nakamura H, Hirota K, Shimao M, Minowa T, Honshima M (2005). Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets. IEEE Trans Magn 41:3844-3846

Namkung S, Kim D, Jang T (2011). Effect of particle size distribution on the microstructure and magnetic properties of sintered NdFeB magnets. Rev Adv Mater Sci 28:185-189

Neu V, Schultz L (2001). Two-phase high-performance Nd–Fe–B powders prepared by mechanical milling. J Appl Phys 90:1540-1544

Nothnagel P, Müller KH, Eckert D, Handstein A (1991). The influence of particle size on the coercivity of sintered NdFeB magnets. J Magn Magn Mater 101:379-381

Nozieres J, De La Bathie RP (1989). Hot worked Nd-Fe-B permanent magnets: effect of additional element such as Dy, Si, Ce, Ti, Co and others. IEEE Trans Magn 25:4117-4119

Ono K, Kakefuda Y, Okuda R, Ishii Y, Kamimura S, Kitamura A, Oshima M (2002). Organometallic synthesis and magnetic properties of ferromagnetic Sm–Co nanoclusters. J Appl Phys 91:8480-8482

Ozawa S, Li M, Sugiyama S, Jimbo I, Hirosawa S, Kuribayashi K (2004). Microstructual evolution and magnetic properties of the Nd–Fe–B alloys solidified from undercooled melt by containerless solidification. Materials Science and Engineering: A 382:295-300

Ozawa S, Saito T, Motegi T (2004). Effects of cooling rate on microstructures and magnetic properties of Nd–Fe–B alloys. J Alloys Compd 363:268-275

Öztürk S, İcin K, Öztürk B, Topal U, Kaftelen Odabaşı H, Göbülük M, Cora ÖN (2017). Enhanced Magnetic Properties of Nd15Fe77B8 Alloy Powders Produced by Melt-Spinning Technique. Metallurgical and Materials Transactions A 48:5017-5030

Öztürk S, Öztürk B, Erdemir F, Usta G (2011). Production of rapidly solidified Cu–Sn ribbons by water jet cooled rotating disc method. J Mater Process Technol 211:1817-1823

Pathak AK, Gschneidner K, Khan M, McCallum R, Pecharsky V (2016). High performance Nd-Fe-B permanent magnets without critical elements. J Alloys Compd 668:80-86

Pathak AK, Khan M, Gschneidner KA, McCallum RW, Zhou L, Sun K, Dennis KW, Zhou C, Pinkerton FE, Kramer MJ (2015). Cerium: an unlikely replacement of dysprosium in high performance Nd–Fe–B permanent magnets. Adv Mater 27:2663-2667

Petzold J (2002). Advantages of softmagnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications. J Magn Magn Mater 242:84-89

Pinkerton FE, Balogh MP, Ellison N, Foto A, Sechan M, Tessema MM, Thompson MP (2016). Thermal aging of melt-spun NdFeB magnetic powder in hydrogen. J Magn Magn Mater 417:106-111

Raghavan V (2013). B-Fe-Nd (boron-iron-neodymium). Journal of phase equilibria and diffusion 34:124-128

Rajabi M, Vahidi M, Simchi A, Davami P (2009). Effect of rapid solidification on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed Al–20Si–5Fe alloys. Mater Charact 60:1370-1381

Ranjbar Bahadori S, Dehghani K, Bakhshandeh F (2013). Microstructure, texture and mechanical properties of pure copper processed by ECAP and subsequent cold rolling. Materials Science and Engineering: A 583:36-42

Rieger G, Seeger M, Sun L, Kronmüller H (1995). Micromagnetic analysis applied to melt-spun NdFeB magnets with small additions of Ga and Mo. J Magn Magn Mater 151:193-201

Robert C, Handley O (2000) Modern magnetic materials: principles and applications. In. New York: Wiley-Interscience

Rodewald W, Fernengel W (1988). Properties of sintered Nd-Fe-TM-B magnets. IEEE Trans Magn 24:1638-1640

Sadullahoğlu G (2012) Ndfeb esasli kalici miknatislarin manyetİk özellİklerİ üzerinde Al ve Cu katkilarinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi

Sagawa M, Fujimura S, Togawa N, Yamamoto H, Matsuura Y (1984). New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited). J Appl Phys 55:2083-2087

Sagawa M, Fujimura S, Yamamoto H, Matsuura Y, Hiraga K (1984). Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds. IEEE Trans Magn 20:1584-1589

Sagawa M, Hirosawa S (1988). Magnetic hardening mechanism in sintered R–Fe–B permanent magnets. J Mater Res 3:45-54

