

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK Sİ İÇERİĞİNE SAHİP FE-Sİ ALAŞIMLARININ ÜRETİMİNDE
ALTERNATİF BİR YÖNTEM: ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Oğuz Kağan COŞKUN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK Sİ İÇERİĞİNE SAHİP FE-Sİ ALAŞIMLARININ ÜRETİMİNDE
ALTERNATİF BİR YÖNTEM: ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Oğuz Kağan Coşkun
(521171015)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet İ. Timur

HAZİRAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521171015 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Oğuz Kağan COŞKUN ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “YÜKSEK Sİ İÇERİĞİNE SAHİP Fe-Si ALAŞIMLARININ ÜRETİMİNDE ALTERNATİF BİR YÖNTEM: ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Servet İ. Timur**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Güldem Kartal Şireli**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Işıl Kerti
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **03 Mayıs 2019**
Savunma Tarihi : **12 Haziran 2019**

ÖNSÖZ

2010 yılında farklı bir üniversitede başladığım üniversite öğrenimimde, İstanbul Teknik Üniversitesi'nde Çift Ana Dal yaparak bölüm ve fakülte birinciliği dereceleriyle tamamlamam ve bu tez ile beraber Yüksek Lisans seviyesine kadar getirdiğim sürecin belki de en kritik noktası; annemin, öğrenimime başladığım üniversiteden İstanbul Teknik Üniversitesi'ne geçmek istediğim kararımı bildirdiğimde, bu kararımı açtığım çoğu insanın aksine içinde bulunduğumuz durumların bütün zorluklarını ve olumsuzluklarını hiçe sayarak oturduğum yerde oturmamı değil de inandığım şeyi yapmam için “Yap o zaman oğlum!” diyerek yapabileceklerime sarsılmaz inancını yinelemesidir. İşte bu yüzden, burada ilk önce sevgili annem Mualla ÜNAL'a teşekkür ederek başlamak istiyorum. Çalışan bir ailenin çocuğu olmam sebebiyle ellerinde büyüdüğüm anneannem Müzeyyen ÜNAL'a da teşekkür ediyorum.

İTÜ'deki akademik öğrenim hayatım boyunca bölümümdeki hemen her hoca ile yakinen çalışma ve iletişim kurma fırsatı buldum. Her birinden hem teknik hem de hayata dair bir şeyler öğrenme imkanım oldu. Elbetteki bunların en başında şu anda asistanlığını yapma fırsatını bana veren danışmanım Prof. Dr. Servet TİMUR gelmektedir. Kendisine bana farklı pencerelerden bakma ve özgür düşünce imkanı tanıdığı, hata yapma fırsatı verdiği ve her koşulda desteğini alabileceğimi hissettirdiği için teşekkür ediyorum. Tam bu noktada Doç. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ hocama da teşekkür etmem gerekiyor ki kendisinin de desteğini çalışma grubuna katıldığım ilk günden beri her daim hissettim. Bunun yanı sıra, ilk lisans öğrenimime başladığımda bana laboratuvarında çalışma imkanı vererek bir çok şeyi çok daha hızlı öğrenme imkanı tanıdığı için Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK hocama teşekkür ediyorum. Çalışmam esnasında gerek tecrübeleri gerek laboratuvar imkanları ile beni destekleyen çok kıymetli hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve lisans bitirme tezimin danışmanı Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI hocalarıma da ayrı ayrı teşekkürü borç bilirim.

Şu inkar edilmez bir gerçektir ki yapılan tezler, tezin yapıldığı çalışma gruplarının içerisindeki insanların yardımlaşması ile meydana gelmektedir. Bu yüzden çalışma grubumuzun her bir üyesine tek tek teşekkür ediyorum.

Son olarak, her daim itici güç olarak zihnimde sakladığım fikir Türk Milleti'nin muasır medeniyet olma ülküsüdür. “Türk Devleti ebed müddet” düsturu içerisinde tarihte ilk sahneye çıkışımızdan bu yana mücadele etmiş her bir ferdi saygıyla anıyorum. Bahsettiğim ülküyü ve son devletimiz Türkiye Cumhuriyeti'ni bizlere kazandıran Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'ü, tüm silah arkadaşlarını ve bütün şehitlerimizi saygıyla anıyor, onlara teşekkür ediyorum.

Mayıs 2019

Oğuz Kağan Coşkun

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR VE SEMBOLLER.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xix
1. DEMİR-SİLİSYUM (Fe-Si) İKİLİ KATI ÇÖZELTİSİ.....	1
1.1 Fe-Si İkili Alaşım Sistemi	1
1.2 Düzenlenmiş Fazlar Ve Özellikleri	5
1.2.1 Düzenlenmiş Fazların Mekanik Özelliklere Etkisi	9
1.2.2 Düzenlenmiş Fazların Elektrik ve Manyetik Özellikler	10
1.2.3 Düzenlenmiş Fazların Difüzyon Davranışı	11
2. ERGİMİŞ TUZ YÖNTEMİ İLE SİLİSYUM REDÜKSİYONU	17
2.1 FFC-Cambridge Yöntemi Ve Si Elektroredüksiyonu	17
2.2 Çevrimsel Voltametri ile Reaksiyon Mekanizma Adımlarının Belirlenmesi ..	20
3. DENEYSEL YÖNTEM	23
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1 Çevrimsel Voltametri Sonuçları	27
4.2 Fe-Si Tabakasının Oluşumu	29
4.2.1 Akım yoğunluğunun Fe-Si tabakasına etkisi	32
4.2.2 Elektroliz süresinin Fe-Si tabakasına etkisi	39
4.2.3 Sıcaklığın Fe-Si tabakasına etkisi	43
4.2.4 Difüzyon tavlama süresinin Fe-Si tabakasına etkisi.....	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 1.1** : Sırasıyla yumuşak ve sert manyetik malzemeler için şematik histeresis eğrileri [2]..... 2
- Şekil 1.2** : Kubachewski tarafından oluşturulan Fe-Si ikili denge faz diyagramı [15]. 5
- Şekil 1.3** : Fe-Si ikili denge faz diyagramında Fe-zengin bölgede görülen düzenleşim dönüşümleri [17] 6
- Şekil 1.4** : B2 yapısının iç içe geçmiş basit kübik kristal olarak şematik gösterimi [20]. 7
- Şekil 1.5** : Fe₃Si yapısı için Si'ye bağlı enerji grafiği [33]..... 13
- Şekil 1.6** : Fe-Si difüzyon çiftine ait taramalı elektron mikroskobu elektron geri saçılım görüntüsü (700°C 1007 saat) [33]..... 14
- Şekil 2.1** : Xiao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen CaCl₂ elektrolitinde silisyum redüksiyonuna ait çevrimsel voltametri ölçümleri [54]..... 22
- Şekil 3.1** : Elektroliz öncesi hazırlanan numune yüzey görünüşü ve geometrisi 25
- Şekil 3.2** : Deney düzeneği. 25
- Şekil 4.1** : CaCl₂ elektrolite ait çevrimsel voltagram [1100°C, (-2, +1) V tarama aralığı, referans ve karşıt elektrot: Grafit, Çalışma elektrotu: W tel]..... 27
- Şekil 4.2** : Farklı tarama hızlarında SiO₂+CaCl₂ voltamogramı [1100°C, (-2, +1) V tarama aralığı, Referans ve karşıt elektrot: Grafit, Çalışma elektrotu: W tel]..... 28
- Şekil 4.3** : CaCl₂ + CaO + SiO₂ içeriğiyle elde edilmiş farklı tarama hızlarında voltamogramlar [1100°C, (-2, +1) V tarama aralığı, referans ve karşıt elektrot: Grafit, Çalışma elektrotu: W tel]. 28
- Şekil 4.4** : Fe-Si faz diyagramı [17] ve difüzyon çiftinde oluşması beklenen fazların diziliminin şematik gösterimi. 30
- Şekil 4.5** : 500 mA/cm² akım yoğunluğunda ikincil ve geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü; a. 200x büyütme ikincil elektron, b. 100x geri saçılan elektron, c. çizgi-EDS sonucu, d. Fe-Si faz diyagramı. 31
- Şekil 4.6** : Fe-Si numunesinden elde edilebilen X-ışını difraktogramı. Fe_{0,90}Si_{0,1} 32
- Şekil 4.7** : 25 mA/cm² akım yoğunluğunda geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 35x büyütme, b. 500x büyütme, c. Tabaka içinde element konsantrasyonlarının derinliğe bağlı değişimi *Ortalama kalınlık ~53 µm [1200°C-10 dakika]*..... 33
- Şekil 4.8** : 50 mA/cm² akım yoğunluğunda geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 750x büyütme, b. Çizgi-EDS sonucu *Ortalama kalınlık ~91 µm [1200°C-10 dakika]*. 34
- Şekil 4.9** : 100 mA/cm² akım yoğunluğunda geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 500x büyütme, b. Çizgi-EDS

alınan yer ve c. Çizgi-EDS sonucu. <i>Ortalama kalınlık ~125 µm [1200°C-10 dakika]</i>	35
Şekil 4.10 : 200 mA/cm ² akım yoğunluğunda ikincil ve geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 35x büyütme ikincil elektron, b. 75x büyütme ikincil elektron, c. 200x geri saçılan elektron ve d.çizgi-EDS sonucu. <i>Ortalama kalınlık ~185 µm [1200°C-10 dakika]</i>	36
Şekil 4.11 : 500 mA/cm ² akım yoğunluğunda ikincil ve geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 200x büyütme ikincil elektron, b. 100x geri saçılan elektron, c. 100x geri saçılan elektron, d.çizgi-EDS sonucu, e. 5000x büyütme geri saçılan elektron. <i>Ortalama kalınlık 400 µm [1200°C-10 dakika]</i>	37
Şekil 4.12 : ~1000 mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneyde kırılan Si tabakası	38
Şekil 4.13 : 500 mA/cm ² akım yoğunluğunda ikincil ve geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 35x büyütme ikincil elektron, b. 150x geri saçılan elektron, c. 150x geri saçılan elektron, d.çizgi-EDS sonucu, <i>Ortalama kalınlık 850 µm [1200°C-10 dakika]</i>	38
Şekil 4.14 : Tabaka kalınlıkları ve hücre voltajının akım yoğunluğuna göre değişimi.	39
Şekil 4.15 : 1 dakika elektroliz sonucu elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 350x büyütme geri saçılan elektron görüntüsü, b. ÇizgiEDS sonucu ve c. 35x büyütme geri saçılan elektron görüntüsü. <i>Ortalama kalınlık 75µm [1200°C, 500 mA/cm²]</i>	40
Şekil 4.16 : 2.5 dakika elektroliz sonucu elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 75x büyütme geri saçılan elektron görüntüsü, b. Çizgi-EDS sonucu. <i>Ortalama kalınlık 120 µm [1200°C, 500 mA/cm²]</i> ..	41
Şekil 4.17 : 5 dakika elektroliz sonucu elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 75x büyütme ikincil elektron görüntüsü, b. 100x büyütme geri saçılan elektron görüntüsü ve c. Çizgi-EDS sonucu. <i>Ortalama kalınlık 250 µm [1200°C, 500 mA/cm²]</i>	41
Şekil 4.18 : 7.5 dakika elektroliz sonucu elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 100x büyütme ikincil elektron görüntüsü, b. Çizgi-EDS sonucu. <i>Ortalama kalınlık 550 µm [1200°C, 500 mA/cm²]</i> ..	42
Şekil 4.19 : Tabaka kalınlığının zamana bağlı değişimi.	42
Şekil 4.20 : Fe-Si tabakasının zamana bağlı değişimi a. 1 dakika, b. 2.5 dakika, c. 5 dakika, d. 7.5 dakika, e ve f. 10 dakika elektroliz <i>[1200°C, 500 mA/cm²]</i>	43
Şekil 4.21 : 1100°C’de yapılan elektroliz sonucunda elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 75x büyütme geri saçılan elektron, b. 35x büyütme ikincil elektron ve c. Çizgi-EDS sonucu <i>[10 dakika, 500 mA/cm²]</i>	44
Şekil 4.22 : 1000°C’de yapılan elektroliz sonucunda elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 350x büyütme geri saçılan elektron, b. Çizgi-EDS sonucu <i>[10 dakika, 500 mA/cm²]</i>	45
Şekil 4.23 : 850°C’de yapılan elektroliz sonucunda elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 750x büyütme geri saçılan elektron, b. Çizgi-EDS sonucu <i>[10 dakika, 500 mA/cm²]</i>	46
Şekil 4.24 : 1200°C, 500 mA/cm ² ve 10 dakikada yapılan elektroliz sonrası a. 5 dk bekleme, b. 10 dk bekleme ve c. 20 dk bekleme.	47

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 : Fe-Si alaşımında $D0_3$ düzeninin oluşumu için gerekli kritik sıcaklıklar [26].	8
Tablo 2.1 : Elektrolit-Süre/Sıcaklık-Tabaka Kalınlığı [51,54]	20



KISALTMALAR VE SEMBOLLER

AC	:	Alternatif akım
KBB	:	Kimyasal Buhar Biriktirme
J	:	Difüzyon akısı
D	:	Difüzyon katsayısı
$\bar{D}$	:	Yeralan difüzyon katsayısı
C	:	Konsantrasyon
T	:	Zaman
X_{1,2}	:	Atomik fraksiyon
6N	:	% 99.9999 saflık
c(x,t)	:	İzleyici atomik türün x derinlik t zamandaki konsantrasyonu
γ	:	Birim alana birim zamanda kaplanan atomik tür miktarı
α	:	Enerji parametresi
S	:	Uzun mesafe manyetik düzen parametresi
D₀	:	Öz-yayınma katsayısı
Q	:	Aktivasyon enerjisi
R	:	Gaz sabiti
T	:	Mutlak sıcaklık [K]
CV	:	Çevrimsel voltametri
A	:	Anodik pik
C	:	Katodik pik

YÜKSEK Sİ İÇERİĞİNE SAHİP FE-Sİ ALAŞIMLARININ ÜRETİMİNDE ALTERNATİF BİR YÖNTEM: ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ

ÖZET

Fe-Si alaşımları yumuşak manyetik özellikleri sebebiyle bir çok uygulamada tercih edilmektedir. Bu uygulamaların başında elektrik motorları ve transformatörler gelmektedir. Bu uygulamaların ihtiyaç duyduğu düşük histeresis kayıplarının elde edilebilmesi için yapılan araştırmalarda ağırlıkça % 6.5 Si içeriğine sahip Fe-Si alaşımlarının optimum olduğu tespit edilmiştir. Problem şudur ki; bu yüksek Si içeriğine çıkılmak istendiğinde malzemede düzenlenmiş B₂ ve D₀₃ fazları gözlemlenmekte ve malzemenin kırılabilirliği hızla artmaktadır. Süneklikteki bu hızlı düşüş, elektrik ve manyetik uygulamaların ihtiyaç duyduğu ince sac formunda malzeme eldesi için konvansiyonel seri üretim yöntemi olarak haddelemenin kullanımını kısıtlamıştır. İşte bu sebepten ötürü endüstride Fe-Si alaşımları ağırlıkça % ~3 Si içeriği ile kısıtlı kalmıştır. Bu problemin aşımında alternatif yöntemler önerilmiştir. Bu yöntemler arasında kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, sıcak daldırma ve termomekanik reçeteler örnek gösterilebilir. Bütün bu yöntemlerde hali hazırda ağırlıkça % ~3 Si içeriği olan malzeme yukarıda belirtilen işlemlerle yüzeylerinde Si biriktirilmeye çalışılmış ve difüzyon tavlama işlemi ile kompozisyonel homojenlik sağlanmaya çalışılmıştır.

Diğer taraftan fotovoltaiik uygulamaların ihtiyaç duyduğu saflıkta Si üretimi için alternatif yöntem olarak önerilen ve geliştirilme çalışmaları devam eden FFC-Cambridge yöntemi ile ilgili yapılan çalışmalar sırasında Si elementinin CaCl₂ ergimiş tuzu içerisinde çözündüğü görülmüş ve daha sonra yapılan çalışmalarda Si elementinin CaCl₂ içerisinde çözünme seviyelerinin sürekli elektro-depozisyon için uygun olduğu ortaya konmuştur.

Tez kapsamında SiO₂ gibi ucuz, çevrecil ve bol miktarda bulunan bir hammaddeden yola çıkarak CaCl₂ gibi suda çözünebilen ve atık problemi oluşturmeyen bir elektrolit kullanarak, hiç Si içeriğine sahip olmayan düşük karbonlu alaşımsız çelik malzemeden başlayarak istenilen şekil/kalınlık verildikten sonra yüksek Si içeriğine sahip Fe-Si alaşımlarının üretimi tek adımda gerçekleştirilmeye çalışılmış ve bu uygulamanın, bahsedilen endüstriyel problemin çözümünde kullanılabileceği gösterilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda CV deneyleri ile redüksiyon mekanizması tespit edilmiş olup CaCl₂-CaO-SiO₂ elektrolit kullanımında aşağıda verilen 2 kademeli reaksiyon sonucunda SiO₂'nin Si'a redüklendiği doğrulanmıştır.



Elektroliz sonrasında elde edilen fazların karakterizasyonunda XRD tekniği yetersiz kalmaktadır. Süperlatis oluşumu/oluşamaması ve faz diyagramında görülen ve oluşması beklenen intermetalik yapıların tabaka şeklinde difüzyon çiftinin kesit görüntüsünde yer almaması yapının karakterizasyonunu zorlaştırmaktadır.

Tez kapsamında farklı sıcaklık, süre ve akım yoğunluklarında yapılan deneylerle malzeme içerisinde Fe_3Si , Fe_2Si , FeSi ve FeSi_2 fazlarına ait olduğu düşünülen bölgeler gözlemlenmiştir. Fe-Si tabakasının katı eriyik ile beraber oluşturduğu ara yüzeyde daima siyah dairesel morfolojide Si açısından zengin bölgeler gözlemlenmiş ve bunların bileşiminin atomca % 68 Si içeriğiyle FeSi_2 ve % 51 Si içeriğiyle FeSi fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.

1200°C’de 500 mA/cm² akım yoğunluğunda 10 dakika redüksiyon uygulamasında 400 µm’lik bir derinliğe kadar Si yayındırılabilir. Akım yoğunluğunun 200-100-50 ve 25 mA/cm²’e düşürülmesiyle beraber tabaka kalınlığı 185, 125, 91 ve 53 µm’ye düşmüştür. Bu düşüş Fick’in ikinci kanununun ince film çözümüyle uyumlu olarak akım yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Burada deneysel veriye oturtulan doğrunun denklemi $y=0.7062x + 47.221$ ve bu denklemin veriye uyumluluğu $R^2=0.9963$ ’tür.

1200°C’de farklı akım yoğunluklarının taranmasıyla 500 mA/cm² akım yoğunluğunun birim zamanda ihtiyaç duyulan Si elementini sağladığı ve kırılmayan bir tabaka oluşturduğu için optimum koşul olduğu belirlenmiştir.

Sabit sıcaklık ve akım yoğunluğu koşullarında farklı sürelerde yapılan deneylerde Fe-Si tabakası (alaşımı) oluşum mekanizması taramalı elektron mikroskobu yardımı ile incelenmiştir. 1 dakikada 75 µm tabaka kalınlığı gözlemlenmiştir ve burada redüklenen Si’um altlık malzeme üzerinde mantar benzeri bir morfolojide olduğu gözlemlenmiştir. Sürenin 2.5 dakikaya çıkmasıyla beraber kalınlık 120 µm’ye daha sonra 5 dakika elektroliz ile beraber 250 µm’ye çıkmıştır. Sürenin artmasıyla beraber yüzeyde toplanan Si elementinin mantarları da büyümeye başlamış ve yüzeyde genişleşmişlerdir. Sürenin 7.5 dakika olmasıyla beraber bu mantarcıklar birleşmiş ve düzgün bir film oluşumu gerçekleşmiştir. Bu birleşme sırasında bazı bölgelerde boşluklar olduğu ve buralarda elektrolit hapsolabildiği bu yüzden de nokta-EDS analizlerinde iç kısımlarda Ca ve Cl elementlerine rastlandığı gözlenmiştir. Elde edilen total Fe-Si tabakasının zamana bağlı değişimi Fick’in ikinci kanununa göre üstel bir ilişki olduğu için elde edilen deneysel verilere üstel bir fonksiyon oturtulmuştur. $y=69,934x^{0,7513}$ denkleminin uyumluluğu $R^2=0,9813$ ’tür.

Akım yoğunluğu ve süre için belirlenen optimum koşullar baz alınarak farklı sıcaklıklarda oluşan tabakanın kalınlığında ve gözlenebilecek fazlardaki değişiklikler incelenmiş ve yüksek sıcaklık fazlarına ait olabilecek kompozisyonlar ve difüzyon profilleri tespit edilmiştir.

1200°C’de iki farklı sonuç elde edilmiştir. Bir sonuçta 400 µm’lik kalınlıkta atomca % 57’lik Si bölgesi gözlemlenmiştir. Bu kompozisyon faz diyagramında ikili bölgeye denk gelmektedir. Bu yüzden faz dönüşümünün numunelerin hızlı soğutulması sebebiyle tamamlanamadığı yorumu yapılmıştır. Diğer yandan ikinci sonuçta yaklaşık 800 µm’lik Fe_2Si fazına karşılık gelen bir yapı elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre 400 µm’lik tabakada altlık malzeme kompozisyonuna geçerken arada oluşmuş olabilecek Si zengini bölgeler difüzyon bariyeri olarak davranmış olabileceği düşünülmektedir. İkinci sonuçta ise Fe_2Si ’nin hiçbir difüzyon bariyeri ile karşılaşmadığı için bu mesafelere kadar büyüebildiği düşünülmektedir. Bu yorumu destekleyen bir diğer deneysel sonuç da 7.5 dakika elektroliz sonucunda yaklaşık 550 µm’lik bir tabakanın elde edilmiş olmasıdır. Sıcaklığın 1100 ve 1000°C’ye düşürülmesiyle yüksek sıcaklık fazlarından Fe_2Si tabakası 200 ve 100 µm olarak elde edilmiştir. 850°C sıcaklıkta tabaka kalınlığı ~13 µm’de kalmıştır.

Daha homojen bir Si difüzyon profili eldesi amacıyla elektroliz yapıldıktan sonra akımsız olarak numuneler 5-10-20 dakika elektrolit içerisinde 1200°C’te bekletilerek

difüzyon ile tabakanın homojenizasyonu hedeflenmiştir. Faz homojenizasyon uygulamasında öngörünün aksine yüzeyde redüklenen Silisyum elektrolit ile reaksiyona girerek geri çözünmüştür. Buna bağlı olarak yüzeyde Si fakirleştiği ve tabaka kalınlığında kayıp yaşandığı gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlardan yola çıkarak tez çalışmasının ana hedefi olana yüksek Si içeren çelik sacların tek aşamada üretimi için elektrolit içerisinde difüzyon tavlaması yapılacaksa katodik koruma ile veyahut atmosfer kontrollü bir reaktör içerisinde kaplanmış malzemenin homojenizasyon tavlamasına tabi tutulmasıyla yapılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



AN ALTERNATIF METHOD IN PRODUCTION OF HIGH SI CONTENT FE-SI ALLOYS: MOLTEN SALT ELECTROLYSIS

SUMMARY

Fe-Si alloys are widely used in electrical applications due to their exceptional soft magnetic properties. Electric motors and transformers are among the most common use cases. In order to obtain the low hysteresis losses that is required by the applications mentioned above, 6.5wt. % Si content is the optimum. However, when those high concentrations are attempted, B2 and D0₃ ordered phases are observed leading to catastrophic decrease of ductility of the material. This decrease in ductility prevents the thin sheet production which is a requirement in applications such as transformers, by conventional rolling techniques. Many different production methods have been proposed to obtain high Si content in Fe-Si alloys such as chemical or physical vapor deposition, hot dipping and thermo-mechanical recipes. In all of those methodologies, the starting material is 3 wt. % Si containing steel. Firstly, Si is deposited onto the surface; afterwards, diffusion annealing is conducted to obtain homogeneous concentration throughout the cross-section.

Furthermore, in order to meet the requirements of photovoltaic applications in terms of purity, FFC-Cambridge method has been proposed as an alternatif to carbothermic route. In those attempts, it was seen that SiO₂ can be dissolved in CaCl₂ electrolyte and then can be deposited onto the cathode surface continuously, rather than solid state reactions.

Here in this thesis, using inexpensive, environmentally friendly and earth-abundant SiO₂ as precursor with a water-soluble CaCl₂ electrolyte which has no disposal problems, high Si content Fe-Si alloys have been tried to be produced starting from the low carbon none alloyed steel after whatever the geometry it is given. By this, it is shown that this method can be an alternative in Fe-Si alloy production and can solve the industrial problem mentioned above.

First of all, cycliv voltammetry (CV) experiments were conducted at 1100°C in a CaCl₂ electrolyte, and SiO₂ and CaO were added after each voltammogram obtained in order to observe the effect of each species. W wire was used as working electrote, and graphite was both counter and reference electrote. The temperature was selected as 1200°C because it is above the D0₃ phase formation which prevents Si diffusion. Secondly, current density experiments were conducted in an 2.5wt% CaSiO₃ containing CaCl₂ electrolyte varying the density as 25-50-100-200 and 500 mA/cm². Thirdly, the effect of time was observed by varying electrolyses time as 1-2.5-5-7.5-10 minutes at a fixed current density and time. Fourthly, the effect of temperature was examined via changing temperature from 1200°C to 1100-1000-850°C. Lastly, to allow molten salt temperature to diffusion anneal specimen, the current was cut and specimen was leaved inside the molten salt for 5-10-20 minutes in addition to 10 minutes electrolyses.

