T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE ERGİYİK TUZ ÇÖZELTİSİ İÇERİSİNDEN MgB_2 İNCE FİLM KAPLANMASI

AYKUT GÜNERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MALZEME PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ.DR. AHMET SAĞIN

İSTANBUL, 2014

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE ERGİYİK TUZ ÇÖZELTİSİ İÇERİSİNDEN MgB_2 İNCE FİLM KAPLANMASI

Aykut GÜNERİ tarafından hazırlanan tez çalışması 23.06.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Ahmet SAĞIN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Ahmet SAĞIN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ahmet ÜNAL

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Burcu ÇORBACIOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2013-07-02- YL02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince tez danışmanlığımı üstlenip çalışmalarımın düzenlenmesini sağlayan, eleştiri ve önerileri ile bana yardımcı olan Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet SAĞIN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yardımlarını ve fikirlerini paylaşmaktan hiç çekinmeyen, sevgisini, ilgisini ve enerjisini hep yüksek tutan, eleştiri ve önerileri ile bana yol gösteren Sayın Hocam Prof. Dr. Ahmet ÜNAL'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Her umutsuzluğa düştüğümde benim motivasyonumu yükselten Met. Malz. Müh. İlknur ÜNLÜ, Ar. Gör. Onur OKUR ve Ar. Gör. Fatma ÜNAL'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan aileme minnet dolu teşekkür ederim.

Haziran, 2014

Aykut GÜNERİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4

BÖLÜM 2

SÜPERİLETKENLİK TEMEL KAVRAMLARI 5

2.1 Süperiletkenliğin Elektriksel Özellikleri 5
2.2 Süperiletkenliğin Manyetik Özellikleri 6
2.2.1 I.Tip süperiletkenler 7
2.2.2 II. Tip süperiletkenler 7
2.3 Difüzyon 8
2.3.1 Difüzyon kuralları 9
2.3.2 Elektro difüzyon 10

BÖLÜM 3

SÜPERİLETKEN MgB_2 FİZİĞİ 12

3.1 Kristal Yapısı 12
3.2 Eşuyum Uzunluğu 13
3.3 Zayıf Bağların Olmaması 13
3.4 Termodinamik Özellikleri 14

3.5 Mg-B Sistemi için Elektrokimyasal Sentez Denge Diyagramı 15
3.6 MgB_2 Üretim Yöntemleri 18
3.6.1 Tüp içinde toz tekniği (powder in tube-PIT) 18
3.6.2 Sürekli tüpü toz ile doldurarak katlama (continuous tube filling and folding-CTFF) 19
3.6.3 Pulse laser deposition (PLD) 19
3.6.4 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) 20
3.6.5 Elektrokimyasal sentez yöntemi 21
3.6.5.1 İndüksiyon ocağı ile elektrokimyasal sentez yöntemi 23
3.6.6 Elektrokimyasal Sentez Yönteminde Kullanılan Tuzlar 24
3.6.6.1 KCl özellikleri 24
3.6.6.2 Susuz $MgCl_2$ özellikleri 26
3.6.6.3 NaCl özellikleri 28
3.6.6.4 B_2O_3'ün özellikleri 30

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 32

4.1 Numunelerin Kimyasal Analizleri 33
4.2 Tuz Karışımının Hazırlanması 33
4.3 Deney Düzeneği 34
4.4 Deneyde Kullanılan Cihazlar 36
4.4.1 Kimyasal analiz cihazı 37
4.4.2 Tüp fırın 37
4.4.3 İndüksiyon ocağı 37
4.4.4 Güç kaynağı 38
4.4.5 Ultrasonik yıkama cihazı 38
4.4.6 Numune hazırlama cihazı 39
4.4.7 Işık metal mikroskobu 39
4.4.8 Sertlik ölçüm cihazı 40
4.4.9 Tarama elektron mikroskobu 40
4.5 Deney Setleri 41
4.5.1 Bakır numune-bakır tel-tüp fırın (Set 1) 41
4.5.2 316 östenitik paslanmaz çelik numune-bakır tel-tüp fırın (Set 2) 42
4.5.3 316 östenitik paslanmaz çelik numune-paslanmaz çelik tel-tüp fırın-$MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımı (Set 3) 44
4.5.4 316 östenitik paslanmaz çelik numune-paslanmaz çelik tel-tüp fırın-B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı (Set 4) 45
4.5.5 316 östenitik paslanmaz çelik numune-paslanmaz çelik tel-indüksiyon ocağı (Set 5) 46
4.5.6 316 östenitik paslanmaz çelik numune-paslanmaz çelik tel-indüksiyon ocağı (Set 6) 47

BÖLÜM 5

DENEYSEL BULGULAR 49

5.1 Set 1 Bulguları 49
5.2 Set 2 Bulguları 51
5.3 Set 3 Bulguları 57
5.4 Set 4 Bulguları 61

5.5 Set 5 Bulguları 65
5.6 Set 6 Bulguları 72

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER 75

KAYNAKLAR 81

ÖZGEÇMİŞ 86

SİMGE LİSTESİ

H	Manyetik alan
H_c	Kritik manyetik alan
H_{c1}	Alt kritik manyetik alan
H_{c2}	Üst kritik manyetik alan
T_c	Geçiş sıcaklığı
ΔT_c	Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı
I_c	Kritik akım
B	Manyetik akı yoğunluğu
J	Atom akımı
$\partial N/\partial x$	Konsantrasyon gradyanı
a	Örgü sabiti
γ	Atomların ortalama atlama frekansı
$\partial N/\partial t$	Konsantrasyonun zamanla değişme hızı
$\partial J/\partial x$	Akım gradyanı
W_0	Atomun atlama ihtimali
Q	Potansiyel engeli yüksekliği
J_E	İyon akımı
μ	İyon hareketliliği
ξ	Uyum uzunluğu
$\Delta_f G$	Standart gibbs enerjisi
F	Faraday sabiti
E	Potansiyel Çökelme Enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

AZ91	% 9 Alüminyum % 1 Çinko İçeren Magnezyum Alaşımı
BCS	Bardeen-Cooper –Schrieffer Teoremi
CTFF	Continuous Tube Filling and Folding
CVD	Chemical Vapour Deposition
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometry
EES	Equilibrium Electrochemical Synthesis Diagrams
MR	Manyetik Rezonans Görüntüleme
PLD	Pulse Laser Deposition
PIT	Powder in Tube
SEM	Scanning Electron Microscope
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
XRD	X-ray Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1 Süperiletkenliğin keşfinden sonra 1989'a kadar kritik sıcaklığın yıllara göre değişimi 2
Şekil 2. 1 Metal ve süperiletkenin sıcaklığa bağlı olarak direncinin değişimi 6
Şekil 2. 2 Bir süperiletken için kritik alanın sıcaklığa göre değişimi. 6
Şekil 2. 3 I. tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrileri (a) ve faz diyagramları (b) .. 7
Şekil 2. 4 II. Tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrileri (a) ve faz diyagramları (b) 8
Şekil 2. 5 (a) Serbest durumda, (b) dış elektrik alanında kristalin potansiyel engelleri 11
Şekil 3. 1 MgB_2'nin kristal yapısı 13
Şekil 3. 2 Kritik akım yoğunluğunun manyetik alana bağımlılığı 14
Şekil 3. 3 Mg^{+2} ve B^{+3} içeren ergiyik tuz çözeltisinde muhtemel katodik ürünlerin sentez potansiyelleri ve denge çökeltileri 16
Şekil 3. 4 Mg-B EES diyagramında zengin Mg bölgesi 18
Şekil 3. 5 Ex-situ ve In-situ PIT yönteminin şemetik gösterimi 19
Şekil 3. 6 PLD ile MgB_2 ince film eldesi şematik gösterimi 20
Şekil 3. 7 CVD ile MgB_2 ince film kaplama yöntemi şematik gösterimi 21
Şekil 3. 8 Elektrokimyasal sentez yönteminin şematik gösterimi 22
Şekil 3. 9 Elektrokimyasal sentez yönteminde kullanılan elektroliz hücreleri 23
Şekil 3. 10 İndüksiyon ocağı ile elektrokimyasal sentez yöntemi 24
Şekil 4. 1 Bakır ve 316 östenitik paslanmaz çelik 200X ışık metal mikroskobu mikro yapıları 33
Şekil 4. 2 Grafit potanın şematik resmi ve parça görüntüleri. 34
Şekil 4. 3 Deney düzeneği şematik resmi ve görüntüleri. 35
Şekil 4. 4 Deney düzeneği şematik resmi ve görüntüleri. 36
Şekil 4. 5 Kimyasal analiz cihazı görüntüsü. 37
Şekil 4. 6 Protherm PTF serisi tüp fırın görüntüsü. 37
Şekil 4. 7 Repamet PV100 indüksiyon ocağı görüntüsü. 38
Şekil 4. 8 Güç kaynağı görüntüsü. 38
Şekil 4. 9 Ultrasonik yıkama cihazı görüntüsü. 39
Şekil 4. 10 Zımparalama ve parlatma cihazı görüntüsü. 39
Şekil 4. 11 Lecia DFC 280 ışık metal mikroskobu görüntüsü. 40
Şekil 4. 12 Sertlik ölçüm cihazı görüntüsü. 40
Şekil 4. 13 Tarama elektron mikroskobu görüntüsü. 41
Şekil 4. 14 Set 1deney seti şematik görünümü. 41

Şekil 4. 15 Set 2 deney seti şematik görünümü. 42
Şekil 4. 16 Set 3 deney seti şematik görünümü. 44
Şekil 4. 17 Set 4 deney seti şematik görünümü. 45
Şekil 4. 18 Set 5 deney seti şematik görünümü. 46
Şekil 5. 1 Set 1 akım zaman diyagramları. 49
Şekil 5. 2 Numune 2, 200X ışık metal mikroskobu görüntüsü. 50
Şekil 5. 3 Numune 2, kesitten EDS genel analizi. 50
Şekil 5. 4 Set 2 numunelerinin akım zaman diyagramları. 52
Şekil 5. 5 Set 2 numunelerin ışık metal mikroskobu görüntüleri. 53
Şekil 5. 6 Set 2 numunelerinin EDS analizleri. 55
Şekil 5. 7 7. ve 8. deneyde kullanılan tuz karışımları EDS analizi sonuçları. 56
Şekil 5. 8 Set 3 numunelerinin akım zaman diyagramları. 57
Şekil 5. 9 Set 3 numunelerinin ışık metal mikroskobu görüntüleri. 58
Şekil 5. 10 Set 3 numunelerinin kesit SEM fotoğrafları. 59
Şekil 5. 11 Set 3 numunelerinin EDS analizleri. 59
Şekil 5. 12 Deney 11'de kullanılan tuz karışımı EDS analizi sonucu. 60
Şekil 5. 13 Set 4 numunelerinin akım zaman diyagramları. 61
Şekil 5. 14 Set 4 numunelerinin parlatılmış yüzey, kesit ışık metal mikroskobu görüntüleri. 62
Şekil 5. 15 Set 4 numunelerinin yüzey SEM fotoğrafları. 63
Şekil 5. 16 Set 4 numunelerinin EDS analizi. 64
Şekil 5. 17 Çalışma 12 ve 14'te kullanılan tuzların EDS analizi. 65
Şekil 5. 18 Set 5 numunelerin parlatılmış yüzey, kesit ışık metal mikroskobu görüntüleri. 66
Şekil 5. 19 Set 5 numunelerinin yüzey SEM fotoğrafları. 68
Şekil 5. 20 Numune 20'nin kesitten SEM fotoğrafı. 69
Şekil 5. 21 Set 5 numunelerinin EDS analizi. 70
Şekil 5. 22 Tuzların EDS analizi. 71
Şekil 5. 23 Set 6 tuzlarının EDS analizleri. 72
Şekil 5. 24 Set 6 numunelerinin akım zaman diyagramı. 73
Şekil 5. 25 Deney 23 tuz karışımının EDS analizi. 74

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1 Magnezyum boridlerin termodinamik özellikleri. 15
Çizelge 3. 2 MgB_2 ve MgB_4'ün standart Gibbs enerji özellikleri. 15
Çizelge 3. 3 Ergiyik tuz çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentez boyunca MgB_2'nin kararlı aralığı 17
Çizelge 3. 4 KCl'nin özellikleri 25
Çizelge 3. 5 KCl'nin sudaki çözünebilirliği (100g) 25
Çizelge 3. 6 KCl'nin termodinamik özellikleri 26
Çizelge 3. 7 Susuz $MgCl_2$ nin özellikleri 27
Çizelge 3. 8 Susuz $MgCl_2$'nin termodinamik özellikleri 28
Çizelge 3. 9 NaCl'nin özellikleri. 29
Çizelge 3. 10 NaCl'nin termodinamik özellikleri 30
Çizelge 3. 11 Eriyiğin dinamik vizkozitesi 30
Çizelge 3. 12 B_2O_3'nin termodinamik özellikleri 31
Çizelge 4. 1 Deney setleri belirleme parametreleri. 32
Çizelge 4. 2 Bakır numune kimyasal analizi. 33
Çizelge 4. 3 316 östenitik paslanmaz çelik numune kimyasal analizi. 33
Çizelge 4. 4 Set 1 deney parametreleri. 42
Çizelge 4. 5 Kademeli ısıtma. 43
Çizelge 4. 6 Set 2 deney parametreleri. 43
Çizelge 4. 7 Set 3 deney parametreleri. 45
Çizelge 4. 8 Set 4 deney parametreleri. 46
Çizelge 4. 9 Set 5 deney parametreleri. 47
Çizelge 4. 10 Set 6 deney parametreleri. 47
Çizelge 4. 11 Set 6 deney parametreleri. 48
Çizelge 5. 1 Set 2 numunelerinin mikro sertlik analizleri. 54
Çizelge 5. 2 Set 3 numunelerin mikro sertlik analizleri. 58
Çizelge 5. 3 Set 4 numunelerinin mikro sertlik analizleri. 63
Çizelge 5. 4 Set 5 numunelerinin mikro sertlik analizleri. 67

ÖZET

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE ERGİYİK TUZ ÇÖZELTİSİ İÇERİSİNDEN MgB_2 İNCE FİLM KAPLANMASI

Aykut GÜNERİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ahmet SAĞIN

2001 yılında, intermetalik bileşikler arasında en yüksek geçiş sıcaklığına (39 K) sahip MgB_2'nin keşfi, bilimsel ve teknolojik uygulamalarda ilgiyi artırmıştır. MgB_2 süperiletken ince film üretmek için birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri olan ergimiş tuz çözeltisi içerisinden MgB_2 elde edilmesi bu çalışmanın ana konusudur.

Bu tezde, elektrokimyasal sentez yöntemi ile tuz eriyiği içerisinden, bakır ve 316 östenitik paslanmaz çelik numuneler üzerine MgB_2 ince film kaplanması amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın ilk bölümünde deneyler, atmosfer kontrollü tüp fırında, grafit pota içerisinde (anot), sırasıyla 10:2:5:5 molar oranında $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl ve sırasıyla 3:5:5 molar oranında B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ elektrolit bileşiminde, bakır ve 316 östenitik paslanmaz çelik katot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle akım yoğunluğu, süre ve sıcaklık parametreleri optimize edilerek; numunelerin mikro yapıları, mikro sertlik, SEM fotoğrafları ve EDS analizleri incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde deneyler, indüksiyon ocağında, grafit pota içerisinde (anot), sırasıyla 10:2:5:5 molar oranında $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl ve sırasıyla 3:5:5 molar oranında B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ elektrolit bileşiminde, 316 östenitik paslanmaz çelik katot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle akım yoğunluğu, süre ve sıcaklık parametreleri optimize edilerek; numunelerin mikro yapıları, sertlik, SEM fotoğrafları ve EDS analizleri incelenmiştir.

Farklı elektroliz sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde, sürenin artması ile kalıntı tuz miktarının temizlenmesi zorlaşmıştır. Ayrıca farklı uygulanan 20 mA ile 6 A arasındaki akım yoğunluklarında 316 östenitik paslanmaz çelik numuneler üzerinde olumsuz sonuçlar alınmıştır. Artan akım yoğunlukları ve artan sürenin etkisi ile kalıntı tuz temizliği daha fazla zorlaşmıştır.

Sıcaklık parametresi incelenirken, tuz karışımının ergime sıcaklığı göz önünde bulundurulmuş ve tüp fırında yapılan deneylerde 600-800 ^{o}C arasında, indüksiyon ocağı ile yapılan deneylerde 650-900 ^{o}C arasında işlem gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklar da elektroliz gerçekleşmesine rağmen numune yüzeyinde olumsuz sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum diborür, ergimiş tuz, elektrokimyasal sentez, süperiletkenlik.

ABSTRACT

PLATING OF MgB_2 THIN FILMS FROM MOLTEN SALTS VIA ELECTROCHEMİCAL TECNIQUE

Aykut GÜNERİ

Department of Metalurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Asst. Prof. Dr. Ahmet SAĞIN

The discovery of MgB_2 which has the highest transition temperature (39 K) among the intermetallic compounds increased the interest for science and technological applications. There are several methods developed to produce MgB_2 superconducting thin films. The main subject of this study fabricated MgB_2 superconducting thin films from molten salts via electrochemical synthesis that is one of this production methods.

In this thesis, purposed to coat electrochemical synthesis of superconductive MgB_2 thin films from molten salts on 316 austenitic stainless steel and copper.

In the first part of this study, experiments were carried out in an atmosphere controlled tubuler furnace containing respectively molar ratio 10:2:5:5 for $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl and respectively molar ratio 3:5:5 for B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ in a graphite crucible as an anode and 316 austenitic stainless steel and copper as a cathode was used. In this first group experiments, current density, time and temperature parameters were optimized; micro structure, micro hardness, SEM photographs and EDS analysis were investigated.

In the second part of this work, experiments were carried out in induction furnace containing respectively molar ratio 10:2:5:5 for $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl and respectively molar ratio 3:5:5 for B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ in a graphite crucible as an anode and 316 austenitic stainless steel as a cathode was used. In this first group experiments, current density, time and temperature parameters were optimized; micro structure, micro hardness, SEM photographs and EDS analysis were investigated.

In experiments performed on different electrolysis time, the residual salts is cleaned difficultly because of the electrolysis time is increased. Furthermore, at applied current density between 20 mA and 6 A had been affected negatively to coating MgB_2 on 316 austenitic stainless steel. The residual salt is cleaned more difficultly with insreased of electrolysis time and current density.

In experiments performed investigated temperature parameters, when melting point of salts mixture, the experiments were made among of 600-800 ^{o}C at tubuler furnace and among of 650-900 ^{o}C at induction furnace. Although the electrolysis occured this temperature, surface of specimens had negatively results.

Keywords: Magnesium diboride, molten salt, electrochemical synthesis, superconductivity.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

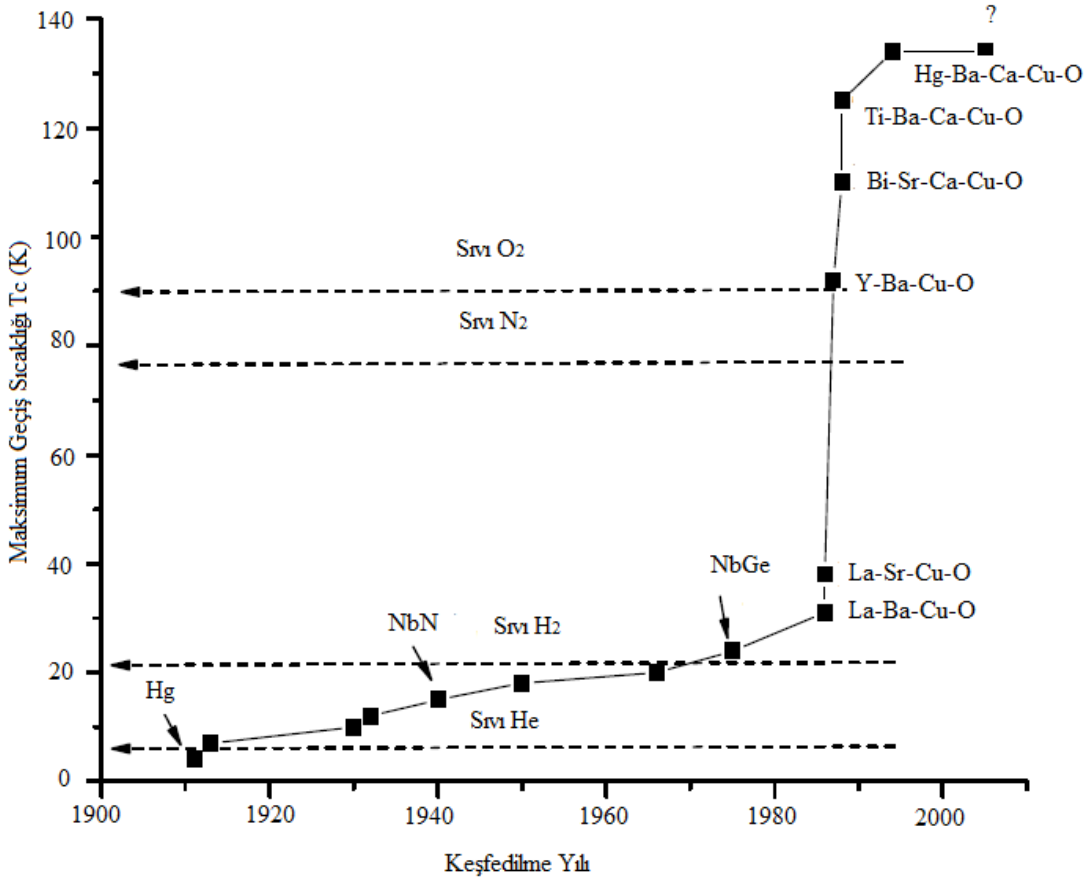
Süperiletkenlik, 1911 yılında H. K. Onnes tarafından civanın sıvı helyum sıcaklığına (4,2 K) soğutulması ile keşfedilmiştir ve bu tarih düşük sıcaklık fizik araştırmalarının başlangıcı olmuştur [1]. Bu tarihten sonraki çalışmalar daha çok süperiletkenliğin anlaşılması ile birlikte iletkenlik ve magnetizasyonun sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi üzerine gerçekleştirilmiştir. W.H. Meissner ve R. Ochsenfeld 1933 yılında, manyetik alanda soğutulan bir süperiletkenin manyetik akıyı dışarladığını gözlemlemişlerdir [1].

1950 yılında süperiletkenliği açıklamak için kuantum teorisini ilk kez kullanan Ginzburg ve Landau, süperiletkenliği makroskobik dalga fonksiyonlarına eşdeğer olan bir düzen parametresi ile formüle etmişlerdir [2]. Bu teori ile I. tip ve II. tip süperiletkenler tanımlanmıştır.

Mikroskobik anlamda süperiletkenliğin açıklanmasında kullanılan en kapsamlı teori olan BCS teorisi, Amerikalı fizikçiler Bardeen, Cooper ve Schrieffer tarafından 1957'de geliştirilmiştir. BCS teorisi matematiksel olarak elementler ve basit alaşımlar için mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda süperiletkenliği açıklayabilmiştir, ancak daha sonraları farklı süperiletken sistemlerinde yüksek sıcaklıklarda süperiletkenliğin nasıl oluştuğunu tam olarak açıklamakta yetersiz kalmıştır. Fermi yüzeyinin hemen üzerinde ve fermi yüzeyinin kenarından saçılan iki elektron arasında çekici bir etkileşme sonucu oluşan Cooper çiftleri BCS teorisinin ana temasını açıklayarak süperiletkenlik için atılmış büyük bir adım olmuştur [2, 3].

1962'de Brian D. Josephson'un; iki süperiletken malzeme, süperiletken olmayan ya da yalıtkan bir malzeme ile ayrıldığında elektrik akımının oluşacağını ileri sürmesi, pratik anlamda çok önemli teorik bir gelişme olmuştur. Bu tünelleme olayı josephson etkisi olarak bilinir ve en zayıf manyetik alanları bile tarayabilen SQUID gibi elektronik aletlere adapte edilmiştir [1].

1987'de Alex Müller ve George Bednorz ilk yüksek sıcaklık süperiletkeni olan lantan, baryum, bakır ve oksijenden oluşan seramik (35 K) yapmayı başarmışlardır. Daha sonra lantan yerine itriyum kullanılarak geçiş sıcaklığı 92 K olan süperiletken elde etmişlerdir [2].



Şekil 1. 1 Süperiletkenliğin keşfinden sonra 1989'a kadar kritik sıcaklığın yıllara göre değişimi [2].

2001 yılında Japon araştırmacı Akimatsu ve çalışma grubu, geçiş sıcaklığı 39 K olan MgB_2 intermetalik süperiletkenini keşfetmişlerdir [4]. MgB_2 süperiletkenin keşfinden sonra araştırmacılar, deneysel ve teorik olarak bu süperiletkenin özelliklerini açıklamak için yaptığı çalışmalar devam etmektedir.

2001'de G. Kaptay, ergimiş tuz çözeltisi içerisinden elektrokimyasal sentez ile süperiletken MgB_2 tabakasını elde etmeyi başarmıştır. Akimatsu'nun yaptığı çalışma sonuçlarını referans alarak elde ettiği MgB_2 kaplamanın süperiletken olduğunu varsayıp, bu kaplamanın termodinamik olasılığını 700 K-1000 K arasında inceleyen bir yayın yapmıştır [5]. Bu analiz sonucunda MgB_2'nin EES diyagramını (Elektrokimyasal sentez denge diyagramı) oluşturmayı başarmışlardır [5, 6].

2003'de Hidebi Abe ve Kenji Yoshii'nin yaptığı çalışmada $KCl\text{-}MgCl_2\text{-}MgB_2O_4$ tuz çözeltisi kullanarak, -1.6 V DC'de argon atmosferi altında 600 ^{0}C'nin altında tüp fırın içerisinde platin katot ve grafit anot kullanılarak MgB_2 elde etmeyi başarmışlardır [7].

2008 yılında H.Z. Yang ve çalışma grubu ergimiş tuz çözeltisi içerisinden bakır katot üzerine MgB_2 kaplamıştır. Araştırmacılar potayı anot olarak kullanarak, katot ve anot arasındaki mesafeyi kolaylıkla ayarlamışlardır. Aynı yıl Hiroshi Sakurai ve arkadaşları platin katot kullanarak grafit ve silisyum subsrat üzerine ayrı ayrı MgB_2 kaplamayı başarmışlardır [8]. Bu yöndeki bütün atılımlar Japon gruplar tarafından gerçekleştirilmiş olup bu süperiletken üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Elektrokimyasal sentez yöntemi ile MgB_2 biriktirerek, sıcaklık, ergiyik tuz çözeltisi molar oranı ve farklı katot seçenekleri (bakır ve 316 östenitik paslanmaz çelik) parametreleri kullanılarak iletkenliği artırmaktır.

Magnezyum otomotiv, uçak ve uzay sanayi, elektrik-elektronik sanayinde kullanılması ile birlikte gelişmeye başlamıştır. Bu gelişme kapsamında; bu çalışma dâhilinde, magnezyumun elektrik, termal ve manyetik iletkenliğinden faydalanarak ve borun Türkiye'deki eldesi pozisyonu da göz önünde bulundurularak Türkiye ekonomisine katkıda bulunması hedeflenmiştir.

Mg ve B'un bileşiği olan MgB_2, Türkiye'de bulunan bor öz kaynakları ile üretilmesi mümkündür. B'un teknolojik uygulamalarda anahtar bir rol oynaması ve MgB_2'nin süperiletkenlik ve manyetik uygulamalarından faydalanılarak proje kapsamında öncelikle elektrik-elektronik sanayi için daha iletken bir malzeme üretmek amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Elektrokimyasal sentez yöntemi ile ergiyik tuz çözeltisi içerisinden MgB_2 elde edilmesi ile iletkenlik artmakla birlikte belirli bir kritik sıcaklıkta (39 K) süperiletken elde edilmektedir.

Elde edilen kaplama; Japon araştırmacı Akimatsu ve grup arkadaşlarının çalışma sonuçları referans alınarak kritik sıcaklıkta süperiletken olduğu kabul edilip, farklı katot seçenekleri ile karakterizasyon, SEM ve EDS analizleri yapılacaktır.

Günümüzde süper iletkenlerin maglev trenlerinde, sağlık sektöründe MR'da kullanıldıkları bilinmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu daha yüksek sıcaklıklarda süperiletken elde edilmesi halinde, bu çalışmaların devamı ile oda sıcaklığında süperiletkenin elde edesi ve kullanımı üzerine yapılacak çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

Günümüze kadar yapılan çalışmalar ışığı altında, süper iletken kullanımının sağlanabilmesi ile insan hayatında birçok alanda değişiklik yapılabileceği düşünülmektedir. Bu malzemelerin kullanımı ile enerji kaybı minimize edilerek hatta direnci sıfır yapılarak enerjinin veriminin korunması gerçekleştirilebilir. Elektrik enerjisi güç transformatörleri içerisinde %2 kayıp ile tutulabilir.

Elektrokimyasal teknikler içerisinde bulunan bu yöntem ile süperiletken malzemeler kolay bir şekilde üretilebilecek olup, gelecekte endüstriye adapte edilebilecek bir yöntemdir. Ayrıca günümüzde PIT (powder in tube) ve buhar biriktirme yöntemleri ile elde edilen süperiletken malzemelerin üretim yöntemleri karşılaştırıldığında, proses maliyetinin düşük olması, mikron kalınlığında kaplama elde edilmesi, malzeme boyutunun çeşitliliği, buharlaşma optimizasyonunun ortadan kaldırılması, kolay uygulanabilir olması nedeniyle en cazip yöntem olduğu ortaya konulmaktadır.

BÖLÜM 2

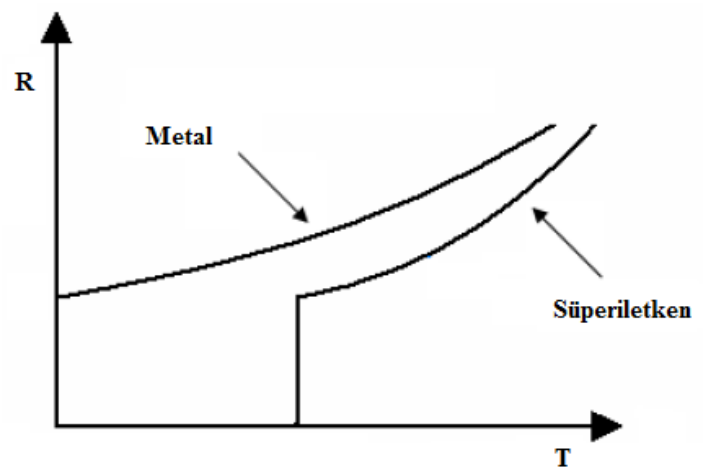
SÜPERİLETKENLİK TEMEL KAVRAMLARI

Süperiletkenlik, 1911 yılında H.K. Onnes tarafından civanın sıvı helyum sıcaklığına (4,2 K) soğutulması ile keşfedilmiştir ve bu tarih düşük sıcaklık fizik araştırmalarının başlangıcı olmuştur [1]. Bu tarihten sonraki çalışmalar daha çok süperiletkenliğin anlaşılması ile birlikte iletkenlik ve magnetizasyonun sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi üzerine gerçekleştirilmiştir. Bunu takip eden yıllarda birçok metal ve alaşımda süperiletkenlik özelliği bulunmuş, ancak bunların çok azı teknolojik uygulama alanlarında kullanılabilirliğe ulaşmıştır.