Sagawa M, Nagata H (1993). Novel processing technology for permanent magnets. IEEE Trans Magn 29:2747-2751

Sagnotti L (2011) Magnetic Anisotropy. In: Gupta HK (ed) Encyclopedia of Solid Earth Geophysics. Springer Netherlands, pp 717-729

Saguchi A, Uesugi T, Takigawa Y, Higashi K (2014). Development of Highly Efficient Saving Processes of Rare Earth in R-T-B Permanent Magnet. Physics Procedia 54:168-173

Sakaguchi Y, Harada T, Kuji T (1994). Microstructural studies of Nd□Fe□B powders produced by gas atomization. Materials Science and Engineering: A 181:1232-1236

Sarafrazian S, Ghasemi A, Tavoosi M (2016). Magnetic characterization of nanocrystalline Fe14Nd2B1 alloy during melt spinning and subsequent annealing. J Magn Magn Mater 402:115-123

Saravanan P, Gopalan R, Rao NVR, Raja MM, Chandrasekaran V (2007). SmCo5/Fe nanocomposite magnetic powders processed by magnetic field-assisted ball milling with and without surfactant. J Phys D: Appl Phys 40:5021-5026

Sarıtaş S, Türker M, Durlu N (2007). Toz metalurjisi ve parçacıklı malzeme işlemleri. Türk Toz Metalurjisi Yayınları 5:2-34

Schultz L, Müller KH (1998) Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-earth Transition Metal Alloys: Proceedings of the Tenth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys, 4 September 1998, Dresden, Germany. Werkstoff-Informationsgesellschaft

Scott D, Ma B, Liang Y, Bounds C (1996). The effects of average grain size on the magnetic properties and corrosion resistance of NdFeB sintered magnets. J Appl Phys 79:5501-5503

Sellmyer DJ, Skomski R (2006) Advanced magnetic nanostructures. Springer Science & Business Media

Sepehri-Amin H, Une Y, Ohkubo T, Hono K, Sagawa M (2011). Microstructure of fine-grained Nd–Fe–B sintered magnets with high coercivity. Scripta Mater 65:396-399

Serrona L, Sugimura A, Adachi N, Okuda T, Ohsato H, Sakamoto I, Nakanishi A, Motokawa M, Ping D, Hono K (2003). Structure and magnetic properties of high coercive NdFeB films with a perpendicular anisotropy. Appl Phys Lett 82:1751-1753

Shelyakov AV, Sitnikov NN, Koledov VV, Kuchin DS, Irzhak AI, Tabachkova NY (2011). Melt-spun thin ribbons of shape memory TiNiCu alloy for micromechanical applications. International Journal of Smart and Nano Materials 2:68-77

Shen L, Wang Y, Jiang W, Liu X, Wang C, Tian Z (2017). Jet electrodeposition multilayer nickel on the surface of sintered NdFeB and corrosion behaviours. Corrosion Engineering, Science and Technology 52:311-316

Sheng H-c, Zeng X-r, Qian H-x, Fu D-j (2010). Effect of melt treatment on the microstructure and magnetic properties of Nd2Fe14B/α-Fe nanocomposites. J Non·Cryst Solids 356:19-23

Shinba Y, Konno T, Ishikawa K, Hiraga K, Sagawa M (2005). Transmission electron microscopy study on Nd-rich phase and grain boundary structure of Nd–Fe–B sintered magnets. J Appl Phys 97:053504

Simeonidis K, Sarafidis C, Papastergiadis E, Angelakeris M, Tsiaoussis I, Kalogirou O (2011). Evolution of Nd2Fe14B nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball-milling. Intermetallics 19:589-595

Skaali B, Ogaza S, Fleming D, Herskind B (1972). Transient magnetic field at Gd in ferromagnetic gadolinium. Phys Lett B 40:446-448

Skomski R (2008) Simple models of magnetism. Oxford University Press on Demand

Skomski R, Sellmyer DJ (2009). Anisotropy of rare-earth magnets. Journal of Rare Earths 27:675-679

Smith WF (1986). Principles of materials science and engineering.