As the result of cyclic voltammetry expeirmental studies, the reduction mechanism of Si was determined in CaCl₂-CaO-SiO₂ electrolyte as 2 step reaction.



The trends observed in CV experiments were in a good correlation with the ones observed in the literature. The addition of CaO inside the $\text{CaCl}_2+\text{SiO}_2$ electrolyte seems to make SiO_2 reduction more energetically favourable by lowering the reduction potentials. Moreover, in the more cathodic regions after SiO_2 reduction, Ca-Si alloy formation was observed. Since this formation was stated as a slow one in the literature, the Ca-Si alloy formation related region was gradually expanding.

In spite of the fact that it can be used to determine the superlattice peaks, XRD technique was inefficient to characterize the phases obtained after the electrolyses. The formation or the inability to form superlattice structure and the intermetallic phases that are expected in the diffusion zone but not seen visually in the cross-sectional examinations made the characterization of specimens problematic.

In the content of thesis, different temperature, time and current densities were tried and zones that were interpreted as Fe_3Si , Fe_2Si , FeSi ve FeSi_2 phases were detected. Si-rich black zones were always present in the diffusion zone near bulk material with 68 at. % or 51 at. % composition and spherical morphology, thought to belong to FeSi_2 and FeSi , respectively. In almost every specimen, the concentration profiles coincided with the two phase region of commonly accepted binary equilibrium phase diagram. According to the theory, diffusion happens in the direction of lowering the chemical potential which is the change in Gibbs free energy according to change in concentration. If two phase regions were to be observed in the diffusion couples, since that would mean constant chemical potential, the diffusion would stop. That is why there are no two phase regions in the diffusion couples. Depending on that information, it has been thought that due to the fact that the specimens were quenched in water in order to prevent the severe surface oxidation, the phases had no time to transform into their equilibrium state, and they were stopped in a metastable phase. Furthermore, since the experiments were conducted at 1200°C , there might not be enough driving force to transform the phases in a kinetically meaningful time. As a result, concentrations coinciding with two phase regions were observed.

Si was able to diffuse into $400 \mu\text{m}$ depth under the conditions of 1200°C , 500 mA/cm^2 and 10 minutes into the 1018 steel substrate.. When the current density was lowered to 200-100-50 and 25 mA/cm^2 , the Fe-Si layer thickness was also lowered in nearly linear manner to 185, 125, 91 and $53 \mu\text{m}$. This linear decrease in Fe-Si layer thickness was in a good correlation with the thin-film solution of Fick's second law. The experimental data was fitted a linear equation of $y=0.7062x + 47.221$ and the good of fitness is $R^2=0.9963$.

After the scanning of different current densities, 500 mA/cm^2 was determined to be the optimum current density due to the observation that it was able to supply the required Si content and resulted in a sound Fe-Si layer.

At constant temperature and current density, the effect of time on Fe-Si layer (alloy) formation mechanism was examined via scanning electron microscopy. 1 minute electrolysis resulted in $75 \mu\text{m}$ thickness and the morphology of Si reduction was mushroom-like on the substrate surface. When the duration of electrolyses has increased to 2.5 minutes and 5 minutes, the thickness increased to $120 \mu\text{m}$ and $250 \mu\text{m}$, respectively. With the increase of electrolysis time, those mushroom-like

structures has grown and expanded and at 7.5 minutes, it was observed that sound film formation has achieved. This expansion and growth of Fe-Si layer may cause voids inside the Fe-Si layer and result in Ca and Cl detection encountered from time to time inside the diffusion zone. The gathered experimental data regarding the effect of time on diffusion depth was correlated with the Fick's second law as exponential manner. The fitted equation is $y = 69.934x^{0.7513}$ and the good of fitness is $R^2 = 0.9813$.

After fixing the current density and time, the effect of temperature was examined via scanning electron microscopy. There were two different results regarding the 1200°C. In the first one, 400 µm thick 57 at. % Si containing diffusion zone was observed. This composition corresponds to two phase region of Fe-Si phase diagram. Due to this fact, it was thought that quenching after experiments in order to lower the surface oxidation resulted in unfinished phase transformation as explained above. In the second result, 800 µm thick layer was observed with the composition corresponding to Fe₂Si. According to these results, in the first result there were Si-rich zones. Those zones may behave as a diffusion barrier so the thickness was 400 µm, unlike 800 µm Fe₂Si region detected, which may grow without any diffusional obstacle. The second result was also supported by the 7.5 minute experimental result, where 550 µm Fe-Si layer was detected. When the temperature was lowered to 1100 and 1000°C, high temperature phase Fe₂Si was grown as 200 and 100 µm, respectively. At 850°C, the thickness was ~13 µm.

In order to obtain more homogeneous diffusional profiles, after the electrolysis, the cathodic current were cut and the specimen made wait inside the molten electrolyte for 5-10-20 minutes at 1200°C. By doing that, the idea was to lower two-step production route of Si-rich Fe-Si alloys encountered in the literature, being depositing Si onto the surface and then diffusion annealing to allow diffusion of Si into the substrate, to one step. This diffusion annealing attempt was not successful and the reduced Si was reacted with electrolyte and dissolved back, leaving Fe-rich skeleton. This back-dissolution seems to be selective from phase to phase. The foundation of this idea is that when the 500 mA/cm² specimen is examined, there are Si rich and Fe rich zones in Fe-Si layers like grain-boundary segregation. One of those regions may behave more active in back-dissolution leaving the observed skeleton.

Regarding that result, in order to achieve one of the main goals of this thesis, i.e., production in one step, Si had to be diffusion annealed inside the electrolyte with cathodic protection or the electrolyses has to be conducted in an atmosphere controlled reactor and diffusion annealed inside the reactor.

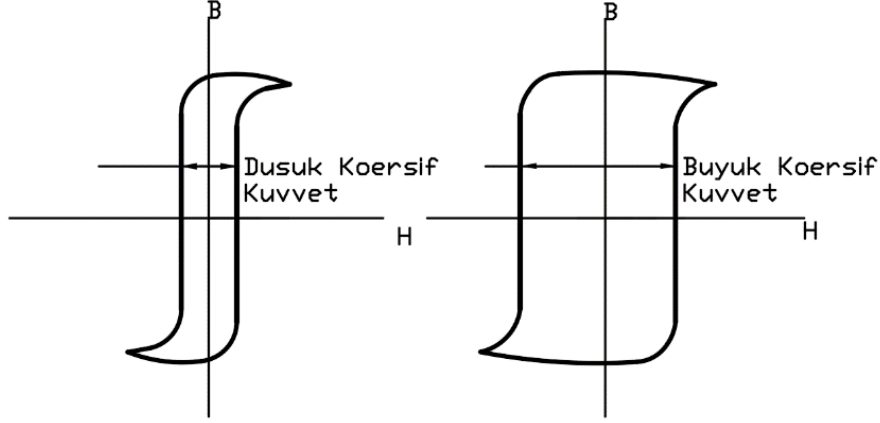
1. DEMİR-SİLİSYUM (FE-Sİ) İKİLİ KATI ÇÖZELTİSİ

1.1 Fe-Si İkili Alaşım Sistemi

Günlük yaşantımızda bildiğimiz manyetik malzemelerin karakterleri farklılıklar göstermektedir. Bunlardan insanlığın karşılaştığı ilk manyetik malzeme türü¹ olan sert manyetik malzemeler mıknatıslayıcı alan kaldırıldıktan sonra bile indüklenmiş manyetik alanı korurlar ve histeresis eğrilerinin ortasında kalan alan büyüktür. Diğer yandan, manyetizasyon davranışlarında çok hızlı değişiklik oluşturulabilen malzemeler yumuşak manyetik malzemeler olarak tanınırlar. Bu yumuşak manyetik malzemelerin görece olarak küçük dış manyetik alanlardan büyük manyetizasyonlara erişebilmesi ve AC uygulamaların ihtiyaç duyduğu ters yönde mıknatıslanım için gerekli koersif kuvvetin² düşük olması sebebiyle bu malzemelere “yumuşak” manyetik malzemeler adı verilir. Şekil 1.1’de yumuşak ve sert manyetik malzemeler için şematik histeresis çevrimleri grafikleri verilmiştir. Diğer bir deyişle, manyetik açıdan yumuşak malzemeler, küçük bir manyetik alan içerisinde hemen manyetize olabilen ve aynı eşit kolaylıkta çok küçük bir kalıntı manyetik indüksiyonla beraber manyetikliği giderilebilen malzemelerdir. Bu karakterleri sayesinde AC uygulamalar için idealdirler.

¹Loadstone = Manyetit

²Eşlenmemiş elektron konfigürasyonuna sahip malzemelerde görülen net manyetik momentler malzeme içerisinde manyetik bölgelikler oluştururlar. Bu bölgeliklerin içerisinde manyetik yönelim aynı iken bölgelikler arası manyetik yönelim farklıdır. Genelde bu manyetik bölgeliklerin net manyetik toplamı sıfırdır. Dışarıdan bir manyetik alan uygulanmasıyla beraber bu rastgele bölgelikler manyetik alan yönünde hizalanmaya zorlanırlar ve her bir manyetik bölgelik “Bloch” duvarı denen sınırlarla ayrılırlar. Bu duvarlar her bir bölgenin sahip olduğu net oryantasyondan diğer bölgenin sahip olduğu oryantasyona geçişin olduğu bölgelerdir. Uygulanan dış manyetik alanla aynı oryantasyona sahip olan bölgelik büyürken diğer bölgelik küçülür ve bu “Bloch” duvarları hareket eder. Bu sürecin sonunda bütün bölgelikler hizalanır ve bu olduğunda doyma manyetizasyonuna (Eng: Saturation magnetization) ulaşılır. Bu değer bir malzeme için elde edilebilecek en yüksek manyetizasyondur. Çevrimsel koşullarda indükleyici manyetik alan H sıfırlandığı halde malzeme içerisinde kalıntı indüksiyon B kalmasının sebebi işte bu duvarların hareketi ve harekete karşı direncidir. Bu belli bir yönde mıknatıslanmanın terse döndürülmesi istendiğinde karşılaşılan dirence koersif (Eng: coercive) kuvvet denir [2].



Şekil 1.1 : Sırasıyla yumuşak ve sert manyetik malzemeler için şematik histeresis eğrileri [2].

Transformatörler, motorlar ve jeneratörler zamanla değişen indüklenmiş manyetik alan temeline dayanan elektrik makinaları olduğu için yumuşak manyetik özellikler bu makinaların yapımında tercih edilmektedirler [2].

Fe, Ni ve Co gibi 3d seviyelerinde eşlenmemiş elektron bulunduran malzemeler, ferromanyetik³ davranış gösterirler. Bu elementlerden Fe'in Si ile alaşımlandırılması sonucu elde edilen malzeme sınıfına "Elektrik Çelikleri" denmektedir ve yukarıda bahsedilen uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır [3]. Fe'in Si ile alaşımlandırılması sonucu Fe'in elektrik direncinin artması, manyetik anizotropi⁴ sabitinin düşmesi ve manyetostriksiyon⁵ davranışının azalması ile beraber Fe'in manyetik özellikleri

³ Malzemelerin manyetik özellikleri beş sınıfa ayrılabilir: (i) Diyamanyetik, (ii) Paramanyetik, (iii) Antiğerromanyetik, (iv) Ferrimanyetik ve (v) Ferromanyetik. Diyamanyetik malzemeler dışarıdan uygulanan manyetik alanın tersi yönünde manyetik alan oluşturacak şekilde bir etki oluşturan malzemelerdir ve bu malzemelerin (Cu, Si, Au) manyetik duyarlılıkları negatiftir. Paramanyetik malzemeler manyetik alanla uyumlu bir şekilde hizalanırlar ve manyetik duyarlılıkları pozitifdir. Dışarıdan uygulanan manyetik etki ortadan kalktığında manyetizasyonları kaybolur. MnO, NiO veya Cr gibi malzeme içinde net manyetik momente sahip bölgeleri olan fakat toplamda net manyetik momentin sıfır olduğu malzemelere antiğerromanyetik malzemeler denir. Ferrimanyetik malzemelerde net manyetik momente sahip bölgeler birbirine zıt yerleşmişlerdir ama birbirlerini tamamen sönmüleyememektedir. Bu yüzden bu malzemelerde azalmış manyetik etki gözlemlenir. Son olarak ferromanyetik malzemeler dışarıdan uygulanan küçük bir manyetik alanla bile çok yüksek manyetize edilebilen malzemelerdir [2].

⁴ Koersif kuvvet malzemenin kristal yapısıyla ilişkilidir. Mıknatıslanma yeteneğinin kristalografik yöne bağıllığı manyetik anizotropi (Eng: magnetocrystalline anisotropy) olarak bilinir. Fe için (100) yönü en kolay mıknatıslanmanın olduğu yöndür [1-2].

⁵ Manyetik durumun değişmesine bağlı olarak boyut değişikliği gözlemlenebilir. Buna manyetostriksiyon denir. En genel terimlerle manyetostriksiyon manyetik etkileşimlerin kristal örgünün birim gerinmesine bağlı olmasının sonucudur. Sonuç olarak, manyetik alan malzemenin boyutlarını etkileyebilir. Fe için manyetostriksiyon yönlerine bağlı olarak değişiklik gösterebilir [8].

iyileşir [4-7]. Si miktarının malzeme içerisinde artması doğal olarak Fe miktarının fraksiyonel olarak malzeme içerisinde azalmasıyla sonuçlanır ki malzemenin manyetik özellikleri Fe atomları tarafından sağlanmaktadır. Si miktarının artışıyla beraber gelen yukarıda bahsedilen iyileşmelere paralel olarak Fe' miktarındaki düşüşle paralel doyma manyetizasyonu düşse bile, bu malzemede hala uygulamaların ihtiyaç duyduğu doyma manyetizasyonu sağlanabilmektedir ve Fe'in manyetik özellikleri kontrol edilebilmektedir [6]. İşte bu yüzden Fe-Si alaşımları üzerine araştırmalar artarak devam etmektedir.

Fe'in ilk kez Si ile alaşımlandırılması, iki elementin ilk kez birlikte ergitildiği 19.yüzyıla kadar uzanır [9]. Malzemenin Si ile alaşımlandırılması sonucunda daha sert ve kırılğan malzemelerin elde edilebileceği bu malzeme grubunun ilk gözlenen özelliği olmuştur ve 1900'lü yıllardan beri Sir R. Hadfield'in Si içerikli çeliklerin saf çeliğe göre daha iyi yumuşak manyetik özellikler gösterdiğini ispatlamasının ardından, Fe-Si alaşımları ticari olarak da üretilmeye başlanmıştır [10]. Malzemenin potansiyelinin ilk keşfinden günümüze kadar Fe'in manyetik özelliklerinin kontrolü ve iyileştirilme çabaları Si ile alaşımlandırılması yoluyla süregelmiştir. Malzemenin ne kadarlık bir Si içeriğine sahip olması gerektiği sorusunun yanıtı ağırlıkça % 6.5 Si içeriğidir çünkü bu seviyede manyetostriksiyon neredeyse sıfırlanmakta ve manyetik anizotropi azalmaktadır. [3, 10-13]. Ayrıca alaşımda Si miktarı arttıkça spesifik elektrik direnci 40'tan 82 $\mu\text{Ohm.cm}$ düzeylerine çıkar ki bu da Eddy akımları kayıplarının azalmasını sağlar.[3]. Yüksek Si içeriğine sahip kalıntı gerilimi olmayan, tanesi yönlendirilmiş veyahut yönlendirilmemiş olarak sac Fe-Si üretilmesi temel hedeftir. Geleneksel çelik üretiminde kullanılan alaşımlandırma ikincil metalurji işlemleri ve haddeleme yoluyla sac üretilmesi yöntemleri, yüksek Si içeriğine sahip Fe-Si alaşımlarının üretiminde düzenlenmiş fazlar sebebiyle yaşanan kırılğanlık artışı nedeniyle yetersiz kalmaktadır. Optimum koşulun ağırlıkça % 6.5 Si içeren Fe alaşımı olmasına rağmen, endüstride ağırlıkça % 3 Si içeriğindeki Fe alaşımı kullanılmak zorunda kalınmıştır [14]. Geleneksel yöntem alternatif olarak geliştirilen, yüksek Si içerikli Fe-Si alaşım üretiminde kullanılan ve aşağıda listelenen yöntemlerin toz metalurjisi hariç ortak özelliği hali hazırda ağırlıkça % 3 Si içeriğine sahip altlık malzemeden başlayarak yüzeyde Si biriktirme ve daha sonrasında difüzyon tavlama yoluyla kompozisyonun homojenleştirilmesi olmak üzere 2 basamaktan oluşuyor olmasıdır.

- i. Sıcak daldırma [34,35]
- ii. SiCl_4 ve SiH_4 gibi öncüller kullanarak kimyasal buhar biriktirme ve difüzyon tavlama [36-39]
- iii. Gaz atomizasyon [40]
- iv. Toz metalurjisi [10]

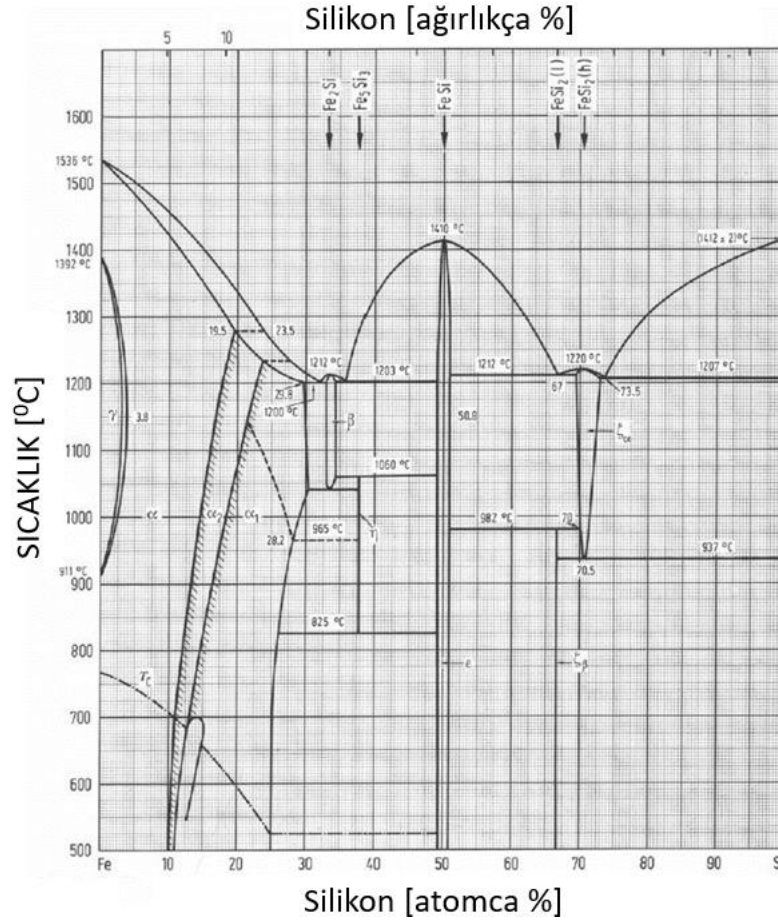
Bütün bu yöntemlerden yalnızca kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi Japon NKK firması tarafından ticari olarak kullanıma alınmıştır. Ticari olarak kullanılabilmesi KBB tekniği için bir avantaj olsa bile Si öncülü olarak kullanılan SiCl_4 gazı korozyon bir gaz olması ve reaksiyon ürünü içerisinde demir klorürü içermesi bu yöntemi çevresel açıdan sorgulanır kılmaktadır. Dahası, bu yöntemde başlangıç altlık malzemesi hali hazırda ağırlıkça % 3 Si içeriğine sahip çeliktir.

Yukarıda bahsedilen geleneksel yöntemin yüksek Si içeriğinde Fe alaşımı üretiminde yaşadığı kısıtlamanın sebebi Şekil 1.2’de verilen Fe-Si ikili faz diyagramından⁶ görülmektedir. Faz diyagramında Fe zengini bölgeden başlayarak sırasıyla α , α_2 ve α_1 bölgeleri görülmektedir. α ile gösterilen faz hacim merkezli kübik yapısıdır ve alaşım elementlerinin kristal örgüsünün latis noktalarından herhangi birine gelebilmesi malzeme içindeki atomal fraksiyonlarına bağlıdır, yani kafes yapısında yerleşim raststıdır. Buna karşın α_2 fazı göz önüne alındığında ise bu yapı CsCl kristal yapısı ile tarif edilen B2 düzenlenmiş fazıdır⁷. Artan silis içeriği ile oluşan α_1 fazı ise D0_3 olarak karakterize edilen bir süperlatis yapısıdır ve teknolojik olarak ağırlıkça % 6.5

⁶ Bu faz diyagramı literatürde en çok kabul gören faz diyagramı olmakla birlikte katı eriyik bölgesindeki faz bölgeleri hala tartışmalıdır.

⁷ Metal bilminde katı çözeltilerin karakterize edilmesinde atomlar arası bağ parametresi Ω tanımlanmaktadır. A-B ikili alaşımı için bu parametreye eğer sıfırsa A-A, B-B ve A-B atomlar arası bağların enerjileri birbirine eşittir. Eğer $\Omega > 0$ ise A-A ve B-B atom bağları, A-B atomlar arası bağlarından daha kuvvetli olacağı için katı eriyiği oluşturan bileşenler kendi içlerinde gruplaşma eğilimi gösterirler. Diğer yandan $\Omega < 0$ ise A-B bağları, A-A ve B-B bağlarından kuvvetlidir. Böylece A atomları en yakın komşu olarak B atomlarına sahip olma eğilimi gösterir. İşte bu negatif karışım entalpisine sahip katı çözeltilerde belli bir kritik sıcaklığın altında elementlerin kendinden hariç atomları en yakın komşu olarak tercih etmesi sonucu olarak gerçekleşen faz dönüşümüne düzenleşim dönüşümü (Eng: Ordering Transformation) denir. Düzen metal bilminde genel olarak tekrarlı atomik örgülerin yani kristal yapıların oluşmasını ifade etmektedir. Düzenleşim dönüşümündeki vurgu ise atomların kristal noktalarına yerleşimlerinde rastgelelikten saparak tercihi latis noktalarına yerleşmesi durumudur. Böylece A ve B elementlerine ait alt latisler oluşmakta olup yapı bu alt latisler üzerinden tarif edilmeye başlanabilir [16].

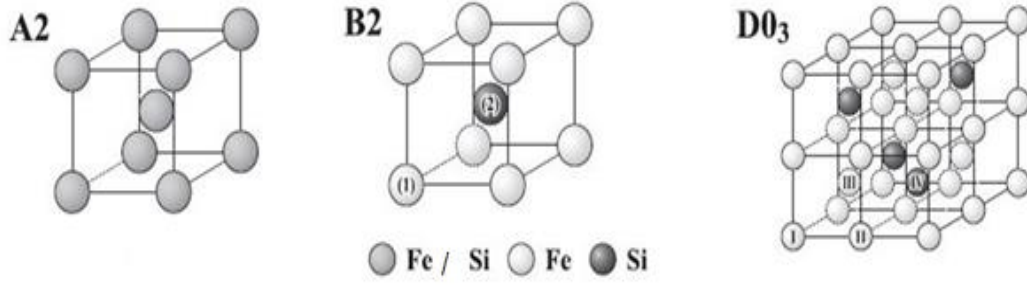
Si içeriğindeki çeliğin konvansiyonel yollarla üretilememesinin sebebi bu fazın oluşumu sonucu malzemenin gevrekleşmesidir.



Şekil 1.2 : Kubachewski tarafından oluşturulan Fe-Si ikili denge faz diyagramı [15].

1.2 Düzenlenmiş Fazlar Ve Özellikleri

Teknolojik ve ekonomik öneminden dolayı, Fe-Si alaşımlarının kristal yapısının ve geçirdiği düzenleşim dönüşümlerinin anlaşılması kritik öneme sahiptir. Bu dönüşümlerin anlaşılması; manyetik özelliklerin açıklanmasının yanı sıra, bu malzemenin zayıf yanlarının da *-kırılganlık ve dolayısıyla yüksek üretim maliyeti-* irdelenmesinin ve çözüm üretilmesinin yolunu açar. Fe, faz diyagramından görülebileceği üzere 1280° C’de atomca yaklaşık % 19.5 Si seviyelerine ulaşan, oldukça yüksek Si çözünürlüğüne sahiptir. Düşük sıcaklıklarda bu çözünürlük limiti atomca % 10-12 Si seviyelerine iner. Çözünürlük limiti aşıldıktan sonra Fe₃Si, FeSi, FeSi₂ gibi demir silisit yapıları oluşur [19]. Fe-zengin bölgede görülen düzenleşim dönüşümleri ve oluşan fazların kristal yapıları Şekil 1.3’te verilmiştir.



Şekil 1.3 : Fe-Si ikili denge faz diyagramında Fe-zengin bölgede görülen düzenleşim dönüşümleri [17] .