2.1 Süperiletkenliğin Elektriksel Özellikleri

Süperiletkenlerin en karakteristik özellikleri belli bir sıcaklıkta dirençlerinin sıfır olmasıdır. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi direncin sıfıra düştüğü sıcaklığa süperiletkenlik kritik sıcaklığı (T_c) ve bu ani düşüşün gözlendiği sıcaklık aralığına süperiletkenlik geçiş sıcaklığı (ΔT_c) denir [9-10].

Bir iletkenin direnci atomsal titreşimlere, yapı kusurlarına ve safsızlıklara bağlıdır. Bir malzeme süperiletken duruma geçtiğinde direnç aniden sıfıra düşer ve bunun uygulamadaki anlamı ise süperiletken bir devrede elektrik akımı aniden teorik olarak sıfıra düşmesidir [10].



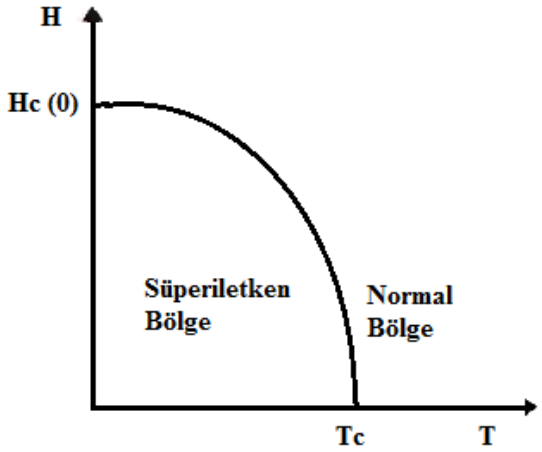
Şekil 2. 1 Metal ve süperiletkenin sıcaklığa bağlı olarak direncinin değişimi [10].

2.2 Süperiletkenliğin Manyetik Özellikleri

Yeterince yüksek manyetik alanlar süperiletkenliği ortadan kaldırır. Bu kritik değerdeki manyetik alan H_c ile gösterilir ve şiddeti, sıcaklığa bağlı olarak değişir.

$$H_C(T) = H_{c0}\left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right] \qquad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)'de $H_c(T)$ T sıcaklığındaki manyetik alanı, T sıcaklığı ve T_c'de kritik geçiş sıcaklığıdır. Kritik manyetik alan, T_c'de sıfırdır ve sıcaklık düştükçe H_c manyetik alan şiddeti artar. Eşitlik (2.1)'deki $H_c(0)$, T=0 K'deki manyetik alandır [9].



Şekil 2. 2 Bir süperiletken için kritik alanın sıcaklığa göre değişimi [9].

Süperiletkenlik, akım tarafından oluşturulan manyetik alan ile yok edilebilir. Her süperiletkenin bir kritik akımı (I_c) ve bir kritik alanı (H_c) vardır. Bu iki parametre arasındaki ilişki, eşitlik (2.2)'de gösterilmiştir. Bu kritik değerlerin üstünde süperiletken normal hale döner [9].

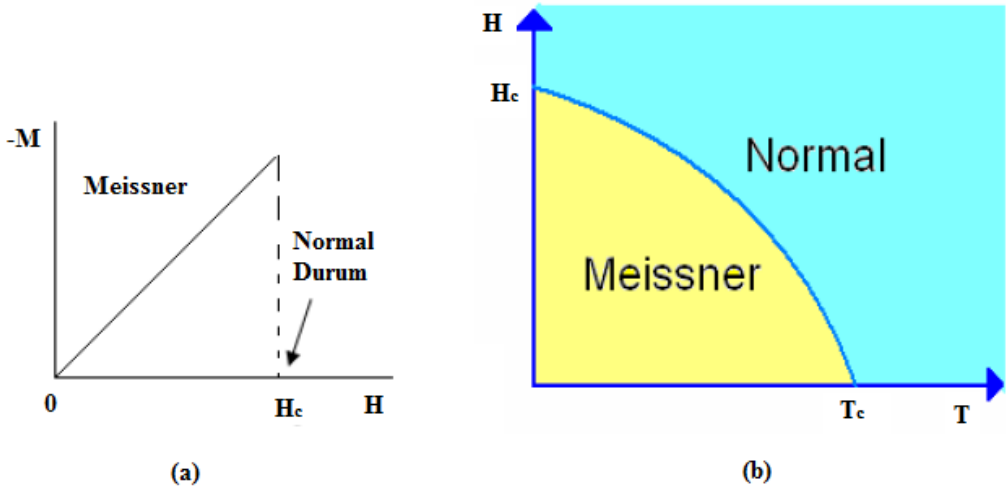
$$H_C = \frac{2I_C}{r} \qquad (2.2)$$

Süperiletkenler dış manyetik alan altındaki davranışlarına göre I. ve II. tip süperiletkenler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.2.1 I.Tip süperiletkenler

Süperiletkenliğin keşfinden 1950'ye kadar süperiletkenlerin tek tip olduğu düşünülüyordu. 1950'de Ginzburg-Landau Teorisi ile Abrikosov bu teoriye göre süperiletkenlerin manyetik alandaki davranışlarına göre iki gruba ayrıldıklarını göstermiştir [9-11].

Belirli bir H_c alanına kadar Meissner etkisi gösterirken, kritik alan değerine geldiklerinde süperiletken durumdan normal duruma keskin bir geçiş yaparlar. Yani, uygulanan alan, H_c kritik alan değerinden küçükse, malzemenin içerisine hiçbir akı girişi olmaz. Ancak uygulanan alan, H_c kritik alandan fazla ise numunenin içerisine girer ve normal duruma geçer. Hg, Pb, Sn vb. pek çok element birinci tip süperiletkendir. I. tip süperiletkenlerin H_c değerleri çok düşük olduğundan süperiletken mıknatıs yapımında kullanışlı değillerdir [9, 10].



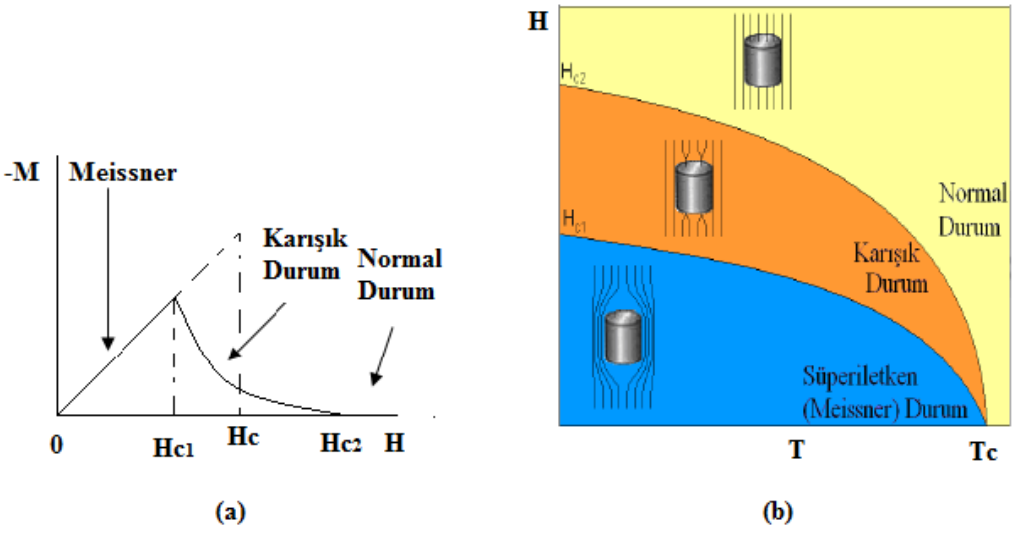
Şekil 2. 3 I. tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrileri (a) ve faz diyagramları (b) [10].

2.2.2 II. Tip süperiletkenler

II. tip süperiletkenlerin en önemli özelliği iki tane kritik manyetik alana sahip olmalarıdır. Bu süperiletkenler düşük kritik alan H_{c1} altında Meissner etkisi gösterirken $H_{c1}<H<H_{c2}$ arasındaki alanlarda, yeni bir durum olan kısmi akı sızmasından dolayı

karışık durumda bulunurlar. Bu durumda manyetik akı yoğunlugu B≠ 0 olup Meissner etkisi tam oluşmamıştır. H_{c1} ile H_{c2} arasında süperiletken içinde öbekler halinde akı oluşur ve buna girdap (vorteks) durumu denilir. Abrikosov 1957 yılında, akı çizgilerinin bir kare örgüsü oluşturacak şekilde numuneye gireceğini teorik olarak öngörmüştür. Yapılan deneysel çalışmalar, akı çizgilerinin numuneye hekzagonal yapıda girdiğini göstermiştir [9, 10].

II. tip süperiletkenler, daha yüksek manyetik alan üretebilirler ve dış manyetik alanlar bunların içerisine nüfuz ederler. Teknolojide II. tip süperiletkenlerin uygulamaları daha önceliklidir [12].



Şekil 2. 4 II. Tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrileri (a) ve faz diyagramları (b) [10].

2.3 Difüzyon

Katılarda, atomlar ısı etkisiyle kendi denge konumları etrafında küçük titreşim hareketi yaparlar. Bir kütle içinde bulunan atomlar herhangi bir anda aynı enerjiye sahip değillerdir. Enerji dağılım eğrisine göre bir T sıcaklığında bazı atomların enerjisi sıfıra yakın bazılarının ise çok yüksek olabilir.

Eğer bir atom herhangi bir zamanda yüksek enerji alırsa ve bu enerji komşu atomlarla bağlar kurmaya yeterse atom denge yerinden komşu boş yere geçebilir. Zaman geçtikçe bu atom yine enerji alıp komşu boşluğa geçebilir. Atomların bu şekildeki hareketi difüzyonun esasını teşkil eder. Isı etkisiyle atomların malzemesin bir yerinden diğer bir yere atlamasına difüzyon denir. Difüzyon iki türlü olabilir;

• Katkı ya da yabancı atomların yayılması

• Öz difüzyon; saf bir malzemede öz atomların bir denge konumundan diğerine atlamasına öz difüzyon(kendi kendine difüzyon) denir.

2.3.1 Difüzyon kuralları

Atomların difüzyonunda, atomların akımı (J), konsantrasyon gradyanıyla ($\partial N/\partial x$) orantılıdır. Bir boyutlu olayda atomların akımı J ve konsantrasyon gradyanı ($\partial N/\partial x$) arasındaki ilişki I. Fick kanunu ile belirlenir [10].

$$J = -D\frac{\partial N}{\partial x} \tag{2.3}$$

Eşitlik (2.3)'te, D difüzyon katsayısıdır ve eksi işareti difüzyon akımının, konsantrasyon gradyanının azalma yönünde olduğunu gösterir. Difüzyon katsayısı şu şekilde ifade edilir:

$$D = \alpha a^2 \gamma \tag{2.4}$$

Eşitlik (2.4)'te, a örgü sabiti, ɣ atomların ortalama atlama frekansı ve α kristal yapıya bağlı bir sabittir.

α=1/6 Basit kübik kristallerde

α=1/8 Hacim merkezli kübik kristallerde

α=1/12 Yüzey merkezli kübik kristallerde

Konsantrasyonun zamanla değişme hızı ($\partial N/\partial t$) ve akım gradyanı ($\partial J/\partial x$) arasındaki ilişki süreklilik denklemi ile belirlenir.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \tag{2.5}$$

Eğer (2.3)'teki I. Fick kanunu, eşitlik (2.5)'teki süreklilik denklemi yerine yazılırsa II. Fick kanunu elde edilmiş olur.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D\frac{\partial N}{\partial x} = D\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \tag{2.6}$$

Konsantrasyonun zamanla değişme hızı konsantrasyon gradyanının ikinci türevi ile orantılıdır.

II. Fick kanunu çözümleri başlangıç ve sınır şartlarına bağlıdır. Pratikte en çok meydana gelen yarı-sonsuz katıya sabit konsantrasyonlu bir kaynaktan gerçekleşen difüzyon durumunda II. Fick kanunu çözmek için aşağıdaki şartlar kullanılır.

$N(x,0)=0$ Başlangıc şartı

$N(0,t)=N_0$ Sınır şartı

Böylece;

$$N(x,t) = N_0\left(1 - \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.7)$$

elde edilir. Eşitlik (2.7)'de N_0 numunenin yüzeyindeki (x=0) sabit konsantrasyon, N, numune yüzeyinden x (cm olarak) kadar uzaklıktaki konsantrasyon, t, sn cinsinden zaman ve D, difüzyon katsayısıdır. erf $x/2\sqrt{Dt}$ sembolü Gauss hata fonksiyonunu gösterir ve bu fonksiyon (2.8) eşitliği ile gösterilir [10].

$$\operatorname{erf} Z = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-x^2}\, dZ \quad (2.8)$$

2.3.2 Elektro difüzyon

Dıştan etki olmadığı zaman kristalin potansiyel engelleri Şekil 2.5 a'da gösterildiği gibi sinüzoidal şeklinde olmaktadır. Atomun atlama ihtimali sağ ve sol (+x ve –x) yönlerinde aynıdır.

$$W = \frac{W_0}{2} = \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.9)$$

Eşitlik (2.9)'da, W_0; atomun tam atlama ihtimali, Q; potansiyel engeli yüksekliği, T; sıcaklığı, k; sabittir. Kristali DC elektrik alanına yerleştirdikten sonra potansiyel engellerinin şekli değişir (Şekil 2.5 b). Bu durumda iyonların atlama ihtimali elektrik alan yönünde ve ters yönde farklıdır [10].

$$W_+ = \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{Q-\Delta Q}{kT}\right) \quad (2.10)$$

$$W_- = \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{Q+\Delta Q}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Bu nedenle iyonların atlama ihtimali elektrik alan yönünde daha büyüktür ve difüzyon akımına ilave olarak, elektrik alanı yönünde iyon akımı J_E meydana gelir.

$$j_E = N_V \quad (2.12)$$

Eşitlik (2.11)'de, $v=\mu E$ yönlenmiş hızdır ve μ iyonların hareketliliğidir.

İyonların elektrik alanında difüzyon (elektro difüzyon) denklemi şöyle ifade edilir.

$$\frac{\partial \mathrm{N}}{\partial \mathrm{t}} = D\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - v\,\frac{\partial \mathrm{N}}{\partial \mathrm{x}} \qquad (2.13)$$

Eşitlik (2.13)'te, birinci terim atomların serbest difüzyonuyla ilgilidir ve ikinci terim elektro difüzyonla ilgilidir.

Elektro difüzyon denkleminin matematik çözümü başlangıç ve sınır şartlarına bağlıdır. Sabit konsantrasyonlu bir kaynaktan yarı-sonsuz numuneye elektro difüzyon;

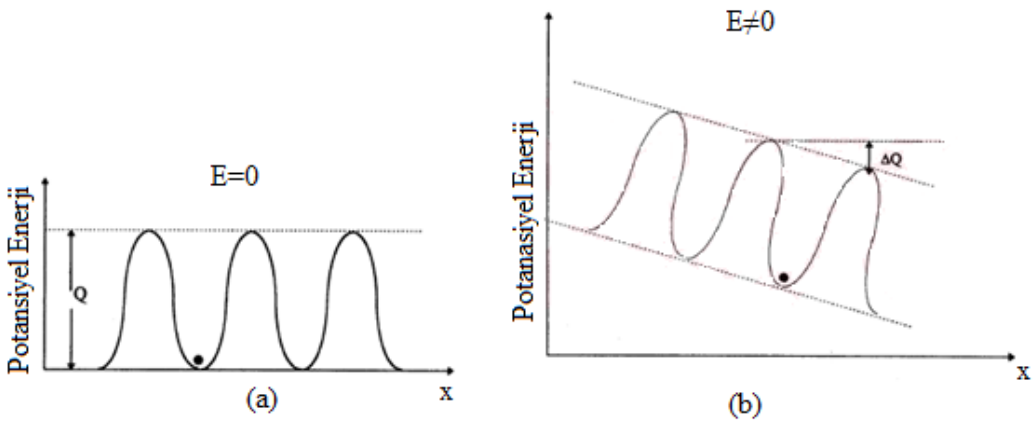
N(0,t)=N0 Sınır şartı

N(x,0)=0 Başlangıç şartı

aşağıdaki denklemle ifade olunur.

$$\mathrm{N(x,t)} = \frac{N_0}{2}\left[\left(1 - \mathrm{erf}\frac{\mathrm{x-vt}}{2\sqrt{\mathrm{Dt}}}\right) + \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{vx}}{\mathrm{D}}}\left(1 - \mathrm{erf}\frac{\mathrm{x+vt}}{2\sqrt{\mathrm{Dt}}}\right)\right] \qquad (2.14)$$

Eşitlik (2.14)'ten iyonların yönlenmiş hızı v veya (v/D) değerleri bulunabilir.



Şekil 2. 5 Serbest durumda (a), dış elektrik alanında (b) kristalin potansiyel engelleri.

BÖLÜM 3

SÜPERİLETKEN MgB_2 FİZİĞİ

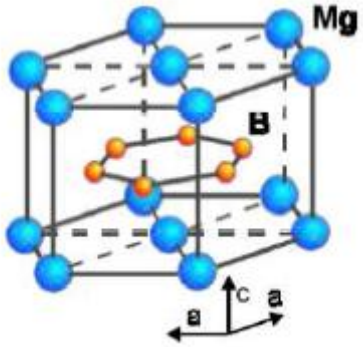
MgB_2 yaklaşık 50 yıldır bilinen bir bileşik olmasına rağmen ilk kez Akimitsu ve grubu tarafından 2001 yılında, 40 K altında süperiletken olduğu bulunmuştur. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerine göre yaklaşık 40 K'lik kritik sıcaklık düşük sayılmasına rağmen, saf metaller ve alaşımlar içerisinde en yüksek kritik sıcaklığı olması sebebiyle büyük önem taşımaktadır. MgB_2'nin güncelliğini korumasına ve büyük ilgi uyandırmasına neden olan özellikleri aşağıdaki gibi verilebilir [10]:

- İkili bir bileşik olması (Hegzagonal kristal yapı),
- Metaller ve alaşımlar içerisinde yüksek T_c'e sahip olması,
- Uyum uzunluğunun geniş olması,
- Taneler arası zayıf bağların olmaması,
- Yüksek kritik akım yoğunluğu ve yüksek mıknatıslanma özelliği,
- Düşük anizotropi,
- Yüksek akım taşınması için en uygun tanecikler arası sınırlar,
- Ucuz olması.

3.1 Kristal Yapısı

2001 Haziran'ında Akimitsu tarafından 39 K'de süperiletken olduğu bulunan MgB_2 alaşım ve metaller arasında en yüksek geçiş sıcaklığına sahip malzeme olmuştur [4].

Şekil 3.1'de gösterilen MgB_2'nin kristal yapısı; c ekseni boyunca sıralanmış bor ve magnezyum tabakalarından oluşan hekzagonal düzene sahiptir. Kristal yapı parametreleri; a=3.086 A° ve 3.524 A°.



Şekil 3. 1 MgB_2'nin kristal yapısı [4].

MgB_2'nin süperiletkenlik özelliğinin bor tabakalarından kaynaklandığı ortaya konulmuştur. Çünkü güçlü B-B kovalent bağı ısıl işlem sonunda aynen kalırken, Mg iyonize olmakta ve bunun iki elektronu B tarafından yönetilen iletim bandını sarmaktadır. Hafif bor atomlarının yüksek titreşim frekansı bu alaşım için yüksek bir T_c değeri oluşturmaktadır [10, 13].

3.2 Eşuyum Uzunluğu

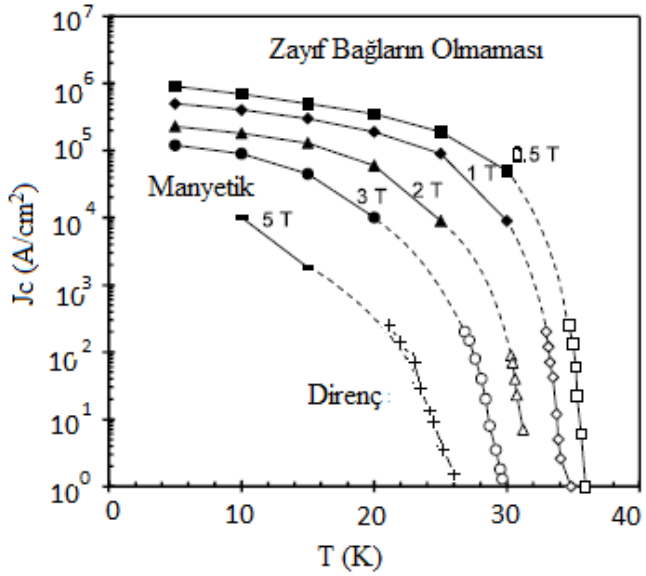
Anizotropik bir süperiletkende uyum uzunluğu hem ab düzlemi hem de c düzlemi boyunca hesaplanabilmektedir. MgB_2 için ab düzlemi boyunca ölçülen uyum uzunluğu ξ_{ab}= 37 −128 Å arasında, c-ekseni boyunca ξ_c = 16 − 50 Å arasında değerler almaktadır. Bu büyüklükler numunenin külçe, kristal, film ve toz olmasına göre değişir. Bu uzunluk yüksek sıcaklık süperiletkenleri ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek bir değerde olduğu görülmektedir ki bu da zaten BCS teorisinde beklenen bir sonuç olarak ortaya çıkmaktadır [4, 10, 13].

3.3 Zayıf Bağların Olmaması

MgB_2, tanecik sınırlarında zayıf-bağ elektromanyetik davranışı veya hızlı akı sürüklenmesi olayını sergilememektedir.

Daha önceki çalışmalarda [4, 14, 15, 16], yüksek akım yoğunluğu yığın numunelerde görülmüştür. Bu, Jc'de bir bozulma olmadan tel ve şerit yapımında avantaj olabilir. Bunun tersine, bakır bazlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde zayıf bağların indüklenmesinden kaynaklanan bozulma ciddi bir sorundur.

Şekil 3.2'de MgB_2'de zayıf bağların olmadığı gösterilmektedir. Yoğun yığın numunelerin yüksek manyetik alanlarda yapılan ölçümleri ilkel ölçümlerle çok benzer J_c değerleri vermiştir. Bu durum, ilkel akımın numune içinde uyumlu aktığını, tane sınırlarından etkilenmediğini doğrulamaktadır. Yani, akı hareketi J_c'nin manyetik alan ve sıcaklık bağımlılığını belirler [4].



Şekil 3. 2 Kritik akım yoğunluğunun manyetik alana bağımlılığı [4].

3.4 Termodinamik Özellikleri

Mg-B sisteminin faz diyagramında yapılan ölçümlerde, Samsanova göre dört kararlı borid fazı bulunur; MgB_2, MgB_4, MgB_6 ve MgB_{12}'dir. Bu fazların termodinamik özellikleri Predelin verileri ile kıyaslanarak Çizelge 3.1'de verilmiştir [17]. Çizelgedeki verilere göre fazların oluşum ısılarında geniş farklılıklar görülür. Çünkü Predelin yaptığı çalışmalara göre elde ettiği deneysel Mg-B faz diyagramı yalnızca üç bileşik olan MgB_2, MgB_4 ve MgB_6 kabul edilerek oluşturulmuştur [14, 18, 19].

Yapılan çalışmalar ışığı altında, termodinamik verilere göre, Predelin çalışmasının daha güvenilir sonuçlar verdiği kabul edilmiştir. Bu sonuçların kabulü, Mg/B molar oranının ≤ 4 olmasıyla Mg-B diyagramında yapılan hesaplamaların sınırlandırıldığını göstermiştir. Bununla birlikte MgB_2 çökeltisi elde etmeye çalışmayı amaçlandığından bu sınırlamalar kabul edilebilirdir. Belirtmek gerekirse, MgB_4'ün ayrışma sıcaklığı 1100 K'nin altında sınırlandırılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda MgB_6'nın nitelikleri MgB_2 elektro çökeltisinin durumunun hesaplanmasını ihtiyaç gösterir. Bu sınırlama; genel

durumlar için pratik noktada kötü sonuçlar vermez; boridlerin elektrokimyasal sentez için temel elektroliti NaCl-KCl ötektiği yapılırsa, 700 ^{0}C civarında çalışmaya izin verir. 700 ve 1100 K'deki iki magnezyum boridin standart Gibbs enerjileri arı Mg ve B referans alınarak Çizelge 3.1 de verilmiştir [14, 19].

Çizelge 3. 1 Magnezyum boridlerin termodinamik özellikleri [14].

Nitelik	**MgB_2**	**MgB_4**	**MgB_6**	**MgB_{12}**
$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	-55,6±3,3 [17] -92,048 [18]	-73,6±2,5 [17] -105,018 [18]	-93,7±2,1 [17] -	-143,9 [17] -
S^0 (J/molK)	35,98±0,17 [17, 18]	51,92±0,25 [17, 18]	-	89,2 [17]
$C_p{}^0$ (J/molK)	47,8 [17] 47,98 [18]	70,3 [17] 70,43 [18]	-	163,4 [17]
DPT* (K)	1,320 [18] 1,875 [19]	1,100 [18] 2,100 [19]	2,400 [19]	-

*:tekrar kompozisyon oluşturma sıcaklığı

Çizelge 3. 2 MgB_2 ve MgB_4'ün standart Gibbs enerji özellikleri [14].

T (K)	**MgB_2**	**MgB_4**
700	-85,515	-100,427
800	-84,173	-98,898
900	-82,697	-97,139
1000	-80,338	-94,421
1100	-77,658	-91,320

3.5 Mg-B Sistemi için Elektrokimyasal Sentez Denge Diyagramı

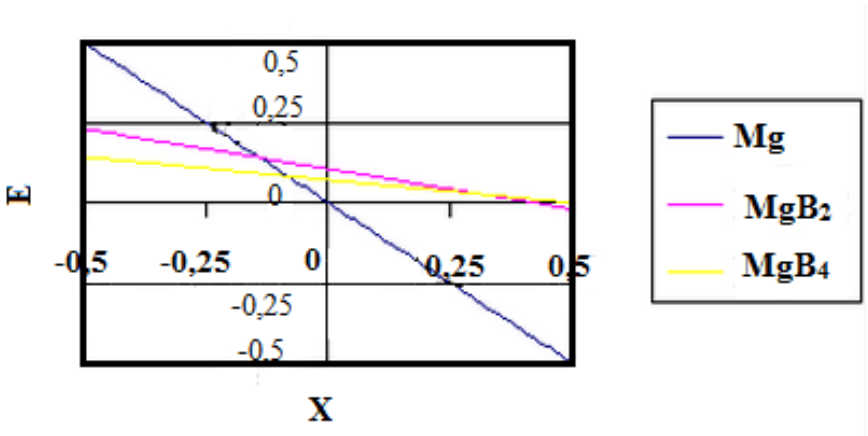
EES diyagramları; inert katot üzerine biriken boridlerin iki bileşeni arasındaki potansiyel farklılıkları ve sıcaklık değişimindeki çeşitliliği gösteren diyagramlardır. Ayrıca metal-bor arasındaki ergimiş tuz çözelti tipine göre geçerli ikili diyagramları gösterir [6, 20, 21].

Ergimiş tuz çözeltisi içerisinden elde edilen MgB_q bileşiğinin sentez-potansiyel dengesi, inert katot üzerindeki Mg^{+2} ve B^{+3} iyonları içeriğine göre elektrokimyasal termodinamiğe bağlı olarak hesaplanır [14].

$$E(MgB_q) = \frac{\Delta_f G^0(MgB_q)}{(2+3q)F} - \frac{2}{2+3q}x \qquad (3.1)$$

Ayrıca, eşitlik (3.1)'e göre B^{+3}/B referans elektrot olarak düşünülür, borun potansiyel çökelmesi ise sıfır alınır, $E_B^{inert}=0$ ve $E_{Mg}^{inert}=-x$. Hence; düşük akım yoğunluklarında dört farklı katodik ürün elde etti: B, $E_B^{inert}=0$ ile $E_{Mg}^{inert}=-x$ ve MgB_2 ve MgB_4 iki boridin sentez potansiyellerine eşitlik (3.1)'e göre karar vermiştir [14].

X parametrelerinin farklı değerlerinde katodik ürün değişkendir. Denge katodik ürünü, sentezde pozitif çökelti potansiyeline sahip olmasını sağlar. Çökelti potansiyelleri x parametresinin fonksiyonu olarak T= 1000 K'de Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 Mg^{+2} ve B^{+3} içeren ergiyik tuz çözeltisinde muhtemel katodik ürünlerin sentez potansiyelleri ve denge çökeltileri [14].

Şekil 3.3 incelendiğinde, x=0'da MgB_2'nin sentez potansiyeli daha çok pozitiftir. Hence göre MgB_2 ilk denge katodik ürünü olacaktır. Bununla birlikte, MgB_2'nin sentez potansiyeli için $x=x_1$ parametrelerinin eğrisinin kesin negatif değerlerinde, magnezyumun çökelme potansiyeli eğrisi tarafından karşılanır ve $x_1>x$'de Mg denge katodik ürünü olacaktır. X_1 parametresi eşitlik (3.2)'de olduğu gibi hesaplanır [14].

$$x_1 = \frac{\Delta_f G^0(MgB_q)}{6F} \qquad (3.2)$$

Diğer taraftan, MgB_2'nin sentez potansiyelinde $x=x_2$ çizgisi kesin pozitif değerinde, Şekil 3.3'te MgB_4 sentez potansiyel çizgisi karşılar ve $x>x_2$ MgB_4 denge katodik ürünü olacaktır. X_2 parametresi eşitlik (3.3)'te olduğu gibi hesaplanır.

$$x_2 = \frac{28}{3F}\left[\frac{\Delta_f G^0(MgB_4)}{14} - \frac{\Delta_f G^0(MgB_2)}{8}\right] \quad (3.3)$$

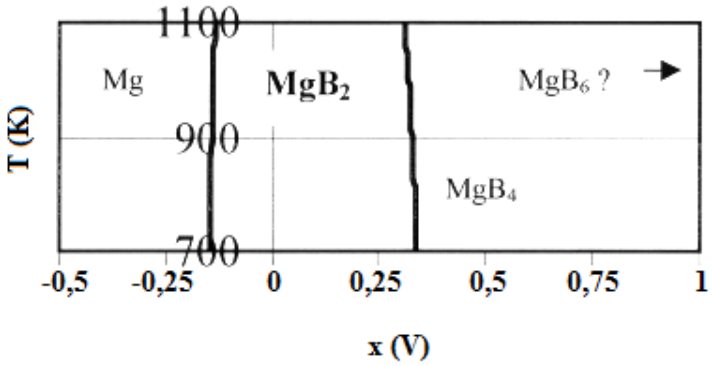
Hence'in çalışmaları ile bu sonuçlar elde edilmiştir.