Spaldin NA (2010) Magnetic materials: fundamentals and applications. Cambridge University Press

Spyra M, Derewnicka D, Leonowicz M (2010). Lean neodymium Nd–Fe–B magnets containing minor addition of titanium. physica status solidi (a) 207:1170-1173

Stanek M, Leonowicz M (2010). Investigations of thermo-magnetic treatment of Alnico 8 alloy. Archives of Metallurgy and Materials 55:571-577

Su KP, Liu ZW, Zeng DC, Huo DX, Li LW, Zhang GQ (2013). Structure and size-dependent properties of NdFeB nanoparticles and textured nano-flakes prepared from nanocrystalline ribbons. J Phys D: Appl Phys 46:245003

Sugimoto S (2011). Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets. J Phys D: Appl Phys 44:064001

Sun W-s, Li S-d, Quan M-x (1997). The effect of phase constituent on the magnetic properties for melt-spun Nd15Fe77B8 ribbons. J Magn Magn Mater 176:307-312

Svoboda J (2004). Principles of Material Treatment by Magnetic Means. Magnetic Techniques for the Treatment of Materials 1-66

Szymura S, Bala H, Pawłowska G, Rabinovich YM, Sergeev V, Pokrovskii D (1991). Modification of the magnetic properties and corrosion resistance of Nd-Fe-B permanent magnets with addition of cobalt. Journal of the Less Common Metals 175:185-198

Szymura S, Bala H, Pawłowska G, Rabinovich YM, Sergeev VV, Pokrovskii DV (1991). Modification of the magnetic properties and corrosion resistance of Nd-Fe-B permanent magnets with addition of cobalt. Journal of the Less Common Metals 175:185-198

Tang W, Zhou S, Wang R (1988). On the neodymium-rich phases in Nd□ Fe□ B magnets. Journal of the Less Common Metals 141:217-223

Tang W, Zhou S, Wang R, Jr. CDG (1988). An investigation of the Nd-rich phases in the Nd-Fe-B system. J Appl Phys 64:5516-5518

Thakur A, Singh RR, Barman PB (2013). Synthesis and characterizations of Nd3+ doped SrFe12O19 nanoparticles. Mater Chem Phys 141:562-569

Theisen EA, Davis MJ, Weinstein SJ, Steen PH (2010). Transient behavior of the planar-flow melt spinning process. Chem Eng Sci 65:3249-3259

Tian Z, Li S, Peng K, Gu B, Zhang J, Lu M, Du Y (2004). The microstructure and magnetic properties of NdFeB magnets directly solidified at a low cooling rate. Materials Science and Engineering: A 380:143-146

Tkatch VI, Limanovskii AI, Denisenko SN, Rassolov SG (2002). The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling. Materials Science and Engineering: A 323:91-96

Tokunaga M, Kogure H, Endoh M, Harada H (1987). Improvement of thermal stability of Nd-Dy-Fe-Co-B sintered magnets by additions of Al, Nd and Ga. IEEE Trans Magn 23:2287-2289

Trivedi R, Jin F, Anderson IE (2003). Dynamical evolution of microstructure in finely atomized droplets of Al-Si alloys. Acta Mater 51:289-300

Vasilenko DY, Shitov AV, Vlasyuga AV, Popov AG, Kudrevatykh NV, Pechishcheva NV (2015). Microstructure and Properties of Nd – Fe – B Alloys Produced by Strip Casting and of Permanent Magnets Fabricated from Them. Met Sci Heat Treat 56:585-590

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

Vural L (2010) Sert Ferrit Ve Ndfeb Tipi Mıknatısların Karakterizasyonu Ve Tersinir Olmayan Kayıpların Yapı Üzerine Etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü

Walmer M, Liu J, Dent P (2008) Current status of permanent magnet industry in the United States. In: Proceedings of 20th International Workshop on “Rare earth Permanent Magnets and their Applications,” Sept, pp 8-10

Wang C, Yan M (2006). Effect of ambient gas pressure on the microstructure and magnetic properties of melt-spun Nd10Fe83Zr1B6 nanocomposite. Materials Science and Engineering: B 128:216-219

Wang C, Yan M (2009). Surface quality, microstructure and magnetic properties of Nd2(Fe,Zr,Co)14B/α-Fe alloys prepared by different melt-spinning equipments. Materials Science and Engineering: B 164:71-75

Wang H, Chen R, Yin W, Zhu M, Tang X, Wang Z, Jin C, Ju J, Lee D, Yan A (2017). The effect of Nd-Cu diffusion during hot pressing and hot deformation on the coercivity and the deformation ability of Nd-Fe-B HDDR magnets. J Magn Magn Mater 438:35-40

Wang X, Zhu M, Li W, Zheng L, Zhao D, Du X, Du A (2015). The microstructure and magnetic properties of melt-spun CeFeB ribbons with varying Ce content. Electronic Materials Letters 11:109-112