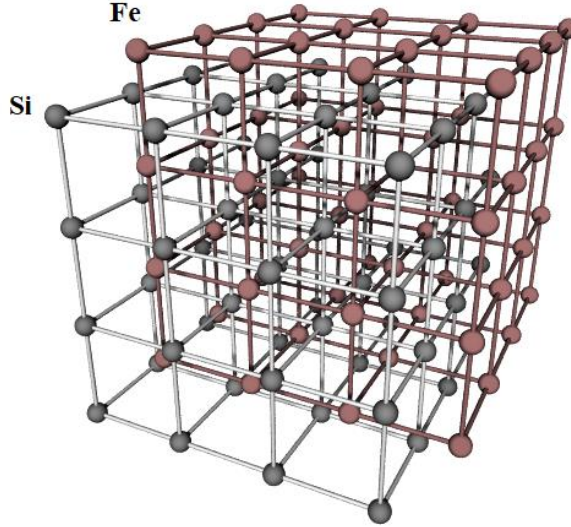
Şekil 1.3'te verilen A2 yapısında her bir alt örgü atomik pozisyonları eş değer durumdadır. En yakın komşu atom pozisyonlarında rastgelelikten sapma başladığı zaman B2 ile adlandırılan faz oluşmaya başlar ve ikinci en yakın komşu atomlarında da atomların latis pozisyonlarını tercih etmelerindeki olasılık rastsallıktan sapmanın başlamasıyla D0₃ fazı oluşur. Sonuç olarak buradaki faz dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir [18]:

- i. Düzensiz A2 fazı → Birinci en yakın komşuların düzenlendiği basit HMK B2 fazı
- ii. B2 → ikinci en yakın komşu atomlarının da düzene girdiği D0₃ süperlatis yapısı

Şekil 1.3'te D0₃ yapısı için I, II, III ve IV ile numaralandırılan 4 farklı latis noktası gösterilmiştir. Bu pozisyonlar sırasıyla (0,0,0), ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) ve ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$) pozisyonlarına karşılık gelmektedir. Si atomları yalnızca IV numaralı atomik pozisyonlara yerleşebilir. Bu yüzden; Fe atomları yapısal ve manyetik olarak eş değer I ve II bölgelerinde, tetrahedral simetriye sahip olarak III pozisyonuna yerleşmiş Fe ve IV pozisyonunda Si atomlarıyla çevrelenmiştir. III pozisyonuna yerleşen Fe atomları ise sekiz tane I ve II konumuna yerleşmiş Fe atomları ile oktahedral simetriye sahip olacak şekilde çevrelenmiştir. Yaklaşık olarak atomca % 10-25 Si aralığında stokiyometrik olmayan D0₃ fazı oluşabilir ve belli bir komşu atom türü ve sayısı değişebilir⁸. B2 yapısı 0.2840 nm örgü parametresine sahiptir ve bu değer neredeyse

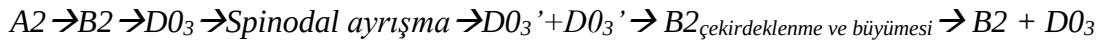
⁸ Fe-Si alaşımlarının bu kadar sık çalışılmasının bir diğer sebebi de budur. I, II ve III noktalarına yerleşen Fe atomları komşu atomlarının değişmesi sebebiyle farklı manyetik momentler gösterirler. Bu sayede stokiyometrik olmayan yapı oluşturulduğunda, periyodik tabloda Fe'in sağında ve solunda

A2 latis fazının 0.2886 nm değeri ile aynıdır [19]. Bu yapının uzay grubu P_{m3m} 'dir ve kristal yapısı Şekil 1.4'te gösterildiği gibi iç içe geçmiş iki basit kübik yapı olarak alt örgülere bölünebilir.



Şekil 1.4 : B2 yapısının iç içe geçmiş basit kübik kristal olarak şematik gösterimi [20].

İlave olarak, faz diyagramı incelendiğinde katı eriyik bölgesinde bir iki fazlı bölge gözlemlenmektedir. Bu bölgede Raviprasada ve Chattopadhyay'e göre [18] spinodal bir ayrışma gözlemlenmektedir ve ayrışmanın mekanizması şu şekildedir:



Gonzalez ve Houbaert'in gerçekleştirdiği çalışmaya göre bu ayrışmanın sebebi manyetik etkilerdir [10]. Faz diyagramından görülebileceği üzere Si içeriğindeki artışa bağlı olarak Curie sıcaklığı azalmaktadır. İnden tarafından gerçekleştirilen elektron mikroskobu çalışmaları göstermiştir ki Curie sıcaklığının⁹ altında manyetik etkilerle beraber B2 ve D0₃ fazlarının spinodal ayrışması için gerekli itici güç manyetik

kalan metaller farklı atomik pozisyonları tercih eder ve alaşımlandırma ya da doplama ile farklı manyetik özellikler elde edilebilir.

⁹ Ferromanyetik malzemelerin sıcaklığı arttığında, termal enerjiden dolayı manyetik bölgelerin mobiliteleri artar ve böylece mıknatıslayıcı etki ortadan kaldırıldığında hizalanmış manyetik bölgelerin oryantasyonlarını korumaları zorlaşır, çünkü gerekli koersif kuvvet azalmıştır. Böylece malzeme paramanyetik davranışa geçer. Curie sıcaklığı; manyetik bölgelerin, manyetik alan kaldırıldıktan sonra bile hizalanmış olarak kalabileceği kritik sıcaklık olarak tanımlanabilir. Buradan hareketle, Curie sıcaklığının altında malzemenin manyetik olarak düzenleme dönüşümü geçirdiği söylenebilir [2].

düzenlenme ile sağlanır ve ikili bölge gözlemlenir [20]. Si miktarı arttıkça yapıdaki Fe içeriği azalacağından dolayı Curie sıcaklığı da azalır. Yukarıda belirtilen fazlara ek olarak, faz diyagramında FeSi ve FeSi₂ gibi intermetalik fazlar da gözlemlenmektedir.

A₂↔B₂ ve B₂↔D₀₃ fazlarının dönüşümleri Curie sıcaklığının üzerinde ikinci dereceden dönüşümler¹⁰ kategorisine girmektedir [21]. Düzenleşim dönüşümlerinin bu yapısı faz kararlılık sınırlarını ayıran çizginin taralı şekilde verilmesiyle belirtilmiştir. B₂↔D₀₃ faz dönüşümü Curie sıcaklığının üzerinde olup olmamasına bağlı olarak karakter değiştirebilir. Curie sıcaklığının altında bu dönüşüm birinci derecedendir ve çekirdeklenme/büyüme mekanizması ile oluşur [18, 20, 21]. Birinci ve ikinci dereceden düzenleşim dönüşümlerinin ayırt edilmesi önemlidir çünkü dönüşümün sonucunda oluşacak mikroyapı ve dönüşümün kinetik karakteri dönüşümün derecesine bağlıdır [22]. Örnek olarak, birinci derecede bir dönüşüm çekirdeklenme ve büyüme süreciyle gerçekleşirken, daha yüksek dereceli dönüşüm malzeme içerisinde homojen olarak gerçekleşebilir [22]. Buna göre A₂ → B₂ dönüşümü hızlı soğutma yoluyla baskılanamazken, B₂ → D₀₃ dönüşümü yüksek soğutma hızlarında baskılanabilir [3]. Artan soğutma hızıyla D₀₃ yapısı küçülüp en sonunda yok olurken, B₂ yapısı küçülse bile, hızlı soğutma ile oluşması engellenmemektedir [3]. D₀₃ fazının oluşumu için gerekli kritik sıcaklığın malzemenin Si içeriğine bağlı değişimi Tablo 1.1’de verilmiştir. Tablo 1.1’den de görülebileceği üzere düzenlenmenin bozulması için gerekli sıcaklık artan Si miktarıyla beraber artmış ve stokiyometrik 3:1 oranında maksimuma ulaşmıştır. Buradan hareketle Fe₃Si yapısının oldukça kararlı olduğu ve oluşum sıcaklık değeri neredeyse alaşımın ergime sıcaklığına geldiği anlamına gelmektedir. Buradan da belirtilen

¹⁰ Düzenleşim dönüşümleri iki sınıfa ayrılabilir: (i) **Birinci dereceden dönüşümler:** Bu dönüşümlerde Gibbs serbest enerjisinin birinci türevleri süresizdir. Bir katının ergimesi veya katılaşması bu tarz bir dönüşümdür. Kritik sıcaklıkta dönüşen her iki faz da ortamda bulunabilir ve aralarında yüksek serbest enerjili ara yüzeyler oluşur. Aşırı soğutulmuş koşullarda yarı-kararlı fazlar mümkündür.

(ii) **İkinci dereceden dönüşümler:** Bu dönüşümlerde Gibbs serbest enerjisinin ikinci türevleri - $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$, $\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$ -süresiz birinci türevleri - $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$, $\frac{\partial G}{\partial P} = V$ - süresizdir. Fazlar arasında kritik sıcaklıkta ara yüzey oluşmaz ve fazlar aynı anda gözlemlenmezler. Çekirdeklenme ve büyüme konsepti uygulanamaz. Termal olarak aktive edilmiş süreçlerdir ve tamamlanması için sonlu süreye ihtiyaç duyarlar [22]. Bazı dönüşümler çok yavaş ilerleyip su verme ısı işlemine imkan tanır, böylece yüksek sıcaklık yapıları düşük sıcaklıklarda incelenebilir [16].

kompozisyonda malzemenin katılaşmasından itibaren yapının DO_3 fazına dönüşme eğiliminde olduğu sonucu çıkartılabilir.

Tablo 1.1 : Fe-Si alaşımında DO_3 düzeninin oluşumu için gerekli kritik sıcaklıklar [26].

Si içeriği [atomca %]	Kritik Sıcaklık [$^{\circ}C$]
10,9	900
13,8	990
16,1	1040
18,2	1060
22	1100
25,5	1120
26,9	1120

1.2.1 Düzenlenmiş Fazların Mekanik Özelliklere Etkisi

Silikon çeliğinin kırılgan doğası ilk gözlemlenen özelliklerindendir [9]. Deforme edilmiş çelikte görülen kayma çizgileri dalgalı bir karaktere sahiptir ve bu kayma çizgileri atomca % 7.65 Si içeriğinden sonra kaybolur çünkü artan Si içeriğine bağlı olarak istiflenme hata enerjisi çok azalır [23]. Bu yüzden dislokasyon hareketleri zorlaşmaktadır ve kırılganlığın artmasının bir sebebi budur. Diğer yandan dislokasyon konfigürasyonları, düzenlenmiş fazlarda düzenlenmemiş fazlara göre farklıdır [10]. Sıradan bir dislokasyonun düzenlenmiş bir örgüden geçişi kayma düzlemi boyunca anti-faz sınırları¹¹ yaratır ve böylece sistemin enerjisi artar. Dislokasyon hareketi yüzünden bozulan atomik düzenin yeniden kurulması gerekir. Enerji açısından uygun olduğunda, anti-faz sınırları dislokasyonların birbirine bağlanmasına sebep olur ve kısmi dislokasyonların birleşmesi ile beraber bir süper dislokasyon oluşabilir. Bu yüzden, düzenlenmiş fazlarda dislokasyonlar çiftler halinde ilerleme eğilimindedir. Bu davranışa süperlatis dislokasyonları adı verilir. Diğer bir deyişle, dislokasyon konfigürasyonu fazın düzen derecesine, yani alaşım elementi miktarı ile belirlenen anti-faz enerjisine bağlıdır. Genel olarak eğer anti-faz sınırı enerjisi yüksek ise, kısmi dislokasyonlar birbirlerine yakın kalır ve dislokasyon hareketi ve kombinasyonu görece kolaydır. Eğer anti-faz sınırı enerjisi düşükse, dislokasyonlar kısmi dislokasyonlara ayrılırlar. Superdislokasyonlar, ortalama anti-faz enerjisi için kararlı kalmakta ve çapraz kayma zorlaşıp, dislokasyonlar kümelenme eğilimi göstermektedir

¹¹ Düzenlenmiş atomik dizilim ile düzeni bozulmuş atomik dizilim arasında meydana gelen sınır

[24]. Humphreys ve Hatherly'nin yaptığı çalışmada $D0_3$ fazının oluşumunun, sünekliği B2 fazının oluşumuna göre daha fazla azalttığı bildirilmiştir [25]. Sonuç olarak, Si miktarı dislokasyon hareketini iki şekilde etkiler:

- i. Süper dislokasyon oluşumuna bağlı Peierls-Nabarro kuvvetlerinin artışı
- ii. Si miktarı arttıkça düzenlenmiş faz oluşma eğiliminin artması ve dislokasyon hareketi sonucunda bu düzenin bozulması

Düşük Si içeriklerinde, ana deformasyon mekanizması dislokasyon hareketi iken, yüksek Si içeriklerinde, dislokasyon hareketi yukarıda belirtilen sebeplerden dolayı zorlaşır ve ağırlıkça % 4 Si içeriğinden sonra da ikizlenme baskın mekanizma haline gelir [10]. Buna bağlı olarak malzemenin kırılma doğası ortaya çıkar ve deformasyon zorlaşır. İşte bu kırılma doğadan dolayı ağırlıkça % 6.5 Si içeriğindeki Fe-Si alaşımları geleneksel çelik sac üretim yöntemi olan haddeleme ile üretilmemektedir. Endüstride ağırlıkça % 3 Si içeriğinde kalınmasının sebebi bu içerikten sonra düzenlenmiş fazların yoğun olarak gözlemlenmeye başlamasıdır.

1.2.2 Düzenlenmiş Fazların Elektrik ve Manyetik Özellikler

Fe içerisine Si eklenmesiyle beraber manyetik anizotropi katsayısının ve manyetostriksiyonun azalmasından ve elektriksel direncin artmasından Kısım 1.1'in sonunda bahsedilmiştir. Narita ve Enokizono'nun gerçekleştirdiği çalışma sonuçlarına göre [11] :

- i. B2 yapısı büyüdükçe manyetik anizotropi düşmektedir.
- ii. Manyetostriksiyon $D0_3$ fazının büyümesi ile azalmaktadır ve hatta $D0_3$ fazı ile daha iyi manyetik özelliklerin toplamı elde edilmektedir.

Metalik malzemelerin elektriksel iletkenliği, kısmi olarak elektronların hareketi sırasında ne sıklıkla örgü düzensizliklerine bağlı olarak saçıldıkları ile alakalıdır. Bu düzensizlikler, düzenleşim dönüşümü geçirmemiş örgülerde termal titreşimler yüzünden gerçekleşebilmektedir. Bu yüzden, atomik düzenlenme dönüşümleri iletkenlik üzerinde oldukça etkilidir. Glaser ve Ivanick tarafından yapılan bir çalışmada, düzenlenmiş yapıda $\sim 45 \mu\Omega.cm$ seviyelerinde ölçülen elektrik direncinin, düzenlenmemiş yapı için $145 \mu\Omega.cm$ seviyesinde olduğu ölçülmüştür [26]. İlave olarak, Fe-Si alaşım sisteminin yıllardır sıklıkla çalışılıyor olmasının bir diğer sebebi de alaşım sisteminin manyetik özelliklerinin lokal Fe manyetik momentlerinin

değişmesi ile kontrol edilebiliyor olmasıdır [42]. Genel olarak, Fe-Si alaşımlarının yumuşak manyetik özelliklerini etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir [6]:

- i. Sac kalınlığı
- ii. Si içeriği
- iii. Tane boyutu
- iv. Safsızlıklar
- v. Kristalografik tekstür

1.2.3 Düzenlenmiş Fazların Difüzyon Davranışı

İkili metallerarası bileşikler, birbirinden farklı kristal yapıları olan iki metalden veya bir metal bir ametalden oluşabilirler. Bu tür malzemelerin üretilmesinde, bir türü diğeri içerisinde yayındırma çok sık kullanılan bir yöntemdir. Buna ek olarak difüzyon davranışının anlaşılması, malzemelerin yüksek sıcaklık davranışlarının anlaşılmasını da sağlar. Örnek olarak, metallerarası bileşiklerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilmesi yüksek sıcaklık mukavemetleri yani yayınma kontrollü sürünmeye bağlıdır [27]. Ayrıca fazların sahip olduğu kristal yapılarının oluşabilmesi için de difüzyon önemlidir [41,44]. Malzemelerdeki yayınma davranışının anlaşılmasında Adolf Fick'in geliştirdiği kanunlar sıkça kullanılmaktadır [28]. Kanunlar şu şekildedir:

1.Kanun:
$$J_1 = D_1 \frac{dc_1}{dx} \quad (1.1)$$

2.Kanun:
$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1.2)$$

Burada J difüzyon akısı iken, D difüzyon katsayısıdır. İlk kanun, atomların bireysel zıplamaları katı hal içerisinde rastgele bir karakter izlerken, toplam yayınmanın konsantrasyon eğimi yönünde olduğunu anlatır. Diğer bir deyişle, atomlar çok olduğu yerden az olduğu yere doğru yayınırlar¹². Burada, zamana bağlı olarak konsantrasyonlar değiştiği için konsantrasyon eğimi de değişmektedir. Konsantrasyon eğiminin zamana göre nasıl değiştiği Fick'in ikinci kanunu ile karakterize edilebilir.

¹² Aslında atomlar, kimyasal potansiyelin çok olduğu yerden az olduğu yere doğru yayınırlar. Genel kabul görmüş kanı konsantrasyonun çok olduğu yönden az olduğu yöne doğru difüzyonu ifade etse de tersi olduğu durumlar da gözlemlenebilir [Bknz: Up-Hill Diffusion] [16].

Birbiri içerisinde yayınan atomik türlerin yarıçapları birbirine yakın olduğu zaman, bu tür yayınma davranışına yeralan difüzyonu denmektedir. Bu durumda her iki tür için de ortak bir yayınma katsayısı tanımlanmaktadır [28]:

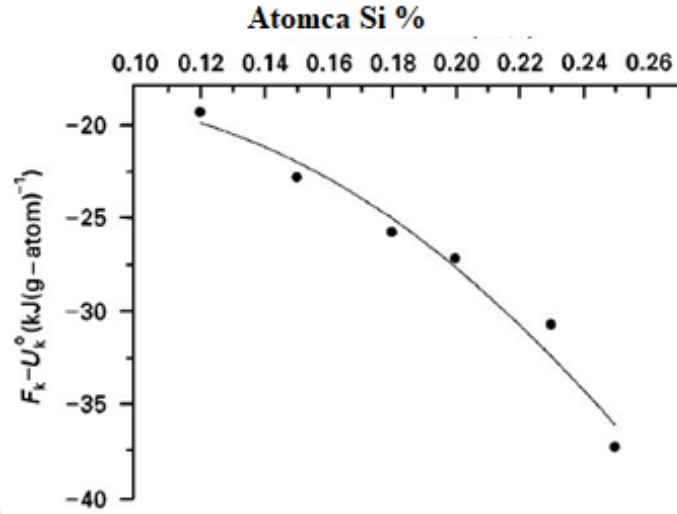
$$\bar{D} = x_1 D_2 + x_2 D_1 \quad (1.3)$$

Burada $\bar{D}$ inter-difüzyon katsayısı iken x kompozisyonel fraksiyonu anlatır. Görüleceği üzere, birbiri içerisinde yer alan olarak yayınan atomik türlerin yayınma katsayısı kompozisyona güçlü bir şekilde bağlıdır. Saf malzemelerde veya yer alan atomları için yayınma sürecinde, termal boşlukların miktarı ve hareketi yayınma sürecini etkiler [29].

B2 fazı Kısım 1.2’de ele alındığı üzere, iç içe geçmiş iki basit kübik yapıdan oluşmuş şekilde modellenmektedir. B2 yapılarının düşük düzenleşim enerjileri olduğu için, atomlar en yakın komşu pozisyonlarına zıplayarak hareket edebilirler [27]. Buna bağlı olarak düzen oluşturu ve bozucu zıplamalar arasındaki dengeyi korumak için bileşenlerin hareketlerinde eşlenme (Eng:Coupling) olur ve böylece atomik türlerin difüzyonları eşlenir ve difüzyon oldukça yavaşlar [27]. Diğer yandan, D_{03} fazında Cu_3Au kuralı¹³ görülmektedir. D_{03} yapısında çoğunluk olan atomik tür olan Fe, en yakın atomik pozisyonlara zıplamalar yapabilirken; azınlık tür olan Si bu zıplamaları yapamamaktadır. Si hareket edebilmek için ikinci en yakın atomik pozisyonlara veya kendisine ait olmayan bir alt latise zıplamak zorundadır. Bu sebepten çoğunluk olan türün yayınma hızı artarken azınlık olan tür olan Si’nin difüzyonu, D_{03} yapısının oluşmasıyla beraber azalır ($D_{Fe} \gg D_{Si}$). Fe difüzyonu kompozisyona bağlıdır ve artan Si içeriği ile beraber artar [32,45]. Buna karşın A2 yapısındayken atomik türlerin yayınma davranışı neredeyse kompozisyondan bağımsızdır [31]. Aynı düşük Si içeriğine sahip iki alaşım ele alındığında, difüzyon manyetik dönüşümden etkilenir ve Curie sıcaklığının altında Arrhenius diyagramı eğimi nispeten artar. Bu davranış

¹³ Cu_3Au kuralı, A_mB_n formülünde m/n oranı 3’e eşit veya büyük olan her yapı için geçerlidir. Burada difüzyon çiftini oluşturan atomların atomik çaplarının yakın olduğu durum söz konusudur. Fe_3C gibi atomlardan bir tanesinin arayer atomu olarak hareket edebildiği durumlarda difüzyon bu kurala uymaz. Bu kural asimetrik difüzyon olarak bilinmektedir. İkili bileşikte çoğunluk olan atom, azınlık olan atoma göre daha rahat hareket edebilmekte ve difüzyon hızı artmaktadır. Bu kurala uygun bileşikler, katı hal içerisinde büyürken çoğunluk olan atomik türün yayınması ile büyürler. Sıcaklık yükseldikçe atomik difüzyonların birbirine yaklaşması ve atomik düzenin bozulmaya başlamasıyla bu kural geçerliliğini yitirir [30,31].

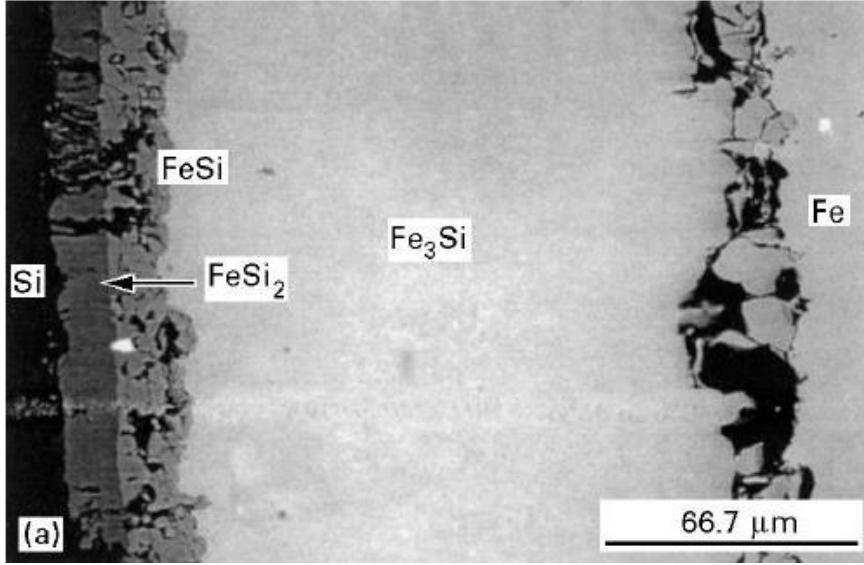
saf Fe'nin öz yayınma davranışı üzerinde ferromanyetizmanın etkisi olarak bilinmektedir [32].



Şekil 1.5 : Fe₃Si yapısı için Si'ye bağlı enerji grafiği [33].

Zhang ve Ivey'in yaptığı çalışmada Fe-Si difüzyon çiftlerinde yalnızca stokiyometrik Fe₃Si yapısının oluşabileceği, stokiyometrik olmayan yapılara göre stokiyometrik yapının daha kararlı olduğu Şekil 1.5'te bu çalışmada üretilen grafik yardımıyla gösterilmiştir [33].