- X_1>X Mg eriyiğe tortu bırakır.
- X_2>X>X_1 MgB_2 eriyikte sentezlenir.
- X_3>X>X_2 MgB_4 eriyikte sentezlenir.
- X_4>X>X_3 MgB_6 eriyikte sentezlenir
- X_5>X>X_4 MgB_{12} eriyikte sentezlenir.
- X>X_5 B eriyikte tortu bırakır.

MgB_6 ve MgB_{12}'nin termodinamik özelliklerindeki güvenilir veri eksikliği sebebiyle, x_3, x_4 ve x_5 değerlerine karar verilememiştir. Bununla birlikte, MgB_2 sentezinde elverişli bilgiler edinilmiştir. x_1 ve x_2 değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak Çizelge 3.3'de ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Bakıldığında 442 mV'tan 488 mV'a geniş bir elektrokimyasal pencere vardır ve 700 K'de MgB_2 stikiometrik bileşikler olarak sentezlenmiştir. Genellikle 100 mV civarındaki elektrokimyasal pencere stikiometrik rejim içerisinde sentezle ilişkilendirmek için elverişlidir. Sisteme NaCl-KCl-MgCl-KBF_4 eklenerek, x parametresi x_1 ve x_2 değerleri arasında tutulmuştur [14-20].

Çizelge 3. 3 Ergiyik tuz çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentez boyunca MgB_2'nin kararlı aralığı [14].

T (K)	**X_1 (V)**	**X_2 (V)**	**X_1- X_2 (V)**
700	-0,148	0,340	0,488
800	-0,145	0,334	0,480
900	-0,143	0,329	0,472
1000	-0,139	0,319	0,458
1100	-0,134	0,308	0,442



Şekil 3. 4 Mg-B EES diyagramında zengin Mg bölgesi [14].

3.6 MgB_2 Üretim Yöntemleri

MgB_2 tel üretimi ve ince film kaplama olmak üzere iki farklı yöntem ile elde edilir. Bu üretim metotlarından tel üretiminde kullanılan yöntemler;

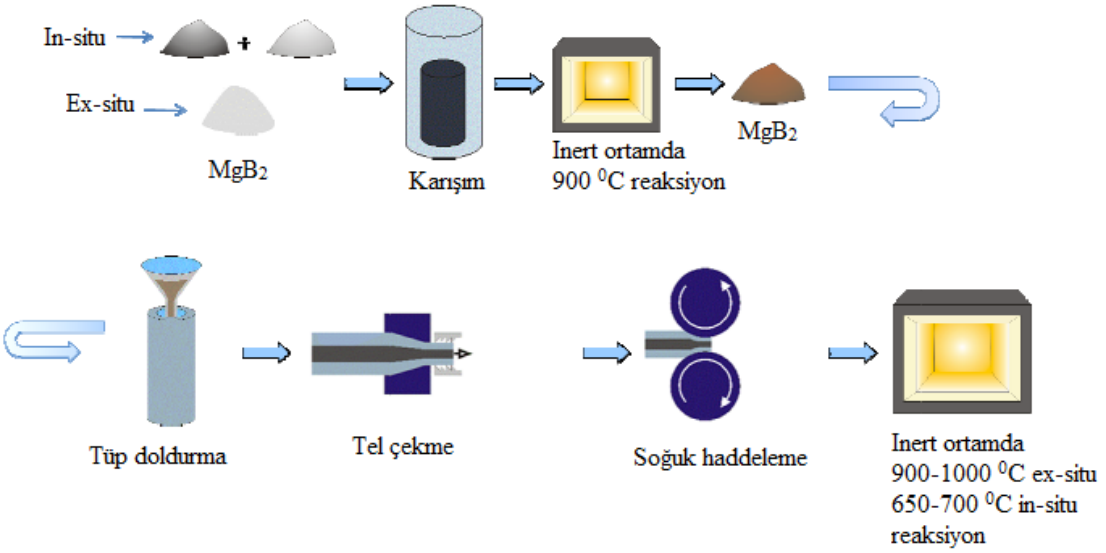
- Tüp içinde toz tekniği (Powder in Tube-PIT)
- Sürekli tüpü toz ile doldurarak katlama (Continuous Tube Filling and Folding-CTFF)

olmak üzere ikiye ayrılır. Diğer üretim methodu olan ince film kaplama yöntemi ise kendi içerisinde üçe ayrılır. İnce film kaplama yöntemleri;

- Pulsed laser deposition (PLD)
- Kimyasal buhar biriktirme (CVD)
- Elektrokimyasal sentez yöntemidir [10].

3.6.1 Tüp içinde toz tekniği (powder in tube-PIT)

Farklı kılıflı birçok MgB_2 tel üretilen bu yöntem, literatüre oldukça fazla yansımıştır. Hazır MgB_2 tozları kullanılarak ya da magnezyum ve amorf bor tozları kullanılarak numune üretimi gerçekleştirilmesi mümkündür. Şekil 3.5'te gösterildiği gibi bir ucu kapatılmış boru içerisine belirli oranlarda Mg ve B tozları konularak bir piston yardımı ile düzgün bir şekilde doldurulur ve boru kapatılır. Ardından bu karışım yaklaşık 600-900 ^{0}C aralığında argon koruyucu atmosferinde sinterlenerek MgB_2 elde edilir [22].



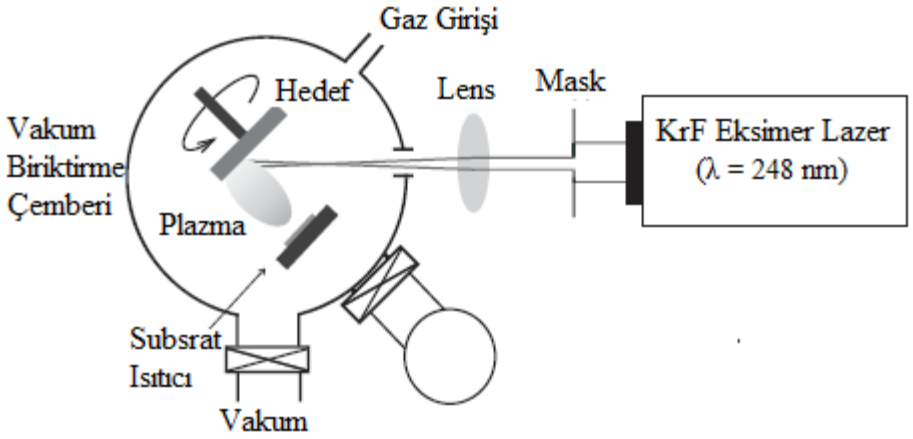
Şekil 3. 5 Ex-situ ve In-situ PIT yönteminin şemetik gösterimi [10].

3.6.2 Sürekli tüpü toz ile doldurarak katlama (continuous tube filling and folding-CTFF)

Bu yöntem yeni geliştirilen bir yöntemdir. Şerit şeklideki dış kılıf, makaralardan geçirilerek U şeklini aldıktan sonra boru içine hazır MgB_2 tozu ya da Mg ve amorf B tozları karışımı doldurularak kapatılır. Bu yöntemle elde edilen teller tek flamanlı tellerdir. Daha sonra bu teller daha büyük yarıçaplı bir boru içine konularak çok damarlı tel üretimi gerçekleştirilmiş olur. Elde edilen bu teller çeşitli haddelerden geçirilerek farklı çaplarda teller üretilir ve nihai olarak silindirden geçirilerek şerit şekli verilir [10].

3.6.3 Pulse laser deposition (PLD)

Atımlı lazer biriktirme (PLD), malzemenin ısı çekimi sonucu hedef üzerine odaklanır. Şekil 3.6'da şematik gösterimi yapılan PLD yönteminde başlangıç olarak buhar tabakasının yoğunluğunu hedef önünde biçimlendirir. Buhar basıncının ve sıcaklığının artması lazer boyunca enerji depolanmasına sebep olarak kısmi iyonizasyonu oluşturur. Hedef yüzeydeki yüksek buhar basıncı gradyandı sebebiyle buhar biriktirilen malzemede plazma oluşumu gerçekleşir. Plazma karşısına yerleştirilmiş subsrat üzerinde malzeme birikmeye başlar [23].



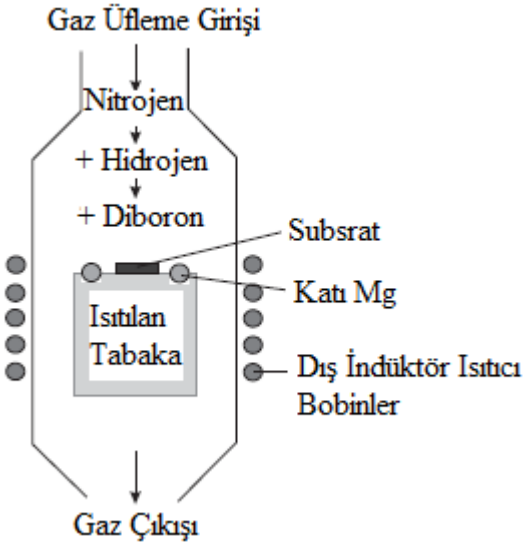
Şekil 3. 6 PLD ile MgB_2 ince film eldesi şematik gösterimi [23].

PLD ile MgB_2 eldesinde yüksek saflıkta Mg ve B tozları buharlaşma kaynağı olarak kullanılır. Buharlaşma yüzeyi ile subsrat arasındaki mesafe ayarlanır. Çünkü bu kısımda yüksek buhar basıncı nedeniyle plazma oluşumu gerçekleşerek subsrat yüzeyinde Mg-B çöktürülür. Bu şekilde nano boyutlarda kaplama elde edilir ve kaplama kalınlığı işlem süresi arttıkça artmaktadır [16].

3.6.4 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Ortalama kapalı bir kap içerisinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanması kimyasal buhar biriktirme yöntemi olarak tanımlanır (Şekil 3.7). Yöntem temelde buhar fazından ve basıncın istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda kimyasal yöntemle katı kaplama malzemesi üretmeye dayanır [23].

Bu yöntem ile MgB_2 üretiminde; öncelikle 1000 ppm B_2H_6 gazı H_2 atmosferi içerisinden katı magnezyum üzerine üflenir. Fırındaki indüktör bobinler yardımı ile subsrat olarak kullanılan katı magnezyum, çeşitli sıcaklıklara ısıtılır. Proseste uygulanan bu sıcaklıklar yöntem açısından önemlidir. Fırın çemberi içerisine gönderilen gaz, buharlaştırılan magnezyum ile reaksiyona girer. Sisteme yaklaşık olarak 100 torr basınç uygulanarak MgB_2 çökeltme işlemi gerçekleştirilir [15, 23].



Şekil 3. 7 CVD ile MgB_2 ince film kaplama yöntemi şematik gösterimi [23].

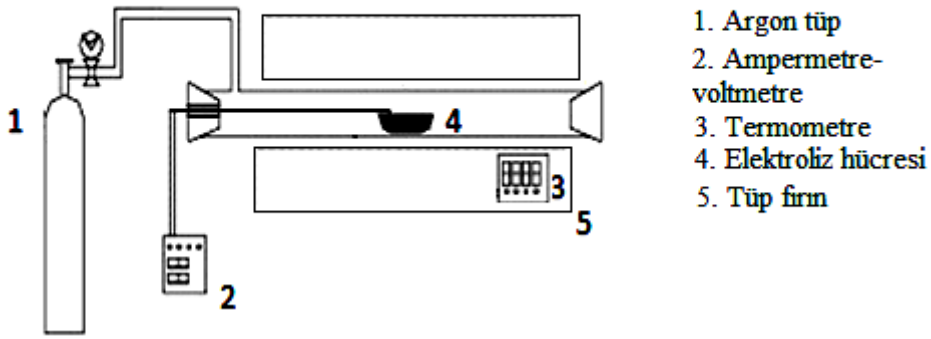
3.6.5 Elektrokimyasal sentez yöntemi

Son zamanlarda gelişmekte olan elektrokimyasal sentez yöntemi prensip olarak; Şekil 3.8'de şematik resminde gösterildiği üzere paslanmaz çelik veya grafit katot üzerinde, kullanılan tuz eriyiğinin niteliklerine, anoda, sıcaklık, akım-voltaj ve tutma sürelerine bağlı olarak koruyucu atmosfer içerisinde (argon gazı), 600 ^{0}C sıcaklıklarda mikron boyutunda film elde edilmesine dayanmaktadır [22-30].

Yapılan çalışmaların farklılığına bağlı olarak katot; paslanmaz çelik, grafit, bakır, molibden ve tungsten olarak görülmektedir. Ayrıca anot olarak da kullanılan grafit, platin gibi malzemeler erigiyik tuz çözeltisine ve elde edilmek istenen filmin türüne göre değişiklik göstermektedir [22-47].

Ergiyik tuz çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentez yöntemi ile üretimin avantajları [6, 20]:

- Karmaşık geometrili yüzeylere bile pürüzsüz kaplamalar yapılabilir,
- Tek kristalli, çok kristalli kaplamalar ve ultra disperse tozlar proses parametrelerine bağlı olarak çökelir,
- Çökeltinin kompozisyonu proses parametreleri ile kontrol edilir,
- Nadiren düşük sıcaklık analizleri (600 ^{0}C'nin altında) ucuz ve teknolojik tecrübe ile ucuz ham malzemeler yöntemi ekonomik açıdan çekici kılar.



Şekil 3. 8 Elektrokimyasal sentez yönteminin şematik gösterimi.

MgB_2 elde edilmesinde kullanılan diğer yöntemleri elektrokimyasal sentez yöntemi ile karşılaştırdığımızda; yarı süper iletken üretiminde kullanılan buhar biriktirme metoduna alternatif olarak ergiyik tuz çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentez ön plana çıkmaktadır. Buhar biriktirme yönteminde, süper iletken üretimine engel en büyük etkenlerden biri olan buharlaşma homojenizasyonu bu yöntemin uygulanması ile ortadan kaldırılmıştır. Ayrıca ergiyik tuz çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezin kolay uygulanabilmesi, ekonomik donanıma sahip olması ve düşük sıcaklıkta yöntemin uygun tesisat ile hem düzgün yüzeylere hem de karmaşık yüzeylere uygulanabilmesi yöntemi çok cazip kılmıştır. Son yıllarda bu yöntemin kullanılmasının temel nedeni ise diğer yöntemlere karşı çok büyük avantaj sağlayan; yüksek akım verimliliği, düşük sıcaklık, basit proses ve düşük maliyet gibi etkili avantajlara sahip olmasıdır [7, 24, 26, 27].

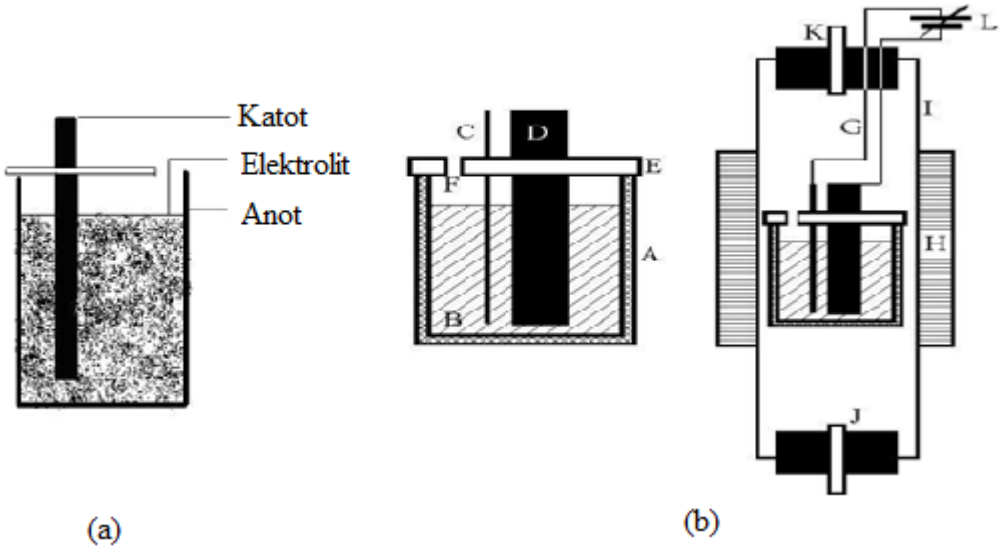
Elektrokimyasal sentez yöntemi ile tuz çözeltisi içerisinde değişiklikler yapılarak ve uygun voltaj uygulayarak AZ91(%9 alüminyum, %1 çinko içeren magnezyum alaşımı) gibi malzemeler üçlü bileşikler kullanılarak elde edilmiştir [43-47].

Bu yöntemin önemli sakıncalarından biri ise elektroliz hücresindeki iki elektrot arasındaki mesafenin kontrolünün zor olmasıdır. Bazı araştırmacılar buna karşı önlem olarak anot malzemesini pota olarak kullanıp bu mesafenin kontrolünü sağlamışlardır [24].

Bu yöntem ile MgB_2 süperiletken ince film kaplamalar elde edilmesi ise; farklı tuz çözeltilerine argon atmosferi altında tüp fırın içerisinde 600 ^{0}C civarında sabit voltaj ile elektroliz işlemi ile gerçekleştirilir. Kullanılan tuz bileşenleri: KCl-$MgCI_2$-NaCl gibi klorür içerikli tuzlar, KF-MgF_2 gibi florür içerikli tuzlar ile bor bileşeni içeren MgB_2O_2-

$Na_2B_4O_7$-B_2O_3-$Mg(BO_2)_2$ gibi tuzlarla karıştırılarak yüksek sıcaklıkta elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir [7, 21-40].

Bu yöntemin gerçekleştirilmesinde kullanılan ideal elektroliz hücreleri Şekil (3.9)'da verilmiştir. Şekil 3.9 a'da verilen elektroliz hücresinde pota anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak Şekil 3.9 b'de verilen elektroliz hücresinde alümina pota kullanılmış olup, referans ve çalışma elektrodu olarak platin, katot olarak grafit kullanılmıştır [14, 24].



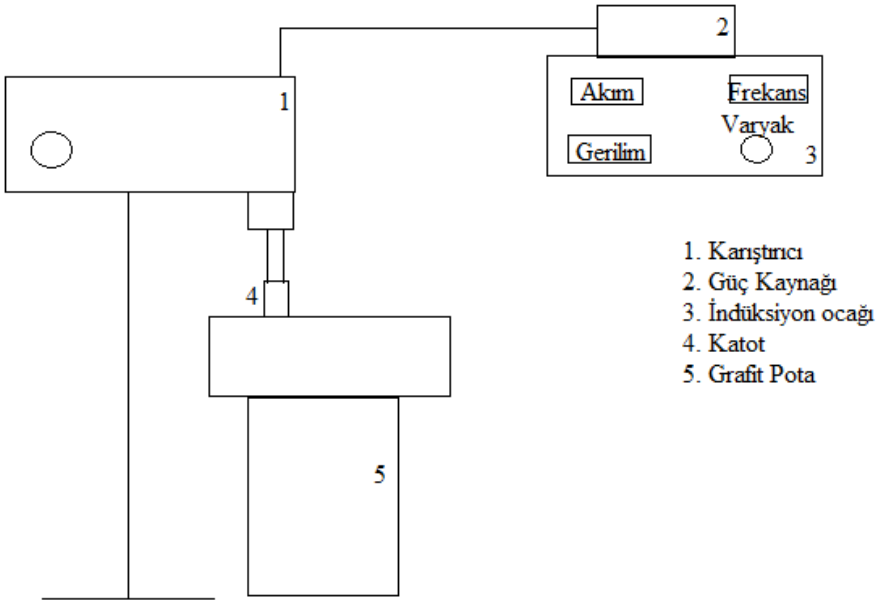
Şekil 3. 9 Elektrokimyasal sentez yönteminde kullanılan elektroliz hücreleri [14, 24].

3.6.5.1 İndüksiyon ocağı ile elektrokimyasal sentez yöntemi

Ornig ve Schaber tarafından bulunan en eski elektrokimyasal borlama yöntemi, boraks elektroliti içerisinde anot olarak grafit çubuk, katot olarak borlanacak malzeme kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile geleneksel borlama tekniklerine göre daha kalın bir borür tabakası elde edilmiştir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı, yüksek sıcaklıklarda çalışma zorunluluğu ve ilk kurulum maliyetinin yüksek olmasıdır. Ayrıca boraksın viskozitesinin yüksek olması gerekçesi nedeniyle 850 ^{0}C sıcaklıkta işlem yapılması ve kaplama gerçekleşmesi için numunenin döndürülmesi gerekmesi diğer bir dezavantajıdır [48].

Bu yöntemin geliştirilmesi ile indüksiyon ocağı içerisinde ısıtma sağlanarak, tuz karışımını sıvı hale getirilir. Anot olarak genellikle grafit, katot olarak kaplama

yapılacak malzeme kullanılarak işlem gerçekleştirilir. Bu yöntemin en önemli avantajı ise kaplamanın homojen bir şekilde sağlanmasıdır [49].



Şekil 3. 10 İndüksiyon ocağı ile elektrokimyasal sentez yöntemi [49].

3.6.6 Elektrokimyasal Sentez Yönteminde Kullanılan Tuzlar

Elektrokimyasal sentez yöntemi ile kullanılan tuzlardan, bu çalışma dâhilinde kullanılacak olan KCl, susuz $MgCl_2$, NaCl ve B_2O_3 tuzları özelliklerinden bahsedilmiştir.

3.6.6.1 KCl özellikleri

KCl, doğada mineral hali silvin olarak bilinen renksiz kristal bir formda bulunur. Doğal silvin, genellikle rengârenk veya süt beyazı halindedir ve sulu solüsyonlardan kristal halde elde edilir. Potasyum klorürün % 90'dan fazlası deniz suyunda bulunan tek veya çoklu gübrelerden sağlanırken geri kalan kısmı ise potasyum sülfattan dönüşümü esnasında oluşur. KCl kübik kristal kafes sistemine sahiptir. Çizelge 3.4'te KCl'nin bazı fiziksel özellikleri tanımlanmıştır. Ayrıca çeşitli sıcaklıklardaki sudaki çözünürlüğü Çizelge 3.5'te verilmiştir [50, 52]. KCl'nin termodinamik özelliklerine ise Çizelge 3.4'te değinilmiştir.

Çizelge 3. 4 KCl'nin özellikleri [52].

Erime Noktası	771 ^{0}C
Kristal kafes yapısı	Kübik
Kırılma indisi	1,4903
Yoğunluk	1,987 g/cm^{3}
Spesifik ısı (Cp)	693,7 Jkg^{-1}K^{-1}
Füzyon ısısı	337,7 kj/kg
Entropi	82,55 Jmol^{-1}K^{-1}
Dielektrik sabiti (106 Hz)	4,68
Termal genleşme katsayısı (15-25 ^{0}C)	33,7x10^{-6} K^{-1}

Çizelge 3. 5 KCl'nin sudaki çözünebilirliği (100g) [52].

Sıcaklık (^{0}C)	**Çözünebilirlik**	**Sıcaklık (^{0}C)**	**Çözünebilirlik**
0	28,1	60	45,9
10	31,2	70	48,6
20	34,2	80	51,3
30	37,2	90	53,8
40	40,2	100	56,2
50	43,1		

Çizelge 3. 6 KCl'nin termodinamik özellikleri [55].

T (^{0}C)	**Cp cal/(mol*K)**	**H kcal/mol**	**S cal/(mol*K)**	**G kcal/mol**
100	12.622	-103.435	22.564	-111.855
200	12.97	-102.155	25.602	-114.268
300	13.31	-100.841	28.12	-116.958
400	13.704	-99.491	30.29	-119.881
500	14.216	-98.096	32.221	-123.008
600	14.918	-96.641	33.99	-126.32
700	15.757	-95.108	35.651	-129.802
800	17.59	-87.176	43.281	-133.623
900	17.59	-85.417	44.848	-138.031
1000	17.59	-83.658	46.287	-142.588

3.6.6.2 Susuz $MgCl_2$ özellikleri

Magnezyumun bileşiklerinden olan $MgCl_2$ doğada yaygın olarak bulunur. $MgCl_2$ göllerden ve denizden elde edilebilir. Deniz suyunun %17'si $MgCl_2$ içerir. Doğadaki önemli minerallerden olan karnalit ($KCl.MgCl_2.6H_2O$) ve bişofitte ($MgCl_2.6H_2O$) bu tuzu içerir. Bu bileşiklere belirli kademelerde ısıtma işlemi yapılarak susuz magnezyum klorür elde edilir. Susuz magnezyum klorür hegzagonal kafes yapısına sahiptir. Bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.7'de gösterilirken, termodinamik özellikleri ise Çizelge 3.8'de verilmiştir [50, 53].

Çizelge 3. 7 Susuz $MgCl_2$ nin özellikleri [53].

Erime noktası	713 ^{0}C
Kırılma indisi	1,675-1,59
Yoğunluk	2,41 g/cm^3
Spesifik elektrik iletkenliği	
700 ^{0}C	1,00 Ω^{-1}cm^{-1}
750 ^{0}C	1,09 Ω^{-1}cm^{-1}
800 ^{0}C	1,17 Ω^{-1}cm^{-1}
Sudaki çözünebilirliği	
20 ^{0}C	35,3%-54,6g/100g
40 ^{0}C	36,5%-57,5
60 ^{0}C	37,9%-57,5
80 ^{0}C	39,8%-66,1
100 ^{0}C	42,2%-73,0
Metanoldeki çözünebilirliği	
0 ^{0}C	15,5g/100g
60 ^{0}C	20,4
Etanoldeki çözünebilirliği	
0 ^{0}C	3,61g/100g
60 ^{0}C	5,89

Çizelge 3. 8 Susuz $MgCl_2$'nin termodinamik özellikleri [55].

T (^{0}C)	**Cp cal/(mol*K)**	**H kcal/mol**	**S cal(mol*K)**	**G kcal/mol**
100	17.866	-152.679	25.343	-162.136
200	18.522	-150.857	29.665	-164.893
300	18.98	-148.981	33.261	-168.045
400	19.347	-147.064	36.343	-171.529
500	19.668	-145.113	39.045	-175.301
600	19.962	-143.131	41.455	-179.328
700	20.239	-141.121	43.634	-183.584
800	22.295	-128.61	56.232	-188.955
900	22.095	-126.39	58.21	-194.679
1000	21.94	-124.189	60.01	-200.591

3.6.6.3 NaCl özellikleri

Sodyum klorür, renksiz suda iyi çözünen bir tuzdur. Sulu çözeltilerinden kristalize olmuş saf NaCl kübik sisteme sahip olmasına rağmen yüzey gerilimi arttıkça bu formu kaybeder. Çizelge 3.9'da NaCl'nin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Aynı zamanda Çizelge 3.10'da bu tuzun termodinamik özelliklerinden bahsedilmiştir [51, 54].

Çizelge 3. 9 NaCl'nin özellikler [54].

Erime noktası	801 ^{0}C
Kaynama noktası	1465 ^{0}C
Yoğunluk	2,1615 g/cm^3
Dielektrik sabiti	5,9
Kırılma indisi	1,5433
Elektrik direnci	
25 ^{0}C	4,6x10^{16}Ωcm
100 ^{0}C	1,38x10^{13}Ωcm
17 ^{0}C'deki termal iletkenliği	0,072Wcm^{-1}
Lineer genleşme katsayısı	40,5μm/mK
25 ^{0}C'deki ısı kapasitesi	850Jkg^{-1}K^{-1}
25 ^{0}C'deki entalpisi	-410,9kj/mol
25 ^{0}C'deki entropisi	72,36Jmol^{-1}K
801^{0}C'deki yoğunluğu	1,549 g/cm^3
850 ^{0}C'deki viskozitesi	1,29 mPa.s
850 ^{0}C'deki yüzey direnci	10mN/m
850 ^{0}C'deki elektriksel iletkenliği	3,7 s/cm

Çizelge 3. 10 NaCl'nin termodinamik özellikleri [55].

T (^{0}C)	**Cp cal/(mol*K)**	**H kcal/mol**	**S cal(mol*K)**	**G kcal/mol**
100	12.435	-97.34	19.991	-104.8
200	12.788	-96.078	22.985	-106.954
300	13.14	-94.782	25.469	-109.38
400	13.549	-93.449	27.613	-112.036
500	14.037	-92.07	29.521	-114.894
600	14.616	-90.638	31.262	-117.935
700	15.3	-89.143	32.883	-121.143
800	16.097	-87.574	34.417	-124.508
900	16.419	-79.182	42.164	-128.647
1000	16.165	-77.554	43.496	-132.931

3.6.6.4 B_2O_3'ün özellikleri

Camsı B_2O_3'ü tamamen susuz olarak elde etmek 1000 ^{0}C üzerindeki sıcaklığa ısıtılarak bile zordur. B_2O_3'ün çoğu fiziksel özelliği, çok düşük miktardaki kalıntı su varlığına dahi duyarlıdır. Çok kuru B_2O_3, 200-400 ^{0}C sıcaklıklarda yüksek vakum altında hazırlanabilir. Camsı B_2O_3, 325-450 ^{0}C arasında yumuşar ve 1000 ^{0}C üzerinde ergimiş hali hala viskozdur. Eriyiğin dinamik viskozitesi Çizelge 3.11'de verilmiştir [50, 52].

Çizelge 3. 11 Eriyiğin dinamik viskozitesi [52].

T (^{0}C)	**η (Pa.s)**	**T (^{0}C)**	**η (Pa.s)**
300	$4{,}4*10^8$	800	26
400	$1{,}6*10^8$	900	26
500	3900	1000	7,4
600	480	1100	4,3
700	85		

Camsı formun yoğunluğu, hem termal geçmişe hem de nem içeriğine bağlıdır. Ticari bor oksit 1,84 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. Ancak çok kuru B_2O_3 'ün yoğunluğu, 20 ^{0}C'de 1,82 g/cm^3'tür. Amorf B_2O_3'ün ısısı 1260 kj/mol'dür. Kristalin B_2O_3'ün ısısı 1274 kj/mol'dür. Isı kapasitesi sıcaklık artıkça artar. Buharlaşma ısısı 1800 ^{0}C'de 391,6 kj/mol olarak hesaplanmıştır ve süblimleşme ısısı 25^{0}C'de 431 kj/mol'dir. Elektrolitik iletkenliği 300 ^{0}C'de 5*10^{-4} S/cm'dir [52]. Çizelge 3.12'de B_2O_3'ün termodinamik özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Çizelge 3. 12 B_2O_3'nin termodinamik özellikleri [55].

T (^{0}C)	**Cp cal/(mol*K)**	**H kcal/mol**	**Scal (mol*K)**	**G kcal/mol**
100	17.944	-303.131	16.605	-309.327
200	20.68	-301.193	21.195	-311.221
300	22.849	-299.013	25.367	-313.552
400	24.762	-296.631	29.193	-316.283
500	31.619	-287.914	41.239	-319.799
600	31.348	-284.767	45.068	-324.118
700	31.157	-281.642	48.457	-328.798
800	31.016	-278.534	51.497	-333.798
900	30.91	-275.438	54.255	-339.088
1000	30.828	-272.351	56.78	-344.641

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, 6 setten oluşup iki farklı tuz karışımı ve iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1'de açıklandığı üzere deney setleri ayrılmış olup, set 1'de bakır numune üzerine çalışmalar yapılmıştır. Diğer setlerde, bakır numune üzerine verimli sonuçlar alınmaması gerekçesi ile 316 paslanmaz çelik numuneler üzerine çalışmalar yapılarak deneylere devam edilmiştir.

Çizelge 4. 1 Deney setleri belirleme parametreleri.

Set	**Numune**	**Tuz Karışımı**	**Elektroliz Bağlantı Teli**	**Yöntem**
1	1, 2	$MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl	Ticari Bakır	Tüp Fırın
2	3, 4, 5, 6, 7, 8	$MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl	Ticari Bakır	Tüp Fırın
3	9, 10, 11	B_2O_3-NaCl-KCl	Ticari Paslanmaz Çelik Tel	Tüp Fırın
4	12, 13, 14	B_2O_3-NaCl-KCl	Ticari Paslanmaz Çelik Tel	Tüp Fırın
5	15, 16, 17, 20, 22, 25, 26	B_2O_3-NaCl-KCl $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl	Ticari Paslanmaz Çelik Tel	İndüksiyon Ocağı
6	18, 19, 21, 23, 24	B_2O_3-NaCl-KCl $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl	Ticari Paslanmaz Çelik Tel	İndüksiyon Ocağı

4.1 Numunelerin Kimyasal Analizleri

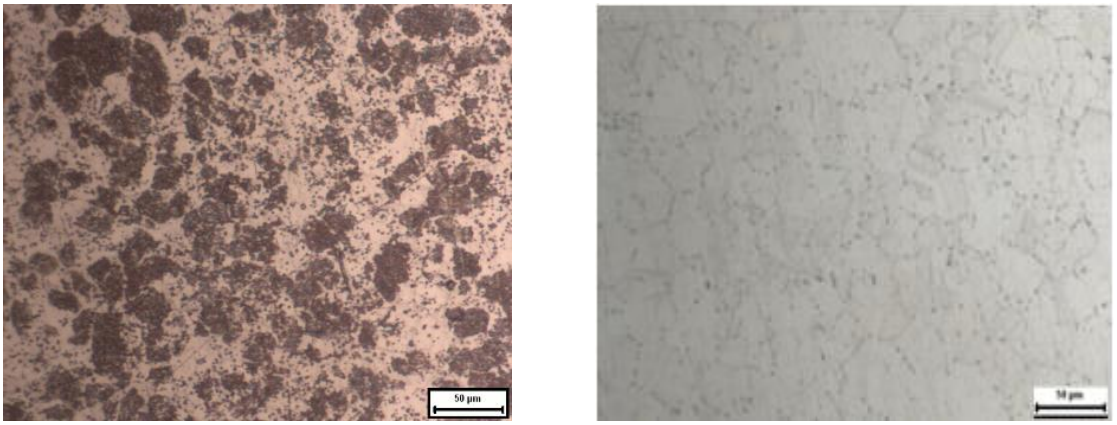
Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te kimyasal analizi verilen bakır ve 316 östenitik paslanmaz çelik numuneler, 2 mm kalınlığında olup 1 cm eninde ve boyunda kesilerek üstlerine 6 mm çapında delik açılmıştır. Numuneler deney düzeneğinde kullanılacak şekle getirildikten sonra 320 μm SiC zımparaya kadar zımparalanarak deney de kullanılacak hale getirilmiştir. Şekil 4.1'de kullanılan numunelerin mikro yapıları verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Bakır numune kimyasal analizi.

Cu	Sn	S	Mg	P
99,92	0,035	0,011	0,0015	0,034

Çizelge 4. 3 316 östenitik paslanmaz çelik numune kimyasal analizi.

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Co	Cu	V	W
69,3	0,025	0,340	1,85	0,035	0,012	18,29	0,316	8,81	0,174	0,366	0,112	0,138



Şekil 4. 1 Bakır ve 316 östenitik paslanmaz çelik 200X ışık metal mikroskobu mikro yapıları.

4.2 Tuz Karışımının Hazırlanması

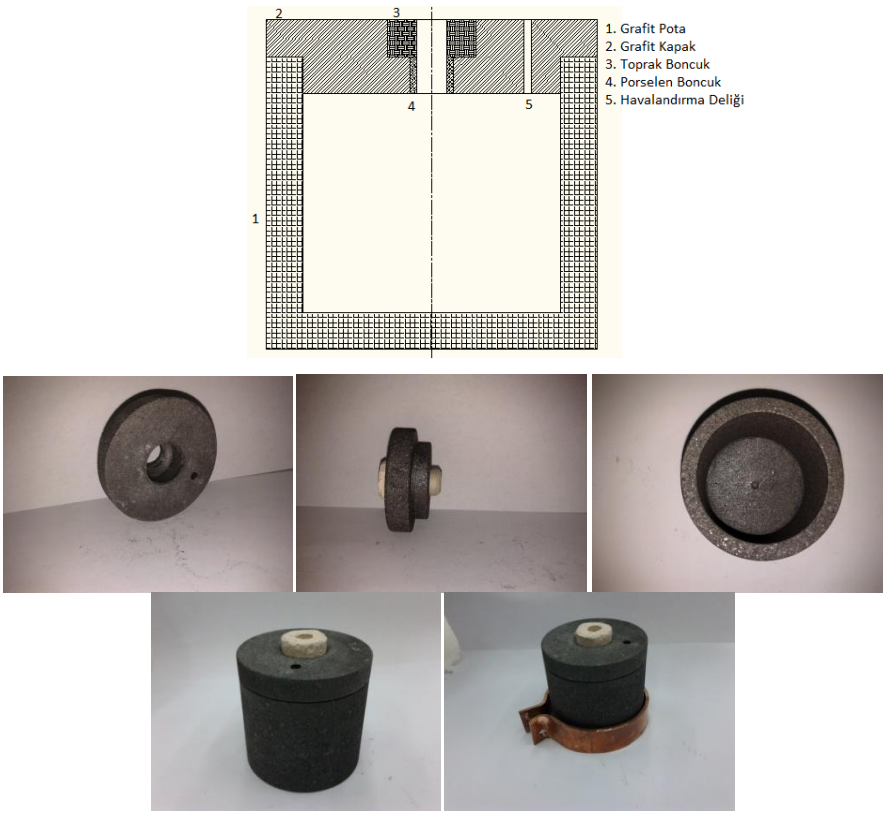
Tuz karışımı olarak sırasıyla molar oranı 10:2:5:5 olan $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl karışımı ile sırasıyla molar oranı 3:5:5 olan B_2O_3-NaCl-KCl karışımı kullanılmıştır [22-26, 49-52]. Tuzların tartımı yapıldıktan sonra havan yardımıyla tuzların homojen bir şekilde karıştırılması sağlanmıştır. Karışım, anot olarak kullanılan grafit pota içerisine konulup, düzenek hazırlanarak yatay tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. İşlem sıcaklığı kademeli ve kademesiz ısıtılarak gerçekleştirilmiş olup, çalışmalarda elektroliz için

kullanılan telin bakır ve paslanmaz çelik olması ile tuz karışımına göre setler belirlenmiştir.

4.3 Deney Düzeneği

Deney yatay tüp fırın içerisinde, yüksek saflıkta argon gazı atmosferi altında anot olarak grafit pota, katot olarak bakır ve 316 östenitik paslanmaz çelik kullanılarak ortalama 600 ^{0}C sıcaklıkta elektoliz işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar, elektroliz işlemi için kullanılan telin türüne, uygulanan akım yoğunluğuna, işlem sıcaklığına ve deney şemasının değişimine göre farklılık göstermektedir.

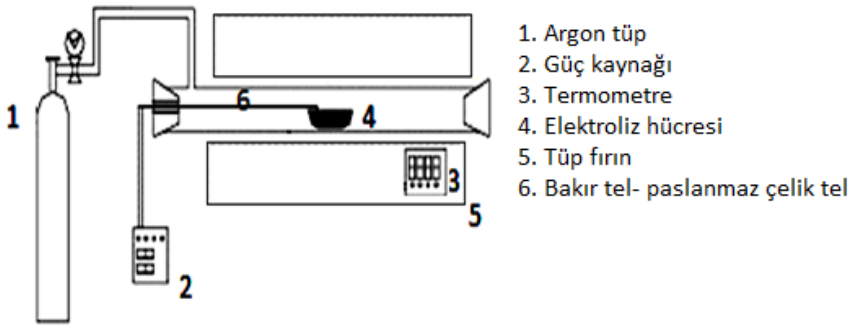
Deneylerde anot olarak kullanılan grafit pota 3,5 cm çapında, 4 cm uzunluğunda olup, grafit kapak ile örtülmektedir. Grafit potanın anot olarak kullanılması sebebiyle elektoliz işleminin bozulmaması için grafit kapağa 3 cm'lik ve 2,5 cm'lik delikler açılarak, bu kısımlara sıkı bir şekilde geçecek 3 cm'lik toprak boncuk ve 2,5 cm'lik porselen boncuk yerleştirilmiştir. Ayrıca tuz çözeltisinin erimesi esnasında oluşacak olan gazların çıkması ve Ar gazının pota içerisine girebilmesi amacı ile 1 cm çapında delik açılmıştır. Grafit potanın şematik resmi ve görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4. 2 Grafit potanın şematik resmi ve parça görüntüleri.

Numuneler, 2 mm kalınlığında olup, 1 cm eninde ve boyunda kesilerek hazırlanmış ve üzerinde 6 mm çapında delik açılmıştır. Elektroliz işlemi için kullanılacak bakır telin çapı 6 mm olup bu tel ile numunenin tutulması sağlanmıştır. Grafit pota çevresine yapılan bakır plakaya ise anot bağlanarak pota fırın içerisine yerleştirilmiştir. İlerleyen deneylerde, pota içerisinde oluşan Cl gazının bakır ile reaksiyona girerek malzeme yüzeyine yapıştığı farkedildiğinden bakır yerine paslanmaz çelik tel kullanılmıştır. Ayrıca numune üzerindeki 6 mm çapındaki deliğin, yapılması düşünülen XRD analizinde sorun oluşturabileceği gerekçesi ile delik çapı 2,5 mm'e indirilmiştir.

Şekil 4.3'te ilk 4 sette kullanılmış olan deney sisteminin şematik resmi ve görüntüsü verilmiştir. Çizelge 4.1'de söz edilen deney parametrelerine göre bu deney düzeneği kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

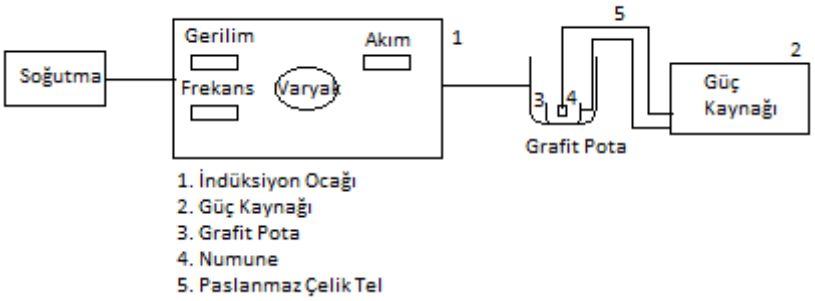


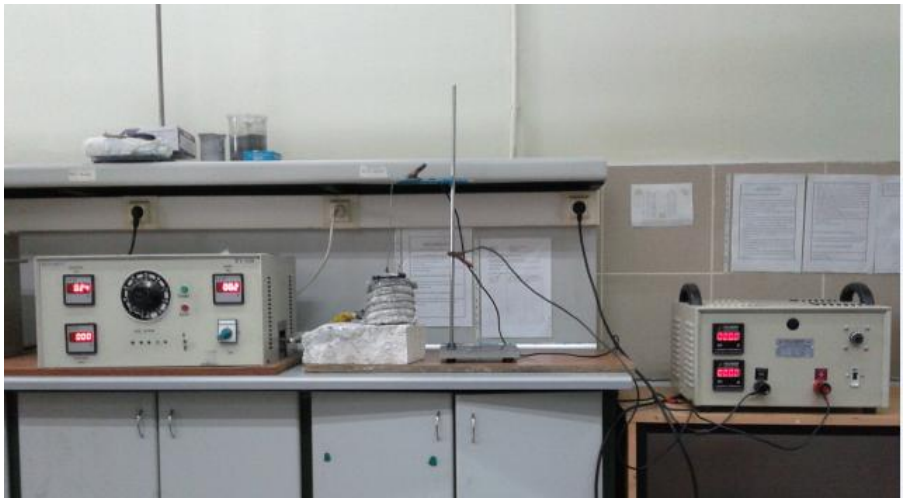


Şekil 4. 3 Deney düzeneği şematik resmi ve görüntüleri.

İkinci deney düzeneğinde ise deneyler, indüksiyon ocağında, anot olarak grafit pota katot olarak paslanmaz çelik kullanılarak koruyucu atmosfer olmadan 680±20 ^{0}C, 750±20 ^{0}C ve 850±20 ^{0}C sıcaklıklarda elektroliz işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir

[30-34, 49]. Bu yeni yöntemde de, önceki yöntemde kullanılan grafit pota ve tuz karışımları ile çalışılmıştır. Şekil 4.4'te deney düzeneğinin şematik resmi ve görüntüsü verilmiştir.





Şekil 4. 4 Deney düzeneği şematik resmi ve görüntüleri.

4.4 Deneyde Kullanılan Cihazlar

Metalografik ön işlemler sonucu numuneler hazırlanıp, kimyasal analizi alındıktan sonra deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney yapım aşamasından sonra ise metalografik incelemeler için numuneler hazırlanarak analizler yapılmıştır. Deney sırasında kullanılan cihazlar sırasıyla tüp fırın, indüksiyon ocağı, güç kaynağı ve ultrasonik yıkama ile analizler için kullanılan cihazlar sırasıyla numune hazırlama cihazı, ışık metal mikroskobu, sertlik ölçüm cihazı, tarama elektron mikroskobu teçhizatları bu bölümde açıklanmıştır. Söz konusu cihazların tümü Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuarında mevcut cihazlar olup deneylerin tümü de üniversitenin bünyesinde bulunan laboratuarlarda yapılmıştır.

4.4.1 Kimyasal analiz cihazı

Deneylerde kullanılan bakır ve 316 östenitik paslanmaz çelik numunelerin kimyasal analizleri, Şekil 4.5'te verilen Hilger analytical optik emisyon spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 4. 5 Kimyasal analiz cihazı görüntüsü.

4.4.2 Tüp fırın

Deney düzeneğinde kullanılan yatay tüp fırın Protherm PTF serisi olup maksimum 1100 ^{0}C'ye kadar işlem yapılabilmektedir. Şekil 4.6'da gösterilen yatay tüp fırın atmosfer kontrollü olup deney işlem sıcaklığı olan 600-900 ^{0}C sıcaklıklara ulaşması gerekçesi ile tercih edilmiştir.



Şekil 4. 6 Protherm PTF serisi tüp fırın görüntüsü.

4.4.3 İndüksiyon ocağı

5. ve 6. deney setlerinde, Şekil 4.7'de gösterildiği üzere Repamet PV100 marka orta frekanslı 900 ^{0}C sıcaklık kapasitesine sahip indüksiyon ocağı kullanılmıştır.



Şekil 4. 7 Repamet PV100 indüksiyon ocağı görüntüsü.

4.4.4 Güç kaynağı

Deney esnasında elektroliz işlemi için kullanılan bu cihaz, Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Yıldırım ticaret tarafından imal edilen güç kaynağı, DC 16 V değerine kadar işlem yapabilmekle birlikte, geçen akım miktarını onda bir ölçekte akım değeri gösterebilmektedir.



Şekil 4. 8 Güç kaynağı görüntüsü.

4.4.5 Ultrasonik yıkama cihazı

Deney sonrası elde edilen numunelerin üstlerinde kalan kalıntı tuzları temizlemek amacıyla kullanılmıştır. Numuneler dimetilformamid çözeltisi içerisinde 12 saat bekletildikten sonra, metanol çözeltisi içerisinde temizlenmiştir. Şekil 4.9'da gösterilen bu cihaz, 90 ^{0}C sıcaklığa kadar yıkama yapabilirken süre ayarlamaları da gerçekleştirilebilir.



Şekil 4. 9 Ultrasonik yıkama cihazı görüntüsü.

4.4.6 Numune hazırlama cihazı

Metalografik olarak incelenecek numuneler, elle tutulabilecek kalınlıkta olmadığından dolayı plastik bakalite alınarak klasik metalografik hazırlama metodu uygulanmış ve bu işlemler Şekil 4.10'da görülen metalografik numune hazırlama cihazında yapılmıştır. Metkon markalı bu cihaz iki hazneden oluşmakta ve birinci haznede zımparalama işlemleri ikinci haznede ise parlatma işlemleri yapılmaktadır.



Şekil 4. 10 Zımparalama ve parlatma cihazı görüntüsü.

4.4.7 Işık metal mikroskobu

Zımparalama ve parlatma işlemleri uygulanan numunelerin mikro yapılarını elde etmek amacıyla 316 östenitik paslanmaz çelik numuneler kral suyu ile bakır numuneler NH_4-H_2O-H_2O_2 karışımı ile dağlandıktan sonra Şekil 4.11'de gösterilen Lecia DFC 280 markalı ışık metal mikroskobu ile incelemeler yapılmıştır. Set 4 dahil olmak üzere diğer setlerin görüntüleri kaplama varlığını daha net görebilmek amacı ile parlatılmış yüzeylerden görüntü alma işlemi yapılmıştır.



Şekil 4. 11 Lecia DFC 280 ışık metal mikroskobu görüntüsü.

4.4.8 Sertlik ölçüm cihazı

Numunelerin parlatma işlemi tamamlandıktan sonra, kesitten sertlik ölçümleri yapmak amacıyla Şekil 4.12'de gösterilen Bulut makine HVS-1000 markalı cihaz ile HV_{100}'e göre sertlik ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4. 12 Sertlik ölçüm cihazı görüntüsü.

4.4.9 Tarama elektron mikroskobu

Deneylerde yapılan işlemler sonucunda kaplama varlığını tayini, morfolojisini belirlemek amacıyla ve bu kaplama varlığının elemental analizini yapmak için Şekil 4.13'te gösterilen JEOL-JSM-6335 FEG model taramalı elektron mikroskobunda incelemeler gerçekleştirilmiştir.



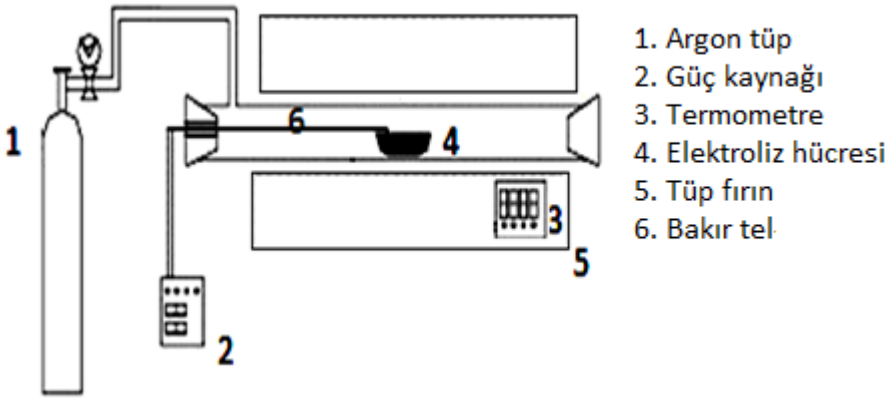
Şekil 4. 13 Tarama elektron mikroskobu görüntüsü.

4.5 Deney Setleri

Tuz karışımlarının çeşitliliği ve uygulanan yöntemlerin farklılığına göre Çizelge 4.1'de gösterilmiş olduğu gibi düzenlenen setlerin her biri için deney düzeneği ve yapılışlarından bahsedilmiştir.

4.5.1 Bakır numune-bakır tel-tüp fırın (Set 1)

İlk set olarak değerlendirdiğimiz; anot olarak grafit pota, katot olarak bakır kullanılarak gerçekleştirilen çalışma şematik olarak Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4. 14 Set 1deney seti şematik görünümü.

Deney yüksek saflıkta argon gazı koruyucu atmosferi altında, anot olarak grafit pota katot olarak bakır kullanılarak yatay tüp fırın içerisinde 600 ^{0}C'de gerçekleştirilmiştir. İşlem Çizelge 4.4'te gösterildiği üzere, sıcaklık öncelikle kademeli ve kademesiz olarak 400 ^{0}C'ye çıkartılıp, bu sıcaklıkta 30 dk beklendikten sonra 600 ^{0}C'ye çıkarılarak, 30 dk elektroliz yapılmıştır. Tuz karışımı olarak $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl kullanılmıştır. Elektroliz işleminden sonra numune, deney düzeneğinden ayrılarak fırın içerisinde

yavaşça soğutulmuştur. Deney, tuz çözeltisi içerisinde gerçekleştirildiği için numune yüzeyinde tuz kalıntıları kalmıştır. Bu tuz kalıntılarını temizlemek için numune 12 saat dimetilformamid içerisinde tutulduktan sonra metanol ile ultrasonik yıkama yapılarak temizlenmiştir. Elde edilen numunelere klasik metalografi işlemleri uygulanarak ışık metal mikroskobu görüntüleri, sertlik analizleri, SEM fotoğrafları ve EDS analizleri yapılarak sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır.

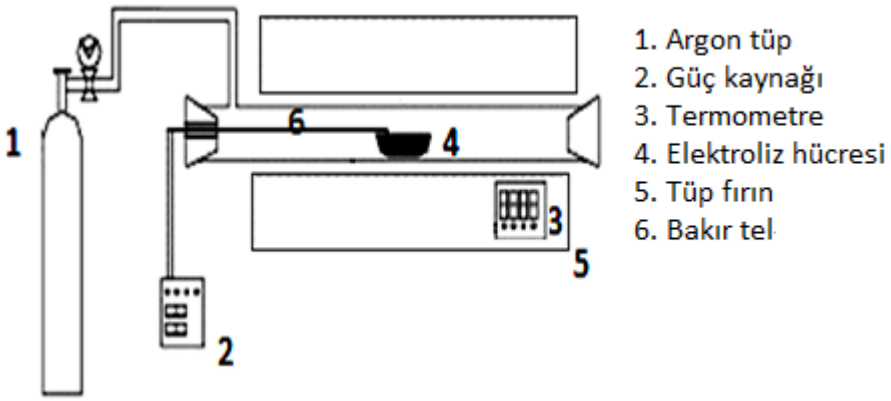
Çizelge 4. 4 Set 1 deney parametreleri.

Numune no	**Kademeli ısıtma**	**Bekleme sıcaklığı (^{0}C)**	**Bekleme süresi (dk)**	**İşlem sıcaklığı (^{0}C)**	**Elektroliz süresi (dk)**	**Elektroliz akım değişimi (A)**
1	Hayır	400	24	600	30	0-25
2	Evet	400	30	600	30	0-50

Bu setin kısa sürüp terk edilmesinin sebebi numunenin işlem esnasında azalması ve Cl gazının pota içerisinde birikmesidir. Ayrıca bakır numunenin Cl ile tepkimeye girerek MgB_2 tabakasının elde edilmesini güçleştirmesidir.

4.5.2 316 östenitik paslanmaz çelik numune-bakır tel-tüp fırın (Set 2)

Bu sette deneyler, yüksek saflıkta argon gazı atmosferi altında anot olarak grafit pota, katot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik kullanılarak yatay tüp fırın içerisinde deneyler Şekil 4.15'te gösterilen düzenekte gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 15 Set 2 deney seti şematik görünümü.

Deneyler, Çizelge 4.5'te gösterildiği gibi kademeli ısıtma yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4. 5 Kademeli ısıtma.

Sıcaklık (^{0}C)	Artış süresi (dk)	Bekleme süresi (dk)
25→100	5	5
100→200	5	5
200→300	5	5
300→400	5	30
400→600	12	Elektroliz süresi kadar

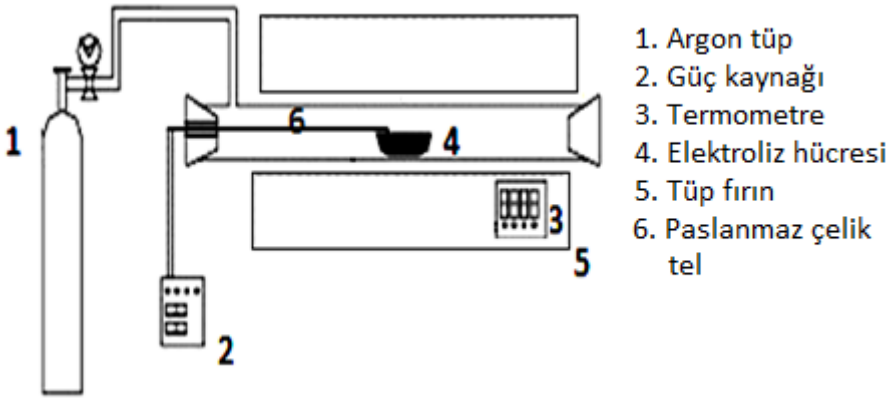
Deney seti olarak set 1'in aynısı kullanılmıştır. Tuz karışımı olarak $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl kullanılıp molar oranı 10:2:5:5 olarak ayarlanmıştır. İşlem sıcaklığı genel olarak 600 ^{0}C'de tutulup farklı elektroliz süreleri uygulanmıştır. Daha yüksek sıcaklık olarak 800 ^{0}C'de işlem yapılmıştır. Çizelge 4.6'da deney parametreleri açıklanmıştır. Numuneler elektroliz işlemi gördükten sonra fırında yavaş soğutma uygulanarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Numune üzerinde kalan tuz kalıntıları 12 saat dimetilformamid çözeltisi içerisinde bekletilip metanol çözeltisi içerisinde ultrasonik yıkama yapılmıştır. Elde edilen numunelere klasik metalografi işlemleri uygulanarak ışık metal mikroskobu görüntüleri, sertlik analizleri, SEM fotoğrafları ve EDS analizleri yapılarak sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır.

Çizelge 4. 6 Set 2 deney parametreleri.

Numune no	Kademeli ısıtma	Bekleme sıcaklığı (^{0}C)	Bekleme süresi (dk)	İşlem sıcaklığı (^{0}C)	Elektroliz süresi (dk)	Elektroliz akım değişimi (A)
3	Evet	400	30	600	30	0,1-2
4	Evet	400	30	600	60	0,1-1
5	Evet	400	30	600	18	0,1-2
6	Evet	400	30	600	60	0,1-2
7	Evet	400	30	600	60	0,1-2
8	Evet	400-600	30	800	30	0,1-2

4.5.3 316 östenitik paslanmaz çelik numune-paslanmaz çelik tel-tüp fırın-$MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımı (Set 3)

Bu sette, yüksek saflıkta argon gazı atmosferi altında anot olarak grafit pota, katot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik kullanılarak yatay tüp fırın içerisinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Diğer deney setlerinden farkı, Şekil 3.16'da deney düzeneği şematik resminde gösterildiği gibi elektroliz bağlantısı olarak kullanılan bakır telin olumsuz etkileri göz önünde bulundurularak yerine paslanmaz çelik tel kullanılmasıdır.



Şekil 4. 16 Set 3 deney seti şematik görünümü.

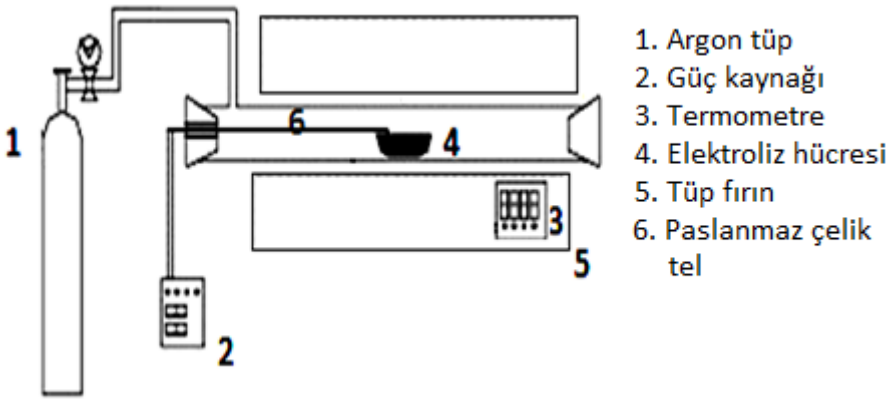
Tuz karışımı olarak $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl kullanılıp molar oranı 10:2:5:5 olarak ayarlanmıştır. Deney 600-650-800 ^{0}C olarak üç farklı sıcaklıkta yapılmış ve elektroliz süreleri Çizelge 4.7'de gösterildiği gibi 30 dk olarak ayarlanmıştır. Bu şekilde sıcaklığın benzer elektroliz sürelerinde kaplamaya etkisi incelenmiştir. Numunelere elektroliz işlemi uygulandıktan sonra fırında yavaş soğutma uygulanarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Numune üzerinde kalan tuz kalıntıları 12 saat dimetilformamid çözeltisi içerisinde bekletilip metanol çözeltisi içerisinde ultrasonik yıkama yapılmıştır. Elde edilen numunelere klasik metalografi işlemleri uygulanarak ışık metal mikroskobu görüntüleri, sertlik analizleri, SEM fotoğrafları ve EDS analizleri yapılarak sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır.

Çizelge 4. 7 Set 3 deney parametreleri.

Numune no	Kademeli ısıtma	Bekleme sıcaklığı (^{0}C)	Bekleme süresi (dk)	İşlem sıcaklığı (^{0}C)	Elektroliz süresi (dk)	Elektroliz akım değişimi (A)
9	Hayır	400	30	600	30	0-0,8
10	Hayır	400-600	30	800	30	0-0,6
11	Hayır	400	30	650	30	0-0,6

4.5.4 316 östenitik paslanmaz çelik numune-paslanmaz çelik tel-tüp fırın- B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı (Set 4)

Bu sette, yüksek saflıkta argon gazı atmosferi altında anot olarak grafit pota, katot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik kullanılarak yatay tüp fırın içerisinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Diğer setlerden farkı, tuz karışımı olarak B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ kullanılmış olup 3:5:5 molar oranına göre ayarlanmıştır. Şekil 4.17'de gösterildiği üzere deney düzeneğinde elektroliz bağlantısı olarak paslanmaz çelik tel kullanılmıştır.



Şekil 4. 17 Set 4 deney seti şematik görünümü.

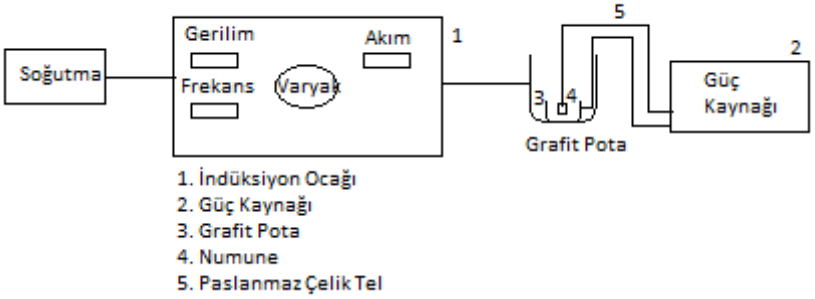
Çizelge 4.8'de gösterildiği gibi üç farklı sıcaklıkta ve aynı elektroliz sürelerinde deneyler gerçekleştirilerek kullanılan yeni tuz karışımının farklı sıcaklıklarda malzeme üzerine etkisi incelenmiştir. Bu deney setinde de numune fırın içerisinde yavaş soğutma yapılarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Numune üzerindeki tuz kalıntıları benzer şekilde 12 saat dimetil formamid çözeltisinde bekletilip metanol çözeltisi içerisinde ultrasonik yıkama yapılarak temizlenmiştir.