Wang Y, Deng Y, Ma Y, Gao F (2011). Improving adhesion of electroless Ni–P coating on sintered NdFeB magnet. Surf Coat Technol 206:1203-1210

Wecker J, Schultz L (1987). Coercivity after heat treatment of overquenched and optimally quenched Nd-Fe-B. J Appl Phys 62:990-993

Widmer JD, Martin R, Kimiabeigi M (2015). Electric vehicle traction motors without rare earth magnets. Sustainable Materials and Technologies 3:7-13

Wohlfarth E (1959). Hard magnetic materials. Adv Phys 8:87-224

Wu D (2008) First-principles study on hard/soft samarium-cobalt/cobalt-iron nanocomposite magnetic materials. The University of Texas at Arlington

Xiaoya L, Yuping L, Lianxi H (2013). Nanocrystalline NdFeB magnet prepared by mechanically activated disproportionation and desorption-recombination in-situ sintering. J Magn Magn Mater 330:25-30

Xing N, Wu Y, Han W, Zhou S-x (2010). Improved hydrogenation-dehydrogenation characteristics of nanostructured melt-spun Mg-10Ni-2Mm alloy processed by rapid solidification. Progress in Natural Science: Materials International 20:49-53

Xiong XY, Hono K, Hirosawa S, Kanekiyo H (2002). Effects of V and Si additions on the coercivity and microstructure of nanocomposite Fe3B/Nd2Fe14B magnets. J Appl Phys 91:9308-9314

Yamamoto H, Hirosawa S, Fujimura S, Tokuhara K, Nagata H, Sagawa M (1987). Metallographic study on Nd-Fe-Co-B sintered magnets. IEEE Trans Magn 23:2100-2102

Yang M, Wang H, Hu Y, Yang L, Maclennan A, Yang B (2017). Increased coercivity for Nd-Fe-B melt spun ribbons with 20 at.% Ce addition: The role of compositional fluctuation and Ce valence state. J Alloys Compd 710:519-527

Yang S, Song X, Li S, Liu X, Tian Z, Gu B, Du Y (2003). Effect of Cu and Ti additions on the microstructures and magnetic properties of Nd 8 Fe 86 B 6 nanocomposite magnets. J Magn Magn Mater 263:134-140

Yang X, Li Q, Zhang S, Gao H, Luo F, Dai Y (2010). Electrochemical corrosion behaviors and corrosion protection properties of Ni–Co alloy coating prepared on sintered NdFeB permanent magnet. J Solid State Electrochem 14:1601-1608

Yiping W, Yang L, Chuanbing R, Liu JP (2007). Sm–Co hard magnetic nanoparticles prepared by surfactant-assisted ball milling. Nanotechnology 18:465701

Yongfei W, Qiaoling L, Cunrui Z, Hongxia J (2009). Preparation and magnetic properties of different morphology nano-SrFe12O19 particles prepared by sol–gel method. J Alloys Compd 467:284-287

Yu L, Liu R, Dong K, Zhang Y (2012). Key techniques for ultrahigh performance sintered Nd–Fe–B magnets preparation. Transworld Research Network Retrieved February 10:2014

Zak T, Talijan N, Ćosović V, Grujić A (2007). Phase composition, structure and magnetic behaviour of low neodymium Nd-Fe-B permanent magnets. Metalurgija 13:53-58

Zhang S, Xu H, Tan X, Ni J, Hou X, Dong Y (2008). Effect of pulsed magnetic field treatment on the magnetic properties for nanocomposite Nd2Fe14B/α-Fe alloys. J Alloys Compd 459:41-44

Zhang SY, Xu H, Ni JS, Wang HL, Hou XL, Dong YD (2007). Microstructure refinement and magnetic property enhancement for nanocomposite Nd2Fe14B/α-Fe alloys by Co and Zr additions. Physica B: Condensed Matter 393:153-157

Zhang X, Shi M, Li P, Dai Y, Ma Q, Li Y (2013). Effect of Ce addition on magnetic properties and microstructure of Nd Fe B based rare earth permanent magnets. Chinese Rare Earths 34:12

Zhang Y, Ma T, Jin J, Li J, Wu C, Shen B, Yan M (2017). Effects of REFe2 on microstructure and magnetic properties of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets. Acta Mater 128:22-30

Zhanyong W, Wenqing L, Bangxin Z, Jiansen N, Hui X, Yongzheng F, Minglin J (2009). High coercivity Nd2Fe14B/α-Fe nanocomposite magnets. Physica B: Condensed Matter 404:1321-1325