Şekil 1.5'ten görülebileceği gibi Fe₇₅Si₂₅ fazı en kararlı faz olduğu için difüzyon çiftlerinde stokiyometrik Fe₃Si yapısı oluşmaktadır. Şekil 1.6'da verilen SEM görüntüsünden görüleceği üzere fazlar arasında dökülmeler görülmektedir [33]. Bu dökülmelerin sebebi olarak soğuma işlemi esnasında farklı termal genleşme katsayıları ve numune hazırlama sırasında fazların farklı mekanik özelliklere sahip olması gösterilmektedir. Literatür verileri incelendiğinde difüzyonla üretilmiş yüksek Si içerikli elektrik çeliklerinde özelliklerin Si konsantrasyon profiline bağlı değiştiği belirtilmektedir [7, 36]. Si-gradyanlı çelik sacların, ağırlıkça % 6.5 Si içerikli çelik saclara göre daha yüksek histeresis kayıplarına sahip olduğunu fakat daha düşük Eddy akımı kayıpları olduğunu, toplamda daha düşük Fe çekirdek kaybının yaşandığını ortaya koymuşlardır [36]. Son olarak, endüstride uygulamalar sonrası oluşacak difüzyon profillerini tahmin edebilecek modellere ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 1.6 : Fe-Si difüzyon çiftine ait taramalı elektron mikroskobu elektron geri saçılım görüntüsü (700°C 1007 saat) [33]

Bu kapsamda Fick'in ikinci kanununun farklı uygulamalar için (Örn: karbürizasyon, homojenizasyon) farklı sınır koşullarının kullanılması ile elde edilmiş değişik çözümleri mevcuttur. Fe-Si difüzyon çiftinin modellenmesinde ise ince film çözümü kullanılmaktadır [31]. Bu çözüm Denklem 1.4'te verilmiştir.

$$C(x, t) = \frac{\gamma}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1.4)$$

Burada $C(x, t)$ izleyici atomik türünün x derinlikte t zamanındaki konsantrasyonunu verirken, γ birim alana kaplanan atomik tür miktarıdır. D yukarıda belirtildiği gibi difüzyon katsayısı, t ise saniye cinsinden süredir. Denklem 1.1-1.4 içerisinde geçen D ile gösterilen difüzyon katsayısı terimi sıcaklığa bağlı olarak değişen bir parametredir ve bu parametrenin sıcaklıkla değişimi Arrhenius denklemi olarak bilinen bir denklem ile tanımlanmaktadır.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.5)$$

Buna karşılık Fe'in öz yayınma davranışı üzerinde ferromanyetizmanın etkisi olduğundan bahsedilmiştir. Bu etki sebebiyle Arrhenius denklemi modifiye edilir ve davranış Denklem 1.6'da verildiği şekilde ifade edilebilir [31].

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q + \alpha S^2}{RT}\right) \quad (1.6)$$

Faz diyagramı ve deneylerin yapıldığı sıcaklıklar dikkate alınacak olursa eğer işlem yapılan sıcaklıklar Curie sıcaklığının üzerinde ise ferromanyetik etkiler difüzyonu

etkilememektedir ve bu sebepten ötürü Denklem 1.6’da karşılaşılan manyetik etkileri belirten terimler sadeleşerek davranış Arrhenius denklemi ile modellenebilir.



2. ERGİMİŞ TUZ YÖNTEMİ İLE SİLİSYUM REDÜKSİYONU

2.1 FFC-Cambridge Yöntemi Ve Si Elektroredüksiyonu

Si gelişmiş yüksek performans çelikler –TRIP çelikleri- ve gelişmiş manyetik malzemeler için vazgeçilmez bir alaşım elementidir ve çelik içinde ferritik fazı kararlı hale getirir [17]. Buna ek olarak Si elementi elektronik, fotovoltaiik ve kimyasal metalurji alanlarında da temel bir elementtir [46-50]. Si'nin şu anki endüstriyel üretimi karbotermik bir reaksiyon üzerinden ilerlemektedir [51]. Bu işlem sonucunda metalurjik saflıkta (% 98.5) Si elde edilmektedir [47]. Karbotermik redüksiyon reaksiyonu şu şekildedir [46]:



Bu reaksiyona göre gerçekleşen, eski, kömüre dayalı teknolojiye direkt redüksiyon reaksiyonları yaklaşık ~1700°C'de gerçekleşmektedir [49] ve bu teknik endüstriyel anlamda uygulanabilir olmasına rağmen yüksek enerji tüketimi (> 20kWkg⁻¹), düşük enerji verimliliği (< % 30), reaksiyon yan ürünü olarak yüksek miktarda CO₂ üretmesi, sonrasında ise hidroklorosilan öncülü ile beraber saflığı arttırmak için Siemens prosesine ihtiyaç duyulması günümüz yaygın Si üretim teknolojisinin dezavantajlarıdır [46]. Metalurjik kalite Si üretiminden sonra Siemens prosesi ile Si'nin fotovoltaiik uygulamaların ihtiyaç duyduğu saflığa (% 99.9999) getirilmesi ilave maliyet oluşturur [47,51]. Sürdürülebilir enerji gereksinimi güneş enerjisinden yararlanma yönelimini arttırdığı için bu teknolojik alanda ihtiyaç duyulan kalitede Si üretiminin yıllık % 25 artması öngörülmektedir [47]. İşte bu sebeplerden ötürü daha çevreci, karbon ayakizi daha düşük ve enerji tüketimi daha az olan bir yöntemle yüksek saflıkta Si üretilme ihtiyacı ve arayışları artmaktadır.

Davy ve Berzelius'un alkali metalleri, metallerin kendi tuzlarından, ergimiş tuz içerisinde elektrolizini keşfetmesine kadar geri gidilirse, elektrik akımının metalurjide bir araç olarak kullanılmaya başlanması 19.yüzyıla kadar dayanmaktadır [52]. Daha sonra 1869'da ilk endüstriyel bakır elektro-rafinasyonu için elektrolitik hücrenin kurulması ve 1886'da Hall-Heroult'un birbirinden bağımsız fakat aynı zamanda Al₂O₃

içeren kriyolit (Na_3AlF_6) elektrolizi ile Al üretmesiyle beraber metallerin üretimi ve saflaştırılmasında elektrometalurjik yöntemlerin önemi yıllar geçtikçe daha da artmıştır [52]. Fotovoltaik uygulamaların ihtiyaç duyduğu 6 N safiyette Si üretimi için de karbotermik redüksiyon yöntemine alternatif olarak FFC-Cambridge yöntemi önerilmiş ve araştırmalar bu yönde yoğunlaşmıştır [53]. FFC-Cambridge yöntemi metal oksitlerin ergimiş tuz elektrolizi yoluyla deoksidasyonu yöntemidir ve genel olarak ergimiş CaCl_2 ¹⁴ içerisinde oksit peletinin bir elektrik iletken tel veya levha arasında katodik davranmaya zorlanması yoluyla gerçekleştirilir [53]. Geleneksel olarak metal oksitlerin elektrokimyasal redüksiyonu reaksiyonları şu şekildedir [51]:



Yöntemin anlaşılması için TiO_2 örnek olarak ele alınırsa: (i) iletken bir tel ile beraber TiO_2 tozları poroz olacak şekilde pelet hale getirilir, (ii) bu yapı ergimiş CaCl_2 içersine daldırılır, (iii) elektroliz başlatılır. Karşıt elektrotun grafit olduğu durumda reaksiyonlar şu şekildedir [52]:



Daha sonra FFC-Cambridge prosesi Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 gibi oksitlere de başarıyla uygulanmıştır [52]. SiO_2 için de başarıyla uygulanan bu yöntemde katı hal redüksiyonu reaksiyonu şu şekildedir [46]:



Bu yaklaşımın en basit haliyle avantajları şunlardır [46]:

- i. Ergimiş tuz elektrolizi yapılması proses sıcaklığını oldukça düşürür (850 vs 1700°C).

¹⁴ Si elementinin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi için CaCl_2 harici florürlü elektrolitler de mevcuttur. Bunlara örnek olarak; $\text{CaCl}_2\text{-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, $\text{BaO-SiO}_2\text{-BaF}_2$, $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ veya LiF-NaF-KF-SiO_2 [51] verilebilir. Ergimiş tuz elektrolizinde elektrolit seçimi önemli bir faktördür. Ergimiş florürler yüksek oksijen çözünürlüklerinden dolayı uygun bir elektrolit olarak düşünülmese rağmen bu tuzlar suda çözünmezler ve daha sonra atık problemi oluşturlar [51]. Diğer yandan klorürlü tuzlar suda çözünebilirler ve bertaraf edilmeleri görece daha kolaydır. Diğer yandan, CaCl_2 gibi ergimiş tuzların yüksek sıcaklıkta kullanımı korozyon etkilere sebep olabilir.

- ii. Enerji maliyetleri ve CO₂ emisyonu daha azdır.
- iii. İstenen safiyette Si üretimi tek adımda gerçekleştirilebilir.

Burada reaksiyonun katı faz üzerinden yürümesi sebebiyle¹⁵ ve SiO₂'nin bir yalıtkan olmasından dolayı SiO₂'nin tamamen Si'ye redüklenmesi reaksiyonu tam verimle gerçekleşmemektedir [51]. Bu dezavantaj reaksiyonun hızını ve verimini arttırmaya yönelik araştırmaları beraberinde getirmiştir ve SiO₂'nin ergimiş CaCl₂ içerisindeki çözünürlüğünün çok az olmasına karşılık, CaSiO₃ yapısının CaCl₂ içerisindeki çözünürlüğünün elektro-biriktirme yapmaya uygun olduğu gösterilmiştir [54]. Xiao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada statik olarak silika tüpler CaCl₂ elektroliti içerisine daldırılmış ve 850°C'de 5 saat bekleme sonunda 450g CaCl₂'nin yalnızca 0.17g SiO₂ çözdüğü görülmüştür. Diğer yandan artan molce % 2 CaO eklenmesiyle beraber SiO₂ çözünürlüğü 1.9g'a çıkmıştır ve artan CaO miktarıyla beraber SiO₂ çözünürlüğünün de arttığı görülmüştür [54]. CaCl₂ molce % 20'ye kadar CaO çözebilir [55] ve CaSiO₃'ün CaCl₂ içerisindeki çözünürlüğü 850°C'de ağırlıkça % 1.56 seviyelerindedir [54]. CaO eklenmesiyle beraber reaksiyon mekanizmasının şu şekilde olduğu belirtilmektedir [54]:



Disosiyasyon ve katodik redüksiyonun yan ürünü olarak açığa çıkan O²⁻ iyonlarının anoda ulaşmasıyla beraber anodik reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Dolayısıyla O²⁻ iyonunun katotta açığa çıkmasından sonra anoda ulaşması ve anodik reaksiyonları gerçekleştirmesi düşünülürse, O²⁻ iyonu toplam reaksiyon kinetiğini belirleyicidir. Bu sebepten ötürü CaO eklenmesi hem SiO₂ çözünürlüğünü arttırması hem de O²⁻ iyon derişimini arttırarak anodik reaksiyonların sonsuz/konsantrasyon engelsiz

¹⁵ FFC-Cambridge prosesinde metal oksitler katı halde katot olarak asıldıklarında akımın geçirilmesi ve ilk dış tabakada metal oksitin redüklenmesiyle beraber metal oluşumuyla reaksiyon MetalOksit/Metal/Elektrolit üçlü ara yüzeyi üzerinden yürümeye başlar.

gerçekleşmesi açısından önemlidir¹⁶ [46]. Yukarıda bahsedilen çözünürlük seviyeleriyle sürekli bir biçimde istenilen safiyette Si üretimi¹⁷ çözünme-biriktirme mekanizması¹⁸ ile beraber mümkündür^{19,20}. Hangi elektrolitlerde hangi sürelerde ne kadarlık bir katman kalınlığı elde edildiği Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 : Elektrolit-Süre/Sıcaklık-Tabaka Kalınlığı [51,54]

Elektrolit	Hücre Potansiyeli	Süre/Sıcaklık	Tabaka Kalınlığı
KF-SiO ₂	1,0 V	800°C 1 saat	8 µm
LiF-NaF-KF-SiO ₂	0,2V	600°C 1 saat	1 µm
BaCl ₂ -CaCl ₂ -NaCl-SiO ₂	1,6V	650°C 1 saat	~1 µm
CaCl ₂ -KCl-SiO ₂	2,6V	650°C 1 saat	~30 µm
CaCl ₂ -KCl-K ₂ SiF ₆	2,3V	650°C 1.5 saat	~90 µm
CaCl ₂ -CaO-SiO ₂	0,4V	850°C 10 saat	~3000 µm

2.2 Çevrimsel Voltametri ile Reaksiyon Mekanizma Adımlarının Belirlenmesi

Çevrimsel voltametri (CV), bir potansiyostat vasıtasıyla potansiyelin bir başlangıç değerinden belli bir tarama hızıyla (V/s) başka bir potansiyel değerine gitmesi ve geri dönmesi şeklinde döngüsel olarak, belli bir potansiyel değeri aralığında potansiyel değerlerin taranmasıyla gerçekleştirilen elektrokimyasal bir tekniktir [58]. Elektro-deoksidasyon konsepti içerisinde düşünüldüğünde CV deneylerinin bir çok avantajı mevcuttur [52]:

- Tarama hızını değiştirebilme yeteneği, çok kısa ömürlü olan ara reaksiyon ürünlerini bile gözlemlemeye imkan tanır.

¹⁶ Eğer kararlı bir CaO konsantrasyonu banyoda korunabilirse, SiO₂ öncül malzeme olarak CaSiO₃ oluşumu mekanizması üzerinden CaCl₂ içinde çözünebilir ve bu sebepten ötürü düşük maliyetli (Yeryüzünde en çok bulunan ikinci malzeme), çevre dostu ve ucuz hammaddelere dayanan ve karbon ayak izi çok azaltılmış bir yöntem elde edilmiş olacaktır. Bu sayede daha ucuza fotovoltaiik uygulamaların ihtiyaç duyduğu saflıkta Si üretilebilir. Dahası, [46]’da yapılan çalışmaya göre soda camlarının kompozisyonuna bakıldığında CaO-Na₂O-SiO₂ olduğu göz önüne alınırsa, cam şişe geri dönüşümünden yüksek saflıyetli Si üretimi de başarılabilir.

¹⁷ [57]’de yapılan çalışmaya göre sadece yüksek saflıyetli Si üretimi değil aynı zamanda porlu yapıdaki Si üretimi ile beraber opto-elektronik, kimyasal ve biyolojik sensörler de yapmak mümkündür.

¹⁸ Dissolution-electrodeposition

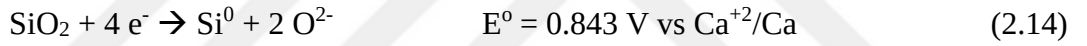
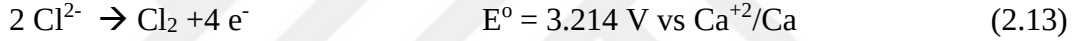
¹⁹ [56]’da 850°C’de CaCl₂ için potansiyel-pO₂ diyagramı oluşturulmuştur. Böylece Ca-Si alaşım oluşma bölgeleri, CaSiO₃ ve Si oluşma bölgeleri Ca⁺²/Ca potansiyeli referans alınarak gösterilmiştir.

²⁰ [51]’de belirtildiği üzere ideal elektrolit ergimiş SiO₂’dir. Fakat SiO₂ yüksek elektrik direnci (10⁶ ohm.cm @1000°C) ve yüksek ergime noktası (1700°C) ile pratik olarak uygulanabilir bir elektrolit değildir.

- ii. İncelenen elektro-aktif türlerin termodinamik bilgileri hakkında fikir edinilmesini sağlar (örn: indirgenme potansiyeli)
- iii. Adsorpsiyon ve oksit tabakasının redüksiyonu gibi yüzey olaylarını tespit etmeye imkan tanır.
- iv. Reaksiyonların kinetiği hakkında bilgi verir. Eşlenmiş kimyasal reaksiyonlar ve homojen/heterojen elektron transfer adımları buna dahildir.

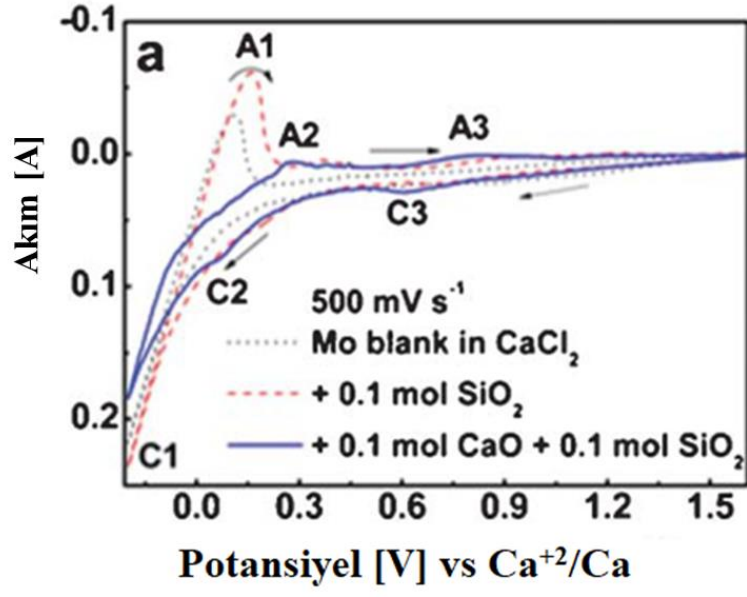
Si elementinin redüksiyonu kapsamında CV çalışmaları literatürde yaygın olarak görülmektedir [46-61]. CaCl_2 elektrolitinin elektrokimyasal çalışma aralığının²¹ tespiti, SiO_2 redüksiyon potansiyelinin tespit edilebilmesi ve CaO eklenmesinin SiO_2 'nin davranışı üzerine etkisinin incelenmesi açısından CV önemli bir tekniktir.

Literatürde genel olarak Abdelkader ve arkadaşlarının yaptığı gibi Ca^{+2}/Ca redüksiyon potansiyeli baz kabul edilmiştir ve buna karşılık Si redüksiyon ve Ca-Si alaşım oluşumunun potansiyellerinin incelenmesi yapılmıştır. Yani yapılan ölçümler vs Ca^{+2}/Ca potansiyeline göre verilmiştir. Buna göre 850°C için:



Sonuç olarak, CaCl_2 'nin elektrolit olarak elektrokimyasal çalışma aralığı 3.214 V'tur ve bu aralık içerisinde CaCl_2 parçalamadan Ca^{+2}/Ca redüksiyonuna göre 0.843 V daha pozitif potansiyelde Si redüksiyonu mümkündür. Xiao ve arkadaşlarının yaptığı CV çalışmaları Şekil 2.1'de verilmiştir. Şekil 2.1'de verilen sonuçlara göre A1 ve C1 pikleri, Ca elementinin oluşumunun ve tekrar elektrolit içerisine çözünmesine ait piklerdir. Elektrolite 0.1 mol SiO_2 eklenmesiyle beraber CV sonuçlarının değişmeden kaldığını fakat 0.1 mol CaO ilavesiyle beraber A2/C2 ve A3/C3 redoks çiftlerinin gözlemlendiği görülmektedir. Bu piklerden A2/C2'nin Ca-Si alaşım oluşumu ve oluşmuş bu alaşımın çözünmesine karşılık geldiği, A3/C3'ün ise yalnızca Si redüklenmesi ve geri çözünmesine karşılık geldiği çalışmanın sonucu olarak yorumlanmıştır.

²¹ Elektroliti parçalamadan redüklenmesi amaçlanan elektro-aktif türün redüklenip redüklenememesi



Şekil 2.1 : Xiao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen CaCl₂ elektrolitinde silisyum redüksiyonuna ait çevrimsel voltametri ölçümleri [54].

3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu tez kapsamında yapılan deneyler beş ana grup altında toplanmıştır:

- i. Çevrimsel voltametri
- ii. Akım yoğunluğu değişimine göre elde edilen Fe-Si tabakasının değişimi
- iii. Sabit akım yoğunluğunda tabakaların farklı sıcaklıklardaki davranışını inceleyerek difüzyon davranışının belirlenmesi
- iv. Sabit akım yoğunluğu ve sıcaklıkta sürenin etkisinin incelenmesi
- v. Difüzyon tavlama süresinin etkisinin incelenmesi

Literatürde farklı ergimiş tuz elektrolit bileşimlerinde sabit potansiyel değerlerinde gerçekleştirilmiş deneysel çalışmalar yaygındır [46-62]. Bu koşullarda sistem potansiyeli sabit tutmak için gerekli akımı ayarlamaya çalışır. Fakat bu koşullarda yüzeyde toplanan Si miktarı akımla yani zamanla değişeceğinden dolayı daha sonraki aşamalarda yapılacak hesaplamaların kolaylığı ve bu tez kapsamında endüstriyel uygulamaya yönelik araştırmalar yapılması sebebiyle deneyler akım-sabit tutularak yürütülmüştür. En uygun akım yoğunluğuna karar verebilmek için 25-50-100-200-500-1000 mA/cm² akım yoğunlukları taranmıştır.

CaCl₂'nin 850°C'de ağırlıkça %1.25 CaSiO₃ çözünürlüğü olduğundan Kısım 2'de bahsedilmiştir. Deneylerde akım sabit koşullarda çalışılması öngörüldüğü için elektrolit ağırlıkça %2.5 CaSiO₃ içerecek kompozisyonlarda hazırlanmıştır. Bu sayede sabit akım koşullarında çalışılırken elektrolit içinde elektroliz süresince ihmal edilebilir seviyede konsantrasyon değişikliği oluşması sağlanmaya çalışılmıştır. Bu sayede iyon konsantrasyonundaki dalgalanmaların elektrolit iletkenliğini ve dolayısıyla hücre voltajını etkilemesinin önüne geçilmesi amaçlanmıştır.

Fe-Si alaşımlarında D0₃ fazının oluşmasının, Si difüzyonunu yavaşlattığı ve Fe difüzyonunu hızlandırdığından (Bknz: Kısım 1), yüksek Si içerikli malzemelerin üretilmesi için geliştirilmeye çalışılan alternatif yöntemlerde, difüzyon tavlama için sıcaklık önerisi, Si difüzyonunu yavaşlatacak düzenlenmiş faz dönüşümlerinden etkilenmeden difüzyonun gerçekleştirilebilmesi için 1200°C'dir. Bu tez çalışmasında da bu sebepten dolayı 1200°C akım yoğunluğu ve süre deneyleri için sıcaklık olarak

seçilmiştir. Diğer yandan kinetik davranışın ve faz oluşumlarının incelenebilmesi için 1200°C'ye ilave olarak 850-1000-1100°C'de de deneyler gerçekleştirilmiştir. Literatürde tespit edilmiş olan potansiyostatik koşullarda elde edilen Tablo 2.1'de (bknz: Syf. 18) verilen tabaka kalınlıkları sabit akım yoğunluğu koşullarında farklı sıcaklıklarda elde edilen tabaka kalınlıklarıyla karşılaştırılmıştır.

Çalışmalar esnasında akım-sabit koşullar uygulanmaya çalışılsa da CaCl_2 'nin parçalanma voltajı göz önüne alındığında belli bir güvenlik faktörü de gözetilerek hücre voltajının asla ~2.8 V üzerine çıkmasına izin verilmemiştir. Ayarlanan akım değerini sistemden geçirmek için hücre voltajının bu değerin üstüne çıkması gerektiği durumlarda (yüksek akım yoğunlukları veyahut düşük sıcaklık) elektrolit sabit voltaj koşullar altında çalışmıştır ve mümkünse deney tekrarlanarak akım sabit koşullar korunmaya çalışılmıştır.

CV deneyleri 1100°C'de yapılmış ve sadece CaCl_2 içeren elektrolite, deneyler öncesi sistem stabilizasyonu için 5 saat ön elektroliz uygulanmıştır. Karşıt elektrot ve referans elektrot olarak grafit çubuk kullanılmıştır. Çalışan elektrot olarak W tel kullanılmıştır. Her deneyde 11 çevrim alınmış ve bu çevrimlerden 7. çevrime ait değerlerin sonuçları kullanılmıştır.

Tez kapsamında kullanılan kimyasallardan CaCl_2 ve CaO teknik kalitede, SiO_2 ise analitik kalitededir. Elektrik uygulamalara yönelik Fe-Si alaşımlarında düşük karbon miktarı ve alaşım elementi/safsızlık istendiği için altlık malzeme olarak 1018 çeliği ve anot olarak grafit pota kullanılmıştır.

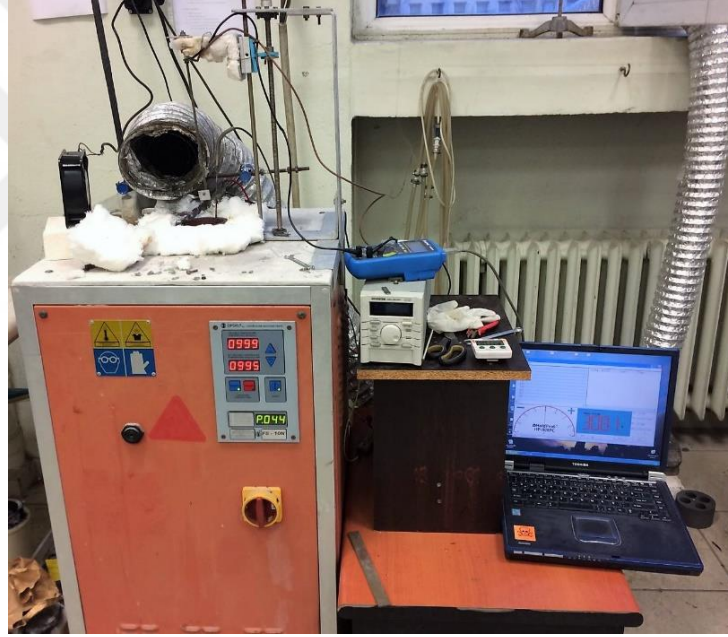
Yapılan çalışmalar orta-frekanslı bir indüksiyon fırınında DC güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve akım sabit çalışıldığı için hücre voltajının zamana bağlı değişimi bilgisayara veri aktarabilen bir multimetre yardımıyla kayıt altına alınmıştır.

Numuneler tanımlı yüzey pürüzlülüğünde olabilmeleri için deneyler öncesinde 800-grid SiC zımparaya kadar zımparalanmış, daha sonra aseton içerisine konarak ultrasonik banyoda yüzey temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan hazırlık sonunda elde edilen numune Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Elektroliz öncesi hazırlanan numune yüzey görünüşü ve geometrisi.

Deneysel çalışmalarda kullanılan elektroliz hücresi ve ölçüm sistemleri Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Deney düzeneği.

Deneylerden sonra numuneler kaynar suda yıkanmış, geometrileri direk bakalite almaya uygun olduğu için herhangi bir kesme işlemi yapılmadan kesit incelemesi için bakalite alınmış, 2500-grid zımparaya kadar zımparalanmış, koloidal silika çözeltisi kullanılarak parlatılmıştır. Sonrasında yapılacak analize uygun olarak dağlanması gerekiyorsa, dağlamada ferrik klorür çözeltisi kullanılmıştır. Numunelerin yapılarının incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM) ve X-ışını difraktometresi (Phillips) kullanılmıştır.

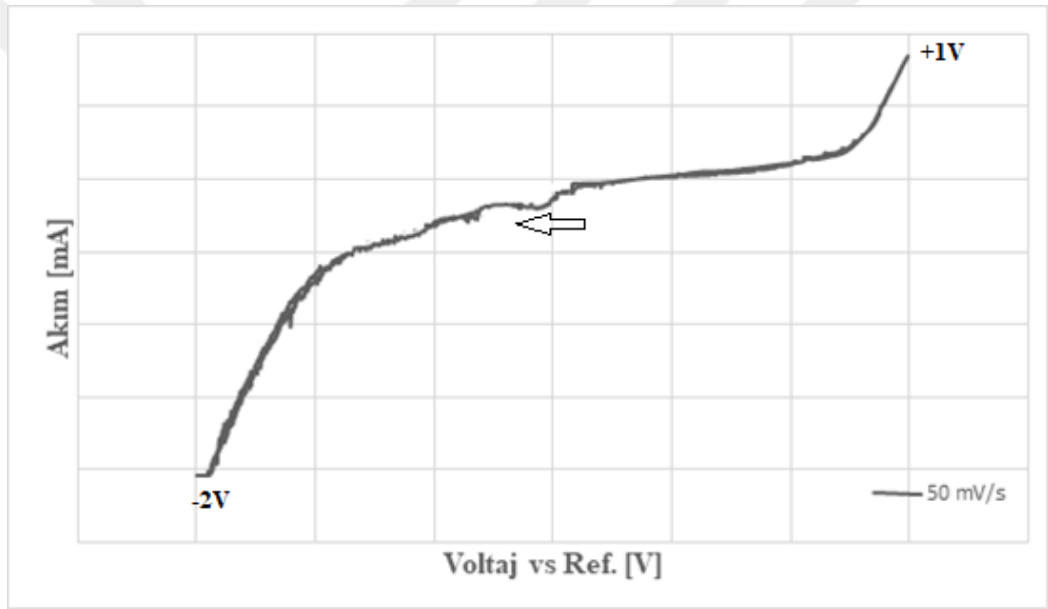
Si redüksiyonunun bir tabaka halinde değil Si kümelenmesi ve/veya adacıkları şeklinde olması sebebiyle numune yüzeyinin farklı yerlerinde oluşabilecek konsantrasyon dalgalanmalarının sonuçları etkilemesini minimize etmek adına difüzyon profillerinin çıkarılmasında çizgi-EDS ölçümleri her bir numune için 3 farklı noktadan alınmış, daha sonra bu konsantrasyon profillerinin ortalaması alınmıştır.



4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

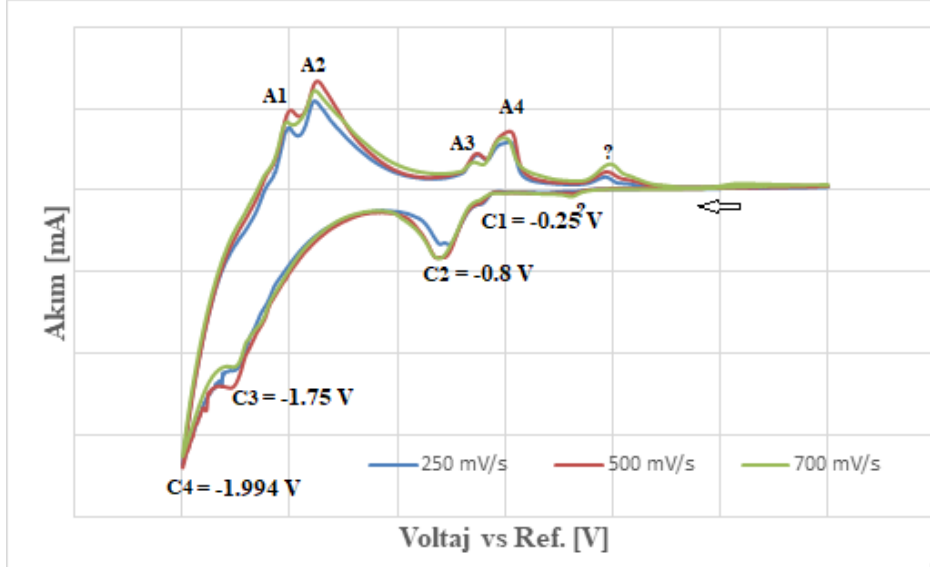
4.1 Çevrimsel Voltametri Sonuçları

Silisyum redüksiyonunda gerçekleşen reaksiyonları tanımlamak için öncelikle elektroliti oluşturan CaCl_2 'ye ait çevrimsel voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sadece CaCl_2 içeren elektrolitin 5 saat ön elektrolizi sonrasında elde edilen çevrimsel voltametri sonucu Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : CaCl_2 elektrolite ait çevrimsel voltagram [1100°C , (-2, +1) V tarama aralığı, referans ve karşıt elektrot: Grafit, Çalışma elektrotu: W tel].

SiO_2 eklenmesinden önce katodik tarama esnasında ~ -2 V civarında bir katodik pik gözlenmiştir ve bu pikin Ca^{+2}/Ca redüksiyonu ait olduğu düşünülmektedir. Daha sonra bu banyonun içerisine SiO_2 eklenmiş ve farklı tarama hızlarında CV deneyleri yürütülmüştür. Bu deneyler sonucunda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2'de verilmiştir. C1, C2 ve A3, A4 katodik ve anodik pikleri SiO_2 'nin redüksiyonuyla ilgilidir. İki adımda redüklenen SiO_2 anodik tarama sırasında da 2 adımda oksitlenmiştir.

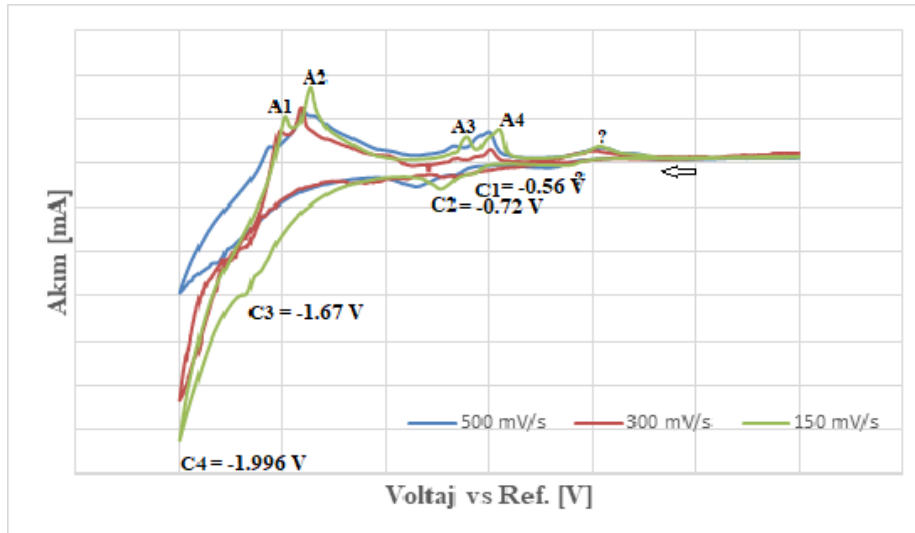


Şekil 4.2 : Farklı tarama hızlarında SiO₂+CaCl₂ voltamogramı [1100°C, (-2, +1) V tarama aralığı, Referans ve karşıt elektrot: Grafit, Çalışma elektrotu: W tel].

SiO₂'nin redüklenmesiyle ilgili beklenen reaksiyonlar şu şekildedir:



CaO eklenmesiyle beraber elde edilen voltamogram da Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3 : CaCl₂ + CaO + SiO₂ içeriğiyle elde edilmiş farklı tarama hızlarında voltamogramlar [1100°C, (-2, +1) V tarama aralığı, referans ve karşıt elektrot: Grafit, Çalışma elektrotu: W tel].

İlk olarak Şekil 4.3'den anlaşılabileceği üzere CaO eklenmesi Si redüksiyonunda C2 potansiyelini çok hafif pozitif değerlere kaydırmış, bu da CaO eklenmesinin SiO₂

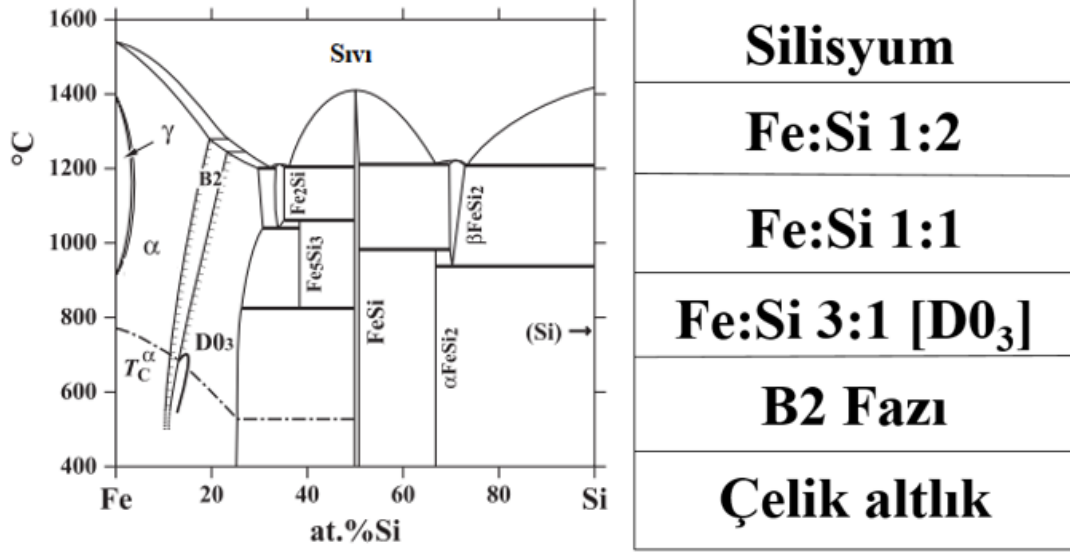
redüksiyonunu kolaylaştırdığı şeklinde yorumlanmıştır. Aynı davranış Dong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da görülmektedir [46]. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'den görülebileceği üzere, Si redüklenmesinden daha negatif potansiyel bölgelerinde, çok farklı katodik/anodik pikler görülmektedir ve bu bölge, Ca-Si alaşımlarının (Ca_xSi_y) oluştuğu bölge olarak karakterize edilmektedir. Si redüksiyonundan sonra akımın kademeli olarak artması, Abdelkader ve arkadaşları tarafından bu bölgede oluşan yapının yavaş yavaş oluşmasına bağlanmıştır [52]. Potansiyel daha negatif değerlere gittikçe Ca^{2+} redüksiyonu artmış ve CaSi_2 , Ca_3Si_4 , CaSi gibi yapıların artan Ca miktarına göre oluşması ve daha sonrasında anodik tarama esnasında da kademeli olarak çözünmesi bu bölgedeki piklerle karakterize edilmektedir [59]. Burada gerçekleşen Ca-Si alaşımının oluşumu ile ilgili ara reaksiyonlar şu şekildedir [56,59]:



Ek olarak, arttırılmış tarama hızlarında akımların şiddetinin artması tipik çözülmüş elektrokimyasal tür davranışı olarak karakterize edilmektedir [54]. A3 ve A4 anodik pikleri redüklenen Si'nin geri oksitlenmesi olarak yorumlanmıştır. Buradan hareketle, SiO_2 ve CaO 'nun CaCl_2 içerisinde çözünmesi ve elektrokimyasal redüksiyonu doğrulanmıştır. Şekil 4.2 ve 4.3'de gözlenen soru işareti ile verilen pikin çevrimsel voltametri ile hangi reaksiyonu anlattığı bilinmemektedir ve literatürde de bu pike rastlanmamıştır.

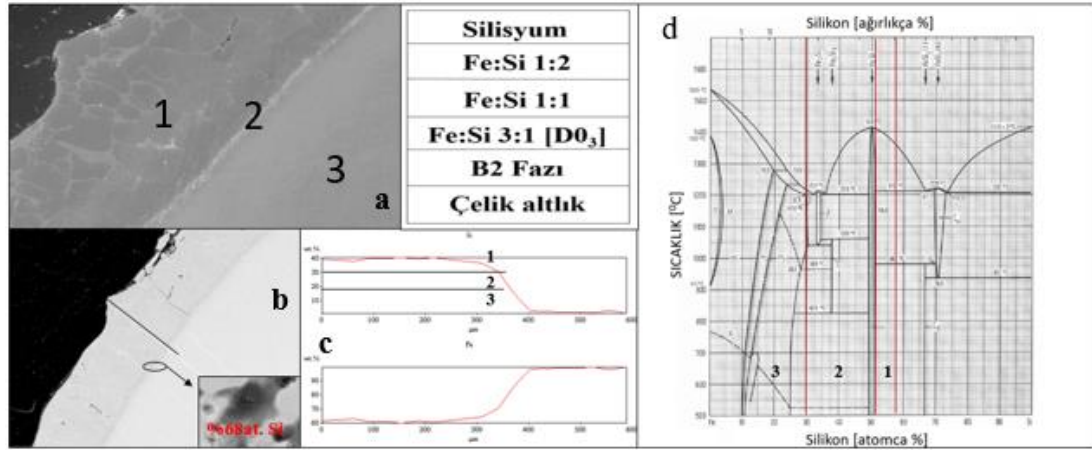
4.2 Fe-Si Tabakasının Oluşumu

Deneyssel olarak redüksiyon mekanizmasının tespitinden sonra elektrokimyasal redüksiyon aralığına uygun çalışma koşullarında Si'nin Fe üzerine biriktirilmesi ile Fe-Si inter-difüzyon çifti oluşturulmuştur. Bu oluşturulan difüzyon çiftinde faz diyagramı göz önüne alındığında ve yüzeyde redüklenecek silisyumun demir altlık içinde ve demir altlıktan da silisyum içine demir difüzyonu gerçekleşeceği varsayımı ile oluşması beklenen fazlar Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 : Fe-Si faz diyagramı [17] ve difüzyon çiftinde oluşması beklenen fazların diziliminin şematik gösterimi.

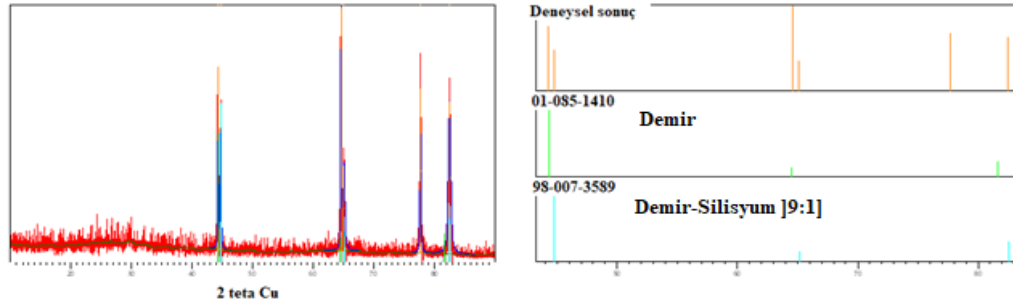
Tez çalışmasının ilerleyen bölümlerinde (4.2.1, 4.2.2 ve 4.2.3) akım yoğunluğu, süre ve sıcaklığın değişimi ile beraber Fe-Si tabakasının değişimi detaylı olarak ele alınacaktır. Ancak elektrokimyasal redüksiyon ile Fe-Si tabakası oluşturulması yeni bir çalışma olduğundan dolayı öncelikle teorik beklenen tabaka yapısı ile faz diyagramı ilişkisinin belirlenmesi için tez çalışmasında ideal yapının elde edildiği koşul olan 500 mA/cm² akım yoğunluğu, 10 dakika ve 1200°C sıcaklıkta elde edilen tabaka Şekil 4.5'de verilmiştir. Şekil 4.5.b'de geri saçılan elektron görüntüsünde görülen Fe-Si tabakası ve Şekil 4.5.c'de verilen konsantrasyon profilleri göz önüne alındığında ağırlıkça % 40 Si içeriği yaklaşık atomca % 57 Si içeriğine karşılık gelmektedir. Şekil 4.4'de verilen faz diyagramı göz önüne alındığında 1200°C'de bu Si içeriğinin FeSi ve $\beta\text{-FeSi}_2$ arasında yer alan iki fazlı bölgeye karşılık geldiği görülmektedir. Difüzyon için itici gücün kimyasal potansiyel olması sebebiyle difüzyon çiftlerinde bilindiği üzere faz diyagramlarında görülen çift fazlı bölgeler görülmezler. Buna karşılık Şekil 4.5.c'de verilen çizgi-EDS sonucuna göre elde edilen tabakada atomca % 57 Si içeriği, kabul görmüş faz diyagramında tam da çift fazlı bölgeye karşılık gelmektedir. Bu durum muhtemelen faz diyagramında termodinamik açısından kararlı fazlar gösterilirken çalışmada deneylerin bitişinde yüzey oksitlenmesini minimize etmek amacıyla numuneler suya atılarak hızlı soğutulduğu için Fe-Si tabakasında FeSi ve $\alpha/\beta\text{-FeSi}_2$ olarak Si miktarına bağlı olarak iki ayrı tabaka oluşumu kinetik açıdan sınırlandırılmış olabilir.



Şekil 4.5 : 500 mA/cm² akım yoğunluğunda ikincil ve geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü; a. 200x büyütme ikincil elektron, b. 100x geri saçılan elektron, c. çizgi-EDS sonucu, d. Fe-Si faz diyagramı.

Zhang ve Ivey [33] tarafından yapılan çalışmada oluşturulan Fe-Si difüzyon çifti, 700°C'de 7 saat tavlandığında oluşan tek demir silisit fazı Fe₃Si olmuştur. Aynı çalışmada difüzyon çiftinin 1007 saat aynı sıcaklıkta tavlama sırasında (bkz: Şekil 1.6) 23. saat sonunda FeSi fazı ve 234. saatin sonunda FeSi₂ fazı olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmaya dayanarak Fe-Si faz diyagramında gözlenen fazların oluşum kinetiğinin yavaş olduğu ve bu yüzden elektroliz esnasında difüzyon çiftlerinde bu fazların gözlemlenmesi için ihtiyaç duyulan uzun süreler mümkün olmadığından % 57 bileşiminde tek faz oluşturulduğu sonucuna varılabilir. Atomik olarak % 57 Si içeren tabakanın kontrollü atmosfer ortamında yapılacak difüzyon tavlama ısı işlemiyle beraber faz diyagramında görülen kararlı fazları oluşturacak şekilde bir dönüşüme gitmesi olasıdır. Katı eriyik bölgesindeki düzenlenmiş fazların Si difüzyonu sürecini etkilememesi için seçilen 1200°C sıcaklığı diğer yandan kararlı fazların oluşması önünde engel oluşturmuştur ve hızlı soğutma yüzünden de faz dönüşümleri gerçekleşmemiştir. Bu sebepten ötürü elde edilen numunelerin X-ışını difraktometre (Şekil 4.6) sonuçlarında tekil fazlara ait piklere rastlanmamıştır. Yapının HMK-Fe ve Fe_{0,90}Si_{0,10} yapıda olduğu görülmektedir. Buna ek olarak difüzyon bölgesi içerisinde Şekil 4.5.b'de verilen Si zengin bölgenin teorik kompozisyonu atomca % ~68 Si içermektedir ve FeSi₂ fazına karşılık gelmektedir. Bütün Fe-Si tabakasının içerisinde Si zengini bölgeler ve Fe zengini bölgeler olmak üzere bir kompozisyon ayrılması dikkat çekmektedir. Bu Si zengini bölgelerin kompozisyonları bölgeden bölgeye değişse de Şekil 4.11 ve 4.24.a'da görülebileceği üzere özellikle

difüzyon bölgesinin iç kısımlarında Si zengini bölgeler halka şeklinde veya nokta şeklinde gözlemlenmektedir.

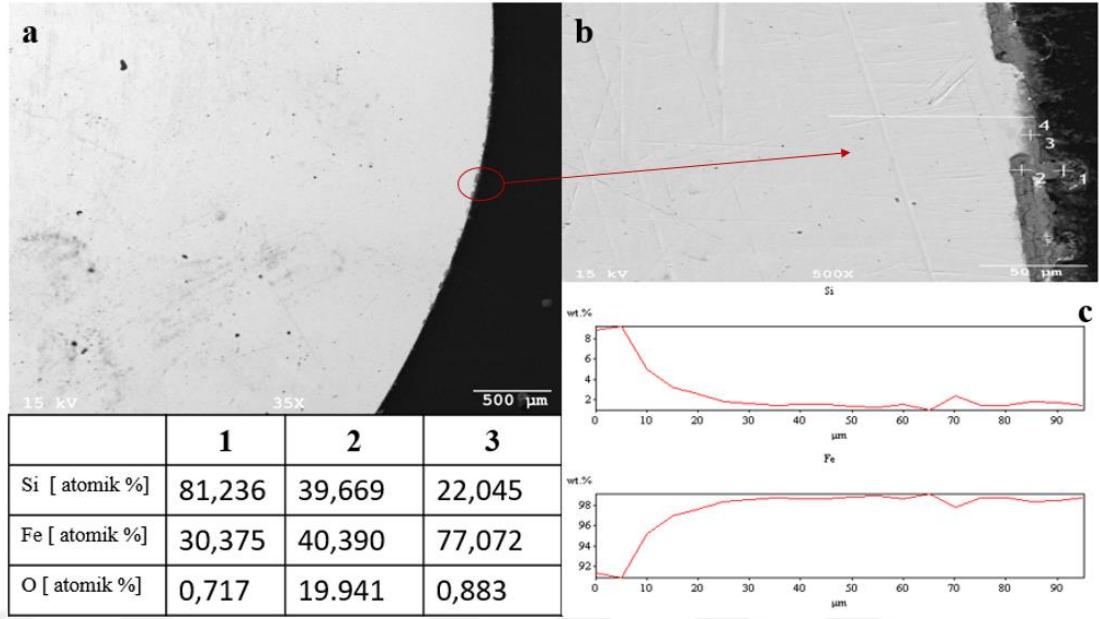


Şekil 4.6 : Fe-Si numunesinden elde edilebilen X-ışını difraktogramı. $\text{Fe}_{0,90}\text{Si}_{0,1}$

4.2.1 Akım yoğunluğunun Fe-Si tabakasına etkisi

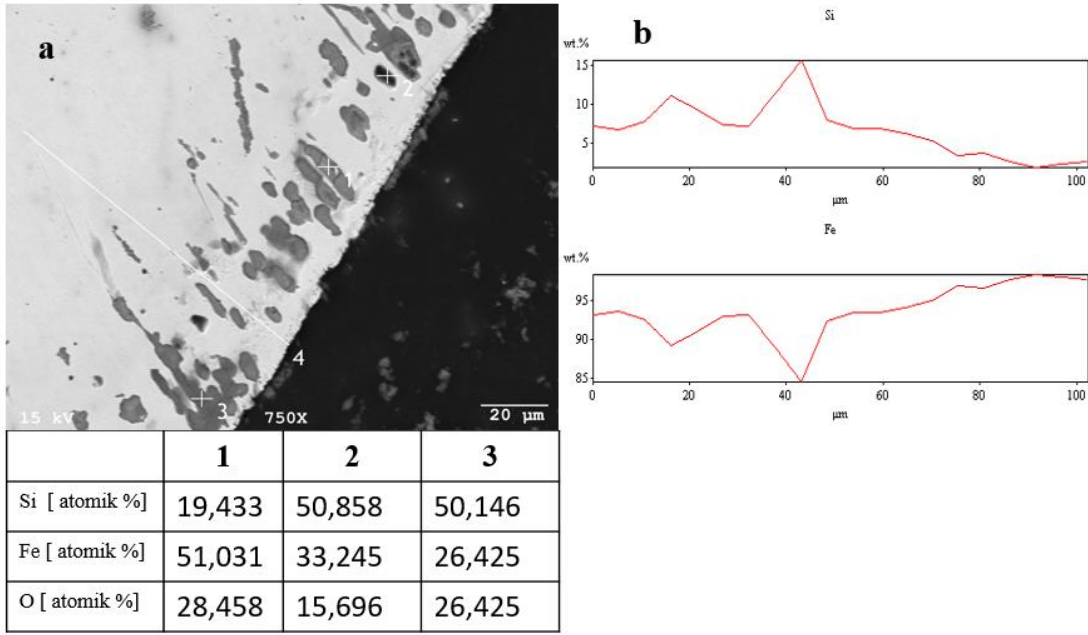
Akım yoğunluğunun 1200°C sıcaklıkta 10 dakika sabit sürede Fe-Si tabakasına etkisini incelemek için $25-50-100-200-500 \text{ A/m}^2$ akım yoğunluğu şartlarında gerçekleştirilen redüksiyon deneyleri sonucunda, akım yoğunluğuna bağlı olarak elde edilen tabakaların geri saçılan elektronlardan oluşan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.7-4.11 arasında verilmiştir. Redüksiyon sürecinde oluşan Si elementinin Fe içerisine difüzyonu bilindiği üzere bir difüzyon-reaksiyon prosesidir [54] ve Si difüze oldukça faz dönüşümleri de gerçekleşmekte, faz dönüşümlerine bağlı olarak fazlar içerisindeki Fe ve Si elementlerinin difüzyon katsayıları da değişmekte ve yine bu değişen difüzyon katsayılarına bağlı olarak faz dönüşümü ve fazların büyümesi kinetiği etkilenmektedir.

Aşağıda detayları ile alınan deneysel sonuçlarda (Şekil 4.7’den 4.11’e kadar verilen) Fe-Si tabaka kalınlıkları çizgi-EDS analizi ile Si sinyali alınabilen en büyük derinlik olarak kabul edilmiştir ve tabaka içerisinde intermetalik Fe-Si fazları ve katı eriyik Fe-Si bölgesi de mevcuttur. Şekil 4.7.a’dan görüldüğü üzere Si malzeme yüzeyinde öncelikle adacıklar (*Eng: platelets*) şeklinde redüklenmiş ve sıcaklığın etkisiyle redüklendiği yerden içeriye difüzyonu sonucunda malzemenin yüzeyinden içeriye Si difüzyon cepleri oluşmaktadır.



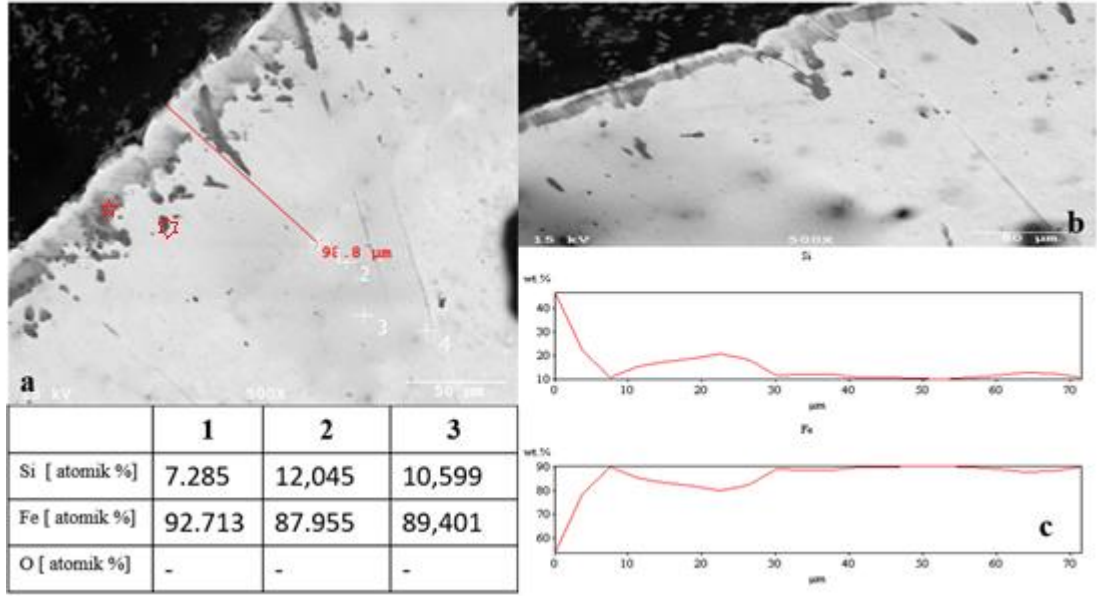
Şekil 4.7 : 25 mA/cm² akım yoğunluğunda geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 35x büyütme, b. 500x büyütme, c. Tabaka içinde element konsantrasyonlarının derinliğe bağlı değişimi
Ortalama kalınlık ~53 µm [1200°C-10 dakika].

10 dakikalık elektroliz sonucunda Şekil 4.7.c’den görüleceği üzere çizgi-EDS yaklaşık 53 µm’lik derinliğe kadar Si göstermektedir. Şekil 4.7.b’de gösterilen 1,2 ve 3 no’lu noktalardan alınan EDS sonuçları da tablo şeklinde Şekil 4.7 içerisinde verilmiştir. 1 no’lu çıkıntının yüzeyde redüklenmiş ve henüz içeriye yayınmamış Si cebi olduğu düşünülmektedir. Literatürde de silisyumun öncelikle yüzeyde mantar yapısında küçük tepcikler oluşturarak büyüdüğü belirtilmektedir [46,50,54]. 2 no’lu noktada görülen tabakanın oksitlenmiş Fe ve Si olduğu yapıda olduğu oksijen içeriğinden görülmektedir fakat tespit edilen oksidin deney öncesinde yüzeyde oluşmuş demir oksitten mi yoksa silisyumun deney sonrası oksidasyonundan mı geldiği yoruma açıktır. 3 no’lu EDS alınan yer Si elementince zengin tabakanın olduğu yerdir ve malzeme içerisine yayılmış Si ile beraber yüzeyde Fe-Si tabakası oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.8 : 50 mA/cm² akım yoğunluğunda geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 750x büyütme, b. Çizgi-EDS sonucu
Ortalama kalınlık ~91 μm [1200°C-10 dakika].

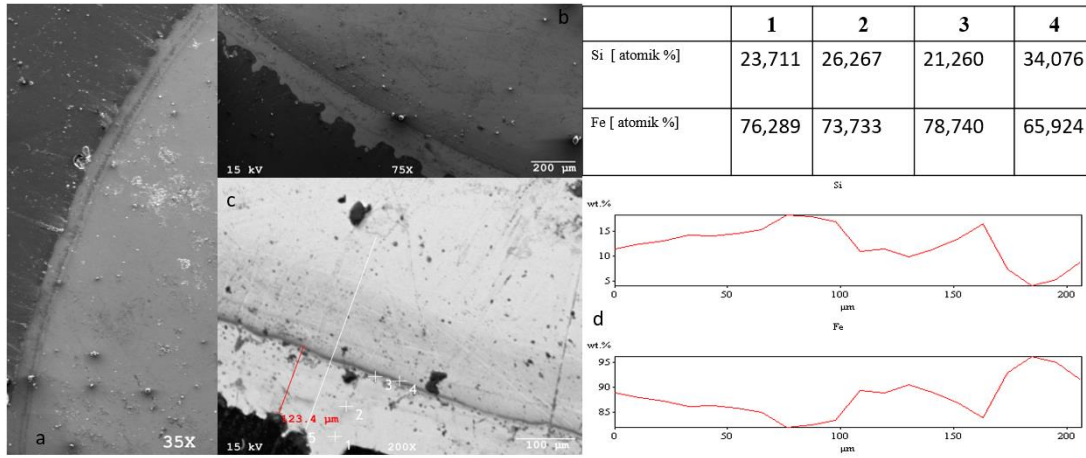
Akım yoğunluğunun 50 mA/cm²'ye çıkarılmasıyla beraber yüzeyde redüklenen silisyum miktarı artışına paralel olarak Fick'in ikinci kanununun ince film çözümüne uygun şekilde Si difüzyon mesafesi yaklaşık olarak iki katına çıkmış ve ~91 mikrometrelik derinliğe kadar ulaşmıştır (bknz Şekil 4.8.). Yüzeyde aynı şekilde Si mantarları oluşmuş ve bu bölgelerden başlayarak içeriye doğru yayılmışlardır. Şekil 4.7'den farklı olarak akım yoğunluğu 50 mA/cm² seviyesine çıkarıldığında içeriye yayılan Si atomlarının malzemenin içerisinde Si elementince zengin bölgeler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu bölgelerin etrafı Fe elementi açısından zengin Fe-Si bölgeleriyle çevrelendiği Şekil 4.8.b'de verilen çizgi-EDS analizi sonucundan görülmektedir. Numune üzerinden alınan nokta-EDS analizleri yüzeyde oksitlenmeyi ve elektrolit kalıntılarını işaret etmektedir. 50 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen redüksiyon hızı ile film şeklinde Si kaplamasına yetecek kadar Si elementinin birim zamanda yüzeyde redüklenmesini sağlayamamıştır. Ayrıca Şekil 4.8.b'den görüldüğü gibi Si difüzyon profili dalgalı bir karakter göstermektedir. Si elementi belli bölgelerde zenginleşmiş belli bölgelerde fakirleşmiştir. Bunun sebebinin oluşan ceplerden içeriye doğru difüzyon olması ve buna bağlı olarak Si redüksiyonunun yüzeyde bir film oluşturamadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.9 : 100 mA/cm² akım yoğunluğunda geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 500x büyütme, b. Çizgi-EDS alınan yer ve c. Çizgi-EDS sonucu. *Ortalama kalınlık ~125 µm [1200°C-10 dakika].*

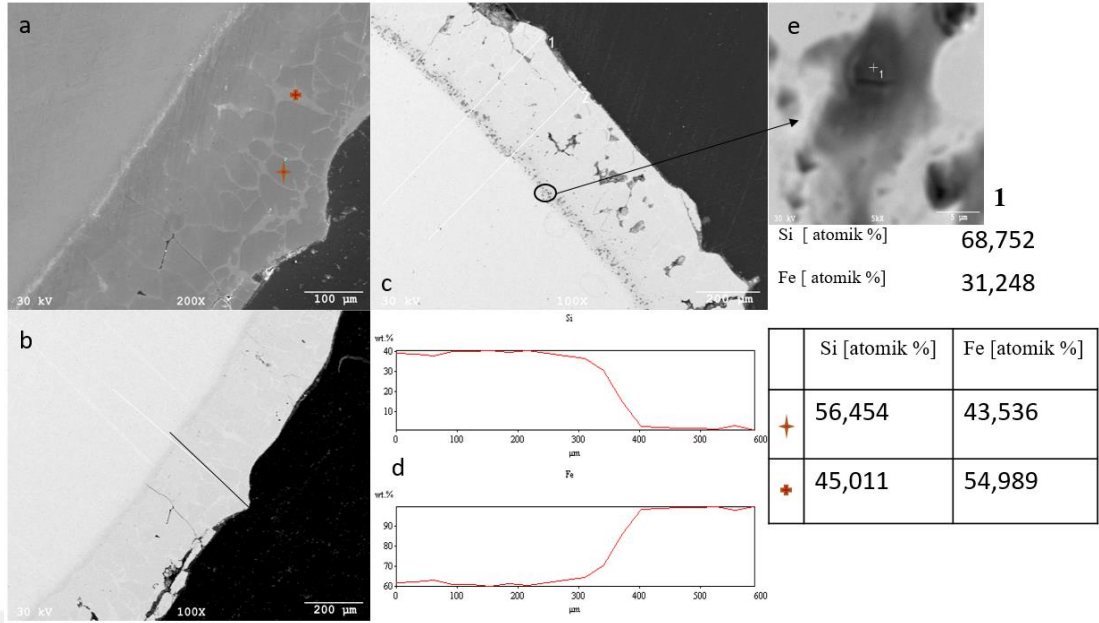
Uygulanan akım yoğunluğu 100 mA/cm² değerine yükseltildiğinde Şekil 4.9.a ve b’de verilen geri saçılan elektron görüntüsü ile oluşturulmuş elektron mikroskobu görüntülerine bakıldığında görüleceği üzere, Si elementinin artık bir film şeklinde yüzeyde toplanmaya başlamış ve bu şekilde içeriye yayılmıştır. Çizgi EDS alınan uzunluk boyunca Si konsantrasyonu ağırlıkça yüzeyde % ~45’lerden başlayarak iç bölgelerde % 10 seviyesine kadar düşmüş ve 70 mikrometrelik mesafenin üzerine kadar sabit kalmıştır. 1 no’lu nokta EDS’in alındığı yerde ağırlıkça % 3’e gerileyen silisyum konsantrasyonunun ardından ~125 mikrometrelik derinlikten sonra Si sinyali alınmadığı için Si difüzyonunun 100 mA/cm² akım yoğunluğu için ~125µm olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca diğer akım yoğunluklarından farklı olarak bu akım yoğunluğundan itibaren ~99 mikrometrelik derinlikte gösterilen farklı tonlarda gözlemlenen tabakalı bir yapının oluştuğu da gözlemlenmeye başlamıştır. Ağırlıkça % ~45 Si içeriği (atomca % ~62 Si) faz diyagramında FeSi ve FeSi₂ arasındaki ikili bölgeye karşılık gelmektedir. Buna ilave olarak Şekil 4.9’da verilen beş köşeli ve altı köşeli yıldızların bulunduğu noktalar sırasıyla atomca % 38,81 ve % 40,65 Si içeriğine karşılık gelmektedir. Bu kompozisyonlar da faz diyagramında Fe₂Si ve FeSi fazları arasına düşmektedir. Gene burada da seçilen sıcaklık nedeniyle faz dönüşümü için yeterli itici güç –alt soğuma- bulunmadığı için ve deney sonrasında malzemeye su

verilerek hızlı soğutulduğundan faz dönüşümünün gerçekleşmediği ve teorik olarak beklenen konsantrasyon profiline ulaşamadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.10 : 200 mA/cm² akım yoğunluğunda ikincil ve geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 35x büyütme ikincil elektron, b. 75x büyütme ikincil elektron, c. 200x geri saçılan elektron ve d. çizgi-EDS sonucu. Ortalama kalınlık ~185 µm [1200°C-10 dakika].

Akım yoğunluğunun 200 mA/cm² olmasıyla beraber düzgün film şeklinde difüzyon tabakasının oluşumu gözlemlenmeye başlamıştır. ~123 mikrometrelilik derinliğe kadar bir tabaka, arada Si elementi açısından zengin bir tabaka, içeriye doğru görece daha koyu renkte görülebilen üçüncü bir tabaka olduğu ve daha sonra ~180 mikrometrelilik derinliğe kadar da Si sinyali alındığı Şekil 4.10.c ve d’de görülmektedir. Difüzyon bölgesinin içlerine doğru Si elementi açısından zengin bölgeler artık bir ince film görüntüsü almaya başlamıştır. Şekil 4.11.a’da elde edilen tabakanın ikincil elektron ve Şekil 4.11.b, c ve e’de geri saçılan elektron görüntüleri gözükmemektedir. Şekil 4.11’de görülen siyah çizgi boyunca alınan çizgi-EDS analizinin sonucu Şekil 4.11.d’de verilmiştir. Akım yoğunluğunun 500 mA/cm²’e çıkarılmasıyla yaklaşık 300 µm kalınlığında ağırlıkça % 40 içerikli Si tabakası arkasından bir katı eriyik bölgesini ifade eden azalan Si konsantrasyon bölgesi gözükmemektedir. Şekil 4.11.c’de görülen siyah noktalara 5000X büyütme ile yaklaşılmış ve alınan EDS analizinin sonucu hemen altında verilmiş ve buraların Si elementi açısından zenginleşmiş bölgeler olduğu görülmektedir.

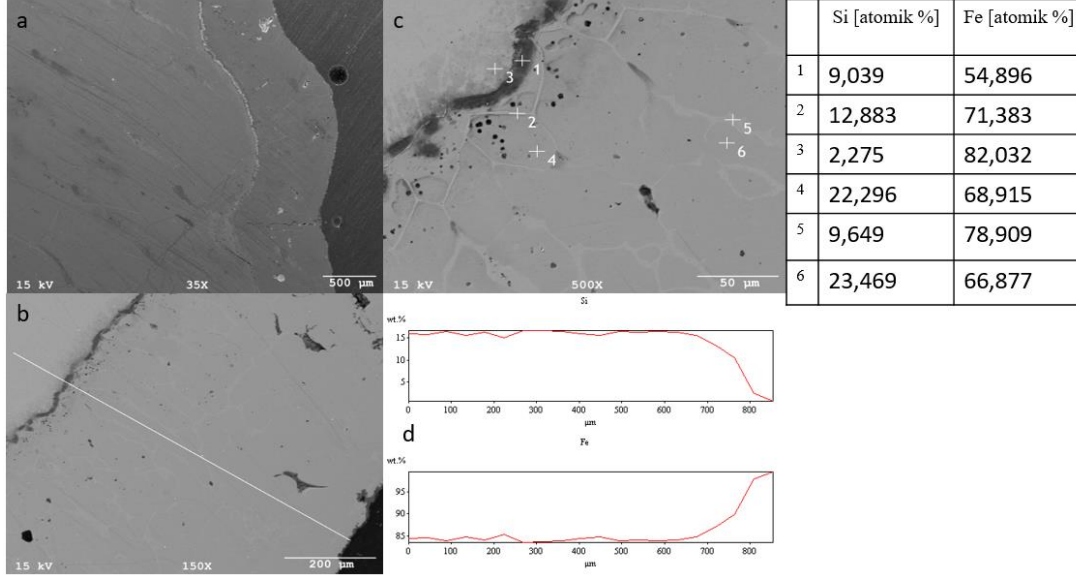


Şekil 4.11 : 500 mA/cm² akım yoğunluğunda ikincil ve geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 200x büyütme ikincil elektron, b. 100x geri saçılan elektron, c. 100x geri saçılan elektron, d. çizgi-EDS sonucu, e. 5000x büyütme geri saçılan elektron.
Ortalama kalınlık 400 µm [1200°C-10 dakika].

Şekil 4.11.a’da görüldüğü üzere büyüyen Si tabakası içerisinde de Si ve Fe elementince zenginleşmiş ve fakirleşmiş bölgeler olduğu Şekil 4.11.b’de verilen geri saçılan elektron görüntüsünün kontrast farkı ve tablo şeklinde verilen EDS analiz sonuçlarıyla gözlemlenmiştir. Büyütülen en düzgün tabaka için en yüksek akım yoğunluğu 500 mA/cm² olarak gözlemlenmiştir. Bu akım yoğunluğunun 1000 mA/cm² çıkmasıyla beraber Şekil 4.12’den de görülebileceği gibi aşırı kalın bir silisyum tabakası oluşmaya başlamış ve tabakalarda kırılma gözlemlenmeye başlamıştır. Son olarak akım yoğunluğuna bağlı Fe-Si tabakasının değişimini incelemek için yapılan tekrarlı deneylerde 500 mA/cm² akım yoğunluğunda 1200°C’de 10 dakika yapılan elektroliz sonucunda Şekil 4.13’de verilen bir “anomalı” ile karşılaşmıştır.



Şekil 4.12 : $\sim 1000 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda yapılan deneyde kırılan Si tabakası

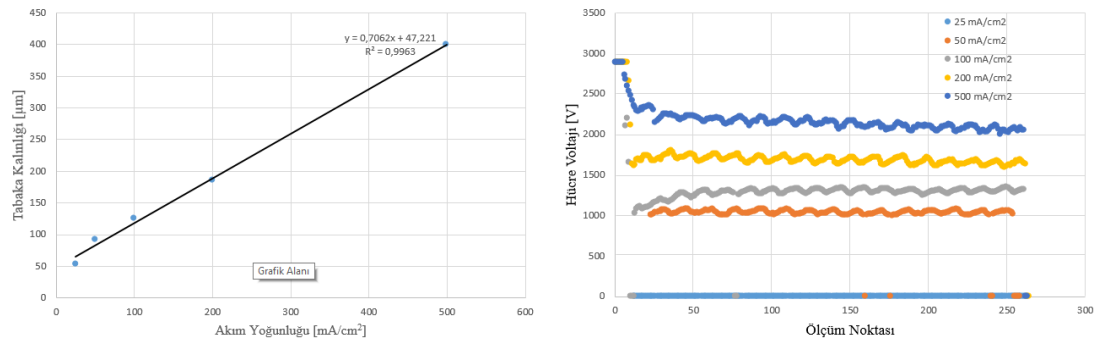


Şekil 4.13 : 500 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ikincil ve geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 35x büyütme ikincil elektron, b. 150x geri saçılan elektron, c. 150x geri saçılan elektron, d. çizgi-EDS sonucu, Ortalama kalınlık $850 \mu\text{m}$ [1200°C -10 dakika].

Şekil 4.13’de kesit görüntüsü verilen deney sonucunda bu sıcaklıkta yapılan diğer deneylerin sonucunda Şekil 4.12’de verildiği gibi yaklaşık $400 \mu\text{m}$ ’lik bir Fe-Si tabakasının aksine neredeyse iki katı olacak şekilde $850 \mu\text{m}$ ’lik bir tabaka kalınlığı elde edilmiştir. Buna ilave olarak Şekil 4.13.d’de görülen çizgi-EDS sonucunda bu büyüyen tabakanın ağırlıkça %15 yani atomca %33 Si içerdiği görülmektedir. Bu Si içeriği faz diyagramında tam olarak Fe_2Si fazının bileşimine karşılık gelmektedir. Burada fırın sıcaklığının 1200°C ayarlanmış olmasına rağmen bu fazın net bir şekilde gözlemlenebiliyor olması sıcaklığın pota içerisinde ayarlananın altına düşmüş olabileceğini düşündürmektedir. Diğer yandan daha düşük sıcaklıkta, daha yüksek sıcaklığın neredeyse 2 katı bir tabaka kalınlığı elde edilmiştir. Burada Şekil 4.12’de gözlemlenen bileşimlere dayanarak oluşması beklenen $\text{FeSi}_2/\text{FeSi}$ ve Fe_3Si fazlarından

bir tanesinin kinetik açıdan difüzyon-reaksiyon sürecini yavaşlatırken Şekil 4.13’de görülen Fe_2Si fazının bu kinetik engel ile karşılaşmadan daha hızlı bir şekilde büyüebildiği düşünülmektedir. Elde edilen bu bulgu özellikle tek fazlı ve hızlı büyüyen tabakaların eldesinde kullanılmak üzere, ilerleyen süreçlerde detaylı olarak ele alınmalıdır.

Akım yoğunluğuna bağlı olarak tabaka kalınlığının ve hücre voltajının değişimi Şekil 4.14’de beraber verilmiştir. Denklem 1.4’de verilen Fick’in ikinci kanunun ince film çözümüne uygun olarak belli bir kompozisyonun zamana bağlı olarak yayınabildiği derinlik redüklenen silisyum miktarı ile (Faraday yasası uyarınca indirekt olarak akım yoğunluğu ile) doğru orantılı olması gerekmektedir. Artan akım yoğunluğu ile oluşan tabaka kalınlıkları incelendiğinde (Şekil 4.14) yüzeyde oluşan tabaka kalınlığının doğrusal değiş gösterdiği ve Faraday ve Fick yasalarına uygun büyüdüğü gözlenmiştir.



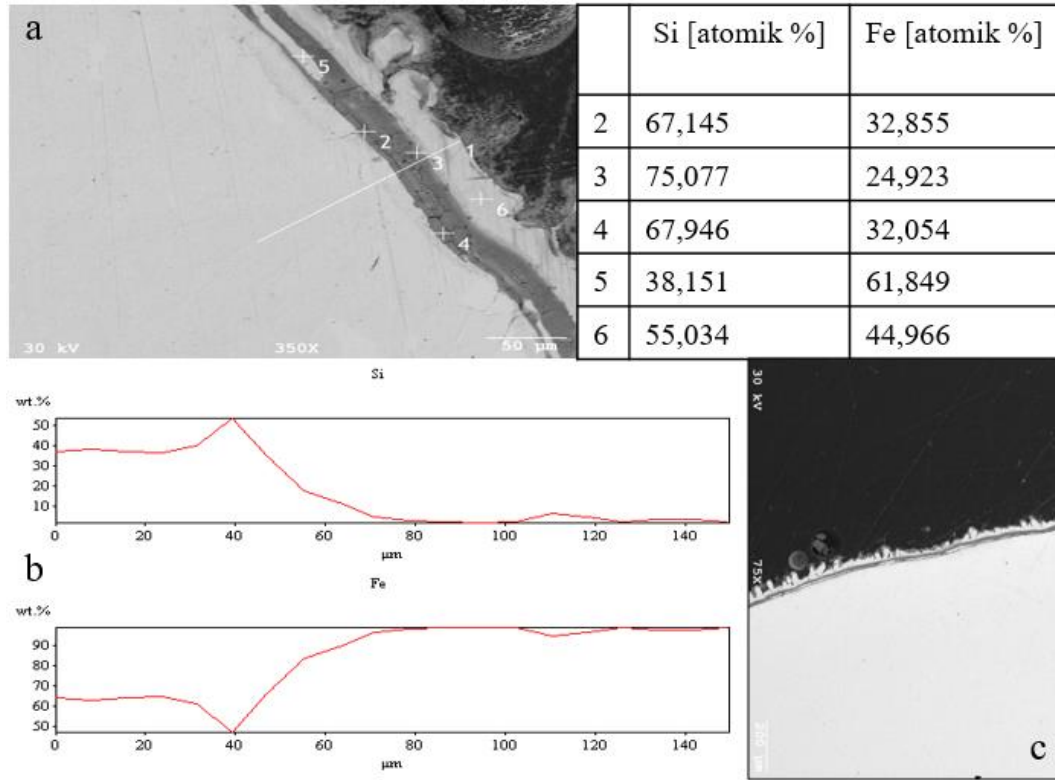
Şekil 4.14 : Tabaka kalınlıkları ve hücre voltajının akım yoğunluğuna göre değişimi.

Artan akım yoğunluğuyla sistemden geçen akım miktarına bağlı olarak hücre potansiyeli değişimi Şekil 4.14’de verilmiştir. Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak (25-50-100-200-500 mA/cm²) ortalama hücre voltajları da (0.6-0.9-1.1-1.7-2.3 V) Ohm yasasına uygun olacak şekilde artmıştır. Ancak ısıtma indüktif olarak yapıldığından dolayı bu tez çalışması kapsamında enerji tüketim hesaplamalarına gerek duyulmamıştır.

4.2.2 Elektroliz süresinin Fe-Si tabakasına etkisi

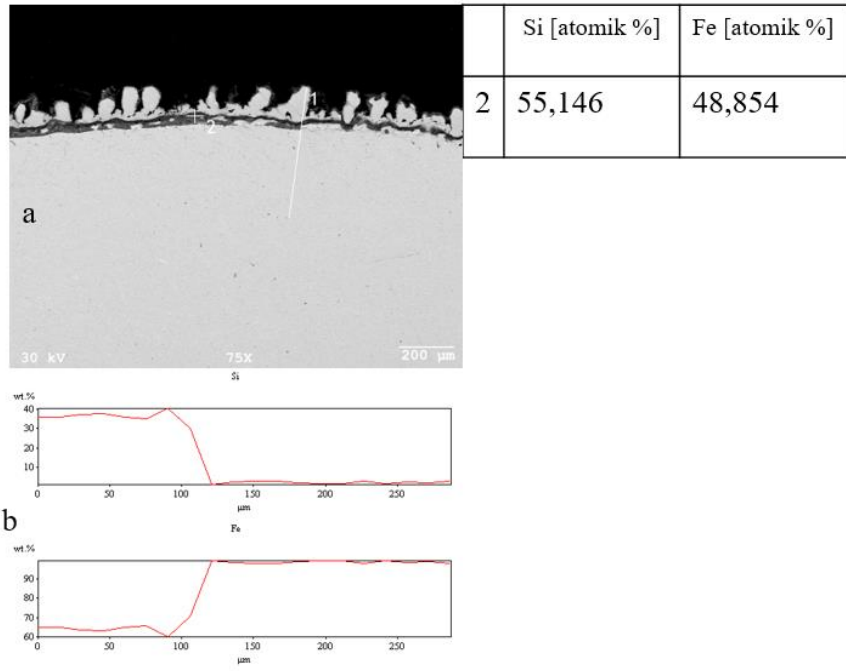
Silisyum redüksiyonunda 500 mA/cm²’nin akım yoğunluğunun uygulama değeri olarak seçilmesinden sonra 1200°C’de 1-2.5-7.5 dakikalık farklı süre deneyleri yapılmıştır. Bu deneysel veriler akım yoğunluğu taraması sırasında elde edilen 10 dakikalık tabaka kalınlığının sonucu ile birleştirilmiştir. Şekil 4.15’den 4.18’e kadar

1200°C ve 500 mA/cm² akım yoğunluğunda farklı elektroliz sürelerinde yapılan deneylerde elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.

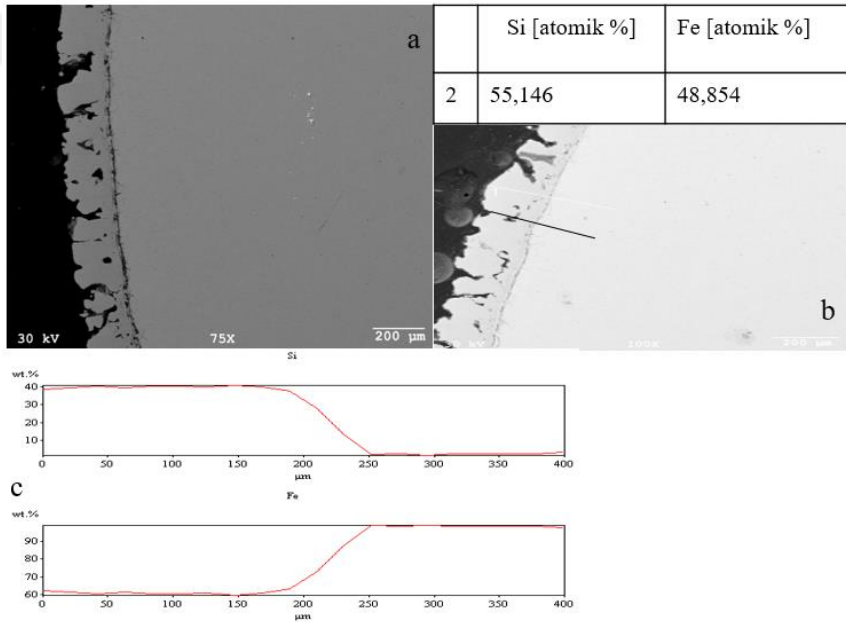


Şekil 4.15 : 1 dakika elektroliz sonucu elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 350x büyütme geri saçılan elektron görüntüsü, b. ÇizgiEDS sonucu ve c. 35x büyütme geri saçılan elektron görüntüsü.

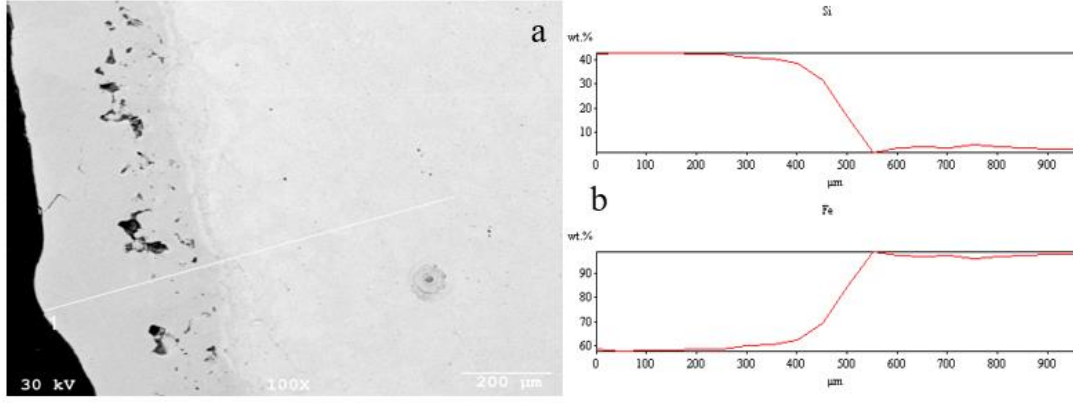
Ortalama kalınlık 75μm [1200°C, 500 mA/cm²].



Şekil 4.16 : 2.5 dakika elektroliz sonucu elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 75x büyütme geri saçılan elektron görüntüsü, b. Çizgi-EDS sonucu. *Ortalama kalınlık 120 μm [1200°C, 500 mA/cm²].*

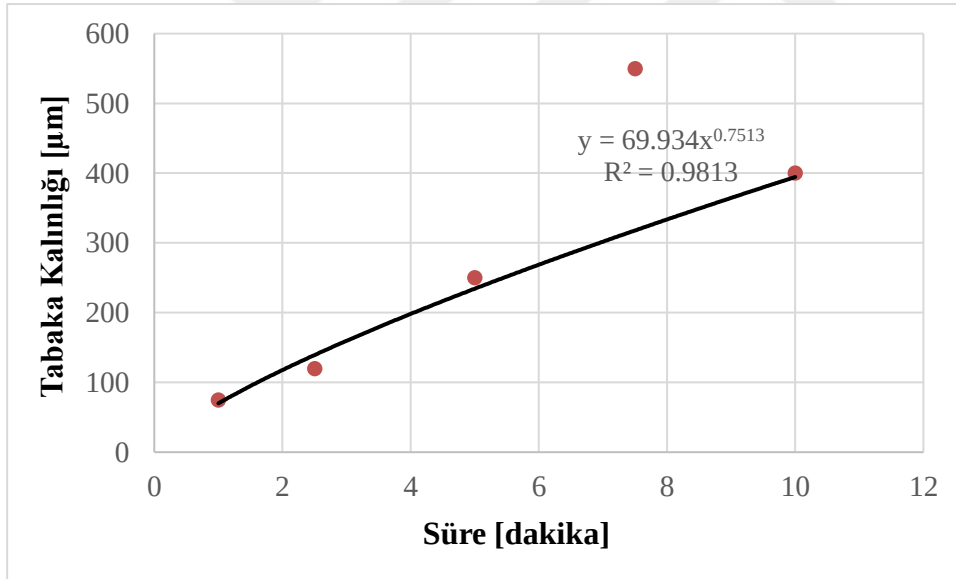


Şekil 4.17 : 5 dakika elektroliz sonucu elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 75x büyütme ikincil elektron görüntüsü, b. 100x büyütme geri saçılan elektron görüntüsü ve c. Çizgi-EDS sonucu. *Ortalama kalınlık 250 μm [1200°C, 500 mA/cm²].*



Şekil 4.18 : 7.5 dakika elektroliz sonucu elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 100x büyütme ikincil elektron görüntüsü, b. Çizgi-EDS sonucu. *Ortalama kalınlık 550 μm [1200°C, 500 mA/cm²].*

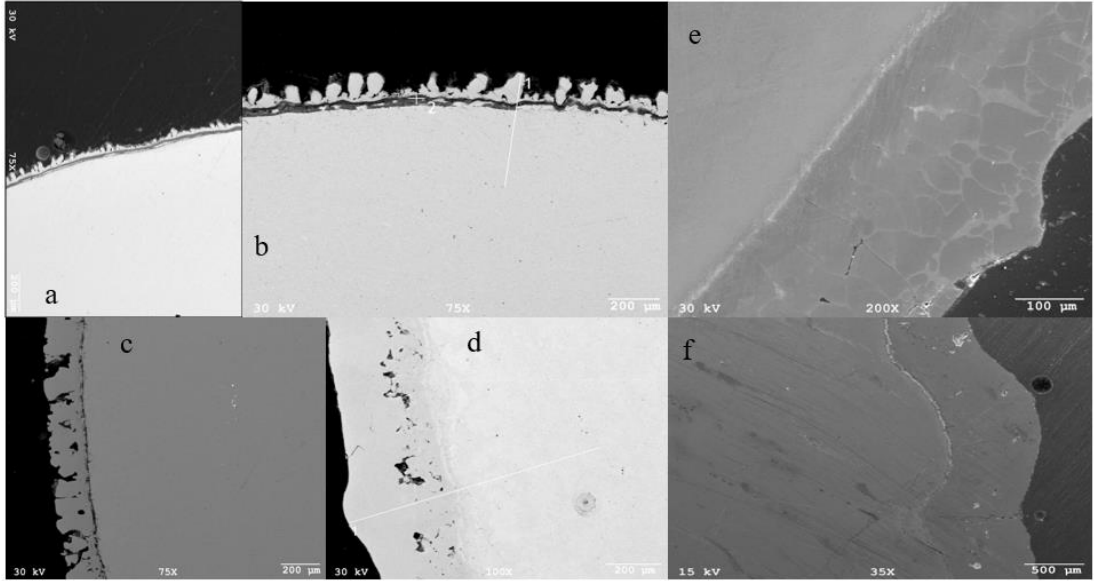
Şekil 4.19’da verilen tabaka kalınlığının zamana bağlı değişimi üstel fonksiyona uymaktadır. 7.5 dakikada yapılan deneyin tabaka kalınlığı maksimumu ifade ettiği için eğilim eğrisi çıkartılırken ihmal edilmiştir.



Şekil 4.19 : Tabaka kalınlığının zamana bağlı değişimi.

Yapılan süre deneyleri sonunda Si tabaka oluşum ve büyüme mekanizmasının gelişiminin farklı difüzyon kuvvetleri etkisinde ve oluşan yapıların farklı difüzyon katsayıları nedeni ile karmaşık bir gelişim mekanizması olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.15.a ve c’de görüleceği üzere altlık malzemenin üzerine redüklenen ilk Si yapıları çıkıntı/mantar morfolojisine sahiptir. Yüzeye gelen bu adacık Si ile beraber Fe-Si inter-difüzyon çifti oluşumu başlamakta ve karşılıklı difüzyon (silisyum içeriye

giderken altlık malzemeden de demir silisyum içine doğru) başlamakta ve oluşan yapı çizgi-EDS sonucunda Fe-Si tabakası (Şekil 4.15.b) olarak kendini göstermektedir. Sürenin uzamasıyla beraber yüzeyde redüklenen Si adacıklarının boyutları büyümeye ve yana doğru da genişlemeye başlamıştır. Şekil 4.16.a'dan görüleceği üzere daha kaba adacıklar yüzeyde gözlemlenebilmektedir. 5 dakikalık deneyin sonucunda Şekil 4.17.a ve b'den görülebileceği üzere bu adacıklar büyümeye devam ederek birleşmeye başlamıştır. Yüzeyde oluşan silisyum mantarcıklarının büyümesi ve birleşmesi nedeni ile mantar aralıklarında kalan boşluklu yapılar farklı deneysel koşullarda net olarak gözlenmektedir. Elektroliz süresi 7.5 dakikaya çıkarıldığında Şekil 4.18.a'da verilen SEM görüntüsünden de anlaşılabileceği üzere bu adacıklar kapanmış ve bir Fe-Si film/tabaka oluşumu ile süreç sonuçlanmıştır. Bu tabaka oluşumu esnasında iç kısımlarda boşluklar olduğu gözlemlenmektedir. Elektroliz süresinin 10 dakika olduğu Şekil 4.12 ve 4.13'de bu boşlukların neredeyse tamamen kapandığı ve düzgün bir Fe-Si tabakası elde edildiği gözlemlenmiştir. Elektroliz sürecinde zamana bağlı olarak tabaka yapısının morfolojik değişimleri toplu bir şekilde Şekil 4.20'de verilmiştir.

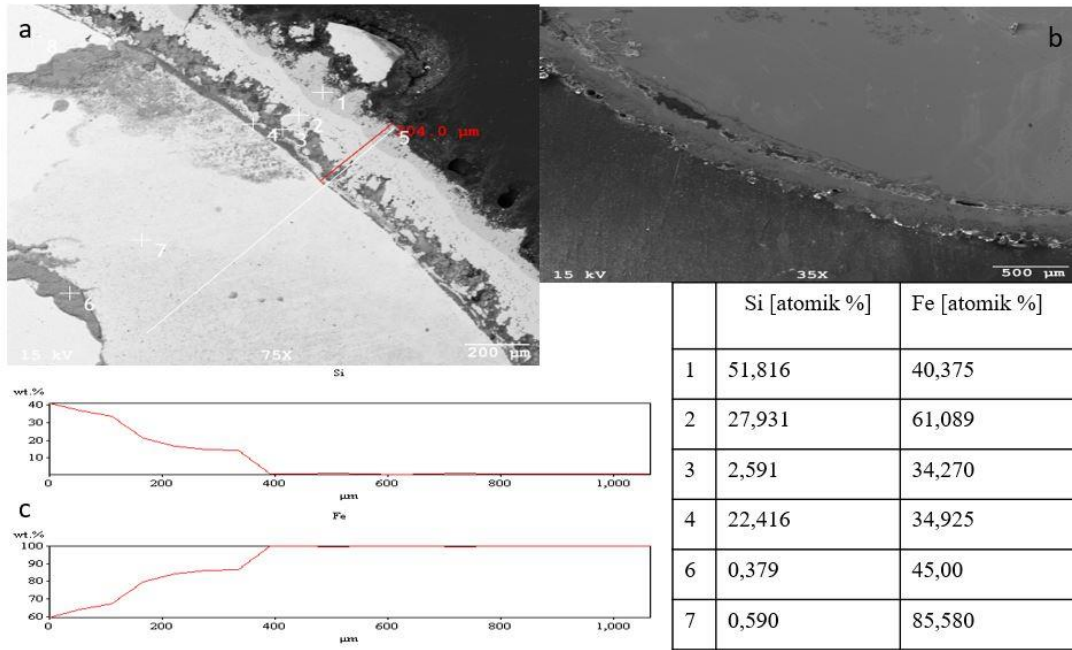


Şekil 4.20 : Fe-Si tabakasının zamana bağlı değişimi a. 1 dakika, b. 2.5 dakika, c. 5 dakika, d. 7.5 dakika, e ve f. 10 dakika elektroliz [1200°C , 500 mA/cm^2].

4.2.3 Sıcaklığın Fe-Si tabakasına etkisi

Kısım 3'de belirtildiği üzere, proses sıcaklığı olarak 1200°C 'nin seçilmesinin sebebi oluşan düzenlenmiş fazların Si difüzyonu önüne bir engel oluşturmalarının engellenmesi amacıyla düzenleşim dönüşümü kritik sıcaklığının üzerinde kalınmasının

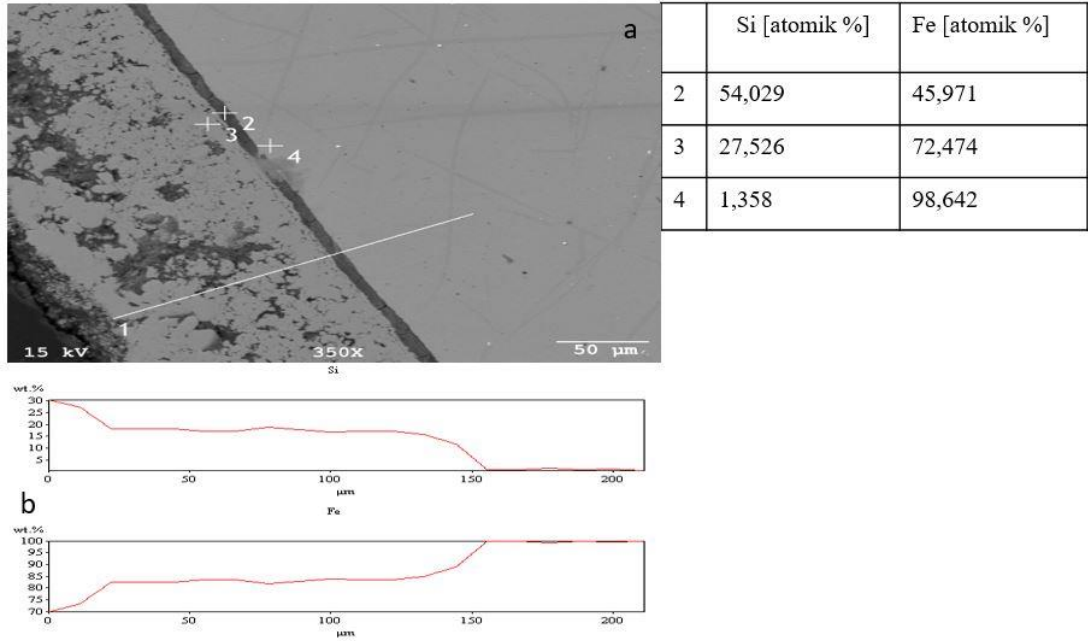
amaçlanmasıdır. Tez çalışmasının bu bölümüne kadar 1200°C’de akım yoğunluğu ve sürenin Fe-Si tabakasına etkileri incelenmiştir. Bu incelemeler esnasında çizgi ve nokta EDS analizleri sırasında gözlenen kompozisyonların ikili faz bölgelerine karşılık gelmesi üzerine faz dönüşümü için gerekli itici gücün yetersiz kaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu sebepten ötürü sabit tutulan akım yoğunluğu ve süre ile değişen sıcaklığın kompozisyon profillerinin ve Fe-Si tabakalarının üzerindeki etkisinin incelenmesi adına 1200°C’nin haricinde 1100-1000 ve 850°C’de deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar kesit görüntüsü olarak Şekil 4.21-23’de verilmiştir.



Şekil 4.21 : 1100°C’de yapılan elektroliz sonucunda elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 75x büyütme geri saçılan elektron, b. 35x büyütme ikincil elektron ve c. Çizgi-EDS sonucu [10 dakika, 500 mA/cm²].

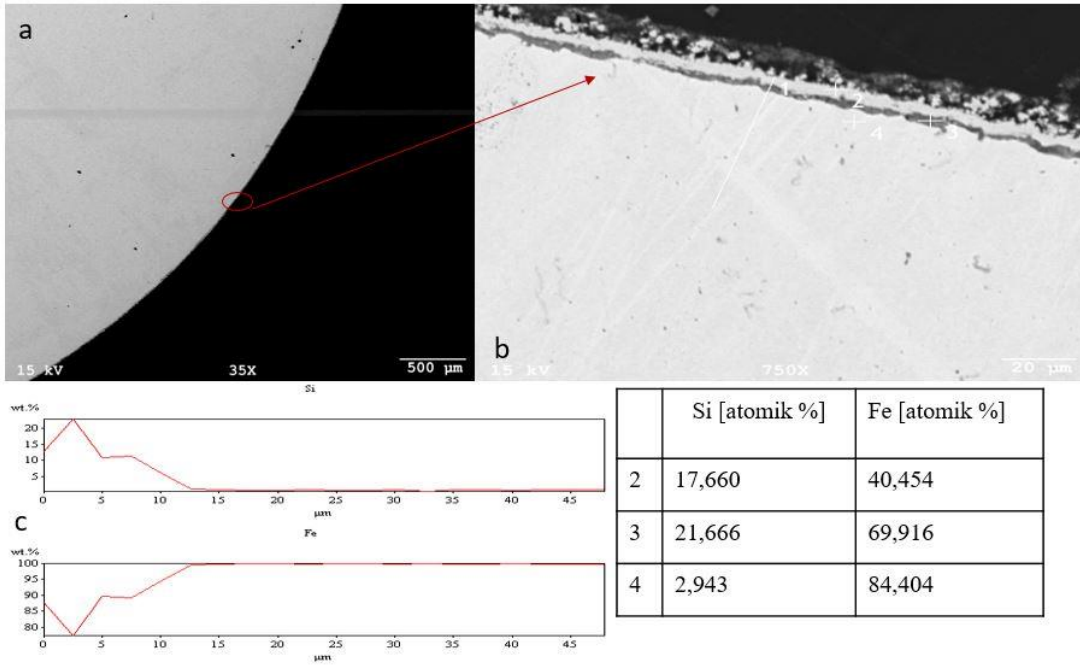
Sıcaklığın 1100°C’ye düşürülmesiyle beraber difüzyon profili teorik olarak beklenen yapıya yaklaşmaya başlamıştır. Atomca % 57 Si içeriğinden başlayan difüzyon profili atomca % 33 Si içeriğinde yaklaşık 200 µm sabit kalmıştır. Faz diyagramında bu kompozisyona karşılık gelen faz Fe₂Si’dir. Burada daha evvelden Fe₂Si ve FeSi ikili bölgesine düşen kompozisyonun ilgili fazlara ayrıldığı düşünülmektedir (1 no’lu nokta atomca % 51 Si). İlgili noktada Fe içeriğinin teorik % 50 Fe içeriğinden düşük olması bu bölgede alınan oksijen sinyali kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Buna göre yapı FeSi ve Fe₂Si fazları olarak düzenlenmiştir. Fe₂Si gibi bir yüksek sıcaklık fazının 200 µm gibi görece büyük bir tabaka kalınlığında büyütülebilmesi ve düşük sıcaklıklarda

korunabilmesi deney sonrasında oksidasyonu engellemek amacıyla numunenin su verilerek hızlı soğutulması yoluyla başarılmıştır.



Şekil 4.22 : 1000°C’de yapılan elektroliz sonucunda elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 350x büyütme geri saçılan elektron, b. Çizgi-EDS sonucu [10 dakika, 500 mA/cm²].

1100°C deneyi ile paralel olarak 1000°C’de de noktasal analizlerde baskın olarak Fe₂Si fazı görülmektedir. Diğer yandan bu sıcaklıkta büyüyen Fe₂Si faz kalınlığının hemen hemen yarıya düştüğü gözlemlenmektedir. 3 no’lu nokta EDS analizi Fe₃Si fazına karşılık gelirken 2 no’lu koyu renkli bant halinde görülen yapı FeSi fazına karşılık gelmektedir. Tekrarlı olarak difüzyon çiftinde Si zengin bölgeler en dışta değil iç kesimlerde kendini göstermiştir. Bu koyu renkli ve silisyumca zengin yapıların iç bölgelerde olması, yüzeyden içe doğru difüze olan atomların oluşturdukları FeSi yapısının düşük difüzyon katsayısına sahip olmasına ve buna bağlı olarak bu yapıdan demir difüzyonunun da yavaşlamasından kaynaklanmaktadır. 4 no’lu nokta-EDS sonucunun işaret ettiği üzere FeSi kompozisyonuna uygun bölgenin hemen arkasında Si içeriği çok hızlı bir düşüş yaşamaktadır. Bunun sebebinin 1000°C’nin düzenleştirmesi ve intermetalik yapıların dönüşümü için uygun bir sıcaklık olması ile daha rahat oluşabilen FeSi yapısında Fe-Si atomlarının eşlenmiş difüzyon davranışı göstermesidir [27]. Difüzyon hızlarının eşitlenmesi ve çok yavaşlaması sebebiyle FeSi yapısının bir şekilde difüzyon bariyeri olarak davranması söz konusu olmaktadır.



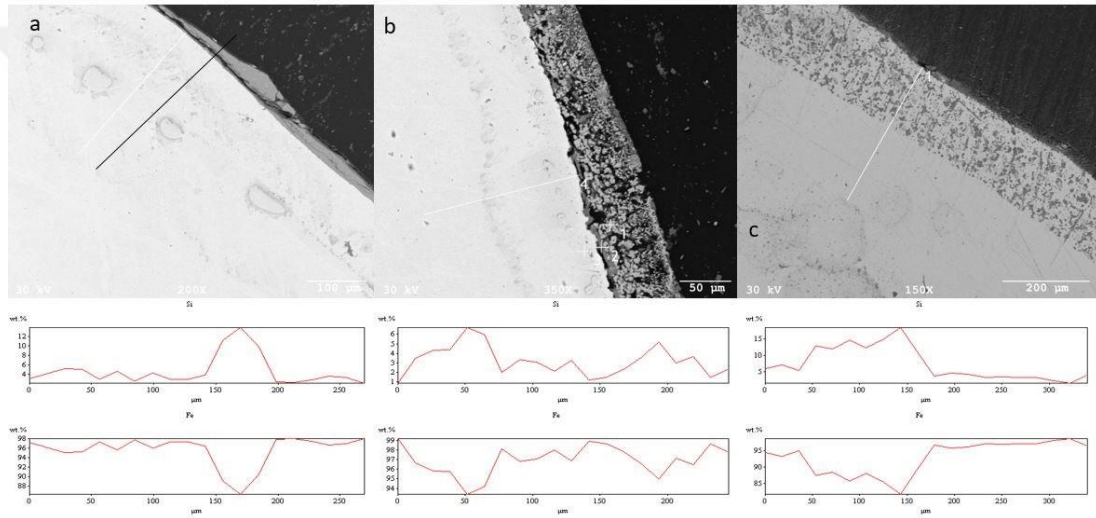
Şekil 4.23 : 850°C’de yapılan elektroliz sonucunda elde edilen tabakanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü a. 750x büyütme geri saçılan elektron, b. Çizgi-EDS sonucu [10 dakika, 500 mA/cm²].

Sıcaklığın 850°C’ye düşürülmesiyle beraber Si yayılımı hızla azalmış ve yüzeyden silisyum yayılımı mesafesi ~13 µm’ye kadar düşmüştür. Difüzyon profilinde diğer sonuçlara zaman ve yüksek sıcaklık deneylerinde ortaya çıkan ve SEM fotoğraflarında koyu renkli bant yapısında görülene benzer şekilde iç kısımlarda bir zenginleşme bölgesi gözlemlenmektedir.

4.2.4 Difüzyon tavlama süresinin Fe-Si tabakasına etkisi

Yüksek Si içeriğindeki Fe-Si alaşımlarının üretimi için geliştirilen ve Kısım 1’de bahsedilen alternatif üretim yöntemlerinin ortak noktası gerekli Si elementinin yüzeyde bir şekilde biriktirildikten sonra difüzyon tavlama yoluyla altlık malzeme içerisine yayındırılmasıdır. Bu amaçla bu tez kapsamında geliştirilen ve seri üretime uygun alternatif bir yöntem olması öngörülen ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle yapılan üretim çalışmaları sonucunda görülmüştür ki transformatör uygulamaları gibi 0.3 mm sac kalınlığına ihtiyaç duyan uygulamalar için ihtiyaç duyulan yüksek Si içeriğine çıkılabilmekte ve Si malzeme içerisine bu ihtiyaç duyulan sac kalınlığından çok daha yüksek derinliklere kadar yayılabilmektedir. Diğer yandan seçilen nispeten yüksek sıcaklıklarda Si yayılımı kolaylaşırken fazların oluşumunun gözlemlenmesi zorlaşmaktadır. Yüzeyde belli bir Si içeriğinden başlayarak içeriye doğru azalan

veyahut içeriye doğru belli bölgelerde zenginleşen Si'ye karşılık gelen yapılar gözlemlenmiş ve Kısım 4.2.1'den 4.2.3'e kadar detaylı olarak ele alınmıştır. Diğer geliştirilen alternatif proseslerden farklı olarak bu tez kapsamında geliştirilmeye çalışılan yeni üretim yönteminin tek adımdan oluşması ve Si redüksiyonunun ardından akımsız koşullarda malzeme içerisinde yayılım sürecinin Si homojenleşmesinin incelenebilmesi için belirlenen optimum koşullar olan 1200°C, 10 dakika ve 500 mA/cm² şartları altında deneyler yapıldıktan sonra akım kesilmiş ve numuneler 5-10-20 dakika ergimiş elektrolitin içerisinde beklenmiştir. Bu sayede daha homojen bir Si konsantrasyon profilinin elde edilmesi öngörülmüştür. Yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24 : 1200°C, 500 mA/cm² ve 10 dakikada yapılan elektroliz sonrası a. 5 dk bekleme, b. 10 dk bekleme ve c. 20 dk bekleme.

Bu deneyler sonrasında öngörüldüğünün aksine akımın kesilmesiyle beraber, en dış yüzeyde bulunan Si elektrolit içerisinde tekrar çözünmüş ve elektroliz esnasında sıcaklık etkisiyle içeriye yayımlanabilen Si haricinde yüzeye yakın bölgelerde oluşan FeSi_x yapısından da tercihli olarak silisyum çözünerek demirce zengin boşluklu bir yapı geriye kalmıştır. Elde edilen bu veriler elektrolitik olarak çelik yüzeyinde oluşturulan FeSi_x tabakalarının homojenizasyonu ve daha dengeli bir silisyum içeriği elde edilmesine yönelik faz homojenizasyonunun elektrolit içinde değil, farklı bir ortamda ve geri çözünmeye ve/veya oksidasyona izin vermeyecek koşullarda yapılması gerekliliği görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Özellikle elektrik motorlarında ve transformatörlerde kullanılan silisli çeliklerin standart üretiminde yaşanan zorluklar için alternatif olarak görülen bu tez kapsamında, alternatif bir üretim yöntemi ergimiş tuz elektrolizi ile çelik yüzeyinde doğrudan silisyum redüksiyonu ve paralel olarak bu silisyumun yapıya difüzyonu ile deneysel çalışmalarda düşük karbonlu alaşımsız çelikler altlık malzeme olarak kullanılmasıyla, hiç Si içermeyen ve düşük alaşım elementi içeriği difüzyon mekanizmasının tanımlanmasında farklı parametrelerden kaynaklanması olası engeller ortaya çıkarmadan silisli çeliklerin üretilme olanakları incelenmiştir.

CV deneyleri ile redüksiyon mekanizması tespit edilmiş olup $\text{CaCl}_2\text{-CaO-SiO}_2$ elektrolit kullanımında aşağıda verilen 2 kademeli reaksiyon sonucunda SiO_2 'nin Si'a redüklendiği doğrulanmıştır.



Elektroliz sonrasında elde edilen fazların karakterizasyonunda XRD tekniği yetersiz kalmaktadır. Süperlatis oluşumu/oluşamaması ve faz diyagramında görülen ve oluşması beklenen intermetalik yapıların tabaka şeklinde difüzyon çiftinin kesit görüntüsünde yer almaması yapının karakterizasyonunu zorlaştırmaktadır.

Tez kapsamında farklı sıcaklık, süre ve akım yoğunluklarında yapılan deneylerle malzeme içerisinde Fe_3Si , Fe_2Si , FeSi ve FeSi_2 fazlarına ait olduğu düşünülen bölgeler gözlemlenmiştir. Fe-Si tabakasının katı eriyik ile beraber oluşturduğu ara yüzeyde daima siyah dairesel morfolojide Si açısından zengin bölgeler gözlemlenmiş ve bunların bileşiminin atomca % 68 Si içeriğiyle FeSi_2 ve % 51 Si içeriğiyle FeSi fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.

1200°C 'de 500 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 10 dakika redüksiyon uygulamasında $400 \mu\text{m}$ 'lik bir derinliğe kadar Si yayındırılabilir. Akım yoğunluğunun 200-100-50 ve 25 mA/cm^2 'e düşürülmesiyle beraber tabaka kalınlığı 185, 125, 91 ve $53 \mu\text{m}$ 'ye düşmüştür. Bu düşüş Fick'in ikinci kanununun ince film çözümüyle uyumlu olarak

akım yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Burada deneysel veriye oturtulan doğrunun denklemi $y=0.7062x + 47.221$ ve bu denklemin veriye uyumluluğu $R^2=0.9963$ 'tür.

1200°C'de farklı akım yoğunluklarının taranmasıyla 500 mA/cm² akım yoğunluğunun birim zamanda ihtiyaç duyulan Si elementini sağladığı ve kırılmayan bir tabaka oluşturduğu için optimum koşul olduğu belirlenmiştir.

Sabit sıcaklık ve akım yoğunluğu koşullarında farklı sürelerde yapılan deneylerde Fe-Si tabakası (alaşımı) oluşum mekanizması SEM yardımı ile incelenmiştir. 1 dakikada 75 µm tabaka kalınlığı gözlemlenmiştir ve burada redüklenen Si'um altlık malzeme üzerinde mantar benzeri bir morfolojide olduğu gözlemlenmiştir. Sürenin 2.5 dakikaya çıkmasıyla beraber kalınlık 120 µm'ye daha sonra 5 dakika elektroliz ile beraber 250 µm'ye çıkmıştır. Sürenin artmasıyla beraber yüzeyde toplanan Si elementinin mantarları da büyümeye başlamış ve yüzeyde genişlemişlerdir. Sürenin 7.5 dakika olmasıyla beraber bu mantarcıklar birleşmiş ve düzgün bir film oluşumu gerçekleşmiştir. Bu birleşme sırasında bazı bölgelerde boşluklar oluştuğu ve buralarda elektrolit hapsolabildiği bu yüzden de nokta-EDS analizlerinde iç kısımlarda Ca ve Cl elementlerine rastlandığı gözlenmiştir. Elde edilen total Fe-Si tabakasının zamana bağlı değişimi Fick'in ikinci kanununa göre üstel bir ilişki olduğu için elde edilen deneysel verilere üstel bir fonksiyon oturtulmuştur. $y= 69,934x^{0,7513}$ denkleminin uyumluluğu $R^2=0,9813$ 'tür.

Akım yoğunluğu ve süre için belirlenen optimum koşullar baz alınarak farklı sıcaklıklarda oluşan tabakanın kalınlığında ve gözlenebilecek fazlardaki değişiklikler incelenmiş ve yüksek sıcaklık fazlarına ait olabilecek kompozisyonlar ve difüzyon profilleri tespit edilmiştir.

1200°C'de iki farklı sonuç elde edilmiştir. Bir sonuçta 400 µm'lik kalınlıkta atomca % 57'lik Si bölgesi gözlemlenmiştir. Bu kompozisyon faz diyagramında ikili bölgeye denk gelmektedir. Bu yüzden faz dönüşümünün numunelerin hızlı soğutulması sebebiyle tamamlanamadığı yorumu yapılmıştır. Diğer yandan ikinci sonuçta yaklaşık 800 µm'lik Fe₂Si fazına karşılık gelen bir yapı elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre 400 µm'lik tabakada altlık malzeme kompozisyonuna geçerken arada oluşmuş olabilecek Si zengini bölgeler difüzyon bariyeri olarak davranmış olabileceği düşünülmektedir. İkinci sonuçta ise Fe₂Si'nin hiçbir difüzyon bariyeri ile karşılaşmadığı için bu mesafelere kadar büyüebildiği düşünülmektedir. Bu yorumu destekleyen bir diğer

deneysel sonuç da 7.5 dakika elektroliz sonucunda yaklaşık 550 μm 'lik bir tabakanın elde edilmiş olmasıdır. Sıcaklığın 1100 ve 1000°C'ye düşürülmesiyle yüksek sıcaklık fazlarından Fe_2Si tabakası 200 ve 100 μm olarak elde edilmiştir. 850°C sıcaklıkta tabaka kalınlığı ~13 μm 'de kalmıştır.

Daha homojen bir Si difüzyon profili eldesi amacıyla elektroliz yapıldıktan sonra akımsız olarak numuneler 5-10-20 dakika elektrolit içerisinde 1200°C'ta bekletilerek difüzyon ile tabakanın homojenizasyonu hedeflenmiştir. Faz homojenizasyon uygulamasında öngörünün aksine yüzeyde redüklenen Silisyum elektrolit ile reaksiyona girerek geri çözünmüştür. Buna bağlı olarak yüzeyde Si fakirleştiği ve tabaka kalınlığında kayıp yaşandığı gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlardan yola çıkarak tez çalışmasının ana hedefi olana yüksek Si içeren çelik sacların tek aşamada üretimi için elektrolit içerisinde difüzyon tavlama yapılacaksa katodik koruma ile veyahut atmosfer kontrollü bir reaktör içerisinde kaplanmış malzemenin homojenizasyon tavlama tabi tutulmasıyla yapılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Beckley, P. (2002). *Electrical steels for rotating machines* (No. 37). IET.
- [2] Askeland, D. R., & Phule, P. P. (2003). *The science and engineering of materials* (pp. 89-90). Pacific Grove/Ca: Brooks/Cole.
- [3] Li, H., Liang, Y. F., & Ye, F. (2015). Effect of heat treatment on ordered structures and mechanical properties of Fe-6.5 mass% Si Alloy. *Materials Transactions*, 56(5), 759-765.
- [4] Kasama, A. H., Bolfarini, C., Kiminami, C. S., & Botta Filho, W. J. (2007). Magnetic properties evaluation of spray formed and rolled Fe-6.5 wt.% Si-1.0 wt.% Al alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 449, 375-377.
- [5] Lima, C. C., da Silva, M. C. A., Sobral, M. D. C., Coelho, R. E., & Bolfarini, C. (2014). Effects of order-disorder reactions on rapidly quenched Fe-6.5% Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, S314-S316.
- [6] Ruiz, D., Ros-Yéñez, T., Vandenberghe, R. E., & Houbaert, Y. (2005). On the Influence of Order on the Soft Magnetic Properties of Fe-Si Alloys. *steel research international*, 76(6), 429-435.
- [7] Barros, J., Houbaert, Y., Malengier, B., & Van Keer, R. (2005). Modeling silicon and aluminum diffusion in electrical steel. *Journal of phase equilibria and diffusion*, 26(5), 417-422.
- [8] Hummel, R. E. (2011). *Electronic properties of materials*. Springer Science & Business Media.
- [9] Yensen, T. D. (1915). *Magnetic and other properties of iron-silicon alloys, melted in vacuo*. University of Illinois at Urbana Champaign, College of Engineering. Engineering Experiment Station..
- [10] González, F., & Houbaert, Y. (2013). A review of ordering phenomena in iron-silicon alloys. *Rev Met*, 49(3), 178-199.
- [11] Narita, K., & Enokizono, M. (1979). Effect of ordering on magnetic properties of 6.5-percent silicon-iron alloy. *IEEE Transactions on Magnetics*, 15(1), 911-915.
- [12] Peng, M., Zhong, Y., Zheng, T., Fan, L., Zhou, J., Ren, W., & Ren, Z. (2018). 6.5 wt% Si high silicon steel sheets prepared by composite electrodeposition in magnetic field. *Journal of Materials Science & Technology*, 34(12), 2492-2497.
- [13] Li, C. S., Yang, C. L., Cai, G. J., & Wang, Q. W. (2016). Ordered phases and microhardness of Fe-6.5% Si steel sheet after hot rolling and annealing. *Materials Science and Engineering: A*, 650, 84-92.
- [14] Ros-Yáñez, T., Ruiz, D., Barros, J., & Houbaert, Y. (2004). Advances in the production of high-silicon electrical steel by thermomechanical

processing and by immersion and diffusion annealing. *Journal of alloys and compounds*, 369(1-2), 125-130.

- [15] Kubaschewski, O. (2013). *Iron—Binary phase diagrams*. Springer Science & Business Media.
- [16] Porter, D. A., Easterling, K. E., & Sherif, M. (2009). *Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint)*. CRC press.
- [17] Ohnuma, I., Abe, S., Shimenouchi, S., Omori, T., Kainuma, R., & Ishida, K. (2012). Experimental and thermodynamic studies of the Fe–Si binary system. *ISIJ international*, 52(4), 540-548.
- [18] Raviprasad, K., & Chattopadhyay, K. (1993). The influence of critical points and structure and microstructural evolution in iron rich Fe–Si alloys. *Acta metallurgica et materialia*, 41(2), 609-624.
- [19] Baldwin, N. R., & Ivey, D. G. (1995). Iron silicide formation in bulk iron-silicon diffusion couples. *Journal of phase equilibria*, 16(4), 300-307.
- [20] Inden, G. (1982). The effect of continuous transformations on phase diagrams. *Journal of Phase Equilibria*, 2(4), 412-422.
- [21] Swann, P. R., Grånäs, L., & Lehtinen, B. (1975). The B₂ and D₀₃ Ordering Reactions in Iron–Silicon Alloys in the Vicinity of the Curie Temperature. *Metal Science*, 9(1), 90-96.
- [22] Šima, V. (2004). Order–disorder transformations in materials. *Journal of Alloys and compounds*, 378(1-2), 44-51.
- [23] Saburi, T., & Nenno, S. (1967). Anti-phase domains and dislocation configurations in the Fe-13 at.% Si alloy. *Philosophical Magazine*, 15(136), 813-824.
- [24] Humphreys, F. J., & Hatherly, M. (2012). *Recrystallization and related annealing phenomena*. Elsevier.
- [25] Faudot, F., Rialland, J. F., & Bigot, J. (1989). Study of order-disorder effect on magnetic properties of rapidly quenched Fe-6.5 wt% Si alloys. *Physica Scripta*, 39(2), 263.
- [26] Glaser, F. W., & Ivanick, W. (1956). Study of the Fe-Si order-disorder transformation. *JOM*, 8(10), 1290-1295.
- [27] Mehrer, H. (1996). Diffusion in intermetallics. *Materials Transactions, JIM*, 37(6), 1259-1280.
- [28] Verhoeven, J. D. (1975). *Fundamentals of physical metallurgy*. John Wiley & Sons Inc.
- [29] Würschum, R., Farber, P., Dittmar, R., Scharwaechter, P., Frank, W., & Schaefer, H. E. (1997). Thermal vacancy formation and self-diffusion in intermetallic Fe₃Si nanocrystallites of nanocomposite alloys. *Physical review letters*, 79(24), 4918.
- [30] Sepiol, B., & Vogl, G. (1993). Atomistic determination of diffusion mechanism on an ordered lattice. *Physical review letters*, 71(5), 731.
- [31] Gude, A. N. J. A., & Mehrer, H. E. L. M. U. T. (1997). Diffusion in the D₀₃-type intermetallic phase Fe₃Si. *Philosophical Magazine A*, 76(1), 1-29.

- [32] Mehrer, H., Eggersmann, M., Gude, A., Salamon, M., & Sepiol, B. (1997). Diffusion in intermetallic phases of the Fe–Al and Fe–Si systems. *Materials Science and Engineering: A*, 239, 889-898.
- [33] Zhang, Y., & Ivey, D. G. (1998). Fe₃Si formation in Fe–Si diffusion couples. *Journal of materials science*, 33(12), 3131-3135.
- [34] Ros-Yanez, T., Houbaert, Y., & Gómez Rodríguez, V. (2002). High-silicon steel produced by hot dipping and diffusion annealing. *Journal of Applied Physics*, 91(10), 7857-7859.
- [35] Verbeke, K., Infante Danzo, I., Barros-Lorenzo, J., Schneider, J., & Houbaert, Y. (2010). Innovative processing for improved electrical steel properties. *Revista de metalurgia*, 46(5), 458-468.
- [36] Hiratani, T., Zaizen, Y., Oda, Y., Yoshizaki, S., & Senda, K. (2018). Investigation of the magnetic properties of Si-gradient steel sheet by comparison with 6.5% Si steel sheet. *AIP Advances*, 8(5), 056122.
- [37] Takada, Y., Abe, M., Masuda, S., & Inagaki, J. (1988). Commercial scale production of Fe-6.5 wt.% Si sheet and its magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, 64(10), 5367-5369.
- [38] Haiji, H., Okada, K., Hiratani, T., Abe, M., & Ninomiya, M. (1996). Magnetic properties and workability of 6.5% Si steel sheet. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 160, 109-114.
- [39] Fujita, K., Namikawa, M., & Takada, Y. (2000). Magnetic properties and workability of 6.5% Si steel sheet manufactured by siliconizing process. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY-SHENYANG*, 16(2), 137-140.
- [40] Alvarez, K. L., Martín, J. M., Ipatov, M., & Gonzalez, J. (2018). Soft magnetic amorphous alloys (Fe-rich) obtained by gas atomisation technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2646-2652.
- [41] Sepiol, B., & Vogl, G. (1995). Diffusion in ordered Fe-Si alloys. *Hyperfine Interactions*, 95(1), 149-159.
- [42] Kulikov, N. I., Fristot, D., Hugel, J., & Postnikov, A. V. (2002). Interrelation between structural ordering and magnetic properties in bcc Fe-Si alloys. *Physical Review B*, 66(1), 014206.
- [43] Randl, O. G., Vogl, G., Petry, W., Hennion, B., Sepiol, B., & Nembach, K. (1995). Lattice dynamics and related diffusion properties of intermetallics: I. Fe₃Si. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7(30), 5983.
- [44] Rabkin, E., Straumal, B., Semenov, V., Gust, W., & Predel, B. (1995). The influence of an ordering transition on the interdiffusion in Fe-Si alloys. *Acta metallurgica et materialia*, 43(8), 3075-3083.
- [45] Dennler, S., & Hafner, J. (2006). First-principles study of lattice dynamics and diffusion in DO 3-type Fe₃Si. *Physical Review B*, 73(17), 174303.
- [46] Dong, Y., Slade, T., Stolt, M. J., Li, L., Girard, S. N., Mai, L., & Jin, S. (2017). Low-Temperature Molten-Salt Production of Silicon Nanowires by the Electrochemical Reduction of CaSiO₃. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(46), 14453-14457.

- [47] Kongstein, O. E., Wollan, C., Sultana, S., & Haarberg, G. M. (2007). Electrorefining of Silicon in molten calcium chloride. *ECS Transactions*, 3(35), 357-361.
- [48] Elwell, D., & Rao, G. M. (1988). Electrolytic production of silicon. *Journal of applied electrochemistry*, 18(1), 15-22.
- [49] Jin, X., Gao, P., Wang, D., Hu, X., & Chen, G. Z. (2004). Electrochemical preparation of silicon and its alloys from solid oxides in molten calcium chloride. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(6), 733-736.
- [50] Cho, S. K., Fan, F. R. F., & Bard, A. J. (2012). Electrodeposition of crystalline and photoactive silicon directly from silicon dioxide nanoparticles in molten CaCl_2 . *Angewandte Chemie International Edition*, 51(51), 12740-12744.
- [51] Sakanaka, Y. (2015). *Formation of silicon and silicides by new electrochemical processes* (Doctoral dissertation, 同志社大学).
- [52] Abdelkader, A. M., Kilby, K. T., Cox, A., & Fray, D. J. (2013). DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides. *Chemical reviews*, 113(5), 2863-2886.
- [53] Shurov, N. I., Khramov, A. P., Zaikov, Y. P., Kovrov, V. A., & Suzdal'tsev, A. V. (2015). Reduction mechanism of oxides in calcium chloride melts. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 56(3), 267-271.
- [54] Xiao, W., Wang, X., Yin, H., Zhu, H., Mao, X., & Wang, D. (2012). Verification and implications of the dissolution–electrodeposition process during the electro-reduction of solid silica in molten CaCl_2 . *RSC Advances*, 2(19), 7588-7593.
- [55] Xiao, W., Jin, X., Deng, Y., Wang, D., Hu, X., & Chen, G. Z. (2006). Electrochemically driven three-phase interlines into insulator compounds: electroreduction of solid SiO_2 in molten CaCl_2 . *ChemPhysChem*, 7(8), 1750-1758.
- [56] Yasuda, K., Nohira, T., Hagiwara, R., & Ogata, Y. H. (2007). Diagrammatic representation of direct electrolytic reduction of SiO_2 in molten CaCl_2 . *Journal of The Electrochemical Society*, 154(7), E95-E101.
- [57] Sakanaka, Y., Murata, A., Goto, T., & Hachiya, K. (2017). Electrodeposition of porous Si film from SiO_2 in molten BaCl_2 - CaCl_2 - NaCl . *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2131-2135.
- [58] Gosser, D. K. (1993). *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms* (Vol. 43). New York: VCH.
- [59] Xiao, W., Jin, X., Deng, Y., Wang, D., & Chen, G. Z. (2010). Rationalisation and optimisation of solid state electro-reduction of SiO_2 to Si in molten CaCl_2 in accordance with dynamic three-phase interlines based voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 639(1-2), 130-140.
- [60] Cho, S. K., Fan, F. R. F., & Bard, A. J. (2012). Formation of a silicon layer by electroreduction of SiO_2 nanoparticles in CaCl_2 molten salt. *Electrochimica Acta*, 65, 57-63.

- [61] Lin, N., Han, Y., Zhou, J., Zhang, K., Xu, T., Zhu, Y., & Qian, Y. (2015). A low temperature molten salt process for aluminothermic reduction of silicon oxides to crystalline Si for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 8(11), 3187-3191.





ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Oğuz Kağan Coşkun
Doğum Tarihi ve Yeri : Meram/KONYA – 03.09.1992
E-posta : coskunogu@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (ING)
- **Lisans** : 2020, İTÜ, Makina Fakültesi, Makina Mühendisliği (ÇAP)
- **Yüksek Lisans** : 2019, İTÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Kimya-Metalurji Fakültesi fakülte birinciliği (2016)
- Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm birinciliği (2016)
- Araştırma görevliliği (2018- halen)