Çizelge 4. 8 Set 4 deney parametreleri.

Numune no	Kademeli ısıtma	Bekleme sıcaklığı (^{0}C)	Bekleme süresi (dk)	İşlem sıcaklığı (^{0}C)	Elektroliz süresi (dk)	Elektroliz akım değişimi (A)
12	Hayır	400	30	650	60	0-0,4
13	Hayır	400-600	30	800	Elektroliz gerçekleşmedi	-
14	Hayır	400	30	600	40	0-0,4

4.5.5 316 östenitik paslanmaz çelik numune-paslanmaz çelik tel-indüksiyon ocağı (Set 5)

Deney düzeneği Şekil 4.18'de gösterilen bu sette deneyler, indüksiyon ocağında, 750^{0}C±20 ^{0}C ve 850±20 ^{0}C sıcaklıkta, koruyucu atmosfer kullanılmadan, anot olarak grafit pota, katot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik kullanılarak B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı içerisinde yapılmıştır. Elektroliz işlemi, bundan önce yapılmış çalışmalar referans alınarak küçük akım şiddetlerinde MgB_2 kaplama elde edilmeye çalışılmıştır [24-34].



Şekil 4. 18 Set 5 deney seti şematik görünümü.

Deneyler Çizelge 4.9'da verilen parametrelere göre yapılıp, bu parametrelerden aynı sıcaklıklarda yapılan deneylerin farklı elektroliz sürelerine göre kaplamaya olan etkisi incelenmiştir. Ancak beklenen sonuçlar elde edilemediği gerekçesiyle yüksek sıcaklıklar ve yüksek akım şiddetleri uygulanarak da deneyler yapılmıştır.

Çizelge 4. 9 Set 5 deney parametreleri.

Numune no	**İşlem sıcaklığı (^{0}C±20^{0}C)**	**Elektroliz süresi (dk)**	**Elektroliz akım değişimi (A)**	**Tuz Karışımı**
15	750	20	0-0,4	B_2O_3-KCl-$MgCl_2$
16	750	45	0-0,4	B_2O_3-KCl-$MgCl_2$
17	750	30	0,2-1,3	B_2O_3-KCl-$MgCl_2$
20	680	30	0-0,6	B_2O_3-KCl-$MgCl_2$
22	830	20	0-0,4	$MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl
25	870	20	0-5	$MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl
26	750	45	0-12	B_2O_3-KCl-$MgCl_2$

4.5.6 316 östenitik paslanmaz çelik numune-paslanmaz çelik tel-indüksiyon ocağı (Set 6)

Bu sette deneyler, Set 5 ile benzer düzenekte yapılmıştır. Ancak bu sette kullanılan tuz karışımı değiştirilerek ve anot ile katot arasında değişiklik yapılarak da farklı incelemeler yapılmıştır. Bu sette yapılan deneylerin parametreleri Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4. 10 Set 6 deney parametreleri.

Numune no	**İşlem sıcaklığı (^{0}C±20^{0}C)**	**Elektroliz süresi (dk)**	**Elektroliz akım değişimi (A)**	**Tuz Karışımı**
18	750	Elektroliz gerçekleşmedi.	-	B_2O_3-NaCl
19	750	Elektroliz gerçekleşmedi.	-	B_2O_3-KCl-$MgCl_2$-Karpit
21	900	Elektroliz gerçekleşmedi.	-	B_2O_3-KCl-$MgCl_2$

18. deneyde B_2O_3-NaCl tuz karışımı ile sıcaklık artırılarak tuzun sıvılaşması beklenirken elastik bir köpük halini alması nedeni ile elektroliz işlemi gerçekleştirilemedi. Ayrıca bu tuz karışımından $MgCl_2$ magnezyum kaynağı çıkarılarak, B_2O_3'teki borun iyon haline gelerek 316 östenitik paslanmaz çelik numune üzerinde FeB-Fe_2B tabakalarının oluşup oluşmadığı incelenmek istenmiştir.

19. deneyde ise tuz karışımı içerisine $MgCl_2$ oranı kadar karpit (CaC_2) konularak, işlemin havada gerçekleşmesi sebebi ile magnezyumdan önce oksitlenmesi için karpit ile yeterli bir kalsiyum kaynağı denenmiştir. Ancak öğütülmüş karpitin reaksiyona girmemesi sebebi ile deneyde elektroliz işlemi gerçekleştirilememiştir.

21. deneyde ise B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı, kül fırında 900 ^{0}C ısıtılarak ergiyik hale getirilmiş ve oda sıcaklığına kadar soğutularak tekrar katı hale getirilmiştir. Bu şekilde tuzun homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Ancak bu tuz, tekrar öğütülüp indüksiyon ocağında 900 ^{0}C sıcaklığa çıkarıldığında tekrar ergimemesi nedeni ile elektroliz işlemi gerçekleştirilememiştir.

Çizelge 4. 11 Set 6 deney parametreleri.

Numune no	**İşlem sıcaklığı (^{0}C±20^{0}C)**	**Elektroliz süresi (dk)**	**Elektroliz akım değişimi (A)**	**Tuz Karışımı**
23	820	30	0-1,6	$MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl
24	820	30	1-7	B_2O_3-KCl-$MgCl_2$

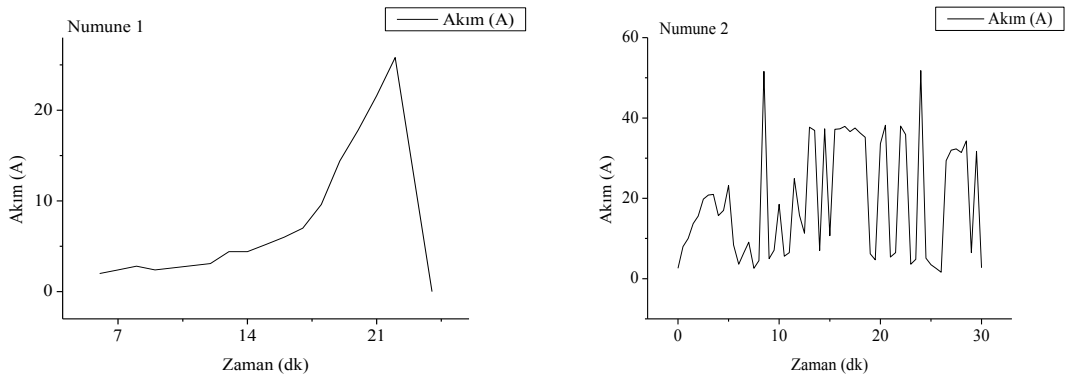
Çizelge 4.11'de deney parametreleri verilen 23 ve 24. deneylerde, anot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik katot olarak grafit kullanılmıştır. Bu işlemdeki amaç, tuz çözeltisi EDS analizinin diğer yöntemlerde kullanılan tuzların EDS analizi ile karşılaştırılarak aralarındaki fark incelenmiştir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL BULGULAR

Deneysel çalışmalar, 6 setten oluşmuştur. Bu bölümde her set için ayrı ayrı deney verileri, mikro yapı, sertlik analizleri, SEM fotoğrafları ve EDS analiz sonuçları ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Yapılan analizler referans çalışmaların sistematiği izlenerek gerçekleştirilmiştir [22-34].

5.1 Set 1 Bulguları

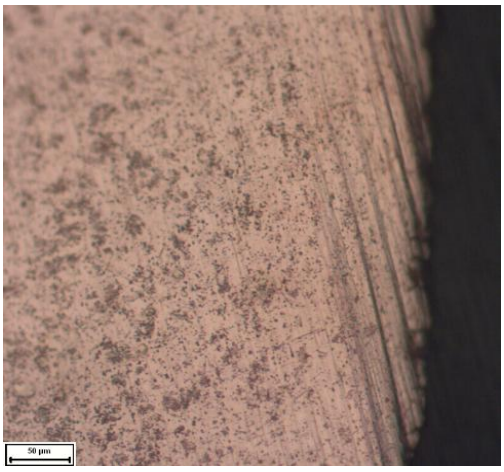


Şekil 5. 1 Set 1 akım zaman diyagramları.

Tüp fırın içerisinde, yüksek saflıkta argon koruyucu atmosferi altında, anot olarak grafit pota katot olarak bakır kullanılarak $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımında, Bölüm 4'te sözü edilen ve Çizelge 4.4 verilen deney parametreleri esasında sabit 4V DC ile elektroliz işlemi yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi numunelerin akım zaman diyagramlarındaki değişim incelendiğinde, numune 1'in akım değişiminde lineer bir artış gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ancak elektroliz, numune bağlantı teli olan 6 mm'lik bakır telin kopması sonucu 24 dk sonunda tamamlanmıştır. Ayrıca grafit pota içerisinde şiddetli bir gaz birikmesi oluşmuş ve numune de azalma gerçekleşmiştir. Bu ilk gözlemlerin sonucunda, tuzun hızlı bir şekilde ısıtılması sonucu

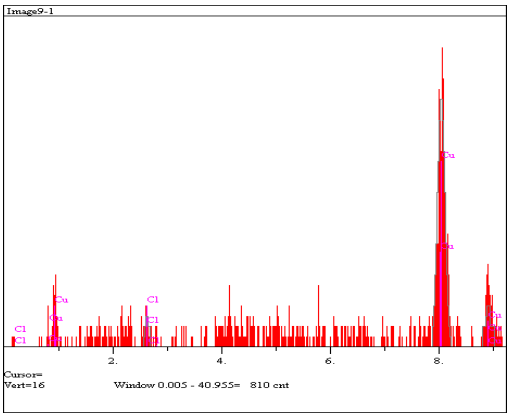
tuzların formunu ve yapısını olumsuz etkilediği göz önünde bulundurularak kademeli ısıtma yapılmaya karar verilmiştir. Ayrıca pota içerisinde biriken gazın tahliyesini kolaylaştırmak ve yüksek saflıkta argon gazının tuz yüzeyine verimli bir şekilde uygulanamadığı düşünülerek, pota kapağındaki havalandırma deliği sayısı ve boyutu artırılmıştır.

Bu öngörüler ışığı altında, numune 2, kademeli ısıtılarak deneye başlanmıştır. Pota içerisinde gaz birikmesi olmadan deney sabit 4V DC'de elektroliz gerçekleştirilmiştir. Ancak elektroliz işlemi esnasında, Şekil 5.1'deki akım zaman diyagramı değişimi incelendiğinde, önceki çalışmalara göre çok yüksek akım geçişleri gözlenmiş ve dalgalı bir değişim meydana gelmiştir.



Şekil 5. 2 Numune 2, 200X ışık metal mikroskobu görüntüsü.

Numune 2 metalografik olarak hazırlanıp dağlama ayracı (NH_4-H_2O-H_2O_2) ile dağlandıktan sonra mikro yapısı incelendiğinde, faz farkı görülememiş ve numune kenar kısımlarında kaplama varlığına rastlanmamıştır. Bu anlatılan hususlar Şekil 5.2'de ışık metal mikroskobu görüntüsü olarak verilmiştir.

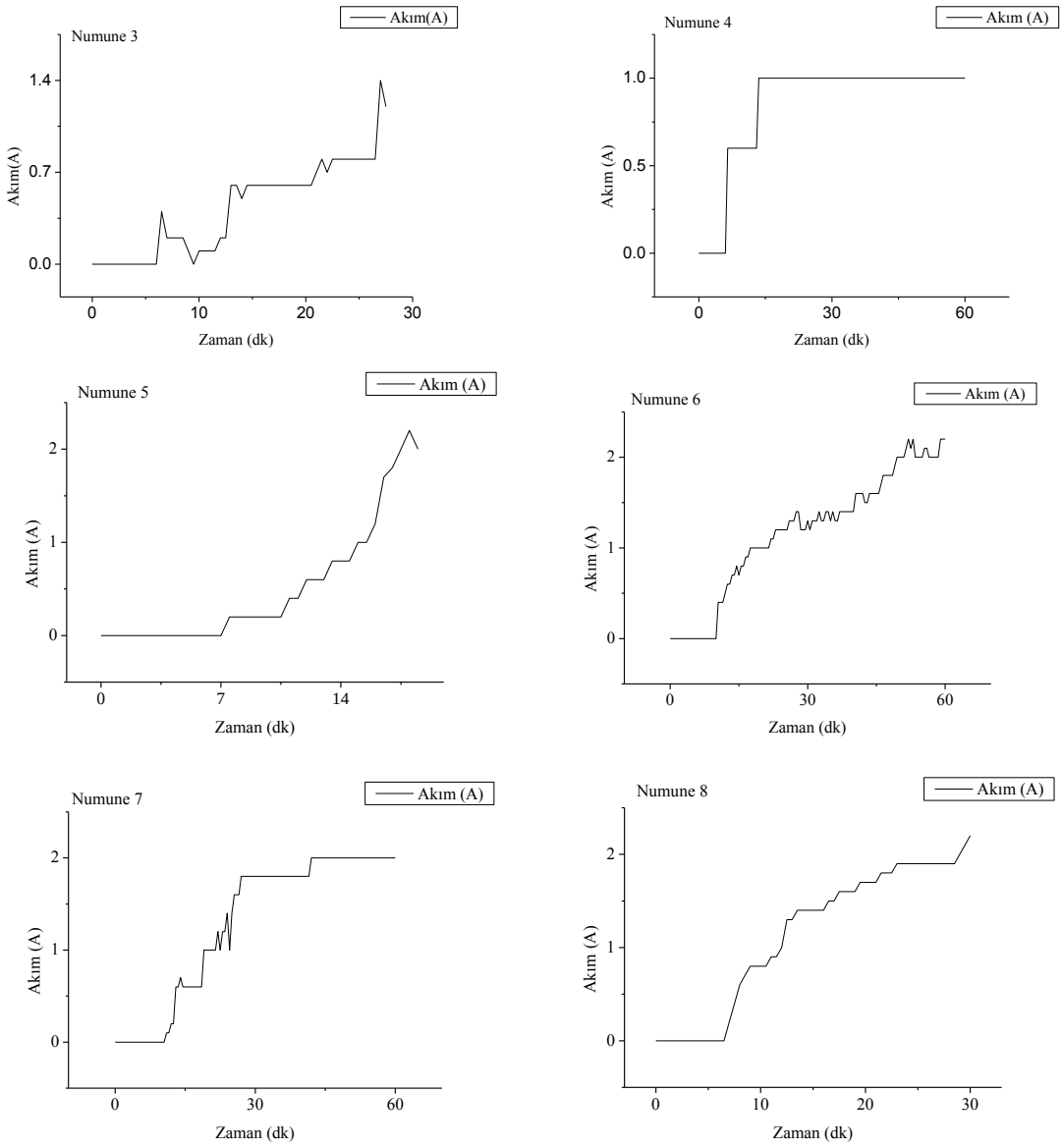


Şekil 5. 3 Numune 2, kesitten EDS genel analizi.

Numune 2'de kesitten EDS analizine bakıldığında ise, bir miktar Cl bulunması, bakırın Cl ile tepkimeye girdiğini göstermektedir. Ayrıca potada yapılan havalandırma deliklerindeki değişiklikler Cl gazını atacak boyutlarda olmadığını göstermiştir. Deneylerde kullanılan $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımında fazla Cl bulunması ve bakırın Cl ile tepkimeye gireceği göz önünde bulundurularak deneylere Cl ile tepkime vermeyecek olan 316 östenitik paslanmaz çelik katot üzerinden devam edilmiştir. Bu anlatılanların EDS analizi Şekil 5.3'te cihaz çıktısı olarak verilmiştir.

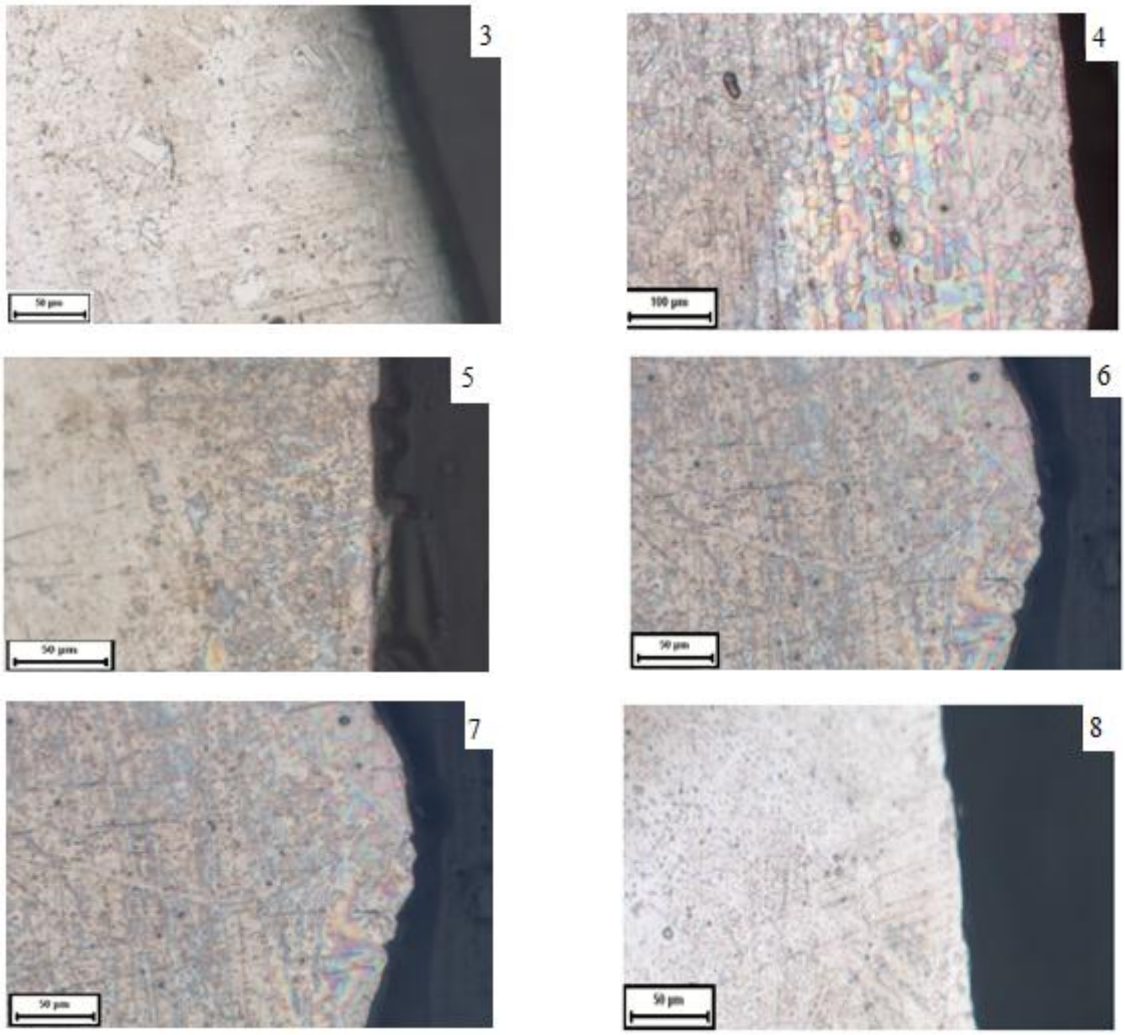
5.2 Set 2 Bulguları

Tüp fırın içerisinde, yüksek saflıkta argon koruyucu atmosferi altında, anot olarak grafit pota katot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik kullanılarak $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımından Bölüm 4'te söz edilen ve Çizelge 4.6'da verilen deney parametreleri esasında sabit 4V DC ile elektroliz işlemi yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Önceki elde ettiğimiz veriler göz önünde bulundurularak deneyler kademeli ısıtma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elektroliz bağlantı teli olarak 6 mm çapında bakır tel kullanılmıştır. Ancak elektroliz işleminde, akımın çok yüksek değerlere ulaşmaması için voltaj değiştirilerek deneylere devam edilmiştir. Yapılan çalışmalarda belirtilen 200-600 mA civarında kaplama elde edildiği göz önünde bulundurularak deneylerdeki akım değişimi bu şekilde ayarlanmıştır [22-35]. Deneyler de aynı sıcaklıkta farklı sürelerde elektroliz denenmesi ile birlikte aynı sürede farklı akım geçişlerine çıkılarak da denemeler yapılmıştır.



Şekil 5. 4 Set 2 numunelerinin akım zaman diyagramları.

Şekil 5.4'te numunelerin akım zaman diyagramlarının değişimi verilmiştir. Bu diyagramlar incelendiğinde, genel olarak kademeli bir artış izledikleri görülmüştür. Ayrıca akımın 2 A'i geçmediği saptanmıştır. Numune 5'te elektroliz süresinin kısa olmasının nedeni ise argon gazı yetersizliğinden kaynaklanmıştır.



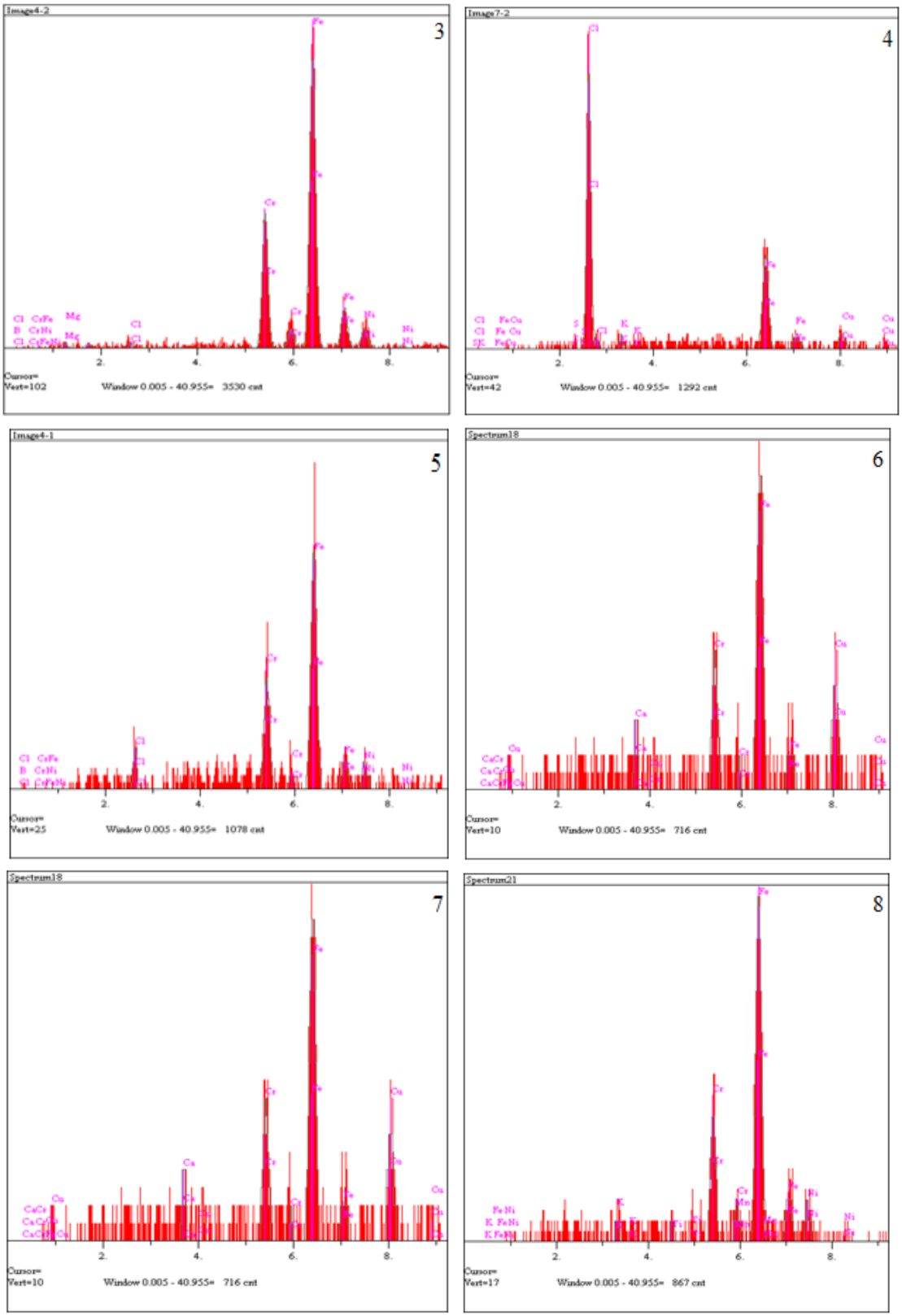
Şekil 5. 5 Set 2 numunelerin ışık metal mikroskobu görüntüleri.

Numunelerin akım zaman diyagramlarındaki dengeli artış, kaplamanın elde edildiği öngörüsünü göstermesine rağmen numunelerin Şekil 5.5'te gösterilen ışık metal mikroskobu görüntüleri incelendiğinde, yapıda bir faz farkı tespit edilememiştir. Ancak Çizelge 5.1'de verilen mikro sertlik ölçümlerinde ana malzemeden daha yüksek sertlik değerleri ölçülmüştür. Sertlikteki bu değişim ana malzemenin 8-10 kat fazlası olsaydı, numune içerisine borun difüze olduğu düşünülebilirdi. Fakat sertlikteki artış ana malzemenin bir buçuk katı civarında olduğundan borun malzeme içerisine difüze olmadığı anlaşılmıştır. Sertlikteki bu değişim, numunenin 600 ^{0}C'de işlem görüp soğutulması sebebiyle gerçekleşmiştir. Deney 5'teki tane değişimi yapının farklılık gösterse de, yapılan sertlik ölçümleri sonucunda bu yapıda bor içerikli bir faz olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5. 1 Set 2 numunelerinin mikro sertlik analizleri.

Numune no	Altlık sertliği (HV)	Kaplama sertliği (HV)
3	200	265
4	200	283
5	200	257
6	200	246
7	200	305
8	200	243

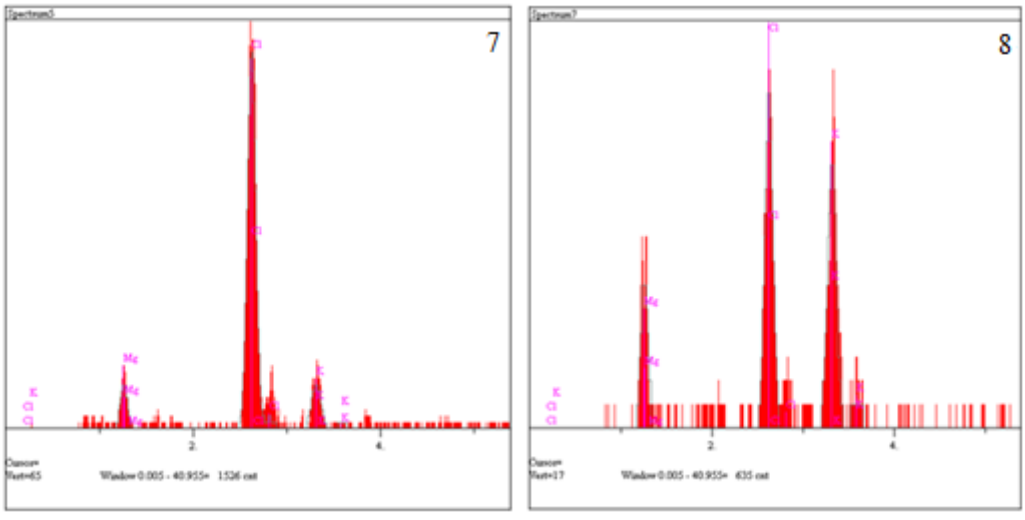
Şekil 5.6'da EDS analizleri verilen numunelerdeki Fe, Ni ve Cr pikleri, altlık olarak kullanılan 316 östenitik paslanmaz çelikten kaynaklanmaktadır. Ayrıca EDS analizlerinde görünen K piki ise kullanılan tuz karışımında KCl'nin yer alması sebebi ile bulunmaktadır. Cu ve Cl pikleri ise elektroliz bağlantı teli olarak kullanılan 6 mm'lik bakır tel ve tuz karışımında bulunan yoğun Cl gazı etkisinden kaynaklanmaktadır. Deney esnasında oluşan Cl gazının elektroliz bağlantı elemanı olarak kullanılan bakır tel ile tepkimeye girerek altlık yüzeyine yapışmaktadır. Bu sebepten dolayı set 3'te bakır tel yerine paslanmaz çelik tel kullanılmıştır.



Şekil 5. 6 Set 2 numunelerinin EDS analizleri.

Elektroliz işlem süresi 18 dk ve uygulanan maksimum akım 2 A olan 4. numunenin ışık metal mikroskobu görüntülerindeki farklılıkların sertlik analizinde bor olmadığını

göstermesine rağmen EDS analizleri sonucunda Cu ve Cl varlığı olması bu kısımda bir CuCl bileşiği olduğunu göstermiştir. Elektroliz işlem süresi 30 dk ve uygulanan maksimum akım 2 A olan 3. deneyde, altlıktan kaynaklı pikler haricinde eser miktarda Mg ve Cl pikleri belirlenmiştir. Ancak elektroliz işlem süresi 60 dk ve uygulanan maksimum akım 1 A olan 4. deneyde ise elektroliz süresinin artması ile numune yüzeyinde Cl miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Birbirine benzer deneyler olan 6. ve 7. deneyde ise elektroliz işlem süresi 60 dk ve uygulanan maksimum akım 2 A olarak gerçekleştirilmiş ve numune yüzeyinde, 4. çalışmaya göre daha düşük Cl değerleri meydana geldiği gözlemlenmiştir. 8. deneyde ise çalışma sıcaklığı artırılarak 800 ^{0}C getirilmiş ve uygulanan maksimum akım 2 A olarak gerçekleştirildiğinde, EDS analizi sonucunda Cl varlığı tespit edilememiştir. Yani; elektroliz süresi arttıkça, numune yüzeyinde Cl gazının etkisi azaldığı görülmüştür. Ayrıca aynı elektroliz süresi ve maksimum akım 2 A uygulanan deneylerde, numune yüzeyinde Cl gazının etkisi tespit edilememiştir. 600 ^{0}C'de yapılan deneylerde Cu varlığına rastlanırken, 800 ^{0}C yapılan deneyde Cu varlığı belirlenmemiştir. 6. ve 7. deneyler benzer çalışmalar olarak gözükse de, aynı deney seti için elektroliz esnasında Şekil 5.4'teki akım zaman diyagramları doğrultusunda farklı akım değerleri elde edilmiştir. 6. deneyde daha düzensiz bir akım artışı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise deney düzeneğinde anot olarak kullanılan grafit pota ile katot arasındaki mesafenin aynı şekilde ayarlanamamasına bağlanmaktadır. Ancak elde edilen EDS analizleri sonuçlarında benzer değerler elde edilmiştir.