Zhong H, Fu Y, Li G, Liu T, Cui W, Liu W, Zhang Z, Wang Q (2017). Enhanced coercivity thermal stability realized in Nd–Fe–B thin films diffusion-processed by Nd–Co alloys. J Magn Magn Mater 426:550-553

Zhou GF, Zhong ZC, Sun XK, Chuang YC (1990). Investigations of the thermal stability of (Nd, Dy)-(Fe, Co)-B based magnets with small additions of niobium and gallium. Journal of the Less Common Metals 166:253-262

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. SULTAN ÖZTÜRK
Proje No:	114M501
Proje Başlığı:	Hibrit Ve Elektrikli Araçlar İçin Yüksek Performanslı Sert (Kalıcı) Mıknatısların Hızlı Katılaşma Yöntemi İle Üretimi Ve Özellliklerinin Geliştirilmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	HÜLYA KAFTELEN
Danışmanlar:	EKREM YANMAZ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	KARADENİZ TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/09/2014 - 15/09/2017
Onaylanan Bütçe:	433900.0
Harcanan Bütçe:	386938.11
Öz:	?Hibrit ve elektrikli araçlar için yüksek performanslı sert (kalıcı) mıknatısların hızlı katılaştırma yöntemi ile üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesi?, başlıklı bu projede melt spinning yöntemiyle Nd-Fe-B esaslı ve elementi katkılı (Nd(32-x)Fe(67-y)B1 (x =1-7 %ağ. Ce) (y=2 %ağ. Co, Ti ve Ni) mıknatısların üretimi gerçekleştirilmiştir. Proje iki aşamada gerçekleştirilmiş olup; birinci aşamada katkı elementsiz Nd33Fe66B alaşımı denenmiştir. Buradan elde edilen optimum parametreler kullanılarak projenin ikinci aşamasına geçilmiş, Co, Ni, Ti ve Ce katkılı Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar üretilmiştir. Projenin her iki aşamasında üretilen katkısız ve katkı elementli Nd33Fe66B alaşım tozlarının mikroyapıları SEM, TEM, XRD çalışmalarıyla ayrıntılı olarak incelenmiş, mikroyapı ile manyetik ve termal özellikler arasındaki ilişkiler ortaya çıkartılmıştır. Katkısız ve katkı elementli Nd33Fe66B esaslı mıknatısların üretimi için optimum üretim parametreleri; -5 °C?ye soğutulan disk ile ve 52 m/s?lik disk hızıyla üretilen pulsu şekilli tozların 390 dak vakum atmosferi altında ve koruyucu yüzey aktif madde ortamında (oleik asit+hekzan+heptan) öğütülerek, 1050 °C?de 90 dak argon atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilmiştir. Bu parametreler doğrultusunda, -5 °C?ye soğutulan düz disk kullanılarak üretilen katkısız ve öğütülmemiş durumdaki Nd33Fe66B manyetik alaşımı pulsu tozların koersivite değeri 2,8 kOe olarak bulunmuş, bu tozların koruyucu ortamda ve vakum altında gerçekleştirilen 390 dk.?lık öğütme işleminin sonucunda koersiviteleri 4,37 kOe?e yükselmiştir. Co, Ti, Ni ve Ce katkı elementleri içerisinde en yüksek koersivite değeri Ti katkı elementi ile elde edilmiştir. Melt spinning yöntemiyle üretilen ve sonrasında koruyucu ortamda öğütülen Nd33Fe64Ti2B alaşım tozlarının koersivite değerleri sırasıyla 3,52 kOe ve 6,4 kOe olarak tespit edilmiştir. Öğütülen Nd33Fe64Ti2B alaşım tozlarının koruyucu argon atmosferi altında 1050 °C?de 90 dk. sinterlenmesiyle koersivite değeri 7.6 kOe?e yükselmiştir.
Anahtar Kelimeler:	Hibrit araçlar, Nd-Fe-B esaslı mıknatıslar, Melt spinning yöntemi, Manyetik özellikler.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Enhanced Magnetic Properties of Nd15Fe77B8 Alloy Powders Produced by Melt-Spinning Technique (Makale - İndeksli Makale), 2- Effect of Chill Wheel Cooling on Magnetic Properties of Nd15Fe77B8 Alloy Powders Produced by Melt Spinning Method (Makale - Diğer Hakemli Makale), 3- Nd-Fe-B Esaslı Sert (Kalıcı) Mıknatısların Melt Spinning Yöntemiyle Üretimi, Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi), 4- The Influence Of Solidification Rate On Hard Magnetic Properties Rare-Earth Permanent Magnetic Powder (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),

TÜBİTAK