

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAF NİYOBYUMUN TUZLU SU VE SÜLFÜRİK ASİT ORTAMLARINDA
ANODİK OKSİDASYONU VE OKSİTLERİN KARAKTERİZASYONU**

ÖYKÜ DERYA ŞENOCAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NURHAN CANSEVER**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAF NİYOBYUMUN TUZLU SU VE SÜLFÜRİK ASİT ORTAMLARINDA
ANODİK OKSİDASYONU VE OKSİTLERİN KARAKTERİZASYONU**

Öykü Derya ŞENOC AK tarafından hazırlanan tez çalışması 26.04.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞ LU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Murat DANIŞMAN
İstanbul Gedik Üniversitesi



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 3230 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Nurhan CANSEVER'e teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarımındaki katkılarından ötürü Doç. Dr. Murat DANIŞMAN'a teşekkür ederim. Deneyimin kritik aşamalarında bana yardımını esirgemeyen ve önemli desteklerde bulunan Arş. Gör. Mücahid ÖZCAN'a ve Arş. Gör. Mahmut EROL'a teşekkürü borç bilirim. Karakterizasyon çalışmalarımda, bana önemli destekte ve yardımda bulunan teknisyen H. Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim. Teknisyen Mehmet ÇALIŞKAN'a, Arş. Gör. Cemre TÜRÜ'ye ve Orhan DİNÇER 'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bana desteğini esirgemeyen canım aileme, annem Nazife ŞENOCAK ve babam Hüseyin ŞENOCAK'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bana psikolojik olarak maksimum oranda destek veren, her türlü sorunumda ve ihtiyaç anımda yanımda olan, bu tez için en az benim kadar emek harcayan, fedakâr biricik anneme sonsuz teşekkür ederim.

Canımın içi, her anımda yanımda olan biriciğime çok teşekkür ederim.

Nisan, 2018

Öykü Derya ŞENOCAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
NİYOBYUM	5
2.1 Niyobyum Maden Yatakları ve Üretimi	5
2.2 Niyobyumun Fiziksel Özellikleri	7
2.3 Niyobyumun Mekanik Özellikleri	8
2.4 Niyobyumun Alaşımları	10
2.4.1 Nb-10Hf-1Ti (C-103) Alaşımı	11
2.4.2 Nb-10W-2.5Zr (Cb-752) Alaşımı	12
2.4.3 Niyobyum- Titanyum (Nb-Ti) Alaşımları	12
2.4.4 Niyobyum- Zirkonyum (Nb-1Zr) Alaşımı.....	14
2.5 Niyobyum ve Alaşımlarının Korozyon Dayanımı	14
BÖLÜM 3	
NİYOBYUM OKSİTLER	16

3.1	Niobyum- Oksijen Sistemi	16
3.2	Niobyum monoksit (NbO)	18
3.3	Niobyum dioksit (NbO ₂)	19
3.4	Niobyum pentaoksit (Nb ₂ O ₅)	21
3.4.1	Niobyum Pentaoksitin (Nb ₂ O ₅) Kullanım Alanları	25
3.4.2	Niobyum Pentaoksitin (Nb ₂ O ₅) Üretim Yöntemleri	28
3.4.2.1	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD)	28
3.4.2.2	Sprey Piroiliz	28
3.4.2.3	Moleküler Şua Epitaksisi (MBE)	29
3.4.2.4	Sol-Jel Yöntemi	29
3.4.2.5	Plazma İyon Aşılama (PIII)	29
3.4.2.6	Sıçratarak Kaplama	30
3.4.2.7	Elektron Demeti ile Buharlaştırma Yöntemi	30
3.4.2.8	Plazma Oksidasyon Yöntemi	31
3.4.2.9	Metal- Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD)	31
3.4.2.10	Darbeli Lazer Biriktirme (PLD)	31
3.4.2.11	Atomik Tabaka Epitaksi (ALE)	32
3.4.2.12	Anodik Oksidasyon.....	33
 BÖLÜM 4		
ANODİK OKSİDASYON.....		34
4.1	Anodik Oksidasyon ve Uygulamaları	34
4.2	Anodik Oksidasyon Prosesi ve Uygulama Teknikleri.....	35
4.3	Anodik Oksit Filmlerin Yapısal Özellikleri ve Kullanılan Elektrolitler.....	38
4.4	Anodik Oksidasyon Oksit Büyüme Mekanizması	39
4.5	Anodik Oksit Filmlerin Elektriksel Özellikleri	41
4.6	Anodik Oksit Filmlerin Yapı ve Bileşimi	42
4.7	Niobyum Oksit Filmlerin Büyüme Mekanizması	43
 BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		45
5.1	Deneylerde Kullanılan Numuneler	45
5.2	Deneylerde Kullanılan Çözeltiler	46
5.3	Deneylerde Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler.....	47
5.3.1	Elektrokimyasal Deney Düzeneği.....	47
5.3.2	Elektrokimyasal Deneyler İçin Numunelerin Hazırlanması	48
5.3.3	Elektrokimyasal Deneylerin Yapılması	49
5.3.3.1	Niobyumun NaCl, H ₂ SO ₄ Ve HF + H ₂ SO ₄ Çözeltilerindeki Elektrokimyasal Davranışları.....	49
5.3.3.2	Niobyum Yüzeyinde Oksit Büyütme.....	52
5.4	Deneylerde Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri.....	57
5.4.1	Karakterizasyon Deneylerinin Yapılması	59

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	80



SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
E_{kor}	Korozyon Potansiyeli
E_{pas}	Pasifleşme Potansiyeli
i_{kor}	Korozyon akım yoğunluğu
i_{pas}	Pasifleşme akım yoğunluğu
θ	Teta (derece)
ΔG	Gibbs serbest enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternating Current (Alternatif Akım)
AFM	Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
ALD	Atomic Layer Deposition (Atomik Katman Kaplama)
ALE	Atomic Layer Epitaxy (Atomik Tabaka Epitaksi)
CMOS	Complementary Metal- Oxide Semiconductor (Tümleyici Metal- Oksit Yarı iletken)
DC	Direct Current (Doğru Akım)
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell (Boyaya Duyarlı Güneş Pili)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılımı Spektrometresi)
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Elektron Enerji Kaybı Spektroskopisi)
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)
FAS	Fluoroaldyltrimethoxysilane
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy (Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu)
GLAD	Glancing Angle Deposition (Eğik Aç ı ile Biriktirme Yöntemi)
HB	Hardness Brinell
HFM	High Field Model
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birli ğ i)
KHM	Kübik Hacim Merkez
KYM	Kübik Yüzey Merkez
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Moleküler Ş ua Epitaksisi)
MIM	Metal- Insulator- Metal (Metal- Yalıtkan- Metal)
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapour Deposition (Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme)
MR	Magnetic Resonance (Manyetik Rezonans)
Nd: YAG	Neodymium- doped Yttrium Aluminum Garnet
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)
OCP	Open Circuit Potential (Aç ık Devre Potansiyeli)
ORR	Oxygen Reduction Reaction (Oksijen Redüksiyon Reaksiyonu)

PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme)
PEN	Penta etoksit niyobyum
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Proton Değişimli Membran Yakıt Hücresi)
PH	Power of Hydrogen
PIII	Plasma Immersion Ion Implantation (Plazma İyon Aşılama)
PLD	Pulsed Laser Deposition (Darbeli Lazer Biriktirme)
RF	Radio Frequency (Radyo Frekansı)
RMS	Root Mean Square
SCE	Saturated Calomel Electrode (Doymuş Kalomel Elektrot)
SMES	Superconducting Magnetic Energy Storage (Süperiletken Manyetik Enerji Depolama)
TCO	Transparent Conductive Oxide (Şeffaf İletken Oksit)
XPS	X- Ray Photoelectron Spectroscopy (X Işını Fotoelektron Spektroskopisi)
XRD	X- Ray Diffraction (X Işını Difraktometresi)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Niyobyum metalinin görünümü [10]	5
Şekil 2. 2 Ülkelere göre niyobyum üretim yoğunluğu [11]	6
Şekil 2. 3 Metalik niyobyumun kübik kristal yapısı [14].....	7
Şekil 2. 4 Niyobyum, tungsten, molibden ve tantalın elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimi [20].....	10
Şekil 2. 5 NASA X-43A Scramjet [28]	11
Şekil 2. 6 Nb-Ti alaşımından yapılan kablo [31].....	13
Şekil 2. 7 Nb-Ti alaşımının kullanıldığı maglev treni	13
Şekil 2. 8 25, 75 ve 95 °C sıcaklık değerleri için Nb- H ₂ O pourbaix diyagramı [37]	15
Şekil 3. 1 Niyobyum ve oksitlerinin gösterimi [38]	16
Şekil 3. 2 Niyobyum- oksijen faz diyagramı [41].....	18
Şekil 3. 3 Niyobyum monoksitin kübik kristal yapısı [14].....	19
Şekil 3. 4 Niyobyum dioksitin kübik kristal yapısı: (a) tetragonal ve (b) rutil [14].....	20
Şekil 3. 5 Proton değişimli membran yakıt hücresi (PEMFC) [46]	21
Şekil 3. 6 Nb ₂ O ₅ ’ in kimyasal yapısı [2]	22
Şekil 3. 7 Niyobyum pentaoksitin kullanım yerlerine çeşitli örnekler: boyaya duyarlı güneş pilleri, tümleyici metal oksit yarı iletken cihazlar ve optik camlar [57],[58],[59].....	26
Şekil 3. 8 Niyobyum pentaoksitin kullanım yerlerinden biri olan memristör [63]	27
Şekil 3. 9 Niyobyum pentaoksitin kullanım yerlerinden biri olan akıllı cam [64]	28
Şekil 3. 10 Plazma iyon aşılama yönteminin şematik gösterimi [69].....	30
Şekil 3. 11 Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi [71].....	31
Şekil 3. 12 PLD yönteminin şematik gösterimi [75]	32
Şekil 4. 1 Elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilen anodik oksidasyonun şematik gösterimi [79].....	36
Şekil 4. 2 Anodizasyon boyunca akım, voltaj ve oksit kalınlığının zamanla değişimi [2].....	37
Şekil 4. 3 Bariyer ve poröz tipi filmlerin şematik gösterimi [82]	38
Şekil 4. 4 Akım yoğunluğu- potansiyel grafiğinde valf metallerin oksit/elektrolit karakterizasyonlarının her üç bölge için gösterimi [84].....	40
Şekil 4. 5 Metal- oksit ara yüzeyinde oksijen iyonlarının difüzyonu [85]	41
Şekil 5. 1 Saf niyobyumun mikroyapı görüntüleri (a) 50X, (b) 100X	46
Şekil 5. 2 Çözelti hazırlama aşamalarından sırasıyla tartım ve karıştırma işlemleri ...	46
Şekil 5. 3 Niyobyum numunenin elektrokimyasal hücre içindeki görünümü	48

Şekil 5. 4	Gamry/interface- 1000 potansiyostat	48
Şekil 5. 5	Elektrokimyasal deneylerde kullanılan niyobyum numuneler	49
Şekil 5. 6	Niyobyumun % 3.5 NaCl, 0.1 M H ₂ SO ₄ ve % 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltilerindeki açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi.....	50
Şekil 5. 7	Saf niyobyumun % 3.5 NaCl, 0.1 M H ₂ SO ₄ ve % 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltilerindeki Nyquist eğrileri.....	50
Şekil 5. 8	Niyobyumun % 3.5 NaCl, 0.1 M H ₂ SO ₄ ve % 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltilerindeki anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	51
Şekil 5. 9	% 3.5 NaCl çözeltisinde niyobyum oksidasyonu için seçilen potansiyel değerleri	52
Şekil 5. 10	Niyobyumun % 3.5 NaCl çözeltisi içindeki 0.15V, 0.3V, 0.5V, 0.65V, 1V ve 2V değerlerindeki akım- zaman eğrileri.....	53
Şekil 5. 11	0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde niyobyum oksidasyonu için seçilen potansiyel değerleri.....	54
Şekil 5. 12	0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı potansiyellerde büyütülen oksitlerin akım- zaman eğrileri.....	54
Şekil 5. 13	% 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde oksit büyütme potansiyeli	55
Şekil 5. 14	% 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde oksit büyütme sırasında elde edilen akım-zaman eğrileri.....	55
Şekil 5. 15	Niyobyum ve niyobyum oksitlerin % 3.5 NaCl çözeltisi içindeki Nyquist eğrileri.....	56
Şekil 5. 16	Niyobyum ve niyobyum oksitlerin 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki Nyquist eğrileri.....	56
Şekil 5. 17	Niyobyum ve niyobyum oksitlerin % 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki Nyquist eğrileri.....	57
Şekil 5. 18	Optik mikroskop cihazının fotoğrafı	58
Şekil 5. 19	Poli- kristal XRD cihazının fotoğrafı	58
Şekil 5. 20	AFM cihazının fotoğrafı	59
Şekil 5. 21	FESEM cihazının fotoğrafı	59
Şekil 5. 22	Saf niyobyum XRD verileri	60
Şekil 5. 23	% 3.5 NaCl çözeltisinde farklı potansiyellerdeki XRD verileri: 0.15V (a), 0.5V (b), 1V (c), 2V (d).....	61
Şekil 5. 24	0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı potansiyellerdeki XRD verileri: 0.5V (a), 0.65V (b), 1V (c), 2.5V (d).....	62
Şekil 5. 25	0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı potansiyellerdeki XRD verileri: 5V (e), 7.5V (f).....	63
Şekil 5. 26	% 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı potansiyellerdeki XRD verileri: 1V (a), 5V (b).....	63
Şekil 5. 27	% 3.5 NaCl çözeltisinde farklı potansiyellerdeki anodik niyobyum oksit filmlere ait AFM yüzey topografisi ve yüzey pürüzlülük grafiği: 0.15V(a), 0.5V (b), 1V (c).....	65
Şekil 5. 28	0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı potansiyellerde büyütülen oksit fillmlerin yüzey topografisi ve pürüzlülük grafiği: 0.5V (a), 1V (b), 5V(c), 7.5V (d).....	66
Şekil 5. 29	% 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı potansiyellerde büyütülen oksit filmlerin AFM sonuçları: 1V(a), 5V(b).....	67

Şekil 5. 30	0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı potansiyellerdeki anodik niyobyum oksit filmlere ait FESEM yüzey ve kesit görüntüleri: 1V(a), 7.5V (b).....	68
Şekil 5. 31	% 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı potansiyellerdeki anodik niyobyum oksit filmlerin FESEM yüzey ve kesit görüntüleri: 1V(a), 5V(b).....	69
Şekil 5. 32	% 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 5 volttaki anodik niyobyum oksit filme ait EDS analizi.....	69



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Dünyada 2013 yılındaki niyobyum metali üretim miktarları [11] 6
Çizelge 2. 2	Niyobyumun fiziksel özellikleri [10].....8
Çizelge 2. 3	Niyobyumun mekanik özellikleri [13], [23] 9
Çizelge 5. 1	Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen değerler 51

**SAF NİYOBYUMUN TUZLU SU VE SÜLFÜRİK ASİT ORTAMLARINDA
ANODİK OKSİDASYONU VE OKSİTLERİN KARAKTERİZASYONU**

Öykü Derya ŞENOCAK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Anodik oksidasyon (anodizasyon) günümüzde ince film üretme tekniği olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Anodik oksidasyon yöntemi, elektrik akımı ya da elektriksel potansiyel altında, elektrokimyasal hücre içerisinde, uygun elektrotlar kullanılarak, metal (M) yüzeyinde oksit (M_xO_y) oluşturma prosesi olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntemle kullanılacak oksit büyütme koşullarına bağlı olarak hem bariyer filmler hem de poröz yapıda filmler üretilebilmektedir. Her iki yapıdaki film de farklı teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Anodik oksidasyonun ekonomik bir yöntem olması, uygulananın kolay olması ve temiz bir proses olması avantajlar arasında yer almaktadır. Bu yöntemle elde edilen oksit filmler elektronik endüstrisinde, biyoyumlu malzemeler ve elektrokromik malzemeler vb. pek çok uygulamada kullanılabilir. Bu tez çalışmasında, saf niyobyumun % 3.5 NaCl çözeltisi, 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi ile % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltileri içindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve anodik oksidasyon yöntemiyle potansiyostatik şartlar altında aynı çözeltilerde oksit

büyütülmüştür. Polarizasyon eğrilerinden, niyobyumun üç koşulda da pasifleştiği, pasif bölgenin yaklaşık 2V'a kadar gittiği tespit edilmiştir. Niyobyumun NaCl çözeltisinde pasifleşmesi ve pasif bölgenin geniş olması, klor iyonlarının niyobyum yüzeyini oyuklandırmadığını göstermektedir.

Saf niyobyum yüzeyinde oksit büyütme işlemleri, % 3.5 NaCl çözeltisinde 0.15V, 0.3V, 0.5V, 0.65V, 1V ve 2V potansiyel değerlerinde, 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde 0.5V, 0.65V, 1V, 2.5V, 5V ve 7.5V potansiyellerinde ve % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde 1V ve 5V değerlerinde yapılmıştır. Anodik oksidasyon ile büyütülen oksitlere daha sonra empedans ölçümleri yapılarak anodik oksidasyon öncesi ve sonrası elde edilen Nyquist eğrileri kıyaslanmıştır.

XRD analizleri, oksitlerin NbO, NbO₂ ve Nb₂O₅ karışık fazlarından oluştuğunu, AFM analizleri, oksitlerin farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğunu göstermiş, anodizasyon voltajı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün de arttığı tespit edilmiştir.

HF içeren çözeltilerde, filmlerin, çözeltide bulunan flor iyonları sebebiyle poröz yapıda olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anodik oksidasyon, niyobyum, niyobyum oksit

ABSTRACT

ANODIC OXIDATION OF PURE NIOBIUM IN SALT WATER AND SULPHURIC ACID SOLUTIONS AND CHARACTERIZATION OF OXIDES

Öykü Derya ŞENOCAK

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Anodic oxidation (anodization) is a widely used thin film deposition technique. Anodic oxidation is the process of forming an oxide (M_xO_y) on a metal surface (M) by applying an electrical current or potential through a cell containing a suitable electrolyte. Depending on the experimental oxide growth conditions, barrier type films are produced as well as porous type films. Both types are used in different technological applications. Being economical, simple and clean are among the advantages of anodic oxidation method. Thin films which were produced with this method are used in different industrial applications such as electronics industry, biocompatible materials, electrochromic materials etc.

In this study, the electrochemical corrosion behavior of pure niobium in 3.5 % NaCl, 0.1 M H₂SO₄ and 0.1 M H₂SO₄ including 0.5 % HF solutions were analyzed and the oxide was grown with anodic oxidation by potentiostatic mode in these solutions.

According to polarization curves, it was found that niobium showed passive behavior under these three conditions and the passive region reached to 2V. Due to passivation of niobium in NaCl solution and wide passivation region, chlorine ions did not cause pitting on niobium surface.

Oxide growth process on niobium surface was carried out at 0.15V, 0.3V, 0.5V, 0.65V, 1V and 2V in 3.5 % NaCl; 0.5V, 0.65V, 1V, 2.5V, 5V and 7.5V in 0.1 M H₂SO₄; 1V and 5V in 0.1 M H₂SO₄ consisting 0.5 % HF solutions. Afterwards, EIS measurements of anodic oxides were performed and Nyquist curves which were obtained before and after anodic oxidation were compared.

XRD analysis showed that oxides consists of NbO, NbO₂ and Nb₂O₅ complex phases.

AFM analysis showed that oxides have different surface roughness which increases as the anodizing voltage increases.

Anodic films which were grown in HF containing solutions observed to be porous because of the fluorine ions in the solution.

Keywords: Anodic oxidation, niobium, niobium oxide

1.1 Literatür Özeti

Anodik oksidasyon ya da diğer adıyla anodizasyon günümüzde ince film üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yöntem ilk olarak 1923 yılında alüminyum üzerinde uygulanmış olup valf metaller olarak adlandırılan niyobyum (Nb), alüminyum (Al), tantal (Ta), zirkonyum (Zr), volfram (W), titanyum (Ti), vanadyum (V) ve hafniyum (Hf) gibi birçok metale uygulanır hale gelmiştir [1]. Anodik oksidasyon yöntemi üç farklı modda (galvanostatik modu, potansiyostatik modu, bu iki modun birlikte uygulandığı kombinasyon modu) uygulanabilmekle birlikte ucuz, uygulanışı kolay ve temiz bir yöntem olması ince film üretiminde anodik oksidasyonun tercih sebeplerinden bazılarıdır [2].