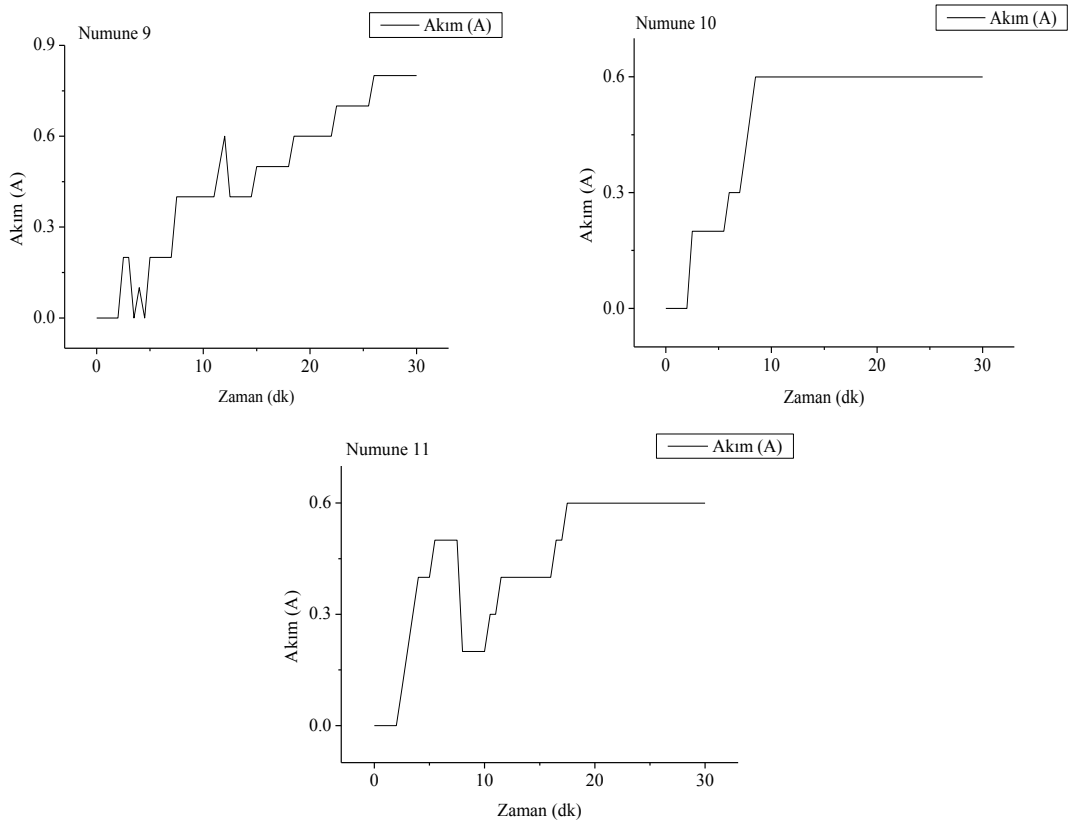
Şekil 5. 7 7. ve 8. deneyde kullanılan tuz karışımları EDS analizi sonuçları.

Şekil 5.7'de EDS genel analizleri verilen tuzlardan 7. deneyde kullanılan tuz karışımının deney sonrası analizi sonucunda Mg, K ve Cl varlığı tespit edilmiştir.

Ancak karışıma konulan NaCl bu sonuç arasında gözlemlenememiştir. 8. deneyde ise; Mg, Cl, K ve Na tespit edilmiştir. Bu tuzların EDS analizleri sonucunda tuz karışımı içerisinde bulunan Cl varlığının deneyden sonra hala var olduğu tespit edilmiştir.

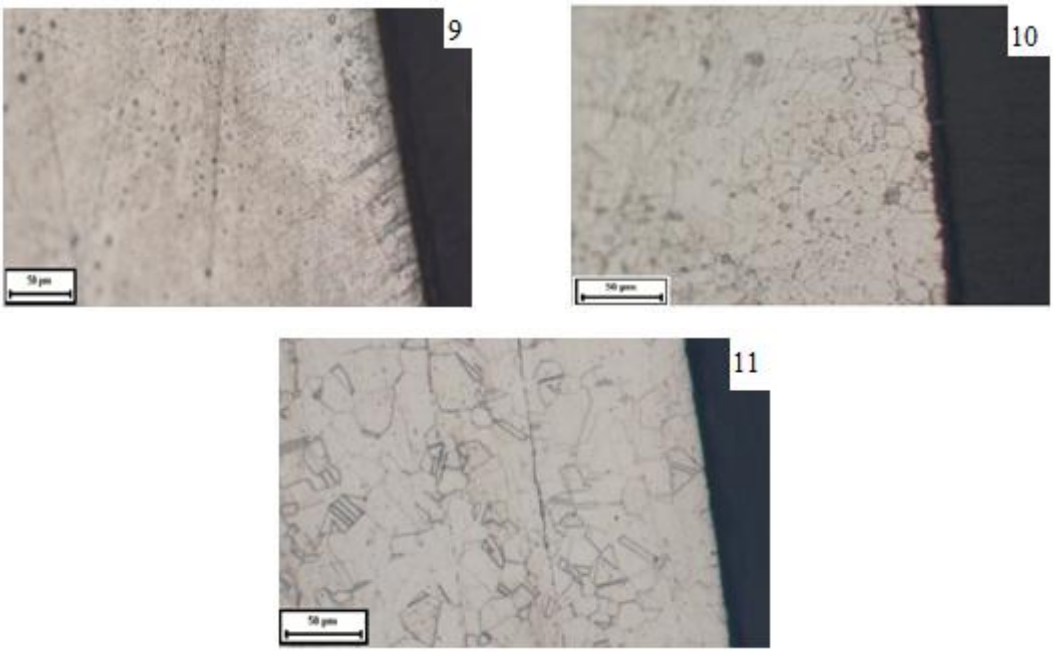
5.3 Set 3 Bulguları

Tüp fırın içerisinde, yüksek saflıkta argon koruyucu atmosferi altında, anot olarak grafit pota, katot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik kullanılarak $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımından bölüm 4'te sözü edilen ve Çizelge 4.7'de verilen deney parametreleri esasında sabit 4V DC ile elektroliz işlemi yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Önceki elde ettiğimiz verilerin sonuçlarına göre deneyler kademeli ısıtma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elektroliz bağlantı teli olarak 2,5 mm çapında paslanmaz çelik tel kullanılmıştır. Ancak elektroliz işleminde, akımın çok yüksek değerlere ulaşmaması için voltaj değiştirilerek deneylere devam edilmiştir. Yapılan çalışmalarda belirtilen 200-600 mA dolayında elektroliz işlemi uygulanarak kaplama elde edilmesi sebebi ile deneyler de akım değişimi bu şekilde ayarlanmıştır [22-35]. Deneyler de farklı sıcaklıkta aynı sürelerinde elektroliz işlemi yapılarak kaplama üzerine etkisi incelenmiştir.



Şekil 5. 8 Set 3 numunelerinin akım zaman diyagramları.

Şekil 5.8'de verilen akım zaman diyagramlarında elektroliz esnasında kademeli bir artış gözlemlenmiştir ve daha önce yapılan çalışmalar [22-34] referans alınarak maksimum 0,6-0,8 A akım değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

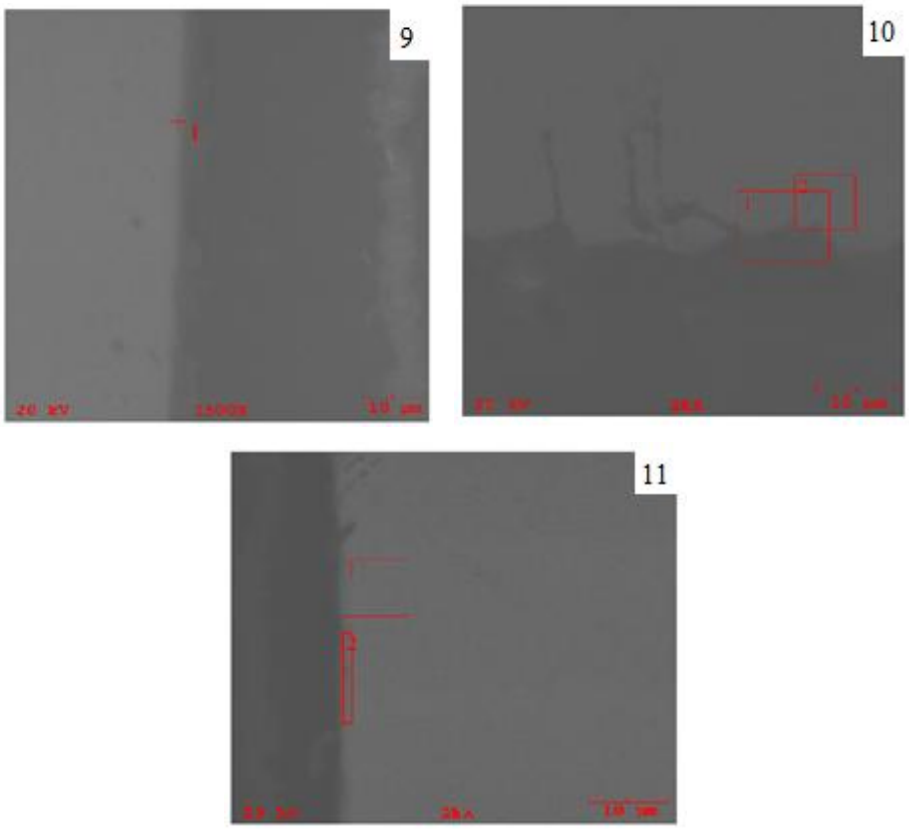


Şekil 5. 9 Set 3 numunelerinin ışık metal mikroskobu görüntüleri.

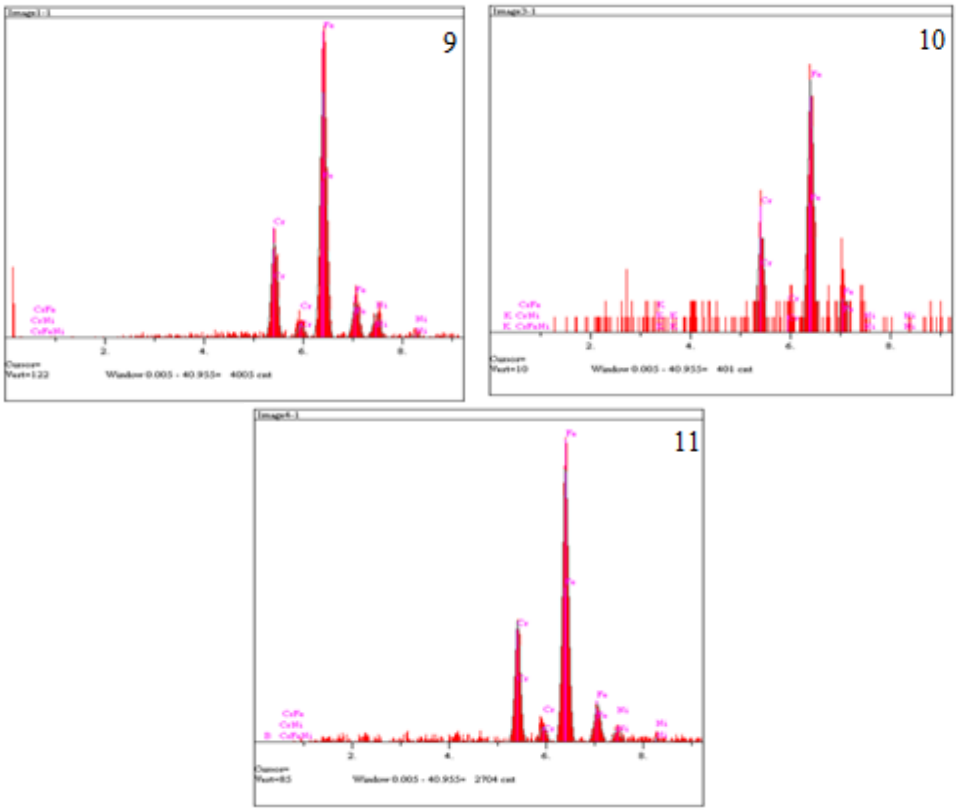
Çizelge 5. 2 Set 3 numunelerin mikro sertlik analizleri.

Numune no	Altlık sertliği (HV)	Kaplama sertliği (HV)
9	200	300
10	200	320
11	200	308

Şekil 5.9'daki numunelerin ışık metal mikroskobu görüntüleri incelenip, Çizelge 5.2'teki mikro sertlik analizleri ile karşılaştırıldığında, tuz karışımı içerisinden numune yüzeyine bor difüzyonu olmadığı tespit edilmiştir. Çizelge 5.2 gösterilen verilere göre deneylerdeki düşük sertlik değişimi, işlem sıcaklığı farkından kaynaklanmaktadır. Ayrıca kademeli ısıtmanın gerçekleştirilmemesi, çalışma sonuçlarında farklılık göstermemektedir.

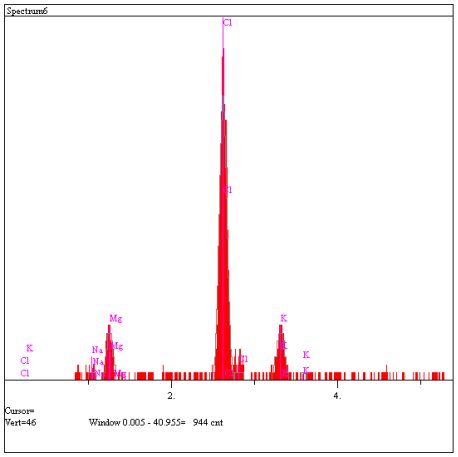


Şekil 5. 10 Set 3 numunelerinin kesit SEM fotoğrafları.



Şekil 5. 11 Set 3 numunelerinin EDS analizleri.

Şekil 5.10'da SEM fotoğraflarının üzerinde numunelerin nokta ve alan analizi bölgeleri gösterilmiştir. Şekil 5.11'de de söz konusu numunelerin EDS alan analizleri sonucunda 9. deneyde Fe, Cr ve Ni elementleri varlığı tespit edilmiştir. Fe, Cr ve Ni altlık olarak kullanılan 316 östenitik paslanmaz çeliğin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Tuz karışımı üzerinden hiçbir element numune yüzeyinde 600 ^{0}C sıcaklıkta görülmemiştir. Yani bu sıcaklıkta bu tuz karışımı içerisinde difüzyon gerçekleştirilememiştir. 10. deneyde ise EDS alan analizinde, Fe, Cr, Ni ve K saptanmıştır. Fe, Cr ve Ni katot olarak kullanılan 316 östenitik paslanmaz çeliğin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. K ise tuz karışımı içerisinden altlık yüzeyinde bulunmuştur. Buradaki K varlığı temizleme esnasında kaldığı düşünülmektedir. 11. deneyde ise 650 ^{0}C işlem yapılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5. 12 Deney 11'de kullanılan tuz karışımı EDS analizi sonucu.

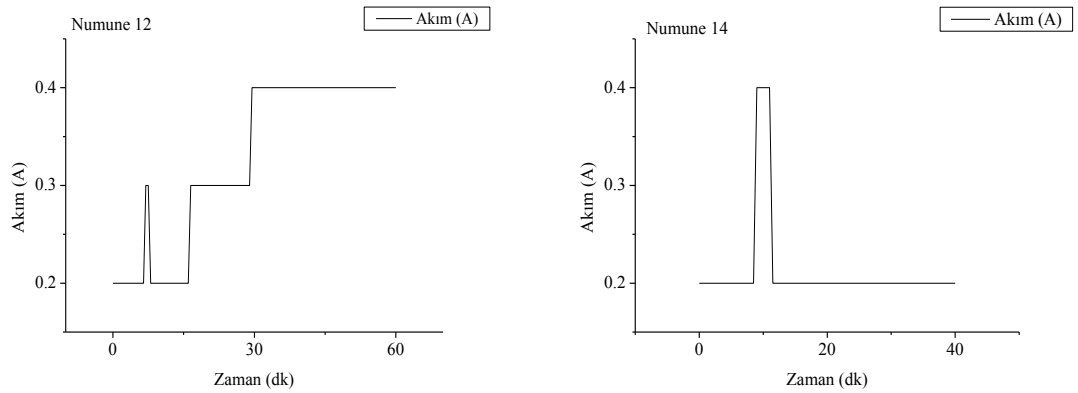
Şekil 5.12'de gösterilen 11. deneyde kullanılan tuz karışımının deney sonrası EDS analizi sonucunda Mg, Cl, K ve Na varlığı tespit edilmiştir. Bu analiz sonucu doğrultusunda, fırın içerisinden çıkan Cl gazının bir miktarı, halen tuz karışımı içerisinde bulunmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıkla birlikte, anot olarak kullanılan grafit pota da, ortamın yeteri kadar koruyucu atmosfer altında tutulamadığı göz önünde bulundurularak CO_2 gazı ile Cl gazı çıkışına karıştığı düşünülmektedir.

Bu setteki deneyler de sıcaklık farkının tuz karışımına ve elektrolize olan etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler de, nispeten daha düşük akım değerleri üzerinde durularak kaplamanın gerçekleştirilmesi düşünülmüştür. Ayrıca kademeli ısıtmadan vazgeçilerek, kademeli ısıtmanın numune ve tuz üzerinde çok fazla etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Bakır telin deney düzeneğinden çıkarılması ile numune EDS analizlerinde bakır ve klor saptanmaması, önceki düzenekte bakır ve klorun reaksiyona girip ortamda sürekli olarak kaldığını doğrulamaktadır. Anot ve katodun bağlantıları paslanmaz çelik tel ile yapılması sonucu, telin reaksiyona girmemesi sebebi ile akım zaman diyagramlarındaki değişimde daha düzenli bir artış gözlemlenmiştir ve akımın sabit tutulması için çok fazla voltaj değişikliği yapmaya gerek kalmamıştır. Ancak tuz çözeltisi ile malzeme arasında bir elektro difüzyonun gerçekleşmediği görülmekte ve uygulanan sıcaklığın yapılan deneylerde yeterli olmadığı sebebi ile daha yüksek bir sıcaklıkta işlem gerçekleştirilmesi gerektiğini göstermiştir.

5.4 Set 4 Bulguları

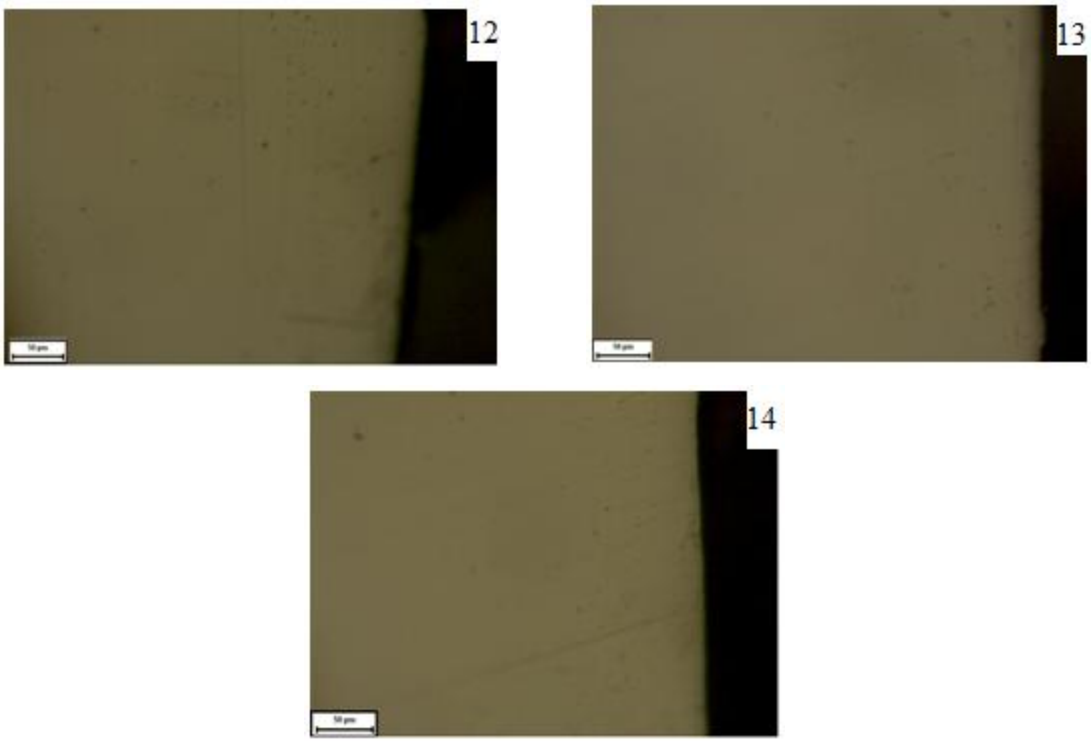
Tüp fırın içerisinde, yüksek saflıkta argon koruyucu atmosferi altında, anot olarak grafit pota katot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik kullanılarak B_2O_3-$MgCl_2$-KCl tuz karışımından bölüm 4'te söz edilen ve Çizelge 4.8'de verilen deney parametreleri esasında sabit 4V DC ile elektroliz işlemi yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Önceki elde ettiğimiz verilere göre deneyler kademeli ısıtma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elektroliz bağlantı teli olarak 2,5 mm çapında paslanmaz çelik tel kullanılmıştır. Ancak elektroliz işleminde, amperin çok yüksek değerlere ulaşmaması için voltaj değiştirilerek deneylere devam edilmiştir. Yapılan çalışmalarda, 200-600 mA dolayında kaplama elde edildiği göz önünde bulundurularak deneyler de akım değişimi bu şekilde ayarlanmıştır [22-35]. Deneyler de aynı sıcaklıkta farklı sürelerde elektroliz işlemi yapılarak kaplama üzerine etkisi incelenmeye çalışılmıştır.



Şekil 5. 13 Set 4 numunelerinin akım zaman diyagramları.

Şekil 5.13'te gösterilen numunelerin akım zaman diyagramlarındaki değişimde düzenli bir artış gözlemlenmiştir. Diyagramlardaki bazı bölgelerdeki düşüşler, numune

üzerinden daha düşük seviyelerde akım geçmesini sağlamak amacıyla voltaj düşürülmesinden kaynaklanmaktadır.

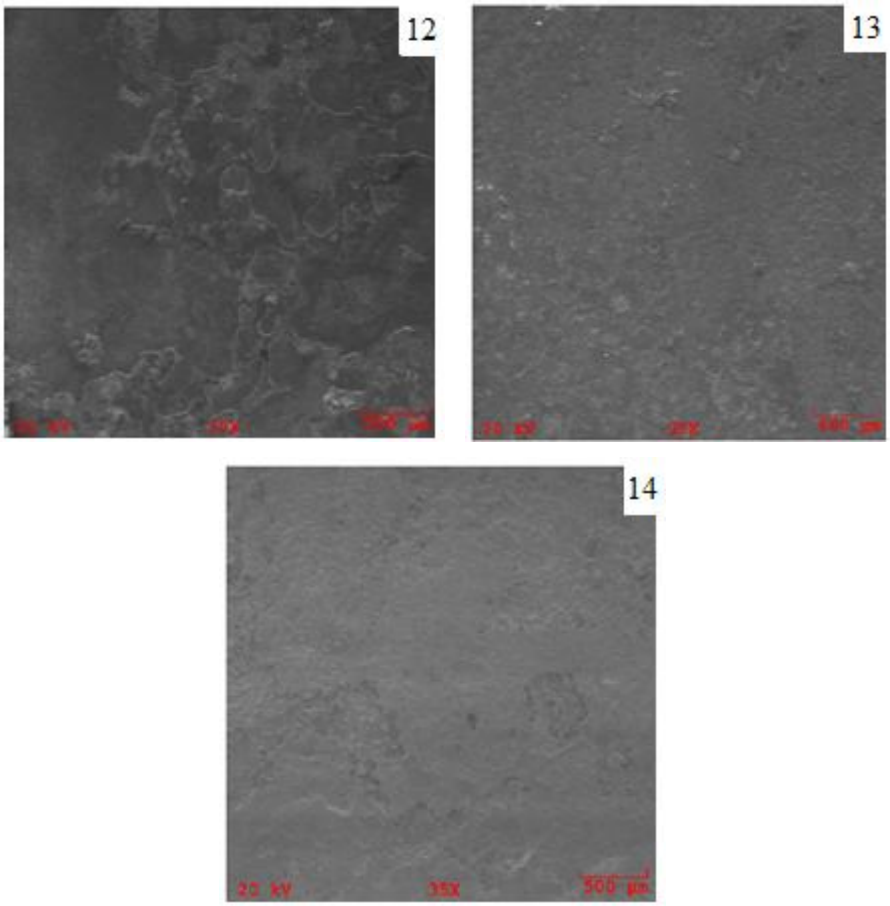


Şekil 5. 14 Set 4 numunelerinin parlatılmış yüzey, kesit ışık metal mikroskobu görüntüleri.

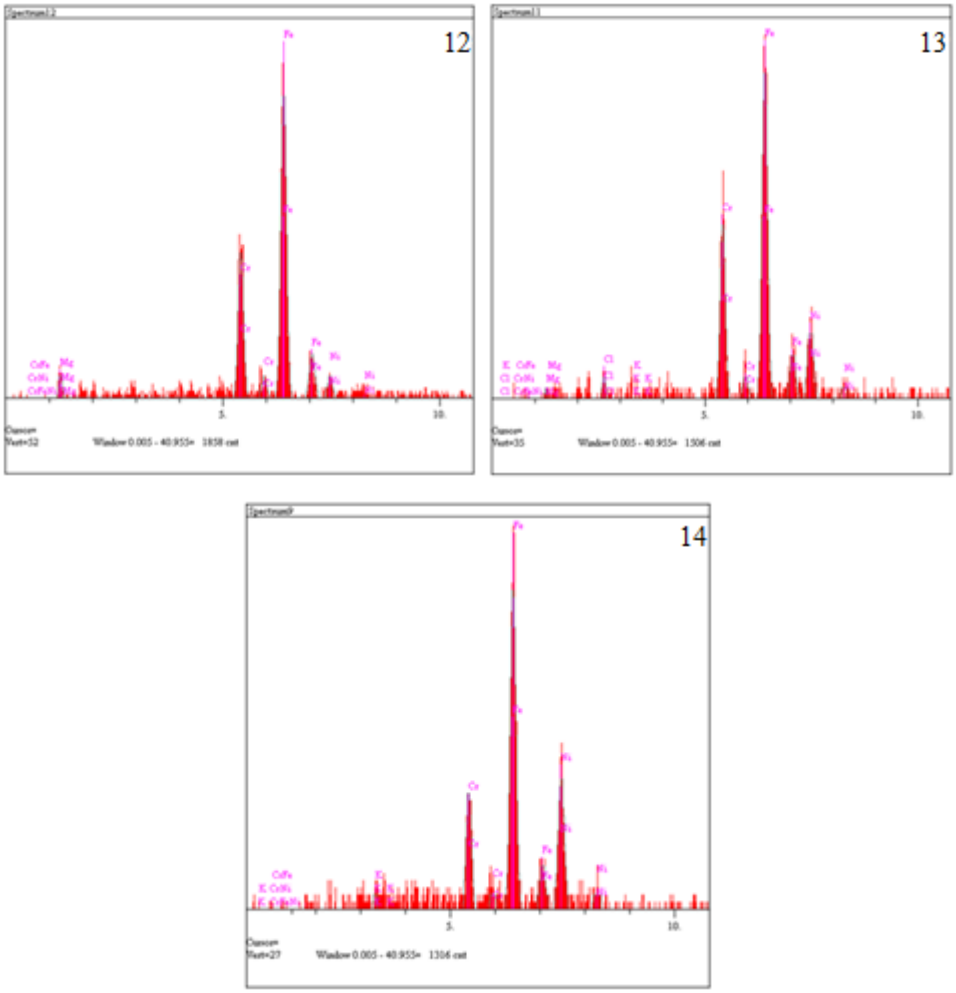
Bu sette, numunelerin ışık metal mikroskobu görüntüleri kesitten parlatılmış şekilde yüzeyden içeri doğru alınmıştır. Bu görüntü Şekil 5.14'te verilmiştir. Önceki deneyler de dağlanmış yüzeyden alınan görüntüler, tane sınırları oluşumunu göstermiştir. Bu sette faz farkını daha kolay bir şekilde belirlemek amacıyla numune görüntüleri parlatılmış yüzeyden alınmıştır. Işık mikroskobu görüntülerine göre; 12. ve 14. deneylerde elektroliz işlemi gerçekleşmesine rağmen, elektroliz işlemi gerçekleşmeyen 13. deney görüntüleri ile benzerdir. Numunelerin kenar kısımlarında, 200X büyütmede hiçbir faz farkı görülmemiştir. Çizelge 5.3'de verilen mikro sertlik değerlerine göre; 13. deneyde elektroliz işlemi gerçekleşmemesi ve 800 ^{0}C işlem sıcaklığına ulaştırılıp buradan soğutma işlemi yapılması nedeniyle diğer numunelere göre deney sonrası sertliği bir miktar düşük görülmektedir. Ancak 650 ^{0}C ve 600 ^{0}C işlem sıcaklıklarında, elektroliz yapılan 12. ve 14. numune sertlik değerleri bir miktar daha yüksektir. Bu numunelerin altlığa göre sertliklerinin fazla olması sebebi ise sıcaklık değişimi ve elektroliz işlemi esnasında oluşan ısınmadan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5. 3 Set 4 numunelerinin mikro sertlik analizleri.

Numune no	Altlık sertliği (HV)	Kaplama sertliği (HV)
12	200	356
13	200	314
14	200	340

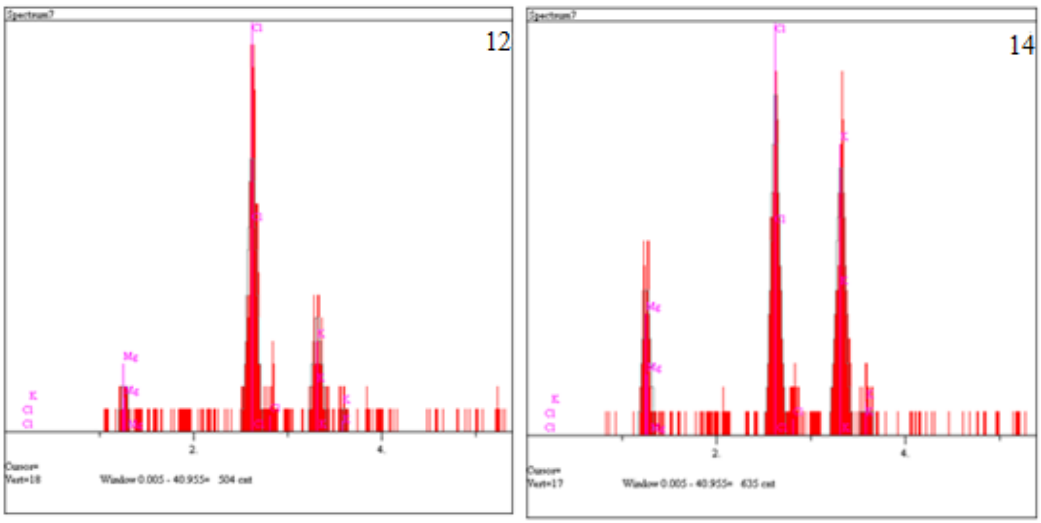


Şekil 5. 15 Set 4 numunelerinin yüzey SEM fotoğrafları.



Şekil 5. 16 Set 4 numunelerinin EDS analizi.

Numunelerin kaplama olması istenilen yüzeylerinden Şekil 5.15'te gösterildiği gibi SEM görüntüleri alınıp, EDS analizleri çekilmiştir. Şekil 5.16'da EDS analizleri verilen numunelerin kimyasal bileşimde bulunan Fe, Cr ve Ni pikleri altlık olarak kullanılan 316 östenitik paslanmaz çelikten kaynaklanmaktadır. 12. ve 14. deney EDS analizleri incelendiğinde, Fe, Ni, Cr, K ve Mg tespit edilmiştir. Ancak Şekil 5.14'teki kesit görüntülerinde faz farkı olmaması gerekçesiyle K ve Mg elementlerinin tuz karışımı içerisinden malzeme yüzeyine yapıştığı tespit edilmiştir. Temizleme esnasında ise, işlemin çok zor ve uzun sürede gerçekleştirilebilmesi sebebiyle bazı numune yüzeylerinde tuz kalıntılarının var olduğu görülmüştür. Ayrıca elektroliz işlemi gerçekleştirilemeyen 13. deneyde dahi temizleme sonrası çıkarılamayan Mg tuz parçacıkları varlığı EDS analizi sonucunda ortaya çıkmıştır.



Şekil 5. 17 Çalışma 12 ve 14'te kullanılan tuzların EDS analizi.

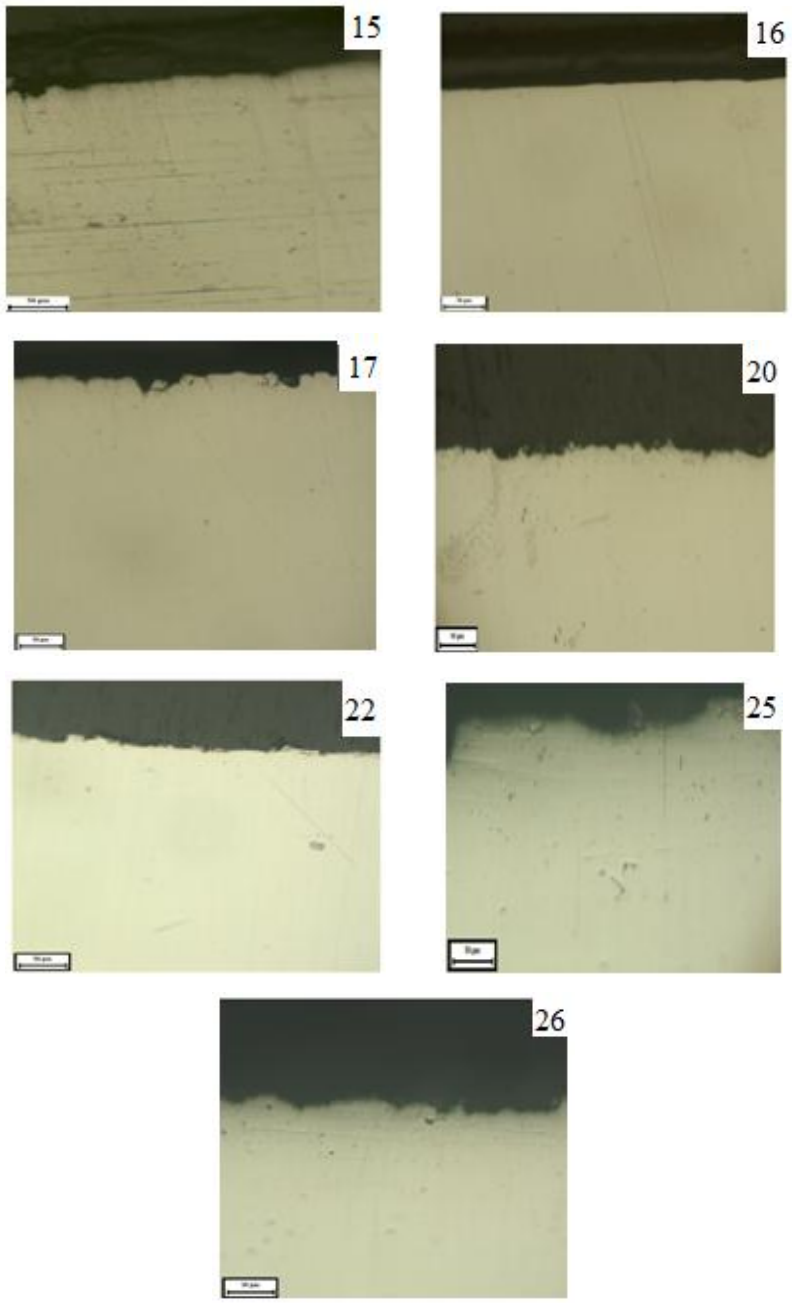
Şekil 5.17'de EDS genel analizleri verilen tuzlardan 12. ve 14. deney incelendiğinde, işlem gören tuzların yapısında Mg, Cl ve K elementleri tespit edilmiştir. Tuz çözeltisi içerisinde halen Cl varlığı bulunması, oluşan Cl gazının fırın içerisinden tamamen çıkarılamadığını göstermektedir. Ayrıca anot olarak kullanılan grafit potanın da oluşan gaz ile ilgili bir sebebi olduğu düşünülmektedir. Bu gazın giderilmesi için ise verimli bir kontrollü atmosfer sağlanması gerekmektedir.

5.5 Set 5 Bulguları

Bu sette deney, indüksiyon ocağında, 680±20 ^{0}C, 750±20 ^{0}C, 850±20 ^{0}C sıcaklıkta, koruyucu atmosfer kullanılmadan, anot olarak grafit pota, katot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik kullanılarak B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ ve $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımı içerisinde Bölüm 4'te söz edilen ve Çizelge 4.9'da verilen deney parametrelerine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numune hava da soğutulmuştur. Elektroliz işlemi, bundan önce yaptığımız deneylere göre tespit edilip küçük akım şiddetlerinde yapılarak MgB_2 kaplama elde edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca düşük akım şiddetlerinde beklenilen verilerin elde edilememesi gerekçesiyle yüksek akım şiddetleri de uygulanmıştır. Sistem değişmesine rağmen temizleme işlemleri diğer setlerde olduğu gibi dimetil formamid ve metanol çözücüleri içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Bu setteki B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı ile yapılan deneylerde; 15. ve 17. deneyde görüldüğü üzere aynı sıcaklıkta farklı akım parametrelerindeki numuneler karşılaştırılarak yapılmaya çalışılmakla birlikte, 15. ve 16. deneyde olduğu üzere aynı

sıcaklıkta benzer elektroliz akım değişimlerinde fakat farklı elektroliz sürelerindeki deneyler karşılaştırılarak incelemeler yapılmıştır. 20. deneyle de farklı işlem sıcaklıkları arasındaki ilişki incelenmiştir. Aynı şekilde $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımında iki farklı parametre denenerek farklı sıcaklık, farklı elektroliz akımları kullanılarak farklı elektroliz sürelerinde çalışmalar yapılmıştır. MgB_4O_7 içerikli tuz karışımı bulunan çalışmaların fazla yapılamamasının nedeni; elde bulunan MgB_4O_7 tuz miktarının yetersizliği, maliyeti ve temin süresinin uzun olmasıdır.



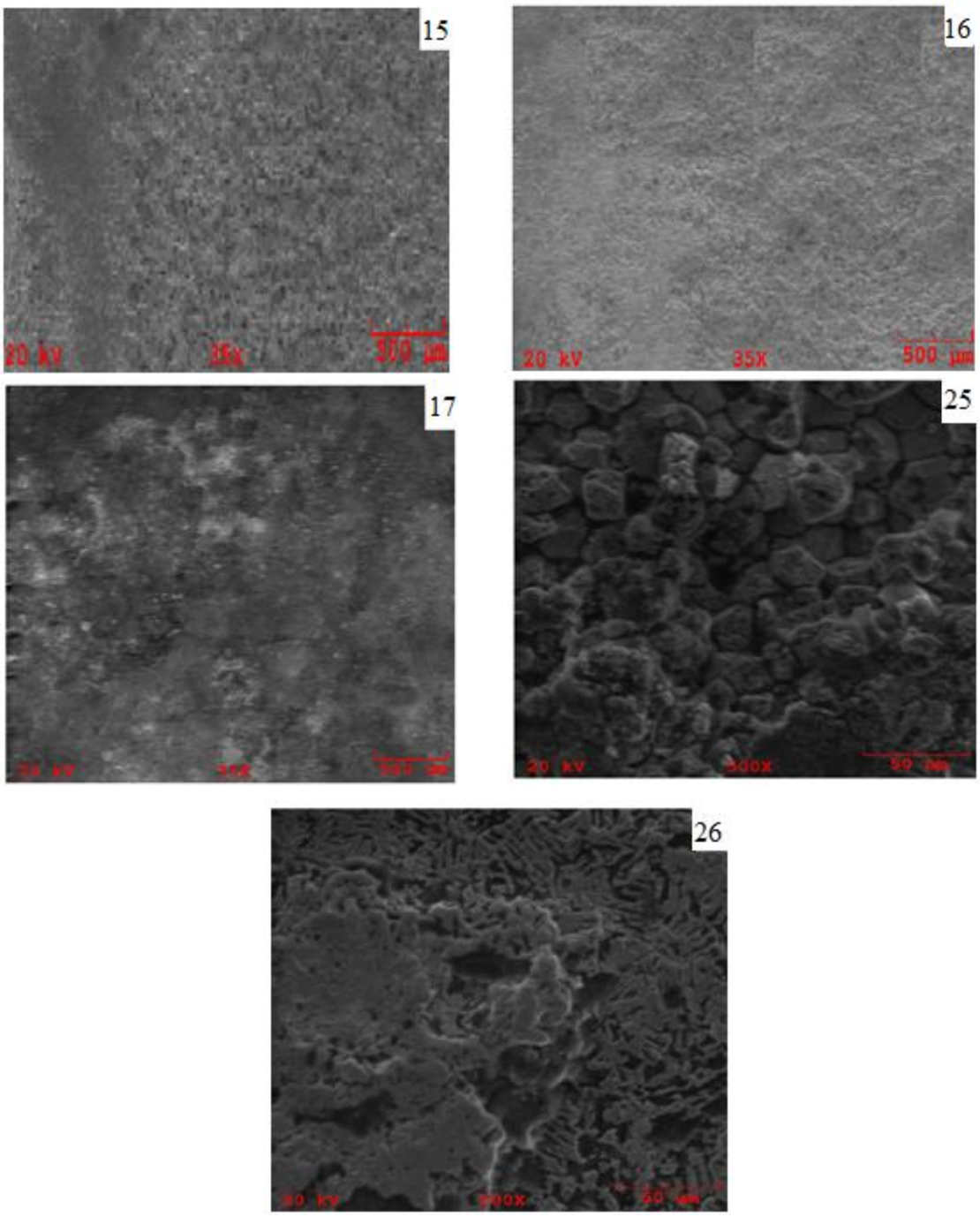
Şekil 5. 18 Set 5 numunelerin parlatılmış yüzey, kesit ışık metal mikroskobu görüntüleri.

Bu sette, numunelerin ışık metal mikroskobu görüntüleri kesitten parlatılmış şekilde yüzeyden içeri doğru alınmıştır. Bu görüntü Şekil 5.18'te verilmiştir. Önceki çalışmalar da dağlanmış yüzeyden alınan görüntüler, tane sınırları oluşumunu gösterdiği için faz farkını daha kolay bir şekilde belirlemek amacıyla numune görüntüleri parlatılmış yüzeyden alınmıştır. Işık metal mikroskobu görüntülerine göre; B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı ile yapılan 15, 16, 17, 20 ve 26. deneylerde farklı bir görüntü elde edilememiştir. Yani; numune kenarlarında faz farkı oluşturacak şekilde bir kaplama oluşmamıştır. Sertlik değişimlerinde, deneylerde yapılan değişikliklere orantılı olarak bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak açık bir şekilde görülen ise 830 ^{0}C sıcaklıkta yapılan 22. deneyde düşük elektroliz akımları kullanıldığından Çizelge 5.4'te verilen mikro sertlik analizlerinde altlığa göre daha yüksek sertlik elde edilmiştir. Ancak sertlik değişimleri ile deney parametreleri arasında çok fazla bağlantı kurulamamaktadır.

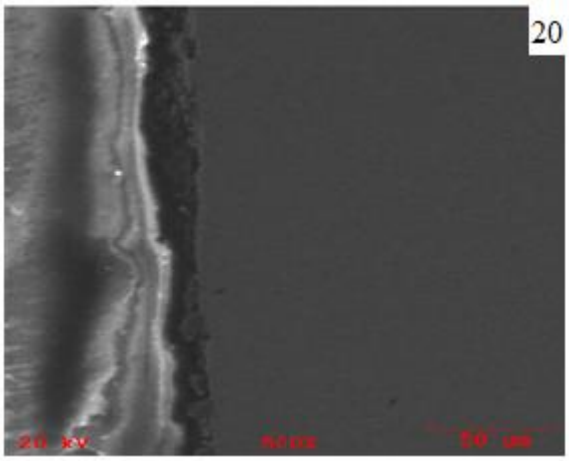
$MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımı ile yapılan 22 ve 25. deneylerin ışık metal mikroskobu görüntüleri arasında bir fark bulunmamakla birlikte, görüntülerde bir faz farkı da tespit edilememiştir. Çizelge 5.4'te verilen mikro sertlik analizlerinde ise faz farkı görülememesi gerekçesi ile istenilen yüksek sertlik farkı da gözlemlenememiştir.

Çizelge 5. 4 Set 5 numunelerinin mikro sertlik analizleri.

Numune no	**Altlık sertliği (HV)**	**Kaplama sertliği (HV)**
15	200	320
16	200	295
17	200	279
20	200	352
22	200	293
25	200	320
26	200	320



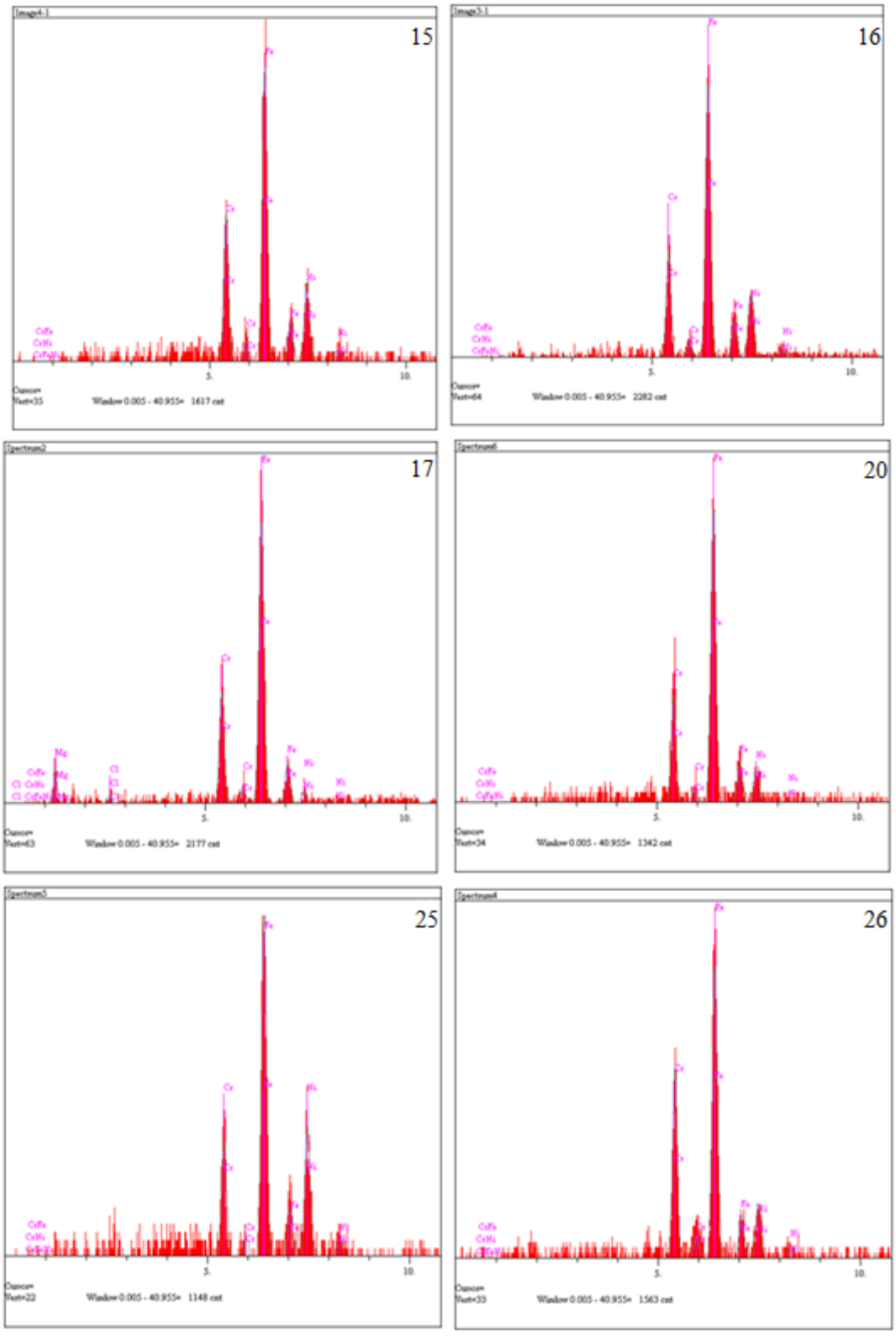
Şekil 5. 19 Set 5 numunelerinin yüzey SEM fotoğrafları.



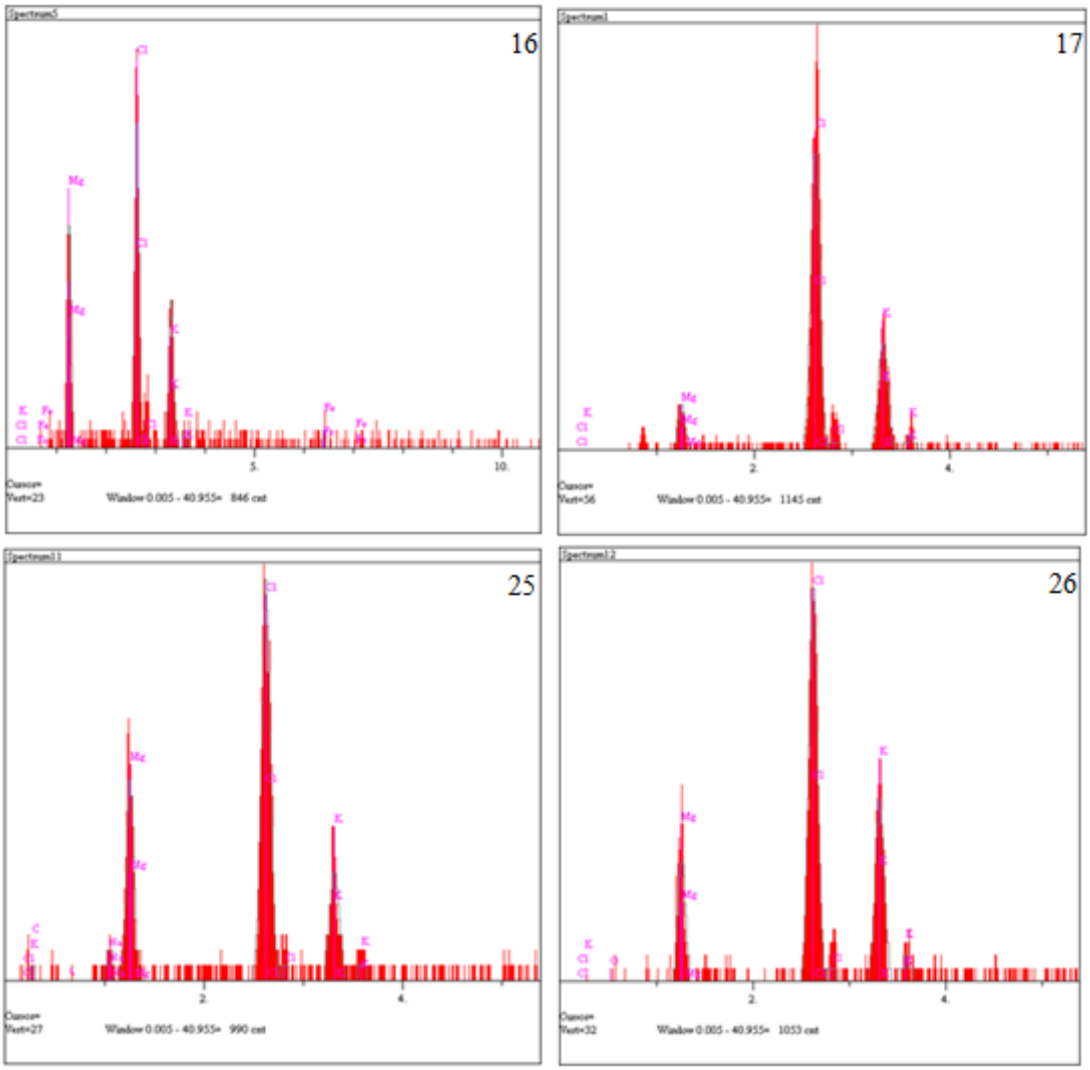
Şekil 5. 20 Numune 20'nin kesitten SEM fotoğrafı.

Şekil 5.19'da numunelerin yüzey SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 5.20'de ise 20. numunenin kesitten SEM fotoğrafı gösterilmiştir. Bu numunelerin kesit SEM fotoğrafından EDS analizi alındığında katot olarak kullanılan 316 östenitik paslanmaz çelik kimyasal yapısında bulunan Fe, Cr ve Ni elementleri sonucu alınmıştır. Bu nedenle bu numunelerin yüzey SEM fotoğrafları alınarak yüzeyde oluşan kısımlara Şekil 5.21'de gösterilen EDS analizi uygulanmış ve bu bölgelerde ne bulunduğu tespit edilmiştir.

İki farklı tuz karışımı için yapılan deneylerin EDS analizi sonuçlarında, daha önceki deneylerimizde elde ettiğimiz sonuçlarda oluğu gibi katot olarak kullanılan paslanmaz çelik kimyasal yapısını oluşturan Fe, Cr ve Ni esaslı diyagramlar elde edilmiştir. Bazı sonuçlarda görünen eser miktardaki Mg ise temizleme esnasında yüzeyden temizlenemeyen tuz kalıntılarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. 21 Set 5 numunelerinin EDS analizi.

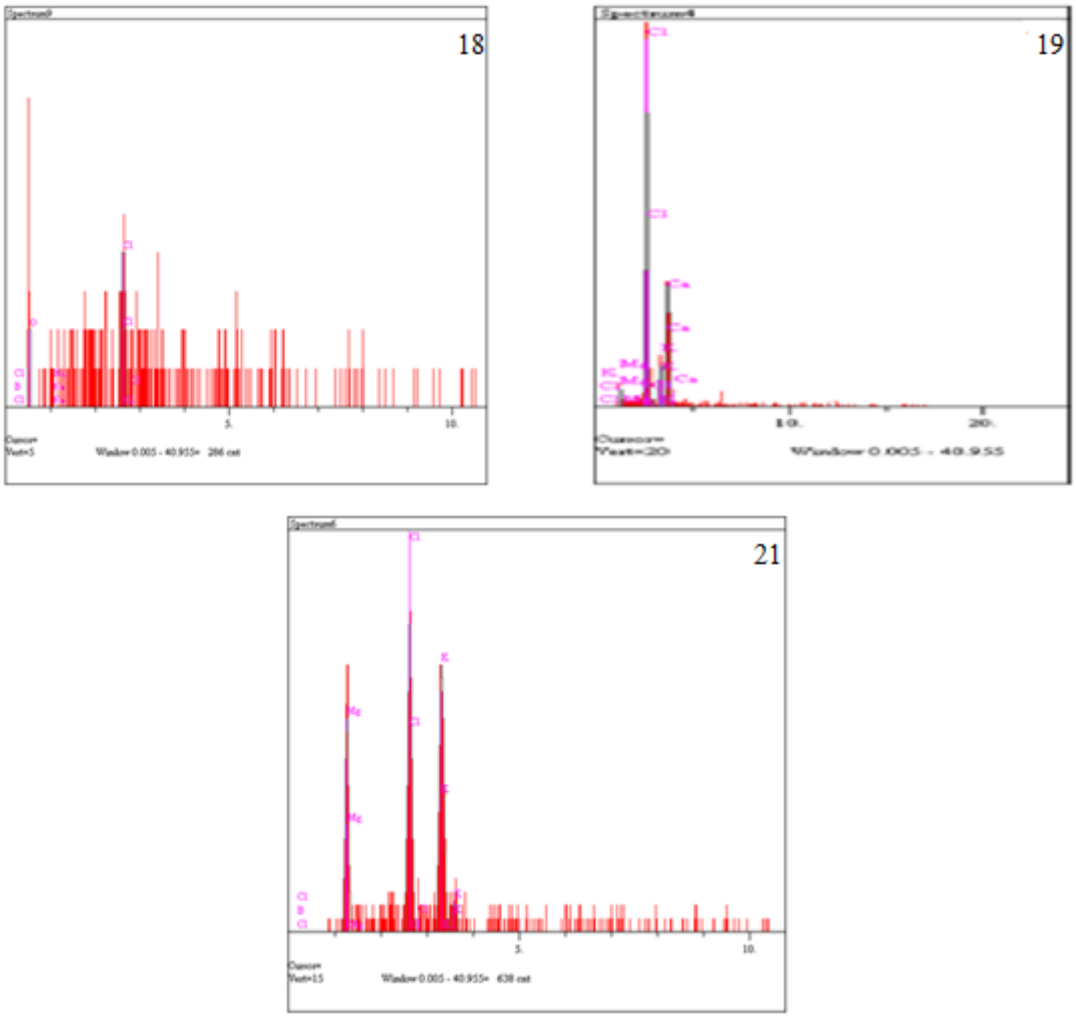


Şekil 5. 22 Tuzların EDS analizi.

Şekil 5.22'de verilen EDS analizleri sonucunda B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı ile yapılan 16. ve 17. deneylerde Mg, Cl ve K pikleri tespit edilmiştir. Bu deneyler aynı sıcaklıkta yapılıp farklı elektroliz akım şiddetleri uygulanmıştır. Yani; elektroliz akım şiddeti arttıkça kullanılan tuz içerisindeki Mg oranında azalma gözlenirken K oranında artış gözlenmiştir.

Şekil 5.22'de verilen EDS analizleri sonucunda $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımı ile yapılan 25 ve 26. deneylerde Mg, Cl ve K pikleri saptanmıştır. Tuz analizi sonucunda karışımda Na varlığı görülmemiştir. Yapılan çalışmalar farklı sıcaklık ve farklı elektroliz sürelerine sahip olsa bile elektroliz akım değişimlerinin artması ile birlikte tuz karışımı içerisindeki Mg oranında azalma gözlenirken K oranında artma gözlenmiştir. Ancak Mg oranındaki azalma B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı ile yapılan çalışmalara göre daha azdır.

5.6 Set 6 Bulguları

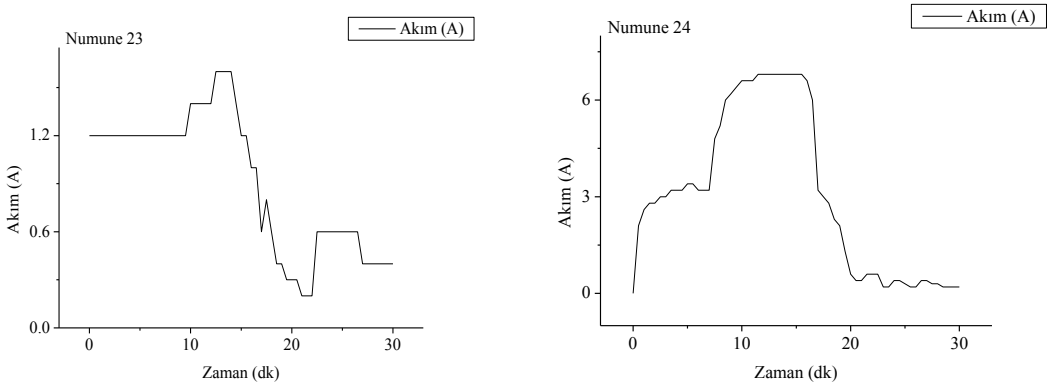


Şekil 5. 23 Set 6 tuzlarının EDS analizleri.

Bölüm 4 te söz edilen ve Çizelge 4.10'da verilen deney parametrelerinden 18. deneyde B_2O_3-NaCl tuz karışımı ile sıcaklık artırılarak tuzun ergiyik hale gelmesi beklenirken elastik bir köpük halini alması nedeni ile elektroliz işlemi gerçekleşmemiştir. Bu çalışmadaki tuz karışımından, Mg kaynağı olarak kullanılan $MgCl_2$'nin çıkarılmış, B_2O_3 bor kaynağı olarak kullanılmıştır. B_2O_3 iyon haline getirilerek, 316 östenitik paslanmaz çelik numune üzerinde FeB ve Fe_2B'nin oluşturulması amaçlanmıştır. Ancak tuz karışımının elastik bir hal alıp iletkenlik özelliğinin oluşmaması nedeni ile elektroliz işlemi gerçekleştirilememiştir. Şekil 5.23'teki bu karışımın EDS analizi incelendiğinde ise karışımda Cl, B ve O elementlerinin varlığı gözlenmiştir. Daha önce yaptığımız deneylere göre, bu analizde bulunan B ve O'nun B_2O_3'ten, Cl'nin ise NaCl sebebiyle var olduğu anlaşılmıştır.

19. deneyde ise tuz karışımı içerisine $MgCl_2$ oranı kadar karpit konularak, işlemin havada gerçekleşmesi sebebi ile magnezyumdan önce oksitlenmesi için karpit ile yeterli bir kalsiyum kaynağı sağlanması amaçlanmıştır. Ancak öğütülmüş karpitin reaksiyona girmemesi ve karışımın ergiyik hale gelmemesi sebebi ile deneyde elektroliz işlemi gerçekleşmemiştir. Şekil 5.23'te gösterilen bu tuz karışımının EDS analizi incelendiğinde, Cl, Mg, Ca ve K varlığı tespit edilmiştir. İşlem 750 ^{0}C gerçekleşmesine rağmen hiçbir reaksiyon oluşmamıştır.

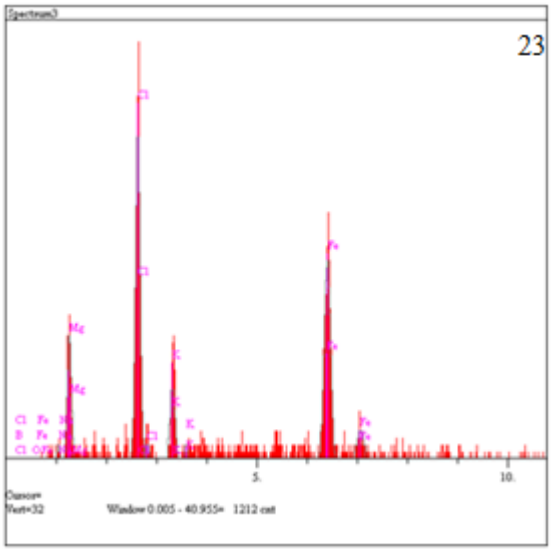
Bölüm 4'te söz edilen ve Çizelge 4.10'da deney parametreleri verilen 21. deneyde ise B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı kül fırında 900 ^{0}C ısıtılarak ergiyik hale getirilmiş ve oda sıcaklığına kadar soğutularak tekrar katı bir form kazandırılmıştır. Bu şekilde tuzun homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Ancak bu tuz, tekrar öğütülüp indüksiyon ocağında 900 ^{0}C sıcaklığa çıkarıldığında tekrar ergiyik hale gelmemesi nedeniyle elektroliz işlemi gerçekleştirilememiştir. Şekil 5.23'te verilen bu tuzun EDS analizi sonuçlarında Mg, Cl ve K varlığı tespit edilmiştir. Yapılan diğer deneylere göre bu analiz sonuçlarında Mg ve K için daha yüksek oran elde edilmiştir. Bu durum, kül fırın içerisinde gerçekleştirilen ön işleme bağlanmaktadır.



Şekil 5. 24 Set 6 numunelerinin akım zaman diyagramı.

23. ve 24. deneylerde anot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik, katot olarak grafit pota kullanılmıştır. Bu çalışmadaki amaç, anot ve katodun yeri değiştirilerek tuz karışımı içerisindeki değişimin incelenmesidir. Yapılan çalışmalar süresince karbonun hafif element olması gerekçesi ile EDS analizinde göremediğimiz için, 316 östenitik paslanmaz çeliği anot olarak kullanıp Fe'in tuz karışımı içerisinde varlığı incelenmek istenmiştir.

Şekil 5.24'te verilen 23. ve 24. numunelerin akım zaman diyagramlarındaki değişim incelendiğinde elektroliz akım şiddetleri farklı şekilde uygulandığı görülmektedir. Akım değişimleri dalgalı bir şekilde gerçekleşmesine rağmen Şekil 5.25'te verilen EDS analizleri sonucunda numune yüzeylerinde Fe varlığı saptanması kullanılan iki karışımında da elektroliz işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5. 25 Deney 23 tuz karışımının EDS analizi.

Şekil 5.25'te verilen $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımı ile yapılan 23. deneyin EDS analizi incelendiğinde, Mg, K, Cl ve Fe varlığı tespit edilmiştir. Tuz karışımı, elektrolit görevini yerine getirmiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı 316 östenitik paslanmaz çelik ve bakır üzerinde MgB_2 elde etmektir. Böylece göreceli olarak iletkenliği düşük bir malzemenin iletkenliğinin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçtan yola çıkılarak 6 set oluşturulmuş ve her setin farklı koşulları oluşturularak sonuçların araştırılması hedeflenmiştir.

Birinci deney setinde, yatay tüp fırın içerisinde, yüksek saflıkta argon koruyucu atmosferi altında, elektroliz bağlantı teli olarak bakır kullanılan 1. ve 2. deneylerde bakır yüzey üzerinde herhangi bir kaplama oluşumu gözlemlenmemiştir. Kullanılan MgB_4O_7-$MgCl_2$-KCl-NaCl tuz karışımında klor gazı oluşumu ve bu gazın tahliyesinin verimli olmaması ve ortamın korozif nitelikte olması sebebiyle 1. deneyde, numunede azalma gerçekleşmiş ve elektroliz bağlantı telinde kopma meydana gelerek elektroliz işlemi tamamlanmıştır. Ayrıca çalışmalarda kademeli ısıtma gerçekleştirilerek tuzun yapısını ve formunu olumsuz etkilerden korumak amaçlanmıştır. Ancak ilerleyen çalışmalarla da, kademeli ısıtmanın tuzun yapı ve formunu olumsuz etkilemediği görülmüştür.

Literatür çalışmalarında DC 4V'ta 600 ^{0}C'de elektroliz işlemi 30 dk gerçekleştirilerek bakır üzerine MgB_2 kaplama elde edilmiştir. Ancak bu voltajda, daha düşük akım şiddetleri olan 200-600 mA/cm^2 değerlerinde işlem gerçekleştirilmiştir [22-26]. Laboratuar da yapılan deneylerde DC 4V kullanıldığında 50 A'e kadar elektroliz akım değerleri elde edilmiş, ancak tuz karışımı içerisinde bulunan Mg ve B iyonları birleştirerek ortak redüksiyon gerçekleştirilememiştir.

2. deneyde kullanılan numunenin EDS analizinde klor varlığı saptanması ve kullanılan tuz karışımının deney sonrası soğutulduktan sonra yeşil bir renk alması sebebiyle CuCl oluşumu gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bakırın klor ile reaksiyona girmesini deney

şartları altında engellenmeyeceği düşünülerek 316 östenitik paslanmaz çelik numuneler üzerinde deneylere devam edilmiştir.

İkinci setteki deneylerde yatay tüp fırın içerisinde yüksek saflıkta argon koruyucu atmosferi altında, elektroliz bağlantı teli olarak bakır kullanılmıştır. MgB_4O_7-$MgCl_2$-KCl-NaCl tuz karışımı kullanılan bu deneylerde kaplama oluşumunu gösterecek bir mikro yapı görüntüsü elde edilememiştir. Ancak 4. deneyde taneler arasında değişim (1 mikrondan 5 mikrona artmıştır) gerçekleşmiş ve bu durum numunenin soğutma esnasındaki sıcaklık farkından meydana geldiği tespit edilmiştir. Çünkü sertlik değişimi (200 HV'den 300 HV'ye artış gözlemlenmiştir), altlık sertliğinin 1,5 kat fazlasıdır. Bu kısımda bor varlığı gözlendiği takdirde altlık ile kaplama arasında 8-10 katlık bir sertlik farkı oluşması gerekir.

Deneylerde gerçekleştirilen elektroliz süreleri, sıcaklık ve elektroliz akım değerleri arasındaki ilişki ile numunelerin EDS analizleri karşılaştırıldığında, elektroliz akım değeri maksimum 2 A olan deneylerdeki Cl varlığı (% 5 Cl), maksimum 1 A olan deneylere (% 42 Cl) göre daha azdır. Bu karşılaştırma aynı sıcaklık ve aynı elektroliz sürelerinde gerçekleştirilen fakat farklı elektroliz akım değerlerine sahip 4. ve 6. deney verileri doğrultusunda netlik kazanmıştır.

Aynı elektroliz sürelerine ve uygulanan akım şiddetlerine sahip farklı sıcaklıklardaki 3. ve 8. deney karşılaştırıldığında, EDS analizleri sonucunda 800 ^{0}C'de yapılan 8. deneyde Cl varlığı tespit edilmemiştir. Yani; 30 dk'lık elektroliz ve maksimum 2 A elektroliz akım şiddetleri uygulanarak 600 ^{0}C'den 800 ^{0}C'ye işlem sıcaklığı çıkarıldığında numune yüzeyinde Cl saptanmamıştır.

6. ve 7. deneyler, 600 ^{0}C'de, 60 dk elektroliz işlemi, maksimum 2 A elektroliz akım şiddetinde gerçekleştirilmiştir. Bu iki deney arasındaki fark, akım zaman diyagramlarındaki elektroliz akım şiddetlerinin 7. deneyde kademeli, 6. deneyde ise artan bir diyagram şeklinde olmasıdır. Bu deneylerden elde edilen EDS verilerine göre; Fe, Ni, Cr 316 östenitik paslanmaz çelik numuneden, Cl ise tuz karışımından kaynaklanmaktadır. Diğer bir ifadeyle, numunelere uygulanan akım değeri değişimlerinin, maksimum elektroliz akımı aynı olduğu sürece, EDS analizlerinde bir farklılık görülmemiştir.

800 ^{0}C'de gerçekleştirilen 8. deney ile 600 ^{0}C'de gerçekleştirilen 7. deney tuz EDS sonuçlarında ise Mg, K ve Cl miktarı sıcaklık değişimi ile farklılık göstermemektedir.

Set 3 çalışmaları yatay tüp fırın içerisinde, yüksek saflıkta argon gazı atmosferi altında, elektroliz bağlantı teli paslanmaz çelik tel kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diğer deneylere göre, nispeten daha düşük elektroliz akım şiddetleri kullanılarak, işlem sıcaklığı 600-800 ^{0}C ve 650 ^{0}C'de yapılmıştır. Yapılan bu deneylerin mikro yapılarında bir faz farkı görülememiştir. Yani; MgB_2 kaplama elde edilememiştir. Numunelerin işlem sıcaklığına bağlı olarak mikro sertlik analizlerindeki düşük bir artış gerçekleşmiştir.

Üçüncü set deneylerde farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin EDS analizlerinde sadece 316 östenitik paslanmaz çelik numune analizinde yer alan Fe, Cr ve Ni pikleri tespit edilmiştir. Set 1 ve set 2'de bulunan Cu ve Cl varlığı set 3 deneylerinde görülmemiştir. Elektroliz bağlantı teli olarak kullanılan paslanmaz çelik tel, MgB_4O_7-$MgCl_2$-KCl-NaCl tuz karışımı içerisinden sıcaklıkla birlikte ayrılan Cl gazı ile reaksiyona girmediği için numune EDS analizlerinde Cl varlığı saptanmamıştır. Ayrıca set 2'de EDS analizi sonucu, 316 östenitik paslanmaz çelik numune yüzeyinde görünen bakır da set 3 deneylerinde görülmemiştir. Başka bir ifadeyle, elektroliz bağlantı teli olarak paslanmaz çelik kullanılarak, klorun bakır teli aşındırıp numune yüzeyine yapışmasına engel olunmuştur. Ayrıca telin değiştirilmesi ile elektroliz akım değerleri daha kolay sabit tutulmuş ve akım zaman diyagramlarındaki değişim kademeli bir artış göstermiştir.

11. deneyde kullanılan tuz karışımının EDS analizinde de başlangıçta kullanılan tuz karışımını oluşturan Mg, Na, K ve Cl elementleri tespit edilmiştir. Daha önce de yapılmış deneylerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu setten sonra yapılan çalışmalarda, MgB_4O_7 tuzunun pahalı olması ve temin ediliş süresinin uzun olması nedeni ile bu tuzun yerine alternatif olarak B_2O_3 tuzu kullanılmıştır.

Dördünce set deneyleri tüp fırın içerisinde, yüksek saflıkta argon gazı atmosferi altında, elektroliz bağlantı teli paslanmaz çelik kullanılarak, B_2O_3-$MgCl_2$-KCl tuz karışımından yapılmıştır. Bu sette, faz farkının net bir şekilde görülebilmesi için ışık metal mikroskobu görüntüleri, kesitten parlatılmış şekilde yüzeyden içeri doğru alınmıştır. Ancak numune görüntülerinde kaplama tespit edilememiştir. Ancak, yeni tuz karışımının kullanıldığı bu sette diğer setlere göre daha yüksek mikro sertlik değerleri (350 HV) elde edilmiştir.

Numune yüzeyleri üzerinden EDS analizi yapıldığında, 316 östenitik paslanmaz çeliğin kimyasal bileşiminden kaynaklanan Fe, Ni ve Cr pikleri ile tuz karışımından

kaynaklanan Mg, Cl ve K pikleri tespit edilmiştir. Analizdeki Mg, Cl ve K pikleri temizleme sonrası yüzeyde kalan kalıntı tuzlar sebebiyle oluşmuştur. Çünkü elektroliz işlemi gerçekleştirilemeyen 13. deneyde dahi eser miktarda Mg piki EDS analizleri sonucu tespit edilmiştir.

Dördüncü set deneylerinde kullanılan tuz karışımlarının EDS analizlerinde Mg, Cl ve K saptanmıştır. 12. deneydeki K ve Mg piklerinin, 14. deneydeki piklere göre daha düşük olmasının sebebi elektroliz süresinin daha uzun olmasına bağlanmaktadır.

Beşinci set deneyleri, indüksiyon ocağında koruyucu atmosfer kullanılmadan, B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ ve $MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki farklı setin kesitten parlatılmış şekilde yüzeyden içeri doğru alınmış ışık metal mikroskobu mikro yapılarında faz farkı belirlenmemiştir. Bunun anlamı MgB_2 kaplama oluşmamışdır. Mikro sertlik analizlerine göre de, daha önceki deneylerde tespit edilen sertlik değerlerine (350 HV) benzer olarak altlık sertliğinden 1,5 kat fazla sertlik elde edilmiştir.

Deneylerdeki numunelerin yüzey SEM fotoğrafları ile EDS analizleri incelendiğinde, 316 östenitik paslanmaz çeliğin kimyasal bileşiminde var olan Fe, Cr ve Ni pikleri belirlenirken bazı numune analizlerinde Mg varlığı tespit edilmiştir. Bu numunelerin kesit SEM ve EDS analizlerinde Mg pikinin bulunmaması sebebiyle yüzeyde belirlenen Mg'un tuz çözeltisi üzerinden geldiği ve temizleme esnasında kalan kalıntı tuzdan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı ile yapılan 16. (% 24 Mg, % 26 K) % ve 17. (% 7 Mg, % 24 K) deneylerin EDS analizleri sonucunda Mg, Cl ve K pikleri saptanmıştır. Bu deneyler aynı sıcaklıkta yapılıp farklı elektroliz akım şiddetleri uygulanmıştır. Yani; elektroliz akım şiddeti arttıkça kullanılan tuz içerisindeki Mg % 17 oranın da azalma gözlenirken K % 2 oranında artma gözlenmiştir.

$MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımı ile yapılan 25. ve 26. deneylerin EDS analizleri sonucunda Mg, Cl ve K pikleri tespit edilmiştir. Tuz analizi sonucunda karışımda Na varlığı saptanmamıştır. Yapılan çalışmalar farklı sıcaklık ve farklı elektroliz sürelerine sahip olsa bile elektroliz akım değişimlerinin artması ile birlikte tuz karışımı içerisindeki Mg % 2 oranında azalma gözlenirken K % 20 oranında artma gözlenmiştir. Ancak Mg oranındaki düşüş B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı ile yapılan deneylere göre % 6 daha azdır.

Altıncı setteki deneyler indüksiyon ocağında farklı tuz çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Deney, 750±20 ^{0}C sıcaklıkta B_2O_3-NaCl tuz karışımı kullanılarak, 316 östenitik paslanmaz çelik numune yüzeyine B iyonlarının difüze olup FeB, FeB_2 tabakaları elde etmek amacıyla yapılmıştır. Ancak bu tuz karışımının sıcaklıkla birlikte elastik bir hal alıp, akım iletmemesi nedeniyle elektroliz işlemi gerçekleştirilememiştir. Tuz karışımı EDS analizinde ise, karışımı oluşturan tuzların elemental hali olarak B, O, Na ve Cl'un ortaya çıktığı saptanmıştır.

19. deneyde ise tuz karışımı içerisine $MgCl_2$ oranı kadar karpit konularak, işlemin havada gerçekleşmesi sebebi ile magnezyumdan önce oksitlenmesi için karpit ile yeterli bir kalsiyum kaynağı sağlanması amaçlanmıştır. Ancak öğütülmüş karpitin reaksiyona girmemesi ve karışımın ergiyik hale gelmemesi sebebi ile deneyde elektroliz işlemi gerçekleştirilememiştir. Tuz karışımının EDS analizi incelendiğinde, Cl, Mg, Ca ve K varlığı gözlemlenmiştir. İşlem 750 ^{0}C gerçekleşmesine rağmen hiçbir reaksiyon oluşmamıştır.

21. deneyde ise B_2O_3-KCl-$MgCl_2$ tuz karışımı, kül fırında 900 ^{0}C ısıtılarak ergiyik hale getirilmiş ve oda sıcaklığına kadar soğutularak tekrar katı bir form kazandırılmıştır. Bu şekilde tuzun homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Ancak bu tuz karışımı, tekrar öğütülüp indüksiyon ocağında 900 ^{0}C sıcaklığa çıkarıldığında tekrar ergiyik pozisyona geçmemesi nedeni ile elektroliz işlemi gerçekleştirilememiştir. EDS analizi sonuçlarında Mg, Cl ve K pikleri tespit edilmiştir. Yapılan diğer deneylere göre bu analiz sonuçlarında Mg ve K için daha yüksek oran elde edilmiştir. Bu durum, kül fırın içerisinde yapılan ısıtma işlemine bağlanmaktadır. Ayrıca aynı tuz çözeltisinin aynı sıcaklıkta tekrar ergiyik hale getirilememesi ise kül fırın içerisinde 900 ^{0}C'de gerçekleştirilen işlem esnasında tuzun yapısının, formunun ve bileşiminin değişmesinden dolayıdır.

23. ve 24. deneylerde anot olarak 316 östenitik paslanmaz çelik, katot olarak grafit pota kullanılmıştır. Bu çalışmadaki amaç, anot ve katodun yeri değiştirilerek tuz karışımı içerisindeki değişimin incelenmek istenmesidir. Yapılan çalışmalar süresince C'un hafif element olması nedeniyle EDS analizinde görülmeyen, 316 östenitik paslanmaz çeliği anot olarak kullanıp Fe'in tuz karışımı içerisinde varlığı incelenmek istenmiştir.

$MgCl_2$-MgB_4O_7-NaCl-KCl tuz karışımı ile yapılan 23. deneyin EDS analizi incelendiğinde, Mg, K, Cl ve Fe pikleri tespit edilmiştir. Tuz karışımı, elektrolit görevini yerine getirmiştir.

Yukarıdaki çalışmaların ışığı altında daha sonra yapılacak olası deneyler için aşağıda önemli görülen öneriler verilmiştir.

İlk 4 sette, deneyler yatay tüp fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bunun yerine, düşey tüp fırın içerisinde gerçekleştirilerek deney düzeneği fırın dışına çıkarılmadan numune elektrolit içerisinden çıkartılıp, oda sıcaklığına fırın içerisinde soğutularak deneylerin yapılması önerilir. Bu şekilde sıcaklıkla birlikte numune yüzeyindeki kalıntı tuz, elektrolit içerisine akacaktır ve temizleme işlemi daha kolay ve kısa bir sürede gerçekleştirilecektir.

İndüksiyon ocağı ile yapılan çalışmalar da ise en büyük zorluk sıcaklık kontrolünün sağlanmasıdır. Bu sistem yerine direnç kontrollü bir fırın kullanılarak sıcaklık daha kolay kontrol edilebilir.

Atmosfer kontrollü yapılan çalışmalar da, argon gazı için kullanılan flowmetrenin hassas ve düşük değerlerde argon gazı üfleyebilen cihaz seçimi yapılarak, argon gazından tasarruf edilebilir. Ayrıca fırın içerisindeki sıcaklığın düşmesine etkisi azaltılabilir.

Temizleme işleminde kullanılan dimetilformamid ve metanol çözücüleri yerine farklı çözücüler kullanılmalıdır. Çünkü bu çözücüler kullanılarak temizleme işlemi oldukça uzun sürmektedir. Seçilen tuzların sıcaklıkla birlikte suda çözünürlükleri araştırılarak ultrasonik yıkama da temizleme işlemi sıcak suda gerçekleştirilebilir.

Çalışmalarda kullanılan farklı tuz miktarı arttıkça çalışma sıcaklıkları ve homojen bir karışım elde etme işlemi zorlaşmaktadır. Bu nedenle iki farklı tuzdan oluşan karışım kullanılarak daha verimli sonuçlar alınabilir.

KAYNAKLAR

[1] Yavaç, M., (2005). Fabrication and Characterization of MgB_2 Powders and Cu-Clad MgB_2 Wires, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[2] Ozturk, K., (2006). Gadolinyum ve İterbiyum Difüzyonunun $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Yapısal ve Süperiletkenlik Özelliklerine Etkisi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

[3] Tozan, Ş., (2010). Fabrication of YBCO Thin Films by Pulsed Laser Deposition Tecnique and Their Characterization, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[4] Buzea, C. ve Yamashita, T., (2001). ‘‘Review of Superconducting Properties of MgB_2’’, Superconductor Science and Technology, 92: 48-53.

[5] Kaptay, G., Sytchev, I. , Yaghmaee, M.S., Kovacs, A., Cserta, E. ve Ark, M., (2005). ‘‘Electrochemical Synthesis of Refractory Borides and Carbon Nano-Micro Tubes from Molten Salts’’, Solid State Chemistry, 155: 107-109.

[6] Kaptay, G. VE Kuznetsov, S.A., (1999). ‘‘Electrocehmical Synthesis of Refractory Borides from Molten Salts’’, Plasma & Ions, 2: 45-56.

[7] Yoshii, K. ve Abe, H., (2003). ‘‘Electrochemical Synthesis of Superconductive MgB_2 from Molten Salts’’, Physica C, 388-389: 113-114.

[8] Yang, H.Z., Sun, X.G., Huang, W.Q., Li, M.L., Yu, X.M., Zhang, B.S., Qi, Y., ve Zhao, Q., (2008). ‘‘Properties of MgB_2 Films Fabricated on Copper Cathodes by Electrochemical Tecnique’’, Acta Metallurgica Sinice, 21: 351-354.

[9] Yılmazlar, M., (1997). Elektrodifüzyon Yoluyla Ag Katkısının $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{3.3}O_{10}$ Süperiletkenlerin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

[10] Safran, S., (2010). MgB_2 Süperiletken Tellerde Alternatif Akım Kaybı ve Akı Perçinlenme Mekanizmaları, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[11] Ulucan, S., (2006). Growth of Magnetron Sputtered Superconductor MgB_2 Thin Films, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[12] Bayam, M., (2010). $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ Süperiletkenlerinde Tablet Basıncının Süperiletkenlik Üzerine Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

[13] Horzum, N., (2008). Synthesis and Characterization of MgB_2 Superconducting Wires, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[14] Kaptay, G., (2001). '' On the Possibility to Produce a MgB_2 Superconductor Layer by Electrochemical Synthesis from Molten Salts'' Materials' world, 1586: 140.

[15] Badr, H.M., (2003). Tunneling Study of Superconducting Magnesium Diboride, Doktora Tezi, Kentucky Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kentucky.

[16] Zhang, Y.B., Zhu, H.M. ve Zhou, S.M., (2006). ''Uniform MgB_2 Thin Films Grown on Si (111) and Al_2O_3 (0001) Subsrates Prepared by E-Beam Evapotarion and in Situ Annealing Methods'', Physics, 99: 5-12.

[17] Samsanov, G.V., Serebriakova, T.I. ve Neronov, V.A., (1975). Borides (in Russian), Atomizdat, Moscow.

[18] Barin, I., (1993). Thermochemical Data of Pure Substances, Volume 1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.

[19] Predel, B., (1992). ''Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys- Landolt-Börnstein New Series'', Springer Verlag, Berlin, IV/5b: 29

[20] Kaptay G., (2003). ''Equilibrium Electreochemical Synthesis Diagrams of Systems, Forming Homogenous Alloys and Compounds'', Journal of Mining and Metallurgy, 39: 383-405.

[21] Kaptay, G. ve Devtatkin, S.V., (2000). '' Chemical and Electrochemical Behaviour of Titanium Diboride in Cryolite-Alumina Melt and in Molten Aluminium'', Solid State Chemistry, 154: 107-109.

[22] Natio, M. ve Ueda, K., (2004). ''Growth and Properties of Superconducting MgB_2 Thin Films'', Physica C, 495: 84-87.

[23] Mıjatovic, D., (2004). MgB_2 Thin Films and Josephson Devices, Printpartners Ipskamp, Enschede.

[24] Yang, H., Sun, X., Yu, X., Qi, Y., (2012). ‘‘ Crystallization behavior of MgB_2 Films Fabricated on Copper Cathodes via Electrochemical Tecnique’’, Aplies surface Science, 261: 364-368.

[25] Sakurai, H., Kuramochi, T., Furuya, Y., Hiromi, O., Kato, T. ve Hoshi, K., (2008). ‘‘Synthesis of MgB_2 Film by Electrochemical Process’’, Physica C, 468:1097-1099.

[26] Abe, H., Yoshii, K., Nishida, K. ve Imai, M., (2005). ‘‘Electroplating of the Superconductive Boride MgB_2 from Molten Salts’’, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66: 406-409.

[27] Shi, Z.N., Li, M., Gao, B.L., Hu, X.W: ve Wang, Z.W., (2011). ‘‘ Electrochemical Behaviors of Mg^{2+} va B^{3+} Deposition in Fluoride Molten Salts’’, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21: 1655-1659.

[28] Shapoval, V., Kaptay, G. ve Deviathin, V., (2005). High Temparature Electrochemical Synthesis of Intermetallides of Titanium in Molten Salts, Foundation for Hungarian Higher Education and Research, Otka.

[29] Popov, K.I., DJjokic, S.S. ve Grgur, B.N. (2002). Fundamental Aspects of Electrometallurgy, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Newyork.

[30] Turry, B., Sytchev, J.I., ve Kaptay, G., (2005). ‘‘Morphology of Titanium Diboride Obtained By Electrochemical Synthesis from Molten Chloro-Flouride Melt’’, Molten Salts: From Structural Aspects to Waste Processing, 50: 260-269.

[31] Kartal, G., Timur, S., Urgen, M. ve Erdemir, A., (2010). ‘‘Electrochemical Boriding of Titainum for Improved Mechanical Properties’’, Surface & Coating Coatings Technology, 204: 3935-3939.

[32] Kartal, G., Timur, S., Eryılmaz, O.L. ve Erdemir, A., (2010). ‘ Influence of Process Duration on Structure and Chemistry of Borided Low Carbon Steel’’, Surface & Coating Technology, 205: 1578-1583.

[33] Kartal, G., Kahvecioğlu, O. ve Timur, S., (2006). ‘‘ Investigating the Morphology and Corrosion Behavior of Electrochemically Borided Steel’’, Surface & Coating Technology, 200: 3590-3593.

[34] Kartal, G., Eryılmaz, O.L., Erdemir, A., Krundick, G. ve Timur, S., (2011). ‘‘Kinetics of Electrochemical Boriding of Low Carbon Steel’’, Applied Surface Science, 257: 6928-6934.

[35] Kartal, G., Timur, S. ve Arslan, C., (2005). ‘‘Effects of Process Current Density and Temperature on Electrochemical Boriding of Steel in Molten Salts’’, Journal of Electronic Materials, 34: 1538-1542.

[36] Li, A.H., Wang, X.L., Soltonıan, S., Horvat, J., Silver, T., Liu, H.K. VE Dou, S.X., (2001). ‘‘ Fast Formation and Superconductivity of MgB_2 Thick Films Grown on Stainless Steel’’, Physica C, 361: 73-78.

[37] Takenaka, T., Isazawa, S., Mishina, M., Kamo, Y. ve Kawakami, M., (2003). ‘‘Electrorefining of Magnesium in Molten Salt and Its Application for Recyling’’, Materials Transactions, 4: 546-551.

[38] Gray, J.E. ve Luan, B., (2002). ‘‘Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys - a Critical Review’’, Journal of Alloys and Compounds, 336:88-113.

[39] Topper, A.M., (2006). Electrochemical Oxidation of Ethanol in Ionic Liquids and its Possible Use in Fuel Cells Master of Science, B. S. Wright State University, Ohio.

[40] Yavaş. M., Okur, S., Eğilmez, M., Kalkancı, M. ve Ozyüzer, L. (2005). ‘‘Fabrication of Superconducting MgB_2 from Boron Oxide (B_2O_3), and its Microstructural and Electrical Characterization’’, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7: 407-410.

[41] Sharma, A.R., (1997). Electolytic Magnesium Production Process Using Mixed Chloride-Flouride Electrolytes, Patent, U.S.

[42] Sadovay, D.A., (1991). ‘‘The Generation of Coatings and Thin Films of Refractory Metals by Electrolysis in Nonaqueous Media’’, Metals & Materials Society, 14: 225-229.

[43] Abe, H., Miyazoe, A., Kurashima, K., Nakajima, K., Aoyagi, T., Nishida, K., Hirota, N., Kimura, T., Sugimota, Y., Ando, T. ve Wada, H., (2010). Highly Crytalline Superconducting MgB_2 Nanowires Formed by Electrodeposition, National Institute for Materials Science, 305: 47.

[44] Sun, N.L., Ren, J.L., Liu, H.Y. ve Zhu, H.M., (2007). ‘‘Electrochemical Co-deposition of Magnesium Based Alloy from Molten Salts’’, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 17: 432-435.

[45] Devyatkin, S.V., (2006). ‘‘Electrochemical Synthesis of Binary and Ternary Refractory Compounds in the System Ti-Sb-B from Choride-Flouride Melts’’, Confrence on Molten Salts and Ionic Liquids’’, Euchem Conference on Molten Salts andI on Liquids, 16-22 september 2006, Tunisia.

[46] Han, W., Chen, K.Y., Yan, Y. ve Zhang, M., (2010). ‘‘New Preparation of Mg-Li-Al Alloys by Electrolysis in Molten Salts’’, Acta Metallurgica Sinica, 23: 129-136.

[47] Cao, P., Zhang, M., Han, W., Yan, Y. ve Chen, L., (2012). ‘‘Preparion of Ternary Mg-Li-Sn Alloys from Molten Salt by Electrolysis’’, Acta Metallurgica Sinica, 4: 265-271.

[48] Matuschka, A.G., (1980). Boronizing, Carl Hanser Verlagsgesellschaft, München.

[49] Ozkalafat, P., (2014). Ergimiş Tuz Elektrolizinde Ortak Redüksiyon ile Titanyum Diborür Sentezi ve Kaplama Parametrelerinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (Baskıda).

[50] Janz, G.J., Dampier, F.W., Laksminarayanan, G.R., Lorenz, P.K. ve Tomkins R.P.T., (1968). Molten Salts: Electrical Conductance, Density and Viscosity Data, Volume 1, Molten Salts Data Center Rensskear Polytecnic Institute, Wahington D.C.

[51] Janz, G.J., (1981). Molten Salts Data as Reference Standarts for Density, Surface Viscosity and Electrical Conductance: KNO_3 and NaCl, Volume 9, American Instute of Physics and American Chemical Society, U.S.

[52] Habashi, F. (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, Ferroalloy Metals-Alkali Metals-Alkaline Metals-Alkaline Earth Metals, Volume IV, CIP Einheitsaufnahme, Weinheim.

[53] Habashi, F. (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, Primary Metals-Secondary Metals-Light Metals, Volume II, CIP Einheitsaufnahme, Weinheim.

[54] Habashi, F. (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, The Metal Industry Ferrous Metals, CIP Einheitsaufnahme, Volume I, CIP Einheitsaufnahme, Weinheim.

[55] HSC Chemistry 5 Program, (2005).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aykut GÜNERİ

Doğum Tarihi ve Yeri : 15.06.1989/Safranbolu

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : guneriaykut@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Karadeniz Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Safranbolu Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2007