Literatürde niyobyumun anodizasyonu ile ilgili bazı çalışmalar mevcuttur. Störmer ve arkadaşları niyobyum-esaslı katı elektrolit kapasitörlerinde nano boyutta Nb₂O₅ dielektrik tabakalarının elektriksel ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Nb₂O₅ tabakaları, niyobyum tozundan üretilen parçaların anodik oksidasyonu ile üretilmiştir [3]. Sieber ve arkadaşları H₂SO₄/HF karışımı çözeltide niyobyumun anodik oksidasyonunu yapmış, HF miktarındaki değişimin oksit özelliğine etkisini incelemişlerdir. 500 nm kalınlığında homojen ve poröz Nb₂O₅ tabakası elde etmişlerdir. Oksit tabakası kalınlığı ve por morfolojisinin, HF konsantrasyonu ve anodizasyon süresi ile nasıl değiştiğini incelemişlerdir. Sırasıyla ağırlıkça % 0.5, % 1, % 2 HF içeren 1 M H₂SO₄ çözeltilerinde niyobyum üzerinde oksit büyütmüşlerdir. % 0.5 HF içeren çözeltide 20-30 nm aralığında çapa sahip porlar oluşmuş ve bu porlar yüzey boyunca

homojen bir şekilde dağılmışlardır. HF miktarı arttığında por çapının da arttığını tespit etmişlerdir. İkinci olarak ise HF konsantrasyonu sabit tutulup, anodizasyon süresi arttırılmış ve por çapındaki değişim incelenmiştir. Bunun sonucunda ortalama por çapında gözle görülür bir değişim olmadığı ancak daha fazla aşınmaya sebep olduğu belirlenmiştir. Son olarak ise anodizasyon süresi arttıkça niyobyum yüzeyinde oluşan poröz niyobyum oksit tabakasının kalınlığının arttığını tespit etmişlerdir [4].

Jeong ve arkadaşları anodik oksidasyon yöntemiyle % 99.9 saflıkta niyobyum üzerinde süperhidrofobik özellikte niyobyum pentaoksit (Nb_2O_5) üretilmesi çalışmasını yapmışlardır. Yüzeye bu özelliğini veren ise Lotus çiçeğinin yüzey yapısına benzer bir oksit yapısı elde edilmesi olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada süperhidrofobik özellikli Nb_2O_5 'in FAS (fluoroaldyltrimethoxysilane) çözeltisi içinde işleme tabi tutulması sonucunda yüzeyin hidrofilik özellik kazanabilmesi de sağlanmıştır. Çalışmada 0.5 M NaF + % 1.5 HF çözeltisi kullanılarak 20V, 30V, 4V ve 50V değerlerinde anodizasyon uygulanmıştır. Uygulanan voltaj arttıkça yüzeyde oluşan mikro konik yapının hem sayıca hem de boyut olarak arttığını tespit etmişlerdir. Üretilen Nb_2O_5 filmin yüzey pürüzlülüğünün anodizasyon voltajına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiş ve en yüksek pürüzlülüğün 30V da elde edildiği, bu voltajın üzerine çıkıldığında pürüzlülük miktarının azaldığı tespit edilmiştir [5].

Diğer bir çalışmada ise N. Verma, K.C. Singh, B. Marí, M. Mollar ve J. Jindal çeşitli elektrolitler içerisinde niyobyum üzerinde anodik oksit filmler üretmiş ve bunların empedans davranışlarını incelemişlerdir. Böylece farklı çözeltiler içinde farklı özellikte oksitlerin elde edilebildiğini tespit etmişlerdir. Bu çalışmada 1 M CH_3COOH + 1 M H_3PO_4 veya 1 M CH_3COOH + 1 M H_3PO_4 + % 1 HF karışımlarından oluşan çözelti içindeki anodik oksidasyon sonucunda porozitesiz bir oksit yapısı elde edilirken, 1 M CH_3COOH + % 1 HF karışımından oluşan çözelti içindeki anodik oksidasyon sonucunda ise poroz yapıda oksit elde etmişlerdir. Sonuç olarak fosforik asidin por oluşumunu geciktirdiği sonucuna ulaşmışlardır. Niyobyumun farklı çözeltiler içindeki elektrokimyasal empedans eğrilerinden Nyquist eğrisinin grafiği çalışma sonucunda elde edilmiştir. Buna göre; 1 M CH_3COOH + 1 M H_3PO_4 içinde oluşturulan filmin yapısının 1 M CH_3COOH + 1 M H_3PO_4 + % 1 HF veya 1 M CH_3COOH + % 1 HF içinde oluşturulanlara göre daha kompakt yapıda

olduğu gözlemlenmiştir. Bu kompakt filmin yüksek empedans değerine sahip olduğu tespit edilmiştir [6].

Choi. J ve arkadaşları ise çalışmalarında % 99.9 saflıkta niyobyum metali üzerinde HF/H₃PO₄ çözeltisinde anodizasyonla poröz yapıda niyobyum oksit filmler üreterek elektrolitin cinsi ve konsantrasyon miktarının anodik filmin yapısına etkilerini incelemişlerdir. Kullanılan elektrolitin cinsinin por oluşumuna etkisi incelenmiş ve çalışma sonucunda tespit edilen durumlar şöyle açıklanmıştır. HF çözeltisinin tek başına kullanılması por oluşumuna sebep olmaya yetmekle birlikte aynı zamanda çözeltideki HF konsantrasyon miktarının artmasıyla ve bu miktarın ağırlıkça % 2 nin üzerinde olmasıyla birlikte oluşan oksit filmin bozulmaya uğradığı tespit edilmiştir. Filmin bozulma nedeni ise gözenek cidarlarında meydana gelen hızlı çözünme olarak açıklanmıştır. HF/H₃PO₄ çözeltisinde ise H₃PO₄ den kaynaklı olarak oksit filmin bozulmasının geciktiği görülmüştür. Oluşan anodik filmin çözünmesi kontrol altına alınabildiğinde istenilen özellikte homojen ve poröz yapıda anodik niyobyum oksit büyütülebileceği sonucuna ulaşmışlardır [7].

Kim H.K ve arkadaşları niyobyum oksit film üretimiyle ilgili farklı bir çalışma yapmışlardır. Ağırlıkça % 1 HF içeren 1 M H₃PO₄ çözeltisinde galvanostatik yöntem ile % 99.9 saflıkta niyobyum üzerinde anodik oksidasyonla çift tabakalı (dubleks) oksit film üretmeyi başarmışlardır. Bu dubleks niyobyum oksit film, ince bariyer oksit tabakası ile buna paralel ince poröz oksit tabakasından meydana gelmektedir. Bu yöntem sırasında hem düşük akım yoğunluğunda (< 0.3 mA/cm²) hem de yüksek akım yoğunluğunda (> 0.3 mA/cm²) anodizasyon uygulanmıştır. Oluşan çift katmanlı oksit filmin toplam kalınlığı uygulanan akım yoğunluğunun artmasıyla paralel olarak artmaktadır. Bunun sebebi bariyer oksit filmdeki kalınlığın artması olarak açıklanmaktadır. Dubleks oksit filmin oluşum mekanizması ise şöyle açıklanmıştır. Kullanılan çözelti HF/H₃PO₄ karışımından oluşmaktadır. H₃PO₄, bariyer oksit tabakasını, HF ise poröz oksit tabakasını oluşturmayı sağlamıştır. Düşük akım yoğunluğunda poröz oksit yapı oluşturmada flor iyonları tek etmen olmuştur. Ancak yüksek akım yoğunluğunda ise hem flor hem de PO₄⁻³ iyonları poröz ve bariyer filmlerin birlikte oluşmasında önemli iki etmen olmuştur [8].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın birinci amacı, saf niyobyumun (% 99.8 saflıkta), % 3.5 NaCl, 0.1 M H₂SO₄ ve ağırlıkça % 0.5 HF içeren 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışlarını, elektrokimyasal empedans ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleriyle incelemek ve niyobyumun farklı çözeltilerdeki davranışını ortaya koymaktır.

İkinci amaç ise, % 3.5 NaCl çözeltisi ve oksitleyici asidik çözeltiler içinde (0.1 M H₂SO₄ ve ağırlıkça % 0.5 HF içeren 0.1 M H₂SO₄) farklı gerilim değerlerinde (%3.5 NaCl çözeltisi içinde 0.15V, 0.3V, 0.5V, 0.65V, 1V ve 2V; 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 0.5V, 0.65V, 1V, 2.5V, 5V ve 7.5V; % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 1V ve 5V) potansiyostatik yöntem kullanılarak, niyobyum yüzeyinde 30 dakika sürede oksit büyütmek ve karakterizasyonunu gerçekleştirmektir. Karakterizasyon çalışmalarının X-ışını difraktometresi (XRD), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yapılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Anodik oksidasyonla elde edilen ince filmlerin karakteristik özellikleri birçok parametreye bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu parametreler gerilim, çözelti cinsi, anodizasyon süresi ve kullanılan malzemenin yapısal özelliklerini kapsamaktadır. Tuz çözeltisi pasif filmler için saldırgan bir ortam olduğu halde, saf niyobyum üzerinde % 3.5 NaCl çözeltisi içinde, anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak kararlı pasif oksit filmlerin oluşturulması mümkündür. Saf niyobyum yüzeyinde oksitleyici asidik çözeltiler içinde düşük gerilimler altında dahi oksit büyütmek mümkündür. Hidroflorik asit içeren çözeltilerde anodizasyon sonucu elde edilen anodik filmler poröz yapılıdır. Çözeltide bulunan flor iyonları gözenekli yapı oluşumuna sebebiyet vermektedir.

BÖLÜM 2

NİYOBYUM

Niyobyum (Nb), periyodik cetvelde 41 numaralı element olup, 1801 yılında İngiliz kimyacı Charles Hatchett tarafından keşfedilmiş ve 'kolombiyum' olarak isimlendirilmiştir. Bir yıl sonra Anders Ekeberg tantalı keşfetmiş ve 35 sene boyunca kolombiyum ve tantalın aynı element olduğu farz edilmiştir. Her iki elementin valans değerliklerine bakıldığında kolombiyum hem +3 hem de +5 değerlik alırken, tantalın ise yalnızca +5 değerliğe sahip olduğu tespit edildikten sonra kolombiyum ismi (Yunan mitolojisindeki Tantalus'un kızı Niobe'den esinlenilerek) 'niyobyum' olarak değiştirilmiştir. 1949 yılından beri IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından niyobyum ismi resmi olarak kullanılmaktadır [9].

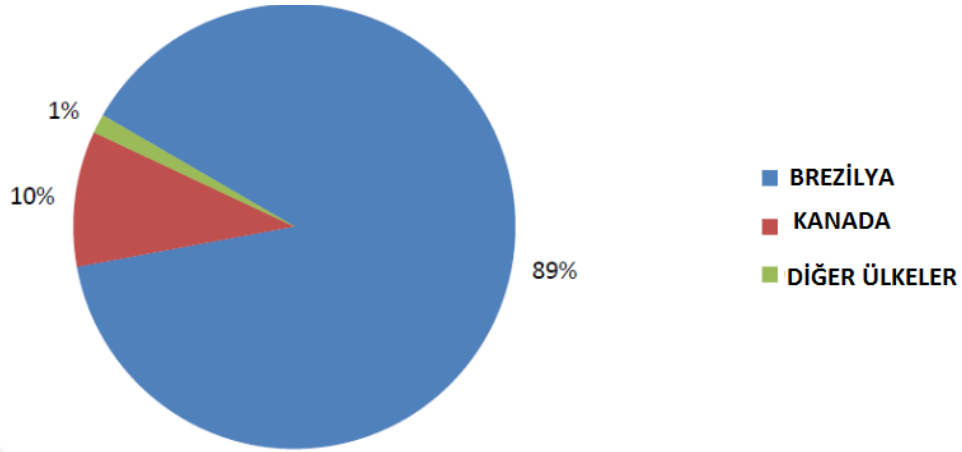


Şekil 2. 1 Niyobyum metalinin görünümü [10]

2.1 Niyobyum Maden Yatakları ve Üretimi

Niyobyum maden yatakları Brezilya, Kanada, Afrika, Norveç, Avustralya ve Amerika'da bulunmaktadır. Ancak dünyanın en büyük niyobyum maden yatakları ise Brezilya'dadır ve piroklor'un ($\text{Na} + \text{CaNb}_2\text{O}_6$) mineralizasyonu sonucu elde edilmektedir. Buradaki

rezervler son 400 yıldır niyobyum üretiminde kullanılmaktadır. Kolumbit-Tantalit “(koltan)” minerali de Nb_2O_5 : Ta_2O_5 ‘in 10: 1 den 13: 1 e kadar değişen oranlarında Brezilya, Nijerya, Avustralya ve Afrika’da bulunmaktadır [9].



Şekil 2. 2 Ülkelere göre niyobyum üretim yoğunluğu [11]

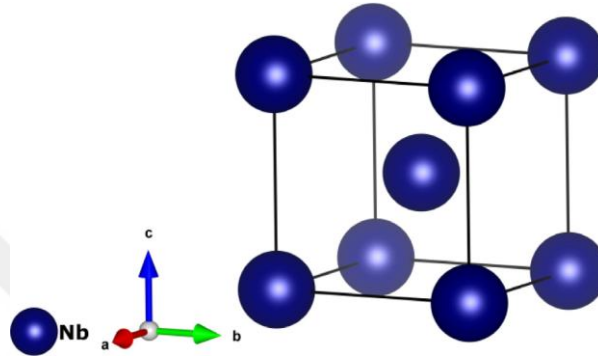
Çizelge 2. 1 Dünyada 2013 yılındaki niyobyum metali üretim miktarları [11]

Ülke	Ton	%	Rezervler
Brezilya	45,000	89%	4,100,000
Kanada	5,000	10%	200,000
Diğer Ülkeler	700	1%	—
Dünya Toplamı	51,000		>4,300,000

Niyobyum metali, ekstraksiyon ve rafinasyon işlemleri ile ayrıştırılmaktadır. Elde edilen son ürün genellikle oksit şeklindedir (Nb_2O_5 gibi). Niyobyumun endüstriyel kimyasal bileşikleri genellikle oksitlerden üretilmekle birlikte sodyum ve alüminyum gibi reaktif bir metal kullanılarak, termal redüksiyon ile öncü maddelerine ayrılan metalin florür aracılığıyla üretimi de nadiren de olsa uygulanmaktadır. Niyobyum metal tozları potasyum niyobyum heptaflorür (K_2NbF_7)’ ün sodyum ile redüksiyonu ile ya da niyobyum oksidin magnezyum ile redüksiyonu sonucu üretilebilmektedir [12]. Bu metalik tozlar doğrudan elektronik uygulamalarda (kapasitörler vb.) kullanılmaktadır. Ayrıca metal tozları vakum altında elektrik ark ya da elektron demeti ile ergitme işlemleriyle ingot haline getirilerek saf metal veya alaşım olarak üretilebilmektedir. Çoklu yeniden ergitme işlemleri yapılarak arzulanan metalsel saflık oranlarını elde etmek mümkündür [9].

2.2 Niyobyumun Fiziksel Özellikleri

Niyobyum refrakter bir metal olup periyodik cetvelin 5B grubunda yer almaktadır. Niyobyum önemli derecede yüksek ergime noktasına (diğer metallerin yaklaşık olarak 4 veya 6 katı kadar) sahiptir ve yüzeyinde kendiliğinden oluşan oldukça kararlı pasif oksit film sayesinde mükemmel bir korozyon dayanımına sahiptir. Ayrıca birçok asite karşı ve nötrale yakın ortamda çok iyi korozyon dayanımı göstermektedir [13]. Kristal yapısı (Şekil 2. 3) kübik hacim merkezlidir (KHM).



Şekil 2. 3 Metalik niyobyumun kübik kristal yapısı [14]

Niyobyumun ısı iletkenliği iyidir. Elektrik direnci – 0.15 °C için yaklaşık 15.2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ' dir ve kritik sıcaklık altında ($T_c \approx - 263.85$ °C) süperiletken özellik gösterir [15]. Sünekten gevreğe geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altında olup – 150 °C'dir ve mukavemeti oldukça düşüktür. Niyobyumun sünekliği ise oldukça iyidir dolayısıyla kolayca şekillendirilebilir ve işlenebilir. Ancak niyobyum 200 - 300 °C sıcaklıklar altına maruz bırakıldığında önemli oranda oksitlenme gösterir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklar altında niyobyumun doğrudan kullanılmaması gerekmektedir. Bu koşullarda niyobyum ya üzerine koruyucu kaplama yapılarak kullanılmalı ya da koruyucu atmosfer altında kullanılmalıdır. Niyobyum ve tantal periyodik cetvelde aynı grupta yer alıp, fiziksel özellikleri bakımından birbirlerine çok benzemektedirler ve birçok alanda benzer koşullar altında kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte niyobyumun tantala göre avantajları bulunmaktadır. Niyobyumun yoğunluğu 8.57 g/cm³ olup tantalin yoğunluğunun yarısı kadardır. Ayrıca niyobyum tantaldan daha ucuzdur [9]. Niyobyumun elastik modülünün, birçok metalle kıyaslandığında kemiğin elastik modülüne en yakın değere sahip olduğu görülmüştür [13]. Niyobyumun fiziksel özellikleri Çizelge 2. 2 de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 Niyobyumun fiziksel özellikleri [10]

Atom Numarası	41
Atom Ağırlığı (g)	92.91
Yoğunluk (g/cm ³)	8.57
Ergime Noktası (°C)	2477
Kaynama Noktası (°C)	4744
Elektriksel İletkenlik ($\times 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	0.0693
Termal İletkenlik ($\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	0.537
Kristal Yapı	KHM

Niyobyum, atomlararası yüksek bağ enerjisine sahip olması nedeniyle oldukça kararlı karbürler, nitrürler, borürler ve silisitler oluşturabilmektedir [16]. Dolayısıyla niyobyum paslanmaz çeliklerde stabilizatör olarak kullanıldığında, çelikteki karbon miktarının azalmasına yardımcı olarak, tanelerarası korozyonu engellemektedir. Genellikle niyobyumun çok az miktarı (100 ppm ile 5000 ppm aralığında) östenitik tane büyümesini engellemek ve geciktirmek için yeterli olmaktadır. Böylece mukavemet ve toklukta artış sağlanmaktadır [17]. Elde edilen bu yüksek mukavemetli mikroalaşımli çelikler petrol ve gaz taşınmasında kullanılan borularda, çok katlı bina inşaatlarında, takım çeliklerinde ve ısıya dayanıklı dökme çelik otomotiv parçalarında sıklıkla kullanılmaktadır [17], [18]. Ayrıca niyobyum uçak motorları, kimyasal üretim tesislerinde ve diğer uygulamalarda kullanılan nikel esaslı süperalaşımlara ilave edilerek aşınmaya ve korozyona karşı dayanım sağlanmaktadır [18], [19].

2.3 Niyobyumun Mekanik Özellikleri

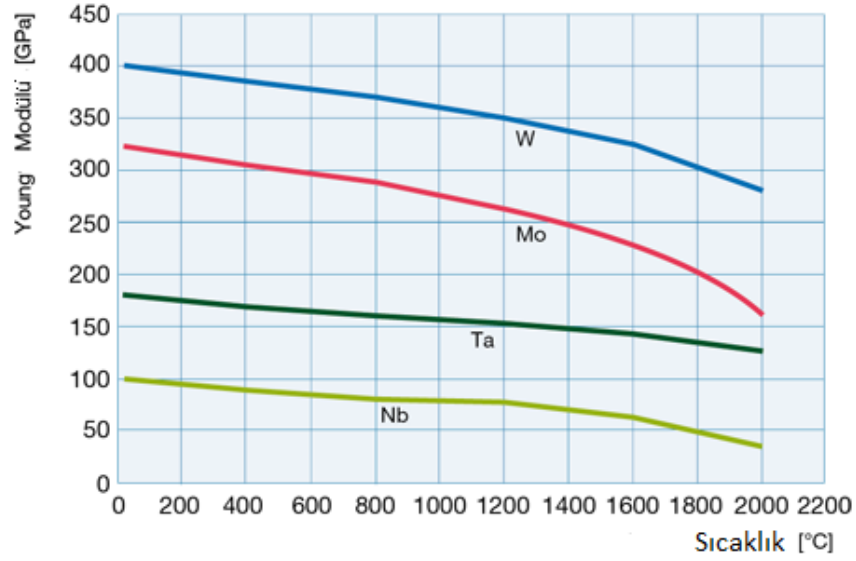
Niyobyumun mekanik özellikleri saflığına ve özellikle de içerdiği oksijen, azot, hidrojen ve karbon miktarına bağlıdır. Bu elementlerin çok küçük miktarları bile niyobyumun mekanik özelliklerinde çok önemli etkiye sahip olmaktadır. Niyobyum çok reaktiftir ve

yüksek sıcaklık ortamında ya da koruyucu atmosferik ortamda dahi ergime, üretim, işleme sırasında oksijen ve azot ile reaksiyona girmektedir [20]. Shelly [21] ağırlıkça 500- 6400 ppm seviyelerindeki oksijen miktarının saf niyobyumun mekanik özelliklerine etkisini araştırmıştır. Buna göre, niyobyumun akma dayanımının artan oksijen konsantrasyonu ile arttığını tespit etmiştir. Ayrıca niyobyumun yapısında bulunan oksijen miktarı 200 ppm den 1200 ppm'e çıkarıldığında, niyobyumun çekme dayanımının 129 MPa'dan 159 MPa'a kadar çıktığını rapor etmiştir. Dolayısıyla niyobyumun oksijen konsantrasyonu arttıkça hem çekme hem de akma dayanımında artış olduğu sonucuna varmıştır [22]. Ayrıca üretim prosesleri, deformasyon miktarı ve ısı işlem gibi faktörler de mekanik özelliklerin belirlenmesinde rol oynayan diğer önemli parametrelerdir. Niyobyumun, tungsten ve molibden ile kıyaslandığında kaynak edilebilirliği oldukça iyidir. Niyobyumun mekanik özellikleri Çizelge 2. 3 de verilmiştir.

Çizelge 2. 3 Niyobyumun mekanik özellikleri [13], [23]

Çekme Dayanımı (MPa)	260
Akma Dayanımı (MPa)	180
Uzama (%)	49
Young Modülü (GPa)	100
Kayma Modülü (GPa)	37.5
Vickers Sertliği (Kgf mm ⁻²)	110
Poisson Oranı	0.38

Niyobyumun elastiklik modülü; tungsten (W), molibden (Mo) ve tantalın (Ta) elastik modüllerinden daha düşük bir değere sahiptir. Elastiklik modülü, sıcaklık ile ters orantılı olup, sıcaklık arttıkça düşmektedir. Niyobyum, tungsten, molibden ve tantalın elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimi Şekil 2. 4 'te gösterilmiştir.



Şekil 2. 4 Niyobyum, tungsten, molibden ve tantalın elastik modüllerinin sıcaklık ile değişimi [20]

Niyobyumun bir diğer özelliği de sünekliğinin yüksek olmasından dolayı derin çekme, eğme, presleme gibi yöntemler ile kolayca şekillendirilebilmesidir. Niyobyumun mekanik özellikleri alaşımlama yapılarak iyileştirilebilmektedir. Bu sayede yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direnci arttırılmaktadır.

2.4 Niyobyumun Alaşımları

Niyobyum esaslı alaşımlar, birçok endüstriyel uygulamada sahip olduğu iyi mekanik özelliklerinden ve yüksek korozyon direncinden dolayı tercih edilmektedir. Niyobyum esaslı alaşımlar içerdiği alaşım elementlerine ve oranlarına bağlı olarak farklı özellikler göstermekte ve farklı kullanım alanlarına sahip olmaktadır. Niyobyumun alaşımlandırılmasında çokça kullanılan alaşım elementleri; zirkonyum (Zr), tungsten (W), kalay (Sn), titanyum (Ti) ve tantal (Ta)'dır. Bunların dışında nikel (Ni), krom (Cr), demir (Fe), mangan (Mn) ve alüminyum (Al) gibi alaşım elementleri ile de özel alaşımlar elde edilmektedir. Niyobyum alaşımları karbotermik prosesler ile üretilirken farklı prosesler ile üretilen özel alaşımlar da vardır. Alüminotermik prosesler ile ferroniyobyum eldesi mümkün olmaktadır. Ayrıca yine alüminotermik prosesler ile Niyobyum-Mangan master alaşımları da üretilmektedir. Niyobyum-Titanyum alaşımları yaklaşık ağırlıkça % 46.5 Ti içermekte olup, süperiletken özellik

göstermektedir. Özellikle ince lifli (50 μm 'den az) kompozitlerin üretilmesinde tercih edilmektedir [24].

Endüstriyel uygulamalarda en yaygın kullanım alanlarına sahip niyobyum esaslı alaşımlar; Niyobyum-Hafniyum-Titanyum alaşımı (C-103), Niyobyum-Tungsten alaşımı (Cb-752), Niyobyum-Titanyum alaşımları ve Niyobyum-Zirkonyum (Nb-1Zr) alaşımıdır.

2.4.1 Nb-10Hf-1Ti (C-103) Alaşımı

Niyobyum-Hafniyum-Titanyum alaşımı % 89 Nb, % 10 Hf ve % 1 Ti içeren ortadayanımlı bir niyobyum alaşımıdır. En yaygın kullanılan niyobyum alaşımlarından biri olan Niyobyum-Hafniyum-Titanyum (C-103) alaşımının refrakterliği çok yüksektir. Özellikle havacılık-uzay endüstrisinde kullanılan parçalarda ve yüksek sıcaklık koşullarında kullanılması tercih edilen bir alaşımdır [25]. Ayrıca diğer önemli özelliği ise işleme kabiliyetinin ve kaynak edilme kabiliyetinin mükemmel olmasıdır. Roketlerin motor parçalarında, düşük yoğunluğa sahip olduğundan ötürü çokça tercih edilmektedir [26]. Yüksek sıcaklık dayanımı çok iyidir. Scramjet¹ motor parçalarının üretiminde C-103 alaşımının kullanımı oldukça yaygındır [27]. Şekil 2. 5' te C-103 alaşımının kullanım yerlerine örnek olarak verilen Scramjet gösterilmektedir.



Şekil 2. 5 NASA X-43A Scramjet [28]

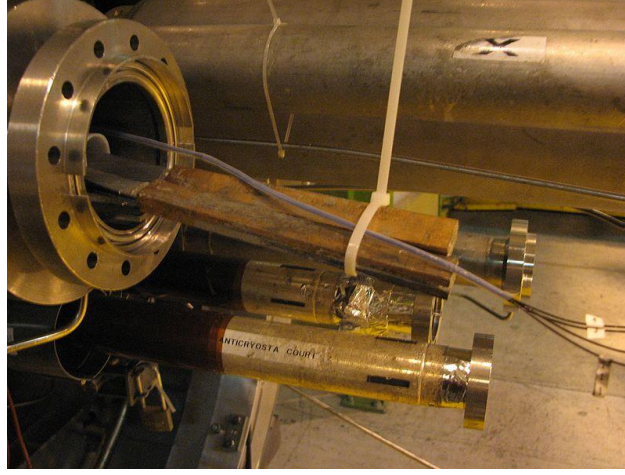
¹ Scramjetler atmosfer içerisinde hipersonik hızlarda uçmak için tasarlanmıştır. Roketlerden farklı olarak roketler yanında taşıdığı oksijeni kullanırken scamjetler oksijeni direkt olarak havadan alırlar. Bu yüzden scramjetler normal jet motorlarından daha hızlı uçabilirler.

2.4.2 Nb-10W-2.5Zr (Cb-752) Alaşımı

Niyobyum-Tungsten alaşımı % 87.5 Nb, % 10 W ve % 2.5 Zr içeren yüksek-dayanımlı bir niyobyum alaşımıdır. Endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Toz metalürjisi ve ergitme prosesleri ile üretilen Niyobyum-Tungsten (Cb-752) alaşımı, yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet ve oda sıcaklığında iyi plastiklik özelliği göstermektedir. Cb-752 alaşımının kullanımında dikkat edilmesi gereken çok önemli bir nokta vardır. Bu alaşım çok yüksek sıcaklıklarda kullanıldığında yüzeyde tahrip edici bir oksit tabakası oluşmaktadır. Bu nedenle mutlaka üzerine kaplama yapılarak kullanılması gerekmektedir. Tıpkı C-103 alaşımında olduğu gibi Cb-752 alaşımı da havacılık ve uzay alanlarında sıklıkla tercih edilmektedir. Kullanım alanları olarak ise, uçakların dış yüzeyleri, nükleer reaktörler, jet motorları, borular, füze tipi araçlar, insanlı uzay araçları, uzay aracı jeneratörleri vb. birçok alanı saymak mümkündür [29].

2.4.3 Niyobyum- Titanyum (Nb-Ti) Alaşımları

Niyobyum-Titanyum alaşımları II. Tip süperiletkenler olarak adlandırılmaktadır. Metal alaşımlarından yapılan II. Tip süperiletkenleri I. Tip süperiletkenlerden ayıran iki temel fark vardır. Bunlardan ilki I. Tip süperiletkenlerden daha sert olmaları, ikincisi ise çok daha kritik manyetik alana sahip olmalarıdır. Nb-Ti alaşımının kritik sıcaklığı – 263.15 C dir. Oldukça iyi mukavemete ve sünekliğe sahip bir alaşımdır. Akma dayanımı yüksektir. Nb-Ti alaşımları, endüstriyel uygulamalarda en çok yüksek alanlı süperiletken magnetlerin yapımında kullanılmaktadır. Nb-Ti alaşımlarının bir diğer kullanım alanı ise manyetik rezonans (MR) görüntüleme cihazlarıdır. Günümüzde kullanılan MR cihazlarının % 80 ninde Nb-Ti alaşımları tercih edilmektedir [30].



Şekil 2. 6 Nb-Ti alaşımindan yapılan kablo [31]

Nb-Ti alaşımlarının diğer temel kullanım alanları ise; nükleer manyetik rezonanslar (NMR), laboratuvar cihazları, tanecik hızlandırıcılar, mayın temizleme uygulamaları, cevher ayrıştırma, süperiletken manyetik enerji depolama (SMES), güç düzenleme üniteleri ve manyetik levitasyon treni (Maglev)¹ olarak sayılabilmektedir [32]. 1960'lı yıllardan itibaren kullanılmaya başlanan Niyobyum- Titanyum alaşımlarının gelecekte çok daha farklı alanlarda kullanılabileceğine dair çalışmalar sürmeye devam etmektedir.



Şekil 2. 7 Nb-Ti alaşımın kullanıldığı maglev treni [33]

¹ Maglev treni, manyetik kaldırma kuvvetiyle çalışan süper hızlı trendir. Raylarla herhangi bir sürtünme olmadığı için Maglev treni 600 km'lik hızlara kadar ulaşabilmektedir.

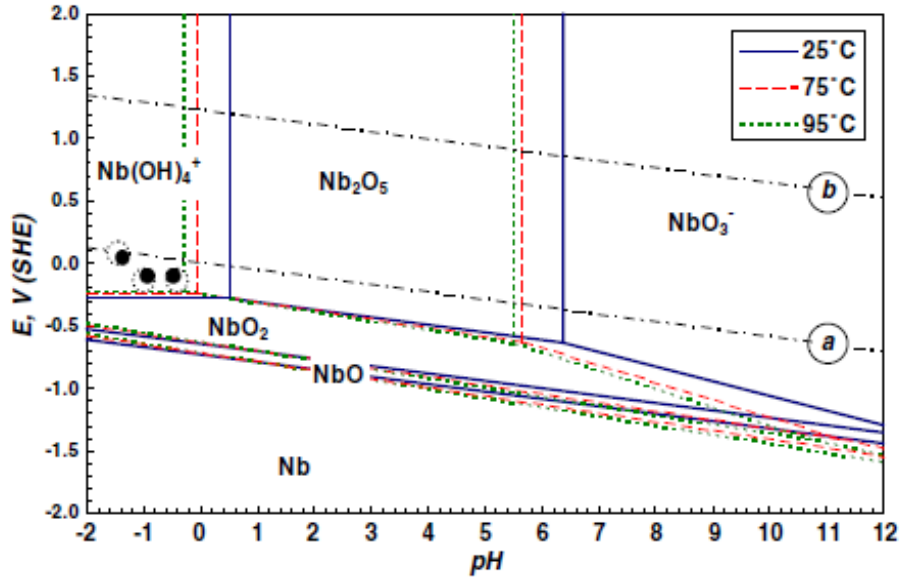
2.4.4 Niyobyum- Zirkonyum (Nb-1Zr) Alaşımı

Niyobyum-Zirkonyum alaşımı % 99 Nb, % 1 Zr içeren bir niyobyum alaşımıdır. Saf niyobyum içine % 1 oranında zirkonyum ilave edilerek keşfedilen bu alaşımın en önemli özelliklerinden birisi sürünme mukavemetinin çok iyi olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı bu alaşım birçok uygulamada saf niyobyum metalinin yerine tercih edilmektedir. Diğerk yüksek mukavemetli alaşımlarla kıyaslandığında nispeten daha ucuz olması Nb-1Zr alaşımının avantajlarından biridir. Yüksek sıcaklık altında düşük yük gerektiren uygulamalarda tercih edilen bir alaşımdır. Buna rnek olarak yük altında olmayan ısı kalkanları verilebilir. Nb-1Zr alaşımı düşük nötron yakalama kesit alanına sahip olmasından ötürü nükleer endüstride 982  C ve 1204  C aralığındaki yüksek sıcaklıklarda dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Diğerk bir niyobyum alaşımı olan C-103 ile kıyaslandığında, çok daha iyi dayanıma sahip olduğunu söylemek mümkün olmaktadır. Ayrıca işlenebilirliğinin ve sünekliğinin oldukça iyi olması Niyobyum-Zirkonyum alaşımının iyi bir ticari hadde ürünü olarak kullanılmasını sağlamaktadır [34]. Nb-1Zr alaşımının bir diğerk kullanım yeri ise sodyum buhar lambaları olup, kimyasal analiz cihazlarında da kullanılabilmektedir [35].

2.5 Niyobyum ve Alaşımlarının Korozyon Dayanımı

Niyobyum ve alaşımlarının korozyon davranışları kuvvetli asitler, alkali zeltiller ve yüksek sıcaklık ortamlarında incelenerek, korozyona karşı dayanımları tespit edilmiştir. Buna göre, niyobyum ve alaşımlarının birçok asite karşı dirençli olduğu ve ayrıca ntrl ortamlarda, yüksek sıcaklık altında çok iyi korozyon dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. Niyobyum, bu özelliğini yüzeyinde kendiliğinden oluşan pasif, kararlı, koruyucu olan oksit tabakasına borçludur. Ayrıca niyobyum vücut sıvısında da iyi korozyon dayanımı gösterdiğinden ötürü birçok biyomedikal uygulamada kullanılabilmektedir [13].

Niyobyum metalinin korozyona dayanımlı olduğu korozif ortamlar; mineral asitler (nitrik asit, fosforik asit, sülfürik asit vb.), pek çok organik asit (asetik asit, sitrik asit, formik asit, laktik asit, tartarik asit vb.), pek çok tuz çözeltisi (klorlu zeltiller, deniz suyu vb.) ve sıvı metaller (sodyum, potasyum vb.) olarak sayılabilmektedir [36].



Şekil 2. 8 25, 75 ve 95 °C sıcaklık değerleri için Nb- H₂O pourbaix diyagramı [37]

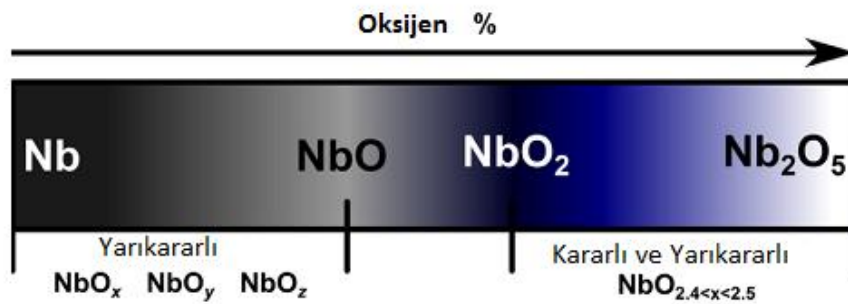
Asselin [37], niyobyumun korozyonu ile ilgili yaptığı çalışmalar sonucunda Şekil 2. 8 de gösterilen Nb- H₂O pourbaix diyagramını elde etmiştir. Bu diyagram, orjinal pourbaix diyagramından farklı olarak NbO_3^- (metaniobat) ve Nb(OH)_4^+ (niyobyum tetrahidroksit) bileşiklerinin kararlı olduğu bölgeleri de içermektedir. Sıcaklık arttıkça NbO_3^- bileşiğinin kararlı olduğu bölge büyümekte ve Nb_2O_5 ile NbO_3^- arasındaki kimyasal eşitlik daha asidik değerlere kaymaktadır. Diyagramda (a) ve (b) sırasıyla hidrojen çıkışı ve oksijen redüksiyonunu temsil etmektedir. Diyagrama göre Nb_2O_5 bileşiğinin kuvvetli alkali çözeltiler içinde çözündüğü rapor edilmiştir [37].

NIYOBİYUM OKSİTLER

Niyobyum oksitlerin birbirinden farklı ve ilginç olan özellikleri, onları çok yönlü oksitler haline getirmekte ve birçok kullanım alanına sahip olmalarını sağlamaktadır. Birçok teknolojik uygulamada niyobyum oksitler tercih edilmektedir. Bunlara örnek olarak; katı elektrolitli kondansatörler, fotokromik camlar (gün ışığında koyulaşan, kapalı ortamlarda ise rengi açılan özellikteki camlar), memristörler (gerilim-zaman ilişkisini kontrol eden devre elemanı), boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSCs), şeffaf iletken oksitler (TCOs) vb. birçok kullanım alanı sayılabilmektedir [38].

3.1 Niyobyum- Oksijen Sistemi

Niyobyum- oksijen sistemine göre niyobyum 0, +2, +4 ve +5 olmak üzere dört farklı değerliğe sahiptir. Bu değerlikler sırasıyla; metalik niyobyum (Nb), niyobyum monoksit (NbO), niyobyum dioksit (NbO₂) ve niyobyum pentaoksit (Nb₂O₅) için verilmiştir.



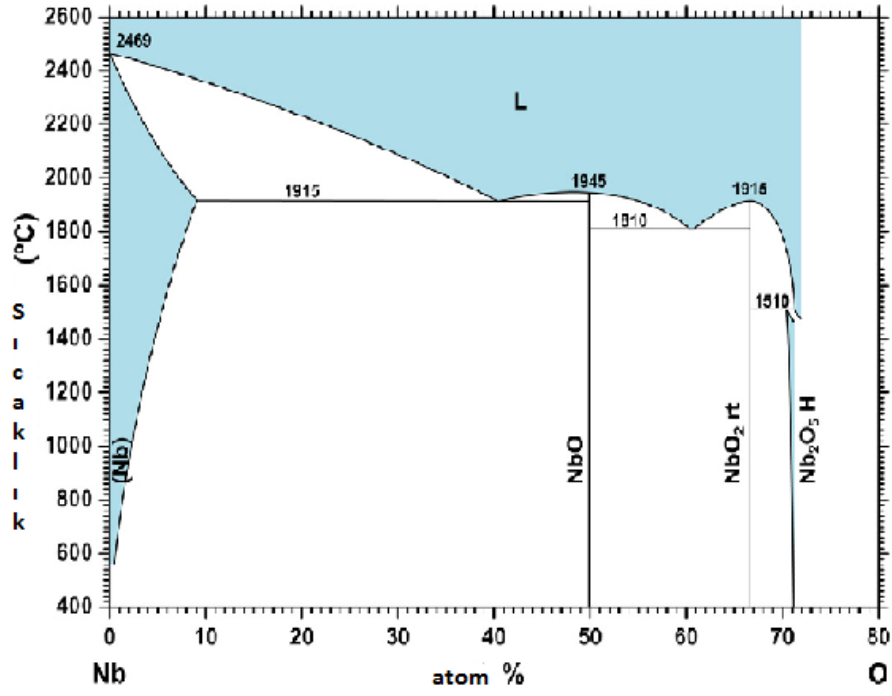
Şekil 3. 1 Niyobyum ve oksitlerinin gösterimi [38]

Niyobyum oksitlerin sistemine bakıldığında karmaşık bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni birçok stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan fazın bir

arada bulunmasıdır. Örneğin, niyobyum oksitlerin bir kısmı çok kristalli, bir kısmı ise yarı kararlı özellik göstermektedir ve tek fazlı bir yapının fazları ya da stokiometrilere karıştırmadan sentezlenmesi oldukça güçtür. Bu fazların yapısı birbirine oldukça fazla benzemektedir. Ayrıca yapıdaki oksijenin miktarının tam ve net bir şekilde tespit edilebilmesi teknik açıdan çok zordur. Bu nedenle niyobyum oksitlerin stokiometrik değişimlerini tespit etmek, kontrol etmek ve belirlemek oldukça zordur. Niyobyum-oksijen sisteminin sahip olduğu en önemli dezavantajı bu özelliğidir. Çünkü oldukça farklı özelliklere sahip olan bu oksitlerin yapısı faz, stokiometri ve polimorfizme bağlı olarak ortaya çıkmaktadır [38].

Niyobyum oksitlerle ilgili ilk çalışmalar Brauer [39] tarafından 1940 yılında yapılmış olup, bu çalışmalar diğer araştırmacılar tarafından 1960 yılına kadar sürmüştür. Ancak niyobyum oksitlerin fiziksel özellikleri ile ilgili olarak ortak bir fikir birliğine varılamamıştır. Niyobyum oksitlerle ilgili en önemli ve geçerli çalışmaların Almanya'daki uluslararası bilimsel topluluk tarafından yapıldığı bilinmektedir. David Back 2009 yılında doktora çalışmalarında niyobyum-oksijen sistemiyle ilgili oldukça önemli çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarında elektron enerji kaybı spektroskopisini (EELS) kullanarak, niyobyum-oksijen oranını nicel olarak incelemiş ve stokiometri üzerinde çalışmalarda bulunmuştur [36].

1960 yılında, Elliot tarafından ilk niyobyum-oksijen faz diyagramı açıklanmıştır. Daha sonraki yıllarda çalışmalar devam etmiş olup, en güncel niyobyum-oksijen faz diyagramı 1990 yılında Massalski tarafından rapor edilmiştir (Şekil 3. 2) ve günümüzde kullanılan faz diyagramı olmayı sürdürmektedir [40].



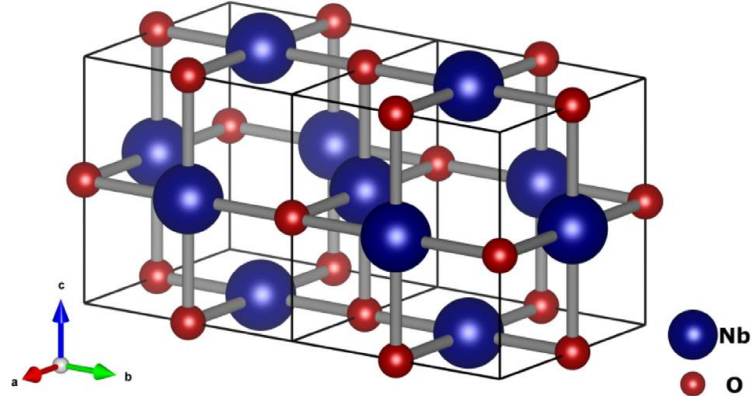
Şekil 3. 2 Niyobyum- oksijen faz diyagramı [41]

Bu faz diyagramı niyobyum monoksit (NbO), niyobyum dioksit (NbO₂) ve niyobyum pentaoksit (Nb₂O₅) fazlarını göstermekte olup, bu fazların içerdikleri oksijen atomu yüzdeleri sırasıyla 50, 66.7 ve 71.4 tür. Bu üç bileşikten Nb₂O₅ yalıtkan, NbO₂ yarı iletken ve NbO ise iletken özellik göstermektedir. Ayrıca niyobyum- oksijen faz diyagramında bulunan diğer bileşikler ise Nb₂O₃, Nb₁₂O₂₉ ve Nb₁₁O₂₇ olarak rapor edilmiştir. Massalski, termodinamik olarak kararlı olan dört fazı (Nb, NbO, NbO₂, Nb₂O₅) oldukça dar olan tek fazlı alanlarla ve gerçek stokiometrik sapmaları göz önünde bulundurmaksızın göstermiştir. Ancak bu faz diyagramı henüz tamamlanmamış bir diyagramdır ve oda sıcaklığındaki kararlı, stokiometrik olmayan fazları ve farklı polimorfizm oluşumlarını göstermemektedir [41].

3.2 Niyobyum monoksit (NbO)

Niyobyum monoksitin yoğunluğu 7.3 g/cm³'tür. Ergime sıcaklığı 1940 °C dir. NbO'nun kristal yapısı (Şekil 3. 3) kübik yüzey merkezlidir (KYM). Kristal yapısı bakımından sodyum klorüre benzemektedir. Tüm geçiş metali monoksitleri ile kıyaslandığında en fazla nokta hatasına sahip olması NbO'nun spesifik özelliklerinden biridir. NbO direnç özellikleri bakımından bir metal gibi kabul edilmektedir. Direnci oda sıcaklığında (25 °C)

21 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 'dir. Sıcaklığın azalmasıyla birlikte direnci düşmektedir. Buna göre $-268.95\text{ }^{\circ}\text{C}$ deki direncinin 1.8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ olduğu tespit edilmiştir. Kritik sıcaklığın ($T_c \approx -271.77\text{ }^{\circ}\text{C}$) altında NbO süperiletken özellik göstermektedir [36], [38].



Şekil 3. 3 Niyobyum monoksitin kübik kristal yapısı [14]

Hulm vd. [42] geçiş metali monoksitlerinin elektriksel özellikleri üzerinde ölçümler yaparak, süperiletkenliklerini incelemişler ve TiO (titanyum monoksit) ile VO (vanadyum monoksit) de görülen negatif sıcaklık katsayısı davranışının (sıcaklık ile direncin ters orantılı olarak değişmesi) NbO'da olmadığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca oksitte bulunan oksijen ve niyobyum miktarındaki değişimlerin direnci nasıl etkilediğine dair de çalışmalar yapmışlardır. Oksijen miktarındaki çok küçük değişimlerin, dirençte çok keskin bir artışa sebep olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bunun tersine niyobyum miktarındaki artışın ise, süperiletkenlik gösterilen kritik sıcaklıkta artışa sebep olduğunu tespit edilmiştir [42].

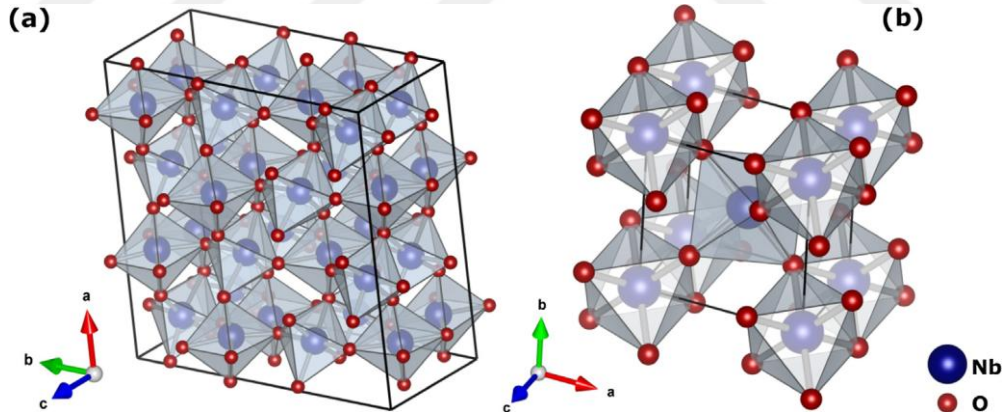
Niyobyum monoksit önemli teknolojik uygulamalarda çok fazla kullanılmamaktadır. Ancak niyobyum monoksitin oksijen difüzyonu ile ilgili olan özellikleri geliştirilirse, katı elektrolitik kapasitörlerde niyobyuma göre daha uygun bir malzeme olacağı ileri sürülmektedir [36], [38].

3.3 Niyobyum dioksit (NbO_2)

Niyobyum dioksit +4 değerlikli olup, oksidin ergime sıcaklığı $\approx 1901\text{ }^{\circ}\text{C}$ dir. NbO_2 genellikle mavi renk ile karakterize edilmektedir (Nb^{+4} iyonlarından dolayı). Niyobyum dioksit; niyobyum veya niyobyum monoksitin kontrollü oksidasyonu ile üretilebildiği gibi niyobyum pentaoksitin redüksiyonu ile de sentezlenebilmektedir [38]. Oda

sıcaklığındaki yoğunluğu 5.9 g/cm^3 tür ve kristal kafesin üst kısmı çarpık, alt örgüsü rutil olan tetragonal hacim merkezli kristal yapıya sahiptir (Şekil 3. 4 (a)). NbO_2 , 797°C ile 808°C arasında tersinir özellik gösteren, ikinci dereceden faz geçişi göstermektedir. Bu durumda kristal yapısı Şekil 3. 4 (b) de gösterildiği gibi düzenli rutil kübik yapısı olmaktadır [43]. Bu bahsedilen faz dönüşümü niyobyum dioksitin elektriksel özelliklerinde bir değişime sebep olmaktadır. Dolayısıyla yukarıda sözü edilen bu faz dönüşümünün gerçekleştiği $797-808^\circ\text{C}$ sıcaklıklarının üzerinde NbO_2 metalsel iletken özelliği göstermektedir [36].

VO_2 , TiO_2 , GeO_2 ve SnO_2 gibi birçok metal dioksit rutil kristal yapısına sahiptir ancak fiziksel özellikleri bakımından birbirlerinden oldukça farklıdır. Ancak NbO_2 sadece yapısal benzerlikleri ile değil aynı zamanda her ikisinin de metal- yalıtkan geçiş özelliği göstermesinden ötürü VO_2 (vanadyum dioksit) ile karşılaştırılmaktadır. Ancak NbO_2 daha yüksek sıcaklıkta metal- yalıtkan özelliği göstermektedir. Bu nedenle niyobyum dioksitin elektriksel özellikleri sıcaklıktan etkilenmemektedir. Bu da önemli bir avantaj sağlamaktadır [38]. Oda sıcaklığında NbO_2 , n-tipi yarı iletken özellik göstermektedir ve düşük enerji bant aralığına sahiptir ki bu değer yaklaşık 0.5 eV 'dir.

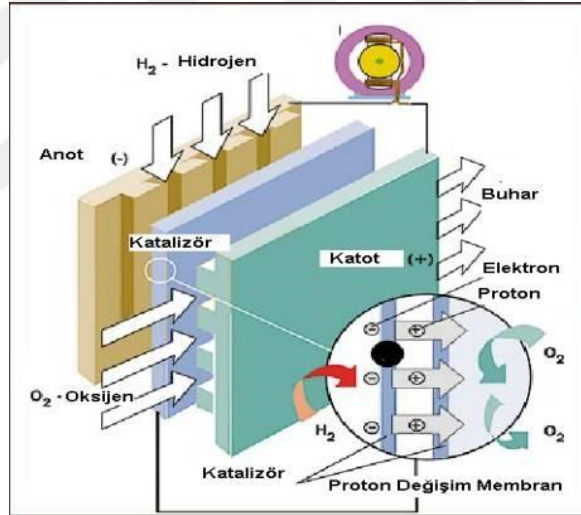


Şekil 3. 4 Niyobyum dioksitin kübik kristal yapısı: (a) tetragonal ve (b) rutil [14]

Niyobyum dioksitin birçok teknolojik alanda kullanımı mevcuttur. Örneğin; NbO_2 , Nb metali ile birlikte kullanılarak impedimetrik immünosensörler için elektrot görevi görmektedir. NbO_2 , asit çözeltilerinin içinde mükemmel kimyasal kararlılığa sahiptir. Bu özelliğinden dolayı NbO_2 nanoparçacıkları, proton değişimli membran yakıt hücresindeki (PEMFC) oksijen- redüksiyon reaksiyonu (ORR) için yüksek aktiviteye sahip Pt/ NbO_2 / C elektro katalizörlerin sentezinde de kullanılabilir [36]. Buna ek

olarak Sasaki vd. [44], NbO₂ esaslı elektro katalizörlerin, ticari Pt/C elektro katalizörler ile kıyaslandığında gelişmiş oksijen- redüksiyon reaksiyonu (ORR) performansı sergilediğini göstermiştir. Bu da proton değişimli membran yakıt hücresindeki (PEMFC) enerji dönüşüm veriminin gelişmesine izin vermektedir. Eş zamanlı olarak, NbO₂ nin kullanımı, elektro katalizörlerin içindeki soymetal (Pt) miktarını da düşürmeyi sağlamaktadır. Ayrıca NbO₂ nano parçacıkları ile sentezlenen elektro katalizörler, Nb₂O₅ esaslı nano parçacıklar ile senetelenen elektro katalizörlere göre daha iyi performans göstermişlerdir. Bunun nedeninin de muhtemelen her iki oksidin sahip olduğu farklı elektriksel özellikler ve elektronik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. [36].

Lee vd. [45] 2012 yılında yaptıkları çalışmada, kimyasal buğu taşınımı metodu ile sentezlenen NbO₂ nano tellerin, daha ileriki yıllarda teknolojik uygulamalarda kullanılabilmek üzere geliştirilebilir bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.



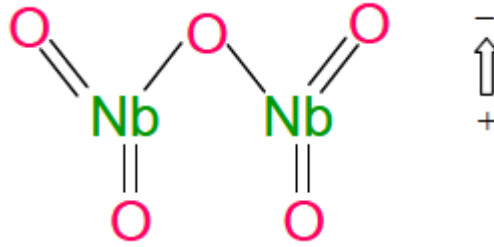
Şekil 3. 5 Proton değişimli membran yakıt hücresi (PEMFC) [46]

3.4 Niyobyum pentaoksit (Nb₂O₅)

Niyobyum pentaoksit (Nb₂O₅), niyobyum- oksijen sisteminin termodinamik olarak en kararlı bileşiğidir. Nb₂O₅, +5 değerliklidir. Nb₂O₅'in elektronik yapısına bakıldığında, diğer niyobyum oksitler içinde en düşük elektriksel iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir [47]. Nb₂O₅, amorf yapıda olabildiği gibi, polimorfizm özelliği gösterdiği için çeşitli kristal yapılarda da bulunabilmektedir. Genellikle polimorf Nb₂O₅' lerin

tamamı ya beyaz renge (toz halinde) sahiptir ya da transparan (tek kristal halinde) özellik göstermektedir. Ancak Nb_2O_5 ' in pek çok fiziksel özelliği onun polimorflarına, kullanılan sentez tekniklerine ve parametrelerine bağlıdır [38].

Şekil 3. 6 da Nb_2O_5 ' in kimyasal yapısı görülmektedir. Bu yapı, şeklin yanındaki pozitif ve negatif işaretlerle gösterilen dipol sonucunda oluşmuştur. Buradaki ok ile elektrik alanının yönü gösterilmektedir [2].



Şekil 3. 6 Nb_2O_5 ' in kimyasal yapısı [2]

Niyobyum pentaoksit yukarıda da değinildiği üzere polimorfizm özellik gösteren bir bileşiktir ve 9 tane polimorfik yapıya sahiptir. Bunlar; H- Nb_2O_5 , B- Nb_2O_5 , N- Nb_2O_5 , Z- Nb_2O_5 , R- Nb_2O_5 , M- Nb_2O_5 , P- Nb_2O_5 , T- Nb_2O_5 ve TT- Nb_2O_5 ' dir [38].

H- Nb_2O_5 , yüksek sıcaklık monoklinik fazı olup, termodinamik olarak en kararlı Nb_2O_5 modifikasyonudur ve genellikle de en kararlı niyobyum oksit oluşumu olarak bilinmektedir. Bu nedenle eğer yeterince kullanılabilir oksijen varsa; Nb-O sistemi, denge koşullarında en elverişli olan bu fazı oluşturmayı tercih etmektedir [36]. H- Nb_2O_5 fazını oluşturmak oldukça kolaydır. Havada ve yüksek sıcaklık altında (1000-1100 °C) niyobyum ve onun farklı oksitlerinin ısıtılması ile stokiometrilere bir değişim meydana gelmekte ve H fazı elde edilmektedir [48].

B- Nb_2O_5 , monoklinik özellik göstermektedir. Bu fazı, Nb_2O_5 ' in veya NbOCl_3 (niyobyum oksitriklorür)'ün 750-850 °C sıcaklık aralığında kimyasal taşınımı ile üretmek mümkündür [48].

N- Nb_2O_5 , niyobik asitlerden sentezlendiğinde M- Nb_2O_5 fazı ile birlikte bulunabilmektedir. Kristal yapısı monoklinik [48].

M- Nb_2O_5 , tetragonal kristal yapısına sahiptir. Genellikle sülfat ya da klorür niyobik asitin 900 - 950 °C sıcaklıklarında birkaç saat ısıtılmasıyla (ya da daha yüksek

sıcaklıklarda ve daha kısa sürede) oluşmaktadır. Ayrıca oksitlenmiş niyobyum ya da niyobyum alaşımları, havada, 1000 °C'ye ısıtıldığında da bu fazın oluştuğu tespit edilmiştir [48].

P- Nb₂O₅, kristal yapısı tetragonaldır. Yaklaşık 750 °C sıcaklık altında, klorür, bromür ya da iyodür sistemlerinde, kimyasal taşınım yöntemiyle elde edilmektedir [48].

R- Nb₂O₅, 1966 yılında ilk olarak Gruehn [49] tarafından rapor edilmiştir. Bu faz diğer niyobyum pentaoksit fazları içindeki en basit kristal yapıya sahiptir. Kristal yapısı monokliniktir.

T- Nb₂O₅, en fazla çalışılan niyobyum pentaoksit fazıdır. İlk olarak 1941 yılında Brave [40] tarafından rapor edilmiştir. Kristal yapısı ortorombiktir.

TT- Nb₂O₅, literatürde çok fazla rapor edilen bir fazdır. T- Nb₂O₅ fazının az kristalin hali olarak anılmaktadır [38]. Kristal yapısı iki farklı şekilde olabilir. Monoklinik ya da yalancı hegzagonal (pseudohegzagonal) kristal yapısına sahip olabilir.

Z- Nb₂O₅, 1998 yılında ilk olarak Zibrov vd. [50] tarafından rapor edilmiştir. Kristal yapısı monoklinik özellik göstermektedir.

Niyobyum pentaoksitin fiziksel özellikleri, Nb₂O₅'in oluşum yöntemleri göz önüne alındığında biraz karmaşıktır. Nb₂O₅'in ergime sıcaklığı 1495 °C dir. H- Nb₂O₅ ve bazı diğer kristalin fazların yoğunluğu yaklaşık olarak 4.5 g/cm³ iken, B- Nb₂O₅ 'in yoğunluğunun ise daha fazla olarak yaklaşık 5.3 g/cm³ olduğu rapor edilmiştir [36]. Nb₂O₅'in amorf olduğu durumda ise yoğunluğunun 5.12 g/cm³ olduğu Schäfer vd. [48] tarafından tespit edilmiştir. Ancak niyobyum pentaoksitin oluşum yöntemine bağlı olarak bu değerin 4.36 g/cm³ gibi daha aşağı bir değere inebileceği de kaydedilmiştir. Halbritter [51] ise mikrokristalin amorf olarak adlandırılan, kristal yapıdaki hata miktarının oldukça fazla olduğu Nb₂O₅'in yoğunluğunun ise 3.4 g/cm³ kadar düşük olabileceğinden bahsetmiştir.

Niyobyum pentaoksitin enerji bant aralığı 3.3 eV ile 3.9 eV mertebesinde olmasına rağmen, pasif film halindeyken bu değerler artarak 5.2 eV' ye kadar çıkmaktadır [36]. Ayrıca Brayner ve Bozon Verduraz [52] yaptıkları incelemede Nb₂O₅ parçacık boyutunun 40 nm den 4.5 nm ye düşmesiyle, enerji bant aralığının 3.4 eV den 4.2 eV'

ye doğru arttığını tespit etmişlerdir ve bu durumu kuantum-boyut etkisi ile ilişkilendirmişlerdir. Soares vd. [47] niyobyum pentaoksitin üretim yönteminin, onun optik ve elektriksel özelliklerine etkisini araştırmıştır. Oda sıcaklığında tek kristalli (H fazı) Nb_2O_5 'in enerji bant aralığı yaklaşık 3.0 eV iken, sıcaklık $-259.15\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye düştüğünde bant aralığının 100 meV değerine çıktığı gözlemlenmiştir.

Literatürde niyobyum pentaoksitin iletkenlik özelliklerinin sitokiyometrik sapmalardan oldukça fazla etkilendiği kabul edilmektedir. Özellikle oksijen miktarı, elektriksel özelliklerin belirlenmesinde önemli bir parametre olmaktadır. Bu nedenle sitokiyometri, niyobyum pentaoksitin dielektrik uygulamalardaki kullanımı açısından önemli bir rol oynamaktadır. Bazı yarı kararlı $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$ ($0 < y < 1$) fazlarının n tipi yarı iletken özellik gösterdiği belirlenmiştir [36]. Ayrıca yapılan tüm çalışmalar neticesinde H- Nb_2O_5 fazının diğer sitokiyometrik fazlar arasında daha iletken özellik gösterdiği tespit edilmiştir [38].

Sonuç olarak, niyobyum pentaoksitin her şeye rağmen polimorfizm özelliğinden bağımsız olarak düşünüldüğünde, yalıtkan ya da geniş bant aralıklı yarı iletken (sınıflandırma türüne göre) özellik gösterdiği kabul edilmektedir [36], [38].

Niyobyum pentaoksitin dielektrik sabiti ile ilgili yapılan araştırmalar sonucunda net bir sayısal değer vermenin mümkün olmaması ile birlikte tutarlı sonuçlar da elde edilememiştir. Anodik oksidasyon ile oluşturulan amorf niyobyum pentaoksitin dielektrik sabiti Cavigliasso vd. [53] tarafından 49 ile 120 arasında olarak belirlenirken, Schultze ve Lohrengel [54] ise bu değer 41 ile 46 aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Ancak amorf Nb_2O_5 için genellikle dielektrik sabitin 41 olduğu kabul edilmektedir ve diğer yalıtkan oksitlerle dielektrik uygulamalar açısından kıyaslanması gerektiğinde bu değer baz alınmaktadır [36]. Niyobyum pentaoksitin kristalin fazlarına bakıldığında yine farklı fazlar için farklı dielektrik sabiti değerlerinin olduğu görülmektedir. Buna göre, T- Nb_2O_5 fazı oda sıcaklığında, üretim yöntemine bağlı olarak 40 ile 200 arasında bir dielektrik sabitine sahip iken H- Nb_2O_5 fazı ise oda sıcaklığında 38 ile 170 arasında bir değere sahiptir [47], [55]. Mikro kristalin Nb_2O_5 ise literatürde diğer fazlara oranla daha düşük dielektrik sabitine sahip olup bu değer yaklaşık 35 ile 50 aralığındadır [36].

Niobyum pentaoksitin sahip olduğu bu özellikler onun, diğ er niobyum oksitlerle kıyaslandığında çok çeş itli kullanım alanlarına sahip olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle niobyum pentaoksitin kullanım alanları daha geniş bir şekilde alt baş lık altında ele alınmıştır.

3.4.1 Niobyum Pentaoksitin (Nb_2O_5) Kullanım Alanları

Niobyum pentaoksitin pek çok teknolojik uygulamalarda kullanımı mevcuttur. Yüksek dielektrik sabiti sayesinde Nb_2O_5 tümleyici metal oksit yarı iletken cihazlarda (CMOS), metal-yalıtkan-metal (MIM) tünel diyotlar ve MIM kapasitörlerde kullanılabilen bir malzeme olmaktadır [56]. Ayrıca niobyum pentaoksitin fotokromik ve elektrokromik özellikleri sayesinde, voltaj uygulayarak ince filmlerin renginin değ iş tirilebilmesi de mümkün olmaktadır. Boyaya duyarlı güneş pillerinde (DSSCs) TiO_2 ' ye alternatif olarak ya da birlikte elektrot olarak kullanılabilmektedir. Böylece daha yüksek açık devre potansiyelinde, daha yüksek ış ık absorbsiyon katsayısı elde etmek mümkündür [38].

Niobyum pentaoksitin bir diğ er özelliğ i ise katalizör olarak kullanılmasıdır. Niobyum pentaoksit özellikle de amorf niobyum hidrat (niyobik asit), $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, yüksek katalitik aktivite, selektivite ve kararlılığ a sahiptir. Bu nedenle esterleş me, hidroliz, dehidrasyon, yoğ uş ma ve alkilasyon gibi farklı reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca hidrojenin depolanmasında da yine katalizör görevi görmektedir. NbO_2 gibi Nb_2O_5 de proton değ iş imli membran yakıt hücrelerindeki (PEMFC) oksijen-redüksiyon reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmaktadır [36], [38].

Nb_2O_5 , yüksek korozyon dayanımı, termodinamik olarak kararlı olması ve düşük sitotoksisiteye sahip olmasından dolayı biyomalzeme uygulamalarında tercih edilen oldukça değ erli bir malzeme olmaktadır. Sol- jel prosesiyle üretilen ve kalınlığ ı 200 nm'nin altında olan Nb_2O_5 kaplamalar, nanometre mertebesinde saflık ve topografik özelliklerine bağı lı olarak, insan vücudu ile biyouyumlu özellik göstermektedir. Dolayısıyla Nb_2O_5 kaplamalar kemik doku mühendisliğ inde doğ rudan kullanılmaktadır. Ayrıca Nb_2O_5 , lityum pillerde, nem sensörlerinde, oksijen sensörlerinde, hidrojen sensörlerinde ve mikroelektronik uygulamalarda da kullanılan önemli bir malzemedir. Bunlara ek olarak, yüksek hassasiyette DNA hibridizasyonunu algılayıcı elektrokimyasal

biyosensörlerde de, yapılan çalışmalar sonucu Nb_2O_5 'in kullanılabildiği tespit edilmiştir [36].



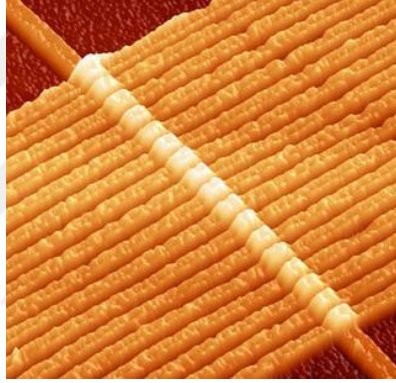
Şekil 3. 7 Niyobyum pentaoksitin kullanım yerlerine çeşitli örnekler: boyaya duyarlı güneş pilleri, tümleyici metal oksit yarı iletken cihazlar ve optik camlar [57], [58], [59]

Niyobyum pentaoksitin bir diğer ilginç özelliği ise doğrusal olmayan optik özelliğine sahip olmasıdır. Dolayısıyla birçok cam sisteminde katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda optik yükseltgeç ve dalga kılavuzları için nadir toprak elementi katkılı Nb_2O_5 ince filmlerin üretimi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur [60]. Ayrıca niyobyum pentaoksit kimyasal ve termal olarak kararlı olması, mekanik dayanımının iyi olması, yüksek kırılma indisi ve düşük optik soğurma katsayısı gibi özelliklere sahip olduğundan dolayı optik camların ve lenslerin sert kaplamalarında kullanıldığında büyük avantaj sağlamaktadır [38]. Örneğin Nb_2O_5 , optik camlara % 30 oranında katıldığında, özel efektli lensler elde edilmektedir [36]. Niyobyum pentaoksitin görünür bölgedeki optik saydamlığı % 90 civarında olup, dalga boyunun 400 nm den daha küçük olduğu durumlarda ise oldukça azalmaktadır. Ancak saydamlık, büyük ölçüde oksijen yetersizliğine bağlı olup, güneş ışığı absorpsiyonunun arttırılmasıyla birlikte siyah renkte Nb_2O_5 nanoyapıların elde edilmesi mümkün olmaktadır [61].

Amorf niyobyum pentaoksitin görünür bölgedeki kırılma indisi 2.1 ve 2.6 arasında olup sentez metodu, mikroyapı ve iç gerilim gibi özelliklere bağlı olmakla birlikte, optik uygulamalarda kullanılan HfO_2 (hafniyum oksit) ve Ta_2O_5 (tantal penta oksit)' in kırılma indislerinden daha yüksek bir kırılma indisine sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek kırılma indisi ve düşük sönüm katsayısının elde edilebilmesinde rol oynayan en önemli etken mekanik gerilmedir. Bununla alakalı Vinnichenko vd. [62] çalışmalar yapmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek plazma akışında, darbeli manyetik alanda reaktif sıçratma yöntemiyle ve düşük mekanik gerilme (- 90 MPa) altında

sentezlenen Nb_2O_5 ince filmlerin, 400 nm kalınlık için kırılma indisini 2.54 kadar yüksek bir değerde, sönüm katsayısını ise 6×10^{-4} kadar düşük bir değerde elde etmeyi başarmışlardır [62].

Niyobyum pentaoksitin bir diğer önemli özelliği ise günümüz teknolojik uygulamalarında oldukça önem arz eden memristörlerde kullanılabilmesidir. Temelde 3 tane devre elemanı olup, bunlar; rezistans, endüktans ve kapasitans olarak bilinmekteydi. Ancak 1971 yılında Leon Chua tarafından ilk kez kayıp devre elemanı olarak da bilinen memristörün varlığı keşfedilerek bir devrenin 4 devre elemanı olduğu sonucuna varılmıştır. Memristörler çalışma prensibi itibarıyla üzerinden geçen akıma göre direncini değiştirmektedir. Özellikle mühendislik sistemleri ve bilgisayar sistemlerinde önemi oldukça büyüktür [63].



Şekil 3. 8 Niyobyum pentaoksitin kullanım yerlerinden biri olan memristör [63]

Niyobyum pentaoksitin elektrokromik özelliklerinin, onun birçok kullanım alanında tercih edilme sebeplerini oluşturduğunu söylemek mümkündür. Niyobyum pentaoksitin elektrokromik özellikleri ile ilgili uzun süreli yapılan çalışmalar, bu malzemenin elektrokromik açıdan çok uzun ömürlü olduğunu göstermiştir. Genellikle pek çok elektrokromik malzeme amorf haldeyken daha iyi elektrokromik özellik göstermektedir. Ancak niyobyum pentaoksit ise farklı olarak kristal haldeyken de kararlı elektrokromik özelliğe sahip olmaktadır. Nb_2O_5 ; amorf halde kahverengi, kristal haldeyken ise mavi elektrokromik renklenme gösterir. Buna ek olarak niyobyum pentaoksit Mo ya da Li ilave edildiğinde gri ya da kahverengi renklenme görülmektedir. Burada ilgi çekici olan bu iki renklenmenin de Nb_2O_5 kristal haldeyken olmasıdır. Mo ve

Li dışında, niyobyum pentaoksit; Sn, Zr, Ti ve TiO_2 katkılandırılmalarının yapılması da mümkündür [2].



Şekil 3. 9 Niyobyum pentaoksitin kullanım yerlerinden biri olan akıllı cam [64]

Niyobyum pentaoksit, kristal yapısına bağlı olarak, elektrokromik özellikleri ışığında akıllı camlarda ve akıllı pencerelerde de önemli bir kullanım alanına sahiptir [36].

3.4.2 Niyobyum Pentaoksitin (Nb_2O_5) Üretim Yöntemleri

Niyobyum pentaoksitin birçok üretim yöntemi vardır. En çok kullanılan yöntemler; plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD), sprej piroliz, moleküler şua epitaksisi (MBE), sol- jel yöntemi, plazma iyon aşılama (PIII), sıçratarak kaplama (sputtering), elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi, plazma oksidasyon yöntemi, metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), darbeli laser biriktirme (PLD), atomik tabaka epitaksi (ALE) ve anodik oksidasyon yöntemidir [2].

3.4.2.1 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD)

Bu yöntemde niyobyum pentaoksit elde edilebilmesi için başlangıç maddesi olarak niyobyum etoksit, $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, kullanılmaktadır. Niyobyum pentaoksit filmler; mikrodalga, RF ya da her ikisinin de bir arada bulunduğu ve ikili mod olarak da bilinen modlarda biriktirilebilmektedir [65].

3.4.2.2 Sprej Piroliz

Bu yöntemde önceden ısıtılmış yüzey üzerine istenilen çözelti sprej şeklinde sıkılmaktadır. Çözeltinin pirolizi sonucunda yüzeyde ince katı filmler oluşmaktadır. Patil vd. [66] yaptıkları çalışmada Nb_2O_5 tozunu, potasyum piro sülfat ($\text{K}_2\text{O}_7\text{S}_2$) içinde ergitip, ardından elde edilen ürünü tartarik asit ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) içinde çözündürerek $[\text{NbO}_4(\text{CHOHCOO})_2]^{-5}$ çözeltisini elde etmişlerdir. Elde edilen çözelti önceden ısıtılan

yüzey üzerine spreyle uygulanarak pirolitik bozunma sonucunda Nb₂O₅ elde edilmiştir [66].

3.4.2.3 Moleküler Şua Epitaksisi (MBE)

Film büyütme tekniklerinden biri olan moleküler şua epitaksisi yönteminde, üzerine film biriktirilecek ısıtılmış malzemenin (altlık) üzerine atom ya da molekül demetleri yönelerek yeni bir yapı oluştururlar. Bu ışın demeti, altlığı etkiler ve altlığın kristal yapısına bağlı olarak tabakalar şeklinde büyür. Bu yöntemin en önemli avantajı, filmin kalınlığı, sitokiyometrisi ve homojenliği üzerinde mükemmel proses kontrolü sağlayarak yüksek kalitede ince film elde edilmesini sağlamasıdır. Nb₂O₅ biriktirmek için elektron demeti tabancası ve oksijen kullanılarak, odacık içinde, niyobyum buharlaştırılır. Altlık, filmin kristal diziliminin nasıl istendiğine bağlı olarak seçilebilmektedir. Lityum niyobat (LiNbO₃), niyobyum pentaoksit biriktirmek için kullanılabilen bir altlıktır [67].

3.4.2.4 Sol-Jel Yöntemi

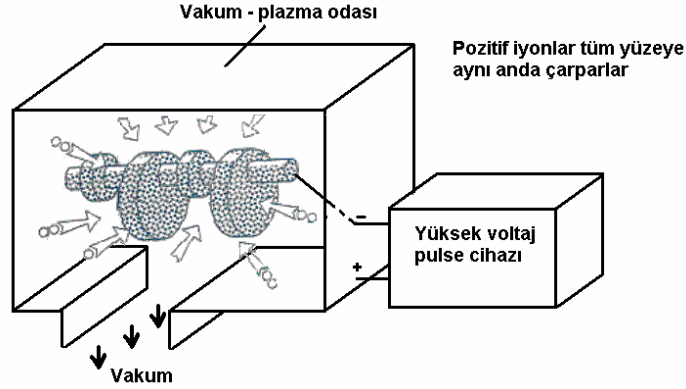
Sol-Jel prosesinde, kimyasal başlatıcılar sıvı içinde çözündürülerek “sol” elde edilir. Sonra sol, dehidrasyon ya da kimyasal reaksiyon ile jelatinimsi bir yapıya dönüştürülür ve “jel” elde edilir. Jel, kurutularak fiber, lens vb. şekillere sokulabilir ya da yüzey üzerine döndürmeli kaplama yapılabilir, daldırılabilir, spreyle uygulanabilir. Başlatıcı olarak niyobyum etoksit (Nb(OC₂H₅)₅) kullanılarak kaplama çözeltisi polimerizasyon ile hazırlanabilir. İlk olarak niyobyum etoksit hidrolize uğrar ve oluşan Nb(OH)₅ yoğunlaşarak Nb₂O₅ tabakasını oluşturur [68].

3.4.2.5 Plazma İyon Aşılama (PIII)

Bu teknikte, altlık plazma ortamına yerleştirilir ve plazmadaki oksijen iyonları malzemenin yüzeyine doğru hızlandırılırlar. Bu teknik ile filmin yapısı ve bileşimi ile altlık arayüzeyi değiştirilebilir. Böylelikle düzlemsel olmayan altlık üzerinde iyi yapışmış ve yoğun filmler elde edilebilir.

Niyobyumun oksijene olan yüksek kimyasal ilgisi nedeniyle, oksijen plazması, niyobyumun buharlaştırılarak, niyobyum oksite dönüştürülmesi için kullanılabilir. Proses, niyobyum altlığın buharlaşmasıyla başlar sonra belli bir

zaman aralığında (dakika ya da saat) RF oksijen plazma ile işlenerek devam eder. Malzeme birkaç mikrosaniyede voltajla (yaklaşık 30 kV) yüklenir. Voltaj darbeleri olarak uygulanır [2].



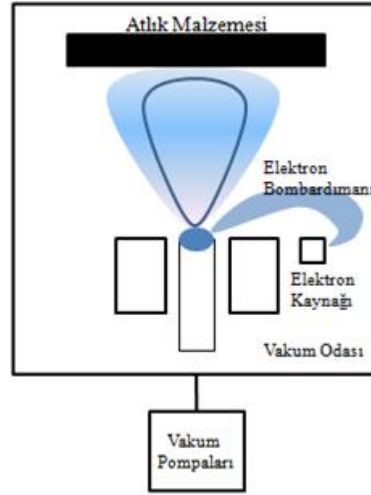
Şekil 3. 10 Plazma iyon aşılama yönteminin şematik gösterimi [69]

3.4.2.6 Sıçratarak Kaplama

Reaktif magnetron sıçratma niyobyum pentaoksit filmlerin elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Argon ya da oksijen atmosferinde metalik hedefin sıçratılmasıyla kaplama yapılmaktadır. Hem RF hem de DC magnetron sıçratma yöntemleri kullanılabilir [2].

3.4.2.7 Elektron Demeti ile Buharlaştırma Yöntemi

Oksijen atmosferinde, elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi kullanılarak niyobyum pentaoksitin buharlaştırılmasıyla Nb_2O_5 ince filmler biriktirilebilmektedir. Farklı mikroyapıdaki ince filmlerin biriktirilebilmesi için eğik açıyla biriktirme yöntemi (GLAD) kullanılmaktadır. Bu yöntemde çeşitli mikroyapılar elde edebilmek için gelen akının açısı değiştirilmektedir. Açığı değiştirme yöntemlerinden biri de altlığı yana döndürmektir. Bu şekilde normal biriktirme yöntemleriyle elde edilmesi zor olan farklı mikroyapılar elde edilebilmektedir. Elde edilen filmler genellikle şekilli filmler olarak adlandırılmaktadır [70].



Şekil 3. 11 Elektron demeti ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi [71]

3.4.2.8 Plazma Oksidasyon Yöntemi

Bu yöntemde, birikinti metal, plazma ortamında, argon ya da oksijen atmosferinde oksidasyona tabi tutulmaktadır. Niyobyum için ise bu yöntemin uygulanışı şu şekildedir; buharlaşan niyobyum argon ya da oksijen içeren RF plazma ortamında oksitlenir. Plazma oksidasyonunda hem RF plazma hem de darbeli lazer plazmadan herhangi birini kullanmak mümkündür. Darbeli lazer oksidasyon yönteminde oksijen atmosferinde darbeli CO₂ lazer kullanılarak metal yüzeyinde oksidasyonu aktive ederek Nb₂O₅ oluşturması sağlanır [72].

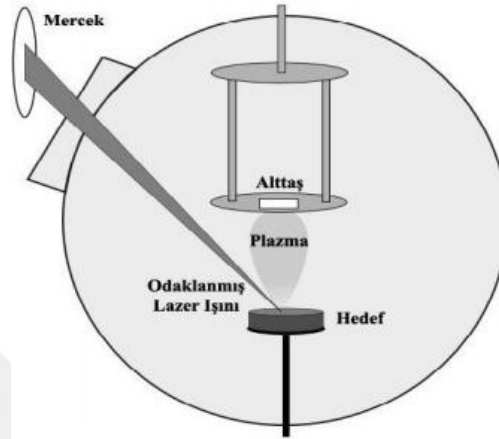
3.4.2.9 Metal- Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD)

Bu yöntemde, organometaliklerin pirolizi kullanılarak, altlık üzerinde ince film biriktirilmesi sağlanır. Nb₂O₅ filmler penta etoksit niyobyumun [PEN: Nb(OC₂H₅)₅] reaktif gaz olan O₂ ile birlikte pirolizi ile elde edilebilmektedir. Altlık, biriktirme sıcaklığına (200 - 500 °C) ısıtıldıktan sonra PEN ve O₂ reaktif gazı birikme odasına gönderilir ve Nb₂O₅ oluşur [73].

3.4.2.10 Darbeli Lazer Biriktirme (PLD)

PLD yöntemi, bileşik malzemelerin biriktirilmesinde kullanılan ve gelecek vaat eden bir yöntemdir. İnce filmler lazer ablasyonu kullanılarak biriktirilmektedir. Bu yöntemde ultra yüksek vakum altında, yüksek enerjili lazer darbeleri, biriktirilecek malzemeyi

aşındırmaktadır. Aşınan malzeme, altlık üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu yöntemin en önemli avantajı, orijinal sitokiyometrinin, hedef malzemeden biriktirilen film üzerine çok küçük bir değişimle transfer edilebilmesidir. Nb_2O_5 ince film biriktirmede, atmosfer gazı olarak O_3/O_2 biriktirme odasına gönderilir ve Nd: YAG lazeri döner vaziyette bulunan Nb_2O_5 hedef malzemeye odaklandırılır. Lazer ablasyonu ile Nb_2O_5 , ısıtılmış altlık üzerine biriktirilir [74].



Şekil 3. 12 PLD yönteminin şematik gösterimi [75]

3.4.2.11 Atomik Tabaka Epitaksi (ALE)

Atomik tabaka epitaksi yöntemi aynı zamanda “Atomik Katman Kaplama (ALD)” olarak da bilinmektedir. Bu ince film biriktirme yöntemi kesikli gaz kullanarak bir seferde tek atomik tabaka oluşumunu sağlar. Bu yöntemde altlığın bulunduğu ALD odasına buharlaştırılmış başlatıcılar sırası ile gönderilirler. Arıtma aşamaları, başlatıcının giriş aşamaları ile reaksiyon ürünlerinin uzaklaştırılması aşamalarını içerir. İlk arıtma aşamasını takiben metal- oksit birikimi için, birinci başlatıcı olarak metal başlatıcı kullanılır ve belirli bir süre altlık, metal başlatıcıya maruz bırakılır. Sonra ikinci başlatıcı olarak kullanılan oksijen başlatıcı odaya gönderilir ve altlık yüzeyine adsorbe olmuş olan metal, oksijenle reaksiyona girerek, metal-oksit oluşturur. Bu işlem ikinci arıtma işlemini takiben yapılır. Bu çevrim, istenilen film kalınlığına ulaşılan kadar tekrarlanır. Her çevrim 1 ile 10 saniye arasında sürer [76].

Başlatıcıların altlık yüzeyine adsorbsiyonu sınırlı olduğundan, istenilen film inceliğine tam olarak ulaşılabilir. Toplam film kalınlığı, toplam birikim çevrimiyle belirlenir. Nb_2O_5

film; $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ve H_2O başlatıcıları kullanılarak ve 150- 350 °C birikim sıcaklığında üretilmektedir [76].

3.4.2.12 Anodik Oksidasyon

Anodik oksidasyon yöntemi aynı zamanda “Anodizasyon” olarak da bilinmektedir. Elektrokimyasal oksidasyon ile Nb_2O_5 elde etme yöntemlerinden bir tanesidir. Elektrokimyasal hücre içerisinde uygun elektrolit kullanılarak işlem gerçekleştirilir. Elektrokimyasal hücreye oksidasyona tabi tutulacak metal anot olarak bağlanır. Katot olarak ise soy elektrotlar kullanılır. Organik çözeltiler ya da asit- baz çözeltileri elektrolit olarak kullanılabilir. Birçok metale bu yöntem uygulanmaktadır [2].

Tez çalışmamızda anodik oksidasyon yöntemi kullandığı için yöntem, Bölüm 4’te ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

ANODİK OKSİDASYON

Anodik oksidasyon (anodizasyon), elektrik akımı ya da elektriksel potansiyel altında, elektrokimyasal hücre içerisinde, uygun elektrotlar kullanılarak, metal yüzeyinde oksit (M_xO_y) oluşturma prosesi olarak tanımlanmaktadır. Anodik oksidasyonla elde edilen bu oksitler çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Örneğin, metal yüzeylerin korozyon dayanımının iyileştirilmesi, elektronik endüstrisinde dielektrik malzeme olarak ya da dekoratif yüzey bitirme işlemlerinde kullanımı mevcuttur. İlk olarak 1923 yılında alüminyum üzerinde uygulanan anodik oksidasyon, günümüzde birçok metale oldukça yaygın olarak uygulanan bir yöntem haline gelmiştir [1].

4.1 Anodik Oksidasyon ve Uygulamaları

Anodik oksidasyon, metallerin elektrokimyasal oksidasyonu olarak tanımlanabilir. Bazı metaller, havaya maruz bırakıldıklarında yüzeylerinde ince oksit tabakası oluşturma eğilimindedir. Kendiliğinden, doğal olarak oluşan bu oksitlerin bazıları poröz yapıda iken bazıları koruyucu özelliktedir. Koruyucu olan ince oksit filmleri oluşturmak ve büyütmek için anodik oksidasyon tekniği kullanılmaktadır. Alüminyum, anodik oksidasyonun en fazla uygulandığı metaldir. Mutfaklarda kullanılan anodize edilmiş alüminyum kaplar buna örnek olarak verilebilmektedir. Dielektrik uygulamalar için oksit oluşturulmasında anodik oksidasyon basit ve kolay bir yöntemdir. Ayrıca anodik oksidasyonun diğer oksit oluşturma yöntemleriyle kıyaslandığında uygulamanın kolay oluşunun yanında ekonomik oluşu da önemli bir avantaj sağlamaktadır [2].

Anodik oksidasyonun uygulandığı metaller literatürde “valf metaller” olarak adlandırılmaktadır. Niyobyum (Nb), alüminyum (Al), tantal (Ta), zirkonyum (Zr),

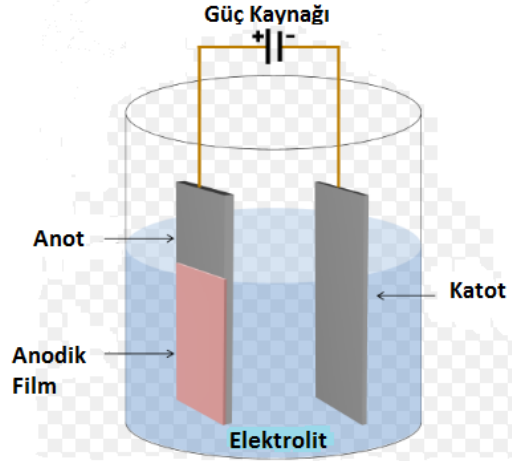
tungsten (W), titanyum (Ti), vanadyum (V) ve hafniyum (Hf) valf metaller grubunda yer almaktadırlar. Bu metallerin temel özelliği, yüksek elektriksel alan uygulandığında yüzeylerinde yüksek dayanımlı ve koruyucu oksit filmler büyütülebilmesidir [1].

Anodik oksidasyonla üretilen oksit filmler, filmin yapısına bağlı olarak birçok teknolojik uygulamada kullanılmaktadır. Niyobyum oksit filmler optik kaplamalar, elektrokromik malzemeler, gaz sensörü, katalizör, biyoyumlu malzemeler vb. birçok uygulamada kullanılmaktadır. Ayrıca tantal oksite alternatif olarak kapasitörlerde de niyobyum oksit filmler dielektrik malzeme olarak kullanılmaktadır [77].

Anodik oksidasyonla elde edilen niyobyum filmlerin diğer valf metallerle kıyaslandığında birçok avantajı mevcuttur. Örneğin, sahip olduğu oldukça yüksek korozyon dayanımı ve termodinamik olarak kararlı olmasından dolayı yapay implantlar üzerine osteoblast hücrelerinin adhezyonunun iyileştirilmesi için kaplama olarak kullanımı gelecek vaat etmektedir. Anodik oksidasyon yöntemi ile niyobyum oksit filmler üretmek oldukça önemli bir yere sahip olmakla birlikte yöntemin temiz ve elverişli olması da ayrı birer avantaj sağlamaktadır [78].

4.2 Anodik Oksidasyon Prosesi ve Uygulama Teknikleri

Anodik oksidasyon prosesinde metal, uygun bir elektrolit içerisine anot olarak yerleştirilir. Elektrik geçişi ile birlikte oksit tabakası oluşur. Oksit tabakasının kalınlığı uygulanan voltajın ayarlanmasıyla birlikte kontrol edilebilmektedir. Anodik oksidasyon, elektrokimyasal hücre içinde gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal hücre, güç kaynağının pozitif (+) ucuna bağlı bir anot, genellikle soy bir metal olan ve güç kaynağının negatif (-) ucuna bağlı bir katot ile bir elektrolitten oluşmaktadır. Anot, anodizasyona tabi tutulacak olan numunedir [2].



Şekil 4. 1 Elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilen anodik oksidasyonun şematik gösterimi [79]

Elektrotlar arasına voltaj uygulandığında katot ve anotta gerçekleşen yarı hücre reaksiyonları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

Katodik reaksiyon,



Anodik reaksiyonlar,

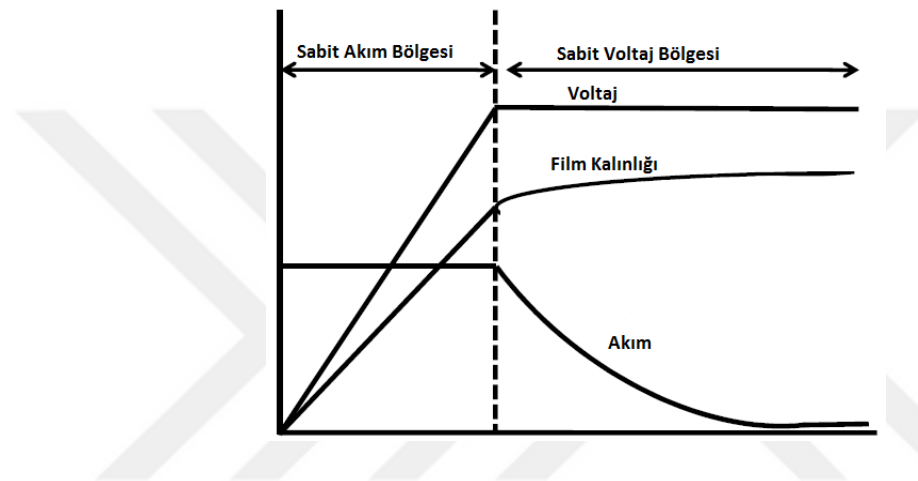


Hemen ilk film oluşur. Anodik oksidasyon elektrik alan altında, niyobyum katyonların ve oksijen anyonlarının mevcut film üzerinden taşınımı ile devam eder. Nb^{+5} iyonları dışarıya doğru, OH^- iyonları ise içeriye doğru göçerler. Bu iyon hareketlerinden ötürü oksit, hem oksit/elektrolit arayüzeyinde hem de metal/oksit arayüzeyinde büyür. Filmin büyümesi, anot ve katot arasına uygulanan voltaj ile yaklaşık olarak orantılı bir şekilde gerçekleşir [2].

Anodik oksidasyon 3 farklı modda gerçekleştirilebilir. Bunlar, sabit akım altında gerçekleştirilen “galvanostatik modu”, sabit voltaj altında gerçekleştirilen “potansiyostatik modu” ve bu iki modun birlikte uygulandığı “kombinasyon modu” olarak sayılabilmektedir. Kombinasyon modunda ilk olarak galvanostatik yöntem

ardından ise potansiyostatik yöntem uygulanmaktadır. Yöntemin uygulanma şekli şöyle açıklanabilir. Başlangıçta sistem istenilen voltaja ulaşılana kadar sabit akımda tutulur, sonra güç kaynağı bağlanarak sabit voltaj moduna geçilir ve akım ilk değerinin % 10 ya da % 2 si kadar azaltılır [2].

Bu yöntemlerden en çok uygulananı ise sabit akım altında gerçekleştirilen galvanostatik yöntemdir. Bu yöntemde uygulanan akım yoğunluğu birkaç mA/cm^2 aralığındadır. Elektrolit olarak nötral ya da çok az alkali özellik gösteren çözeltiler kullanıldığında anodik oksidasyonda oksit büyüme verimi neredeyse % 100' dür [1].



Şekil 4. 2 Anodizasyon boyunca akım, voltaj ve oksit kalınlığının zamanla değişimi [2]

Anodizasyon grafikleri (Şekil 4. 2), oksit oluşumunun ne kadar iyi ilerlediği hakkında bilgi vermektedir. Örneğin potansiyostatik mod altında anodik oksidasyon yapılırken, voltajda meydana gelen herhangi bir değişim oksitin dielektriklik özelliğinde oluşan bir hatanın belirtisi olabilmektedir. Bu nedenle anodik oksidasyon boyunca voltaj ve akım değişimlerinin dikkatlice kontrol edilmesi çok önemli olmaktadır [2].

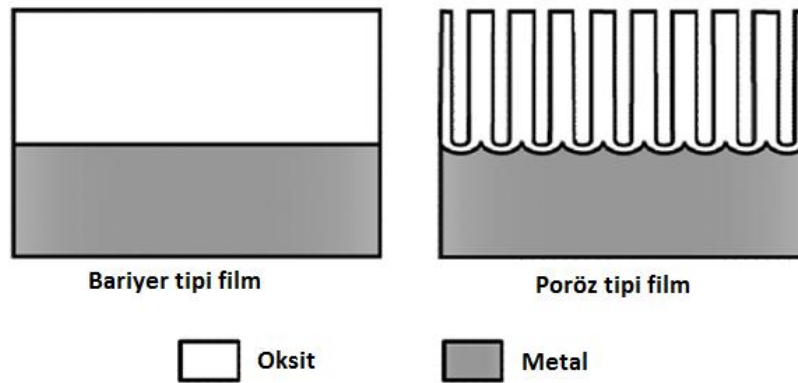
Genellikle nanoyapıda oksitler elde etmek için anodik oksidasyon, sabit voltaj altında gerçekleştirilen potansiyostatik yöntem ile uygulanmaktadır. Çünkü por çapı, porlar arası mesafe ve konik yapıdaki mikro oluşumların boyutu uygulanan voltajdan oldukça fazla etkilenmektedir. Galvanostatik yöntem ise oksit büyüme kinetiği, TiO_2 nanotüplerin üretilmesi ile ilgili çalışmalarda kullanılan bir yöntem olmaktadır [8].

4.3 Anodik Oksit Filmlerin Yapısal Özellikleri ve Kullanılan Elektrolitler

Metal yüzeyinden gelen katyonlar ve elektrolitten gelen oksijen iyonları ile oksit oluşumu gerçekleşmektedir. Oksit büyütmede kullanılan değişken deneysel koşullara bağlı olarak oluşan oksitler farklı karakteristik özelliklere sahip olmaktadır. Buna göre anodik filmler kullanılan elektrolite bağlı olarak poröz ya da bariyer tipi olmak üzere iki farklı şekilde oluşum göstermektedir [1].

Asidik çözeltiler içinde anodizasyon yapıldığında poröz yapıda filmler oluşmaktadır. Film, poröz bölgeden metal yüzeyinin yakınındaki film/elektrolit arayüzüne kadar uzanan bölgede meydana gelmektedir [80]. Bu durumda metal çözünmesi oksit oluşumundan daha hızlı meydana gelmektedir. Ayrıca fosfat, borat ve glikol esaslı elektrolitlerde, elektrolitten gelen anyonların birleşimi söz konusudur [2].

İkinci tip filmler ise bariyer filmlerdir. Bu filmlerin özelliği kompakt, sıkı ve yoğun yapıda olmalarıdır. Yüksek elektriksel ve iyonik direnç sahiptirler. Bu tip filmler, nötral ya da oldukça az alkali elektrolitler içinde oluşmaktadır [80]. NH_4OH ilavesi ile pH değeri ayarlanmış alkali elektrolit içinde oluşan oksit film, iki tabakadan meydana gelmektedir. Bunlar, azot içeren dış tabaka ile saf Nb_2O_5 iç tabakalarıdır. Niyobyumun anodik oksidasyonunda kullanılan elektrolitler, borat, fosfor, sülfat, oksalat, hidroflorik esaslı vb. elektrolitlerdir [2]. Hidroflorik esaslı çözeltide anodik oksidasyona tabi tutulan niyobyumun konik şeklinde mikro oluşumlara sahip bir oksit yapısı oluşturması mümkündür [81].



Şekil 4. 3 Bariyer ve poröz tipi filmlerin şematik gösterimi [82]

Her iki farklı oksit yapısı da endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, bariyer filmler elektronik endüstrisinde kullanılırken, poröz filmler ise korozyon ve mekanik dayanımın iyileştirilmesi için kaplama olarak kullanılmaktadır [80].

Elektrolitin pH değeri de filmin yapısını etkileyen bir diğer önemli faktördür. İstenilen filmleri elde etmek için pH optimize edilmelidir. Örneğin, alüminyum nötral elektrolit içinde anodik oksidasyona tabi tutulduğunda sıkı ve yalıtkan özellikte alümina (Al_2O_3) film oluşurken, asidik elektrolit içinde ise poröz yapıda film oluşumu gözlenmektedir [83].

Elektrolitin karıştırılması da akım yoğunluğunun 1 mA/cm^2 den büyük olduğu durumlarda, sıcaklık kontrolünü sağlamak için önemli bir parametredir. Anodik oksidasyon boyunca film üzerinden iyonik akım geçişi olduğu için sıcaklık artışı meydana gelmektedir. Sonuç olarak yüksek elektrik alan ve akım yoğunluğu, yüksek ısı kaybına neden olmaktadır. Dolayısıyla yüksek akım yoğunluğunda çalışıldığında çözeltinin karıştırılması çok önemli olmaktadır [84].

4.4 Anodik Oksidasyon Oksit Büyüme Mekanizması

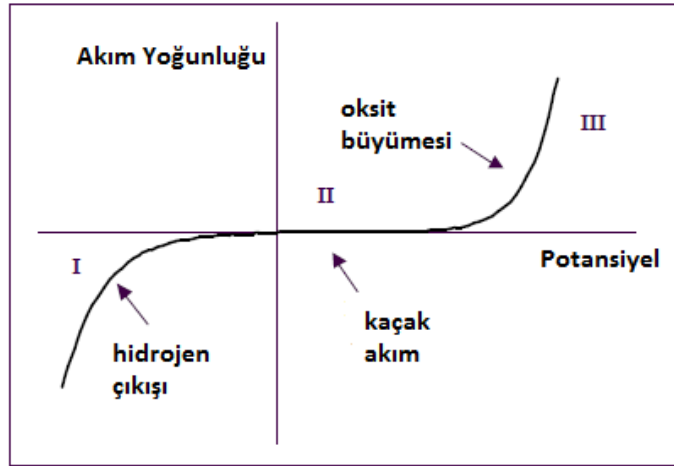
Valf metaller üzerinde yapılan anodik oksidasyonda oksitlerin büyüme mekanizması, en genel şekliyle HFM (high-field model) modeli kullanılarak açıklanmaktadır. Elektriksel alan yeterince yüksek uygulandığında iyon geçişini hızlandırarak anodik oksitlerin büyümesini sağlar. Anodik oksidasyon prosesi için gereken alan şiddeti $10^6 - 10^7 \text{ V/cm}$ aralığındadır. Bu alan şiddeti çok yüksektir ve genellikle saf oksit üzerinde dielektrik çöküntüye sebep olmaktadır. Valf metallere yüksek elektriksel alan uygulandığı zaman oksit büyümesi üç ayrı bölgeyi içerecek şekilde meydana gelmektedir. Bu üç bölgede meydana gelen olaylar aşağıda açıklanmıştır [1].

Birinci Bölge (oksit büyümesi): Elektriksel alanın oksit üzerinden iyon oluşumunu ve iyon geçişini arttıracak kadar yüksek uygulanması sonucunda, metal yüzeyinde yeni oksit tabakaları oluşmaktadır [1].

İkinci Bölge (kaçak akım): Elektriksel alan oksit üzerinden iyon oluşumunu ve iyon geçişini arttıracak kadar yüksek uygulanmadığında yani yetersiz kaldığında diğer

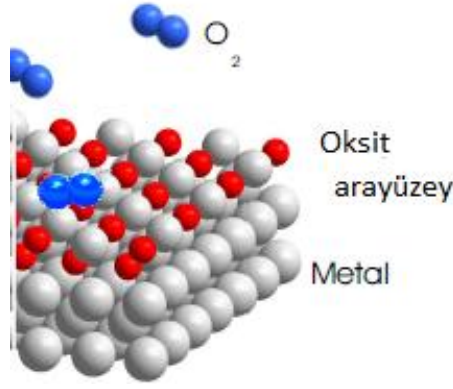
elektronik prosesler meydana gelir. Bunlar, oksijen kabarcıklarının oluşması ya da meydana gelebilecek başka yapısal hatalar ve kaçaklar şeklinde olabilmektedir [1].

Üçüncü Bölge (hidrojen çıkışı): Katodik akım ya da potansiyel uygulandığında hidrojen çıkışı genelde gözlenen bir durumdur. Hidrojen çıkışı; filmin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonuna, elektrolitin cinsine ve metalin saflığına bağlıdır [1].



Şekil 4. 4 Akım yoğunluğu- potansiyel grafiğinde valf metallerin oksit/elektrolit karakterizasyonlarının her üç bölge için gösterimi [84]

Daha önceden de belirtildiği üzere metalden gelen katyonlar ile elektrolitten gelen oksijen iyonlarının oksit üzerindeki iyonik geçişiyle oksit oluşmaktadır. Kristalin oksitlerdeki iyon geçişi kafes hatalarında meydana gelen değişim ile gerçekleşmektedir. Bu kafes hataları anyon ya da katyon boşlukları ile arayer iyonları şeklinde ortaya çıkmaktadır. Valf metaller üzerinde oluşan anodik oksitlerin çoğu amorf yapıdadır ancak amorf yapıda da aynı iyonik hareketlerin meydana geldiği düşünülmektedir [84]. Oksitler stokiyometrik olsalar bile kristal yapıdaki düzensizlikten dolayı oksit içinde boşluk ya da arayer hataları meydana gelmektedir [1].



Şekil 4. 5 Metal- oksit ara yüzeyinde oksijen iyonlarının difüzyonu [85]

Valf metaller üzerinde oksit oluşma mekanizması temel olarak HFM ile açıklanmakla birlikte bazı durumlarda bu model yetersiz kalmaktadır. Bu durumda iyonların geçiş hızı, beklenenin dışında Tafel davranışına sahip olmak gibi özellikler göz önüne alınarak farklı oksit büyüme modelleri ele alınmaktadır. Niyobyum ve tantal, beklenenin dışında Tafel davranışına sahip iki metaldir. Yapılan çalışmalarda niyobyum ve tantalın sahip olduğu bu lineer olmayan davranışın oksit bileşiminin bir sonucu olduğu ve saf oksidin karakteristik özelliğinden kaynaklanmadığı tespit edilmiştir [1].

4.5 Anodik Oksit Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Alüminyum oksitler ve tantal oksitler ticari kapasitörlerde oldukça yaygın olarak kullanılan dielektrik malzemeler olmakla birlikte son zamanlarda niyobyum oksitler tantal oksitlerin yerine kullanılmaya başlanmıştır. Bilimsel yayınlarda Al, Ta, Hf ve Zr oksitler yalıtkan olarak sınıflandırılmakla birlikte, enerji bant aralıkları 4 eV' den daha yüksektir. Nb, Ti, W ve Bi (bizmut) oksitler ise n- tipi yarı iletkenler olarak sınıflandırılmaktadır ve 3- 4 eV aralığında, nispeten daha düşük enerji bant aralığına sahiplerdir. Oksitlerin dielektrik özelliği önemli derecede oksitin bileşimi, yapısı ve kalınlığına bağlı olduğu kadar; empürite, arayüzey ve mekanik etkilere de bağlıdır [1].

Gavliasso vd. [56] niyobyum ve tantal anodik oksitlerin dielektrik özelliklerini farklı elektrolitler içinde EIS analizleriyle ölçmüşlerdir. Sonuç olarak 8V anodik voltaj altında oluşan oksit tabakasının çok ince olduğunu belirlemişlerdir. Tantal oksitin dielektrik sabitinin 25- 27 aralığında olup, saf Ta_2O_5 ' in dielektrik sabitine çok yakın bir değere sahip olduğu sonucunu ortaya koymuşlardır. Tersine aynı araştırmacılar asit

çözeltisinde oluşan Nb_2O_5 in dielektrik sabitinin (89-119), literatürde verilen saf oksidin (41) değerinden çok daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Alkali çözeltide (0.1 M NaOH) ise bu değer 49 olarak ölçülmüştür. Kharafi ve Badawy niyobyum ve tantal üzerinde oluşan ince anodik filmleri incelemişler ve niyobyum oksitlerin EIS ile analiz edildiğinde mükemmel bir kapasitif davranış gösterdiğini tespit etmişlerdir [1].

Modestov vd. [86] nötral çözeltide galvanostatik olarak 4V ve 230V aralığında oluşan niyobyum oksidin elektriksel davranışlarıyla ilgili çalışmalar yapmışlardır. Sonuç olarak düşük potansiyel uygulandığında oksidin n-tipi yarı iletken olarak davrandığını, yüksek potansiyel altında ise oksidin dielektrik özelliği gösterdiğini belirlemişlerdir. Di Quarto vd. [87] niyobyum ve diğer anodik oksitlerin elektriksel özellikleriyle ilgili çalışmalarda bulunmuşlardır. Buna göre, sülfürik asit içinde galvanostatik yöntem ile oksit büyütüldüğünde bu oksidin kalınlığının 20-200 nm arasında olduğunu tespit etmişlerdir.

4.6 Anodik Oksit Filmlerin Yapı ve Bileşimi

Birçok valf metal (Al, Ta, Nb, W) anodik oksidasyona tabi tutulduğunda yüzeylerinde amorf yapıda oksit meydana gelmektedir. Hafniyum ve zirkonyum ise tam tersine kristalin yapıda oksit oluştururken, titanyum ise ancak 48V üzerinde anodizasyon yapıldığında kristal yapıda oksit oluşmaktadır [1]. Oksitlerin sitokiyometrisinden dolayı amorf yapılar rastgele ve kısa mesafeli dizilime sahip olacak şekilde oluşmaktadır. Amorf ve mikrokristalin yapıların arasındaki farkı ayırt etmek oldukça zordur. Örneğin; anodik Ta_2O_5 tam olarak amorf yapıda olmamakla birlikte birkaç nanometre çapında mikrokristalin bölgeler içermektedir [1].

Proses parametrelerinde çeşitli değişiklikler yapılarak anodik oksidasyonla kristal yapıda anodik filmler elde etmek mümkündür. Yüksek anodizasyon voltajı ve yüksek sıcaklık bu parametrelere örnek olarak verilebilir. Shimuzu [88] çalışmalarında alüminyumun 100V üzerinde anodizasyona tabi tutulması sonucunda γ - Al_2O_3 kristalin adacıklarının oluştuğunu tespit etmiştir. Bu kristal yapı amorf ve kristalin γ - Al_2O_3 ' ün ara formu olup katyonik kafeste daha fazla düzensizliğe sahiptir. Shimuzu, ayrıca yüksek anodizasyon sıcaklığının kristalin alümina oluşum miktarını arttırdığını, buna

rağmen elektrolitin konsantrasyonu ve PH derecesinin ise alümina yapısında önemli derecede etkiye sahip olmadığını tespit etmiştir.

Freitas vd. [95] saf niyobyum elektrotlar üzerinde anodik oksidasyon prosesinin uygulanması ile ilgili çalışmalarda bulunmuşlardır. Bu çalışmaların sonucunda uzun süre (yarım saatin üzerinde) anodik oksidasyona tabi tutulmuş saf niyobyumdan XRD analizi sonucunda kristalin pikler alındığını tespit etmiştir.

Niyobyumun bir diğer özelliği de elektrokromizm özelliği göstermesinin oluşan oksit yapısına etkisidir. Anodizasyon işleminde, katodik polarizasyon sırasında H^+ iyonlarının eklenmesi sonucunda yapıda Nb_2O_5 olduğu, XRD analizi sonucunda tespit edilmiştir [90].

4.7 Niyobyum Oksit Filmlerin Büyüme Mekanizması

Niyobyum metali yüzeyinde anodik oksidasyon prosesi ile oksit büyütülmesi farklı aşamalar ile ele alınmaktadır. İlk durum anodizasyon öncesi metal yüzeyinde ince film oluşumudur. Metalik niyobyum üzerinde daha önceden mevcut olan (kendiliğinden oluşan film) filmin büyümesi anlık bir prosestir ($\Delta G < 0$). Niyobyum elektrotlar asit çözeltisine daldırıldıktan sonra, çözeltiyle temas halinde olan oksit filmin denge potansiyeline ulaşmaya kadarki potansiyeli aşama aşama artar. Çözelti metal iyonuna doymadığı gibi, film-çözelti arayüzündeki potansiyel farkı, oksitteki oksijen aktivitesi ve çözeltideki protonlara bağlıdır. İkinci durum, niyobyum oksit filmin galvanostatik polarizasyon altında büyüme mekanizmasıdır. Anodik akım uygulanmasıyla birlikte birçok farklı proses meydana gelir. Bunlar, elektriksel çift katmanın yüklenmesi, filmin büyümesi ve bozulması (çözünmesi), elektrolitin oksidasyonu gibi proseslerdir [91].

Galvanostatik modda oluşturulan niyobyum oksit filmlerin potansiyeli artan kalınlıkla birlikte lineer olarak artmaktadır. Niyobyum oksit filmin büyümesi kırılma potansiyeline ulaşılan kadar devam eder. Anodik filmin bozulması elektronik veya mekanik olabilir. Aynı proses içinde her ikisi de bulunabilir. Bu nedenle karakterize etmek oldukça zordur. Galvanostatik polarizasyonda anodik filmin bozulması bazı parametrelere bağlıdır. Bu parametreler; akım yoğunluğu, elektrolitin konsantrasyonu ve bileşimi ile anodizasyon süresidir [91].

Titanya ve alümina gibi poröz metal oksit oluşumları çeşitli oksit çözünme ve oksit büyütme modelleri kullanılarak açıklanmıştır. Burada oksit mekanizması metal-oksit üzerinden iyonların difüzyon durumları ile açıklanmıştır. Bu model niyobyum üzerinde oksit oluşumunu açıklamada kullanılabilmesine rağmen önceki çalışmalar, difüzyon hızının niyobyumun oksidasyonunu sağlamak için oldukça düşük olduğunu ve bu modelin niyobyum oksit büyüme mekanizmasını açıklayamayacağını göstermiştir. Sonuç olarak Cabrera- Mott prosesi ile niyobyum oksit büyüme mekanizması başarılı bir şekilde açıklanmaktadır. Bu proses niyobyum okside oksijen anyonlarının kemisorbsiyonunu ortalama bir voltaj (0.6V) kabul ederek ve sonraki oksit büyümeleri için itici güç olarak yardımcı olduğunu belirterek tanımlamaktadır. Protonlar elektrolite doğru salınırken elektrolitten gelen adsorbe olmuş OH^- ve H_2O , niyobyum metalden gelen iletim elektronları ile reaksiyona girerek O^{2-} oluşturmaktadır. İyonize olur olmaz O^{2-} tane sınırları ve kafes hataları üzerinden metalin içine difüze olur ve Nb iyonları ile reaksiyona girerek niyobyum- oksit oluşur [82].

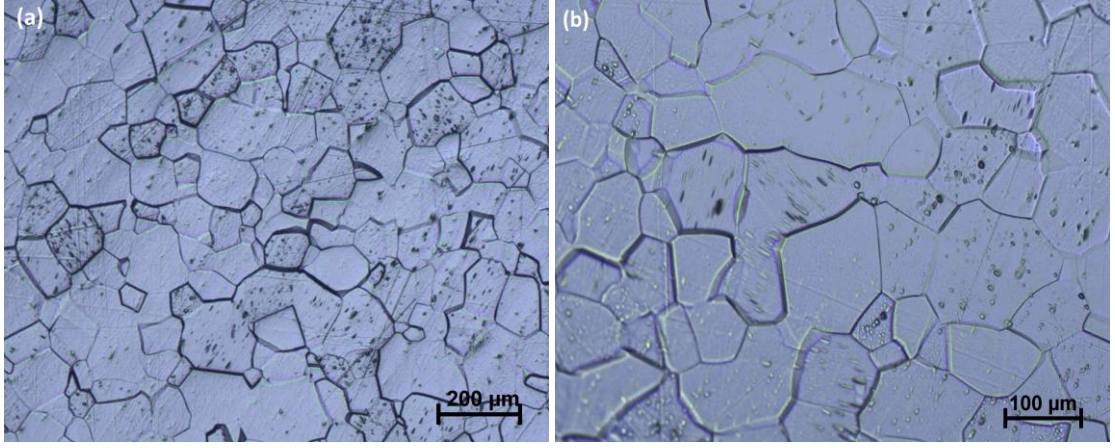
Cabrera- Mott teorisi yüzeyde dikey olarak oksit büyümesini kalınlık limit faktörüne uygun bir şekilde açıklamaktadır. Her bir oksidin büyüme aşaması, birbirini izleyen proseslerden biriyle açıklanmaktadır. Bunlar; kemisorpsiyon aşamasıyla ilişkili olarak elektron transferi, elektron tünelleme ya da termo emisyon ile elektron taşınımı ya da oksit tabakası boyunca ya oksijen anyonları ya da metalik katyonların iyon difüzyonundan biri olabilmektedir. Sıcaklık, oksit kalınlığı, malzemenin cinsi gibi oksidasyon koşullarına bağlı olarak bu proseslerden yalnızca biri önemli ölçüde oksit oluşumunu ve büyümesini sınırlandırmaktadır. Cabrera- Mott modeline göre oksit büyüme hızı önce iyon difüzyon fazı sonra oksit boyunca elektron tünelleme ile sınırlandırılmakta ve geçiş filminin 30-40 Å kalınlığında olduğudur. Niyobyum oksit filmler, düşük sıcaklıkta amorf olma eğilimindedir. Nb_2O_5 , ağsı bir oksit yapısıdır ve oksijen-iyon difüzyonu prosesi ile büyüyen oksittir. Çünkü oksijen iyonları, ağ yapısında ağ şebekesi boyunca sıkı yapıya oranla daha kolay hareket etmektedir [85].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, saf niyobyumun üç farklı elektrolit (% 3.5 NaCl, 0.1 M H₂SO₄ ve % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄) içindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiş, potansiyostatik yöntem kullanılarak anodik oksidasyon yöntemi ile saf niyobyum yüzeyinde oksit büyütülmüştür. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ve deney bulguları ile niyobyumun ve niyobyum oksitlerin özellikleri incelenmiştir.

5.1 Deneylerde Kullanılan Numuneler

Deneylerde % 99.8 saflıkta niyobyum metali kullanılmıştır. Numuneler 15 x 15 x 2 mm boyutlarında kesilmiştir. Sırasıyla 180, 220, 320 ve 600 numaralı zımparalarla zımparalandıktan sonra elmas pasta ile parlatılan niyobyum numune 20 ml HNO₃ ve 60 ml HF karışımından oluşan niyobyum dağlama ayırıcı ile dağlanmış ve ardından optik mikroskop ile görüntülenmiştir. Şekil 5. 1 de saf niyobyumun mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Numunenin sertliği Brinell sertlik deneyi ile ölçülmüş ve 93.67 HB olarak bulunmuştur.



Şekil 5. 1 Saf niyobyumun mikroyapı görüntüleri (a) 50X, (b) 100X

5.2 Deneylerde Kullanılan Çözeltiler

Deneylerde üç farklı çözelti kullanılmıştır. Bunlar; % 3.5 NaCl çözeltisi, 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi ve % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltileridir.

% 3.5 NaCl çözeltisini hazırlamak için 35 g NaCl hassas terazide tartılarak 1 litrelik, içinde saf su bulunan behere ilave edilmiştir ve karıştırma işlemi sonucunda çözelti hazırlanmıştır.



Şekil 5. 2 Çözelti hazırlama aşamalarından sırasıyla tartım ve karıştırma işlemleri

0.1 M H_2SO_4 çözeltisini hazırlamak için 1 litreye tamamlayacak şekilde saf su içine 5.44 mililitre H_2SO_4 ilave edilmiştir ve yavaşça çözelti karıştırılmış ve hazır hale getirilmiştir.

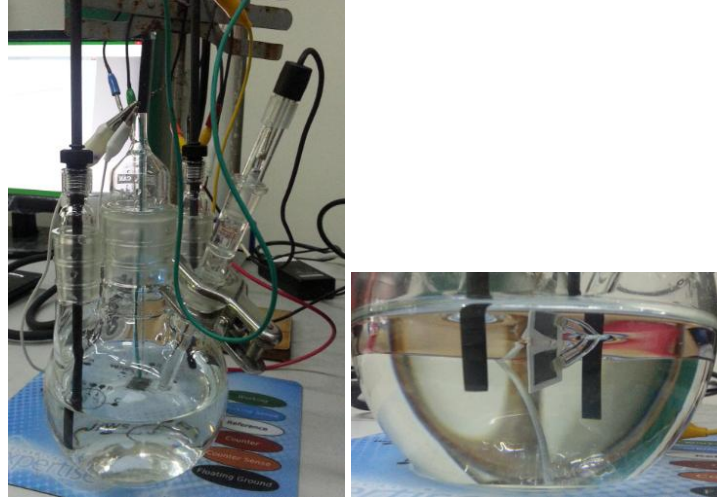
% 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltisini hazırlamak için ilk olarak 1 litreye tamamlayacak şekilde saf su içine 5.44 mililitre H_2SO_4 ilave edilmiştir ve ardından 10.6 mililitre HF yavaşça ilave edilerek çözelti hazırlanmıştır.

5.3 Deneylerde Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

Deneylerde kullanılan elektrokimyasal yöntemler; elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyondur. EIS, korozyon başta olmak üzere birçok alanda kullanılan standart bir karakterizasyon tekniğidir. Elektrokimyasal hücreye AC gerilimi uygulanmasıyla hücreden geçen akımın ölçülmesine dayalı bir analizdir. Diğer bir ifadeyle uygulanan gerilime karşı akımdan sinyal şeklinde alınan cevaplar bütünüdür. EIS, devre elemanından geçen akımın direncine bağlı olarak frekansın değişiminin ölçülmesini sağlayan elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Malzeme yüzeyinde meydana gelen kimyasal prosesler sonucunda direncin zamanla değişimini göstermektedir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile numunelerin anodik ve katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesişme noktasından korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) belirlenmiştir. Aktif, pasif ve transpasif bölgeler tespit edilmiştir. Aktif bölge, metalin korozyona uğradığı bölgedir. Metal çözeltide çözünür. Pasif bölge, metalin ortama dayanıklı halidir. Pasifleşme potansiyeli (E_{pas}) olarak adlandırılan kritik potansiyel değerinde, anodik akım yüzeyde oluşan pasif film nedeniyle keskin bir düşüş gösterir. Metali, yüzeyinde oluşan koruyucu pasif film korur. Transpasif bölge ise pasif filmin bozularak koruyucu özelliğini kaybetmesi sonucunda metal çözünmesinin tekrar başladığı bölgedir.

5.3.1 Elektrokimyasal Deney Düzeneği

Elektrokimyasal ölçümleri ve anodik oksidasyon ile oksit büyütme işlemleri üç elektrotlu elektrokimyasal hücre içinde yapılmıştır. Grafit elektrotlar karşıt elektrot olarak, doymuş kalomel elektrot (SCE) referans elektrot olarak ve niyobyum numune de çalışma elektrodu olarak hücreye yerleştirilmiştir. Potansiyostat olarak ise Gamry/Interface- 1000 kullanılmıştır.



Şekil 5. 3 Niyobyum numunenin elektrokimyasal hücre içindeki görünümü



Şekil 5. 4 Gamry/interface- 1000 potansiyostat

5.3.2 Elektrokimyasal Deneyler İçin Numunelerin Hazırlanması

Elektrokimyasal deneylerde 600 numaralı zımpara ile zımparalanan numuneler kullanılmıştır. Zımparalanan numuneler sırasıyla saf su ve etil alkol ile yıkanmış ve kurutulmuştur. 1 cm^2 lik yüzey çıplak kalacak şekilde numunelerin her tarafı polimer bazlı yalıtkan boya ve silikon yardımıyla örtülmüştür. Bu şekilde hazırlanan numuneler (Şekil 5. 5) elektrokimyasal hücreye yerleştirilmeden hemen önce tekrar saf su ile yıkanmıştır.



Şekil 5. 5 Elektrokimyasal deneylerde kullanılan niyobyum numuneler

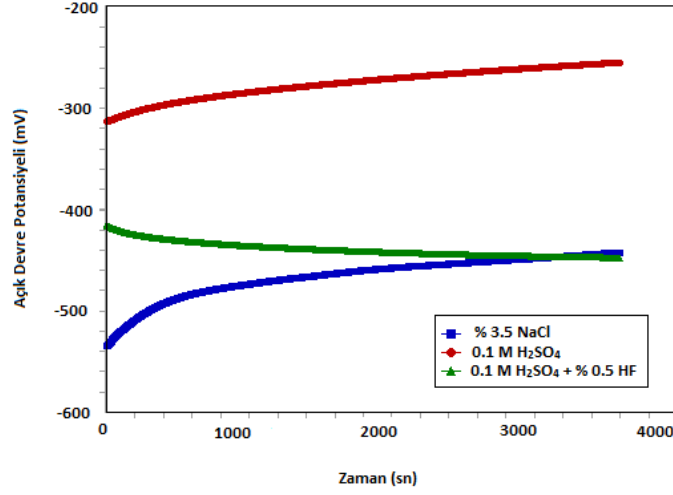
5.3.3 Elektrokimyasal Deneylerin Yapılması

Elektrokimyasal deneyler iki aşama olarak yapılmıştır. Birinci aşamada niyobyumun % 3.5 NaCl, 0.1 M H_2SO_4 ve % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltileri içindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bunun için belirtilen çözeltilerde OCP ölçümleri, EIS ölçümleri yapılmış, anodik ve katodik polarizasyon eğrileri çizilmiştir. İkinci aşamada ise % 3.5 NaCl, 0.1 M H_2SO_4 ve % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltileri içinde niyobyum yüzeyinde oksit oluşturulup, 30 dakika boyunca oksidin büyümesi beklenmiştir. Oksit oluşturma ve büyütme işlemleri, niyobyumun pasifleştiği bölgede, kritik potansiyellerde yapılmıştır. Oksit büyütme işlemi sonrası EIS ölçümleri alınmıştır.

5.3.3.1 Niyobyumun NaCl, H_2SO_4 Ve HF + H_2SO_4 Çözeltilerindeki Elektrokimyasal Davranışları

Açık Devre Potansiyeli (OCP):

OCP ölçümleri sırasıyla % 3.5 NaCl, 0.1 M H_2SO_4 ve % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltileri içinde gerçekleştirilmiştir. OCP ölçümleri her çözeltide bir saat beklenerek yapılmış, sonuçlar zamana bağlı olarak Şekil 5. 6 da verilmiştir.

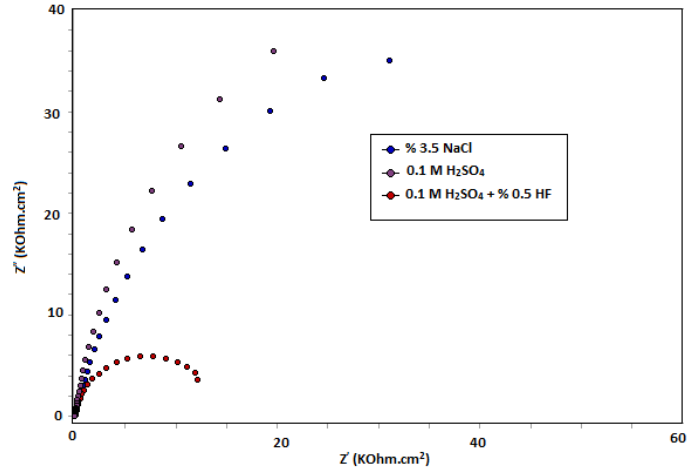


Şekil 5. 6 Niyobyumun % 3.5 NaCl, 0.1 M H₂SO₄ ve % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltilerindeki açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi

Saf niyobyumun 1 saat sonunda % 3.5 NaCl, 0.1 M H₂SO₄ ve % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltileri içindeki OCP değerleri sırasıyla - 442 mV, - 255 mV ve - 448 mV olarak elde edilmiştir. Elde edilen OCP değerlerine göre polarizasyon koşulları belirlenmiştir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS):

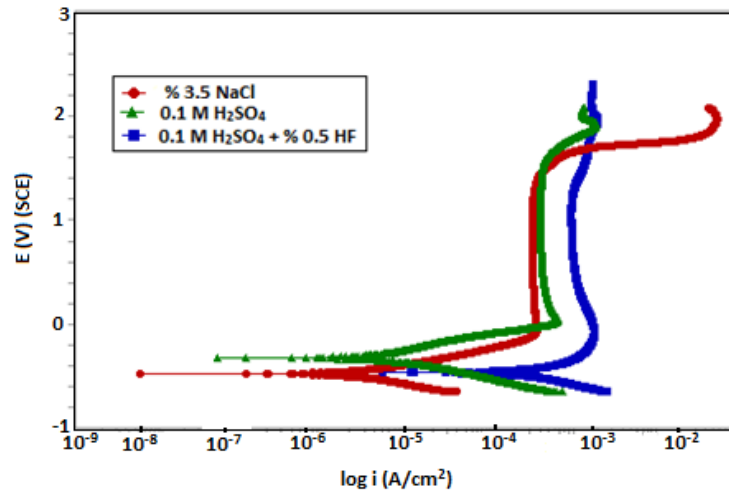
OCP ölçümlerinin hemen arkasından EIS ölçümleri alınmış, elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5. 7 de verilmiştir. EIS ölçümlerinin tamamı 5 mV RMS genliğinde, 10 mHz- 100 kHz frekans aralıklarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 7 Saf niyobyumun % 3.5 NaCl, 0.1 M H₂SO₄ ve % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltilerindeki Nyquist eğrileri

Potansiyodinamik Polarizasyon:

EIS ölçümlerinden sonra niyobyum numunelerin her üç çözelti içerisinde polarizasyon eğrileri çizilmiştir (Şekil 5. 8). Polarizasyon ölçümleri - 0.650 V ile + 2.000 V aralığında ve 2 mV/s tarama hızında yapılmıştır.



Şekil 5. 8 Niyobyumun % 3.5 NaCl, 0.1 M H₂SO₄ ve % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltilerindeki anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Potansiyodinamik polarizasyon testleri sonucunda elde edilen karakteristik değerler Çizelge 5. 1 de verilmiştir. Burada i_{kor} , korozyon akım yoğunluğunu, E_{kor} , korozyon potansiyelini, i_{pas} , pasif akım yoğunluğunu, E_{pas} , pasifleşme potansiyelini ifade etmekte olup polarizasyon eğrileri üzerinden belirlenmişlerdir.

Çizelge 5. 1 Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen değerler

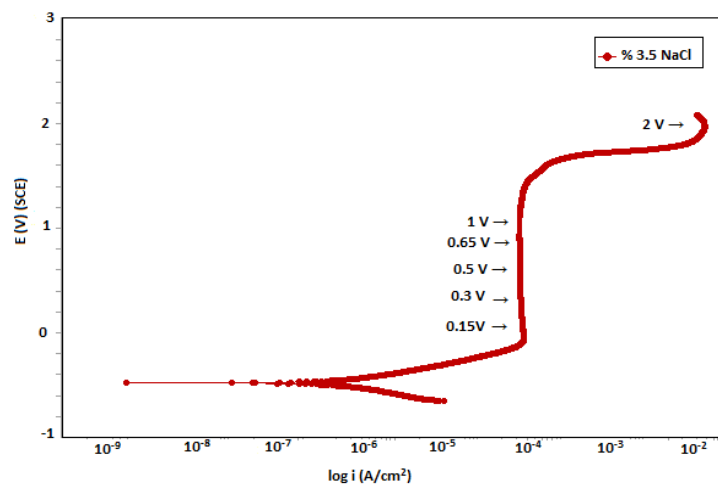
Çözelti Cinsi	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (V)	i_{pas} ($\mu A/cm^2$)	E_{pas} (V)
% 3.5 NaCl	0.041	-0.474	36.86	-0.055
0.1 M H ₂ SO ₄	0.039	-0.338	57.11	-0.018
% 0.5 HF + 0.1 M H ₂ SO ₄	5.5	-0.461	179.3	-0.157

5.3.3.2 Niyobyum Yüzeyinde Oksit Büyütme

Oksit büyütme sırasıyla % 3.5 NaCl, 0.1 M H₂SO₄ ve % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltileri içinde gerçekleştirilmiştir. Belirtilen çözeltilerin seçilmesinde bazı kriterler göz önüne alınmıştır. NaCl, metaller için saldırgan bir ortam olup metallerin yüzeyindeki pasif filmin bozulmasına ve metallerin oyuklanmasına sebep olmaktadır. Ancak niyobyum diğer metallerden farklı olarak tuzlu su çözeltisinde yüksek korozyon dayanımına sahiptir ve anodik oksidasyon kullanılarak niyobyum yüzeyinde kararlı pasif oksit filmler oluşturulabilmektedir [36]. H₂SO₄, oksitleyici bir asit olduğu için metallerin kolay pasifleşebildiği bir çözeltidir. Bu nedenle sülfürik asit çözeltisinde büyütülen oksitler karakterize edilerek tuzlu suda büyütülen oksitler ile benzerlikleri/farklılıkları incelenmiştir. Flor iyonları, niyobyum oksidi aşındıran iyonlardır. HF çözeltisi içinde oluşan oksitlerin poröz yapıda olduğu belirtilmiştir [7]. Çalışmamızda, H₂SO₄ çözeltisi içine % 0.5 HF ilave edilerek 1V ve 5V da oksitler büyütülmüş, karakterize edilerek gerekli değerlendirmeler yapılmıştır.

% 3.5 NaCl Çözeltisi İçinde Oksit Büyütme

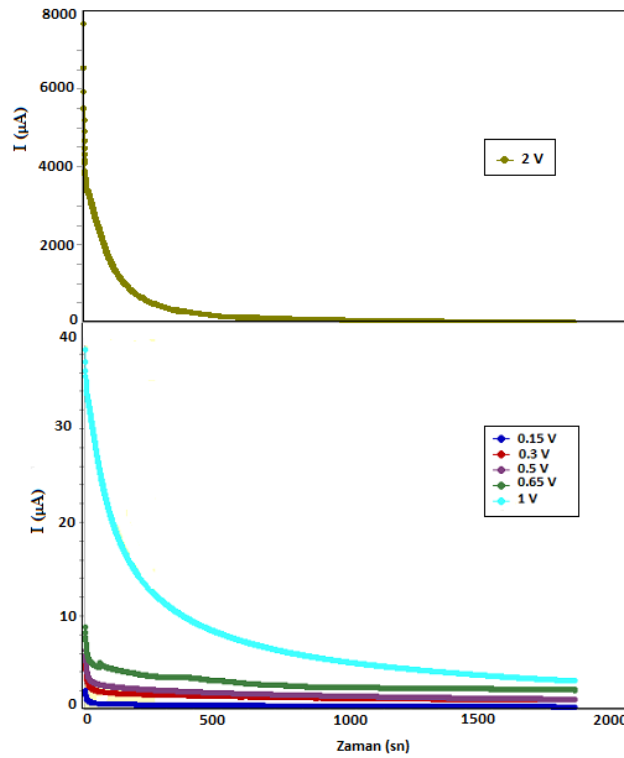
% 3.5 NaCl çözeltisi içinde oksit büyütme koşulları, polarizasyon eğrisi yardımıyla tespit edilmiştir. Anodik polarizasyon eğrisinde farklı bölgelere gelecek şekilde seçilen potansiyel değerleri, 0.15V, 0.3V, 0.5V, 0.65V, 1V ve 2V olup bu değerler Şekil 5. 9 da eğri üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 5. 9 % 3.5 NaCl çözeltisinde niyobyum oksidasyonu için seçilen potansiyel değerleri

Oksitler, potansiyostatik modda (sabit gerilimde) büyütülmüştür. Uygulanan gerilim değerlerinde oksit oluşumu ile birlikte akımda azalmalar meydana gelmiş, belli değerlerde akımlar sabitlenmiştir. Metal yüzeyinde oksit oluşumu, metalden çözünen katyonlar ile çözeltiden gelen iyonların yüzeyde reaksiyonu ile meydana gelmektedir.

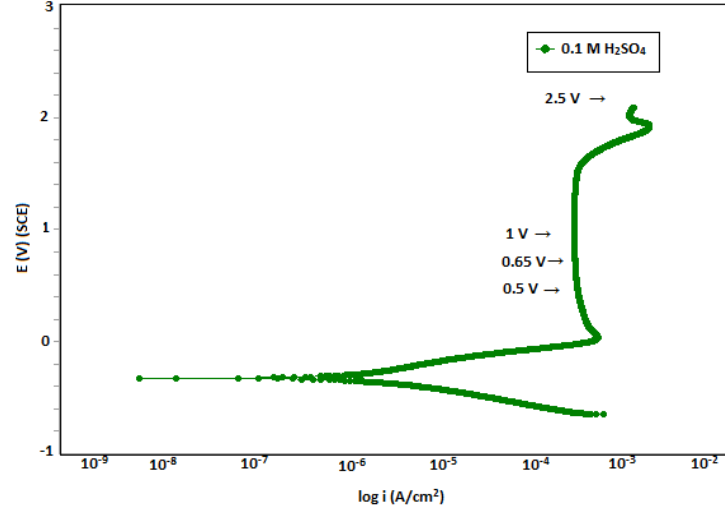
Şekil 5. 10 da belirtilen voltaj değerlerinde elde edilen akım-zaman eğrileri verilmiştir. Eğriler yardımıyla akımlar sırasıyla; 0.351 μA , 1.170 μA , 1.317 μA , 2.310 μA , 3.971 μA ve 77.48 μA olarak elde edilmiştir. Yüksek anodizasyon voltajında büyütülen oksit yapılarında daha yüksek akım değerleri elde edilmiştir.



Şekil 5. 10 Niyobyumun % 3.5 NaCl çözeltisi içindeki 0.15V, 0.3V, 0.5V, 0.65V, 1V ve 2V değerlerindeki akım- zaman eğrileri

0.1 Molar H_2SO_4 Çözeltisi İçinde Oksit Büyütme

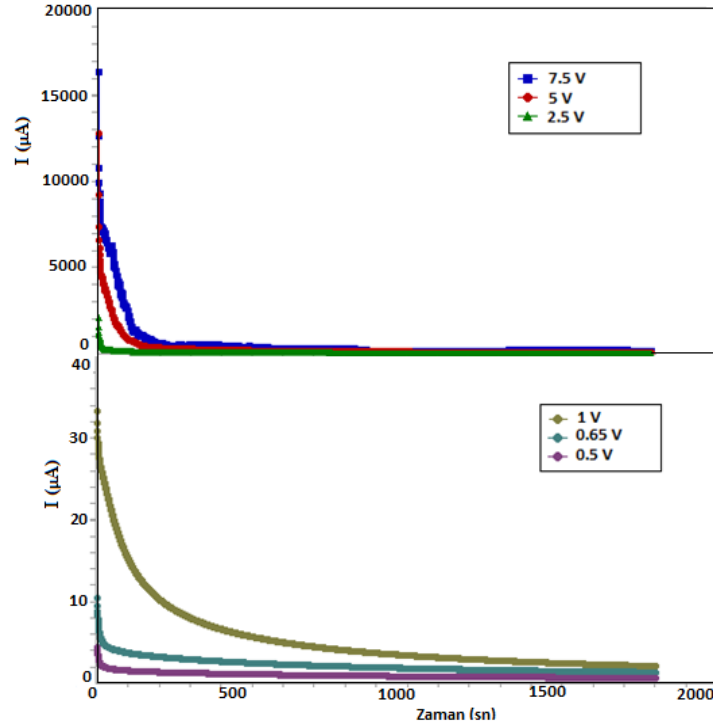
0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde oksit büyütme potansiyelleri olarak 0.5V, 0.65V, 1V, 2.5V, 5V ve 7.5V belirlenmiştir. Belirlenen voltajlardan 0.5V, 0.65V, 1V niyobyumun pasif davranış gösterdiği bölgeden seçilmiştir. Ayrıca yüksek gerilim değerlerindeki oksit yapılarının tespit edilebilmesi için pasifleşme aralığının dışına çıkılarak, 2.5V, 5V ve 7.5V değerlerinde de oksit büyütülmüştür (Şekil 5. 11).



Şekil 5. 11 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde niyobyum oksidasyonu için seçilen potansiyel değerleri

Belirlenen gerilim değerlerinde oksit büyütülürken elde edilen akım-zaman grafikleri

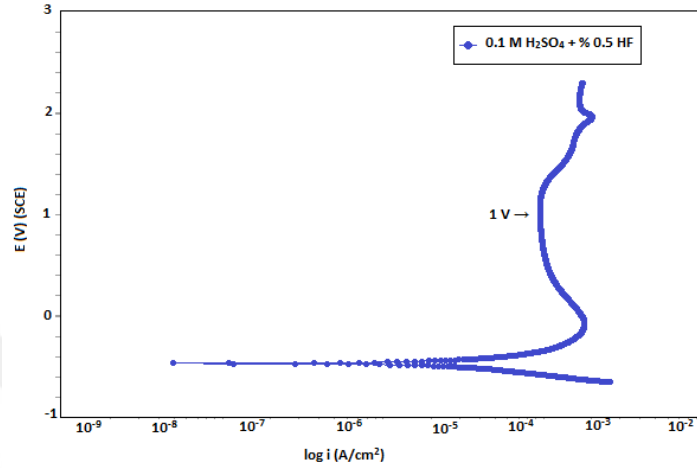
Şekil 5. 12 de verilmiştir. Ulaşılan sabit akım değerleri sırasıyla 0.751 μ A, 1.634 μ A, 2.906 μ A, 18.16 μ A, 36.32 μ A ve 193.7 μ A' dir.



Şekil 5. 12 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı potansiyellerde büyütülen oksitlerin akım-zaman eğrileri

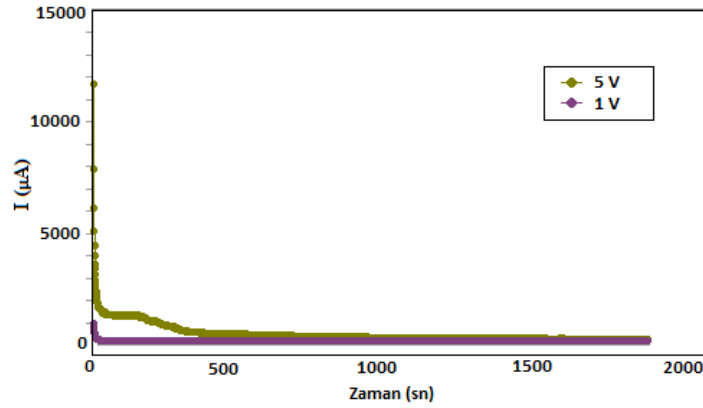
% 0.5 HF İçeren 0.1 Molar H_2SO_4 Çözeltisi İçinde Oksit Büyütme

% 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde oksit büyütme potansiyelleri 1V ve 5V olarak belirlenmiştir. 1V gerilim değeri, pasif bölge sınırları içinde yer almaktadır (Şekil 5. 13). 5V ise oksit kalınlığını değiştirmek, daha kalın yapmak amacıyla seçilmiştir.



Şekil 5. 13 % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde oksit büyütme potansiyeli

1V ve 5V gerilim altında anodizasyon yapılarak elde edilen akım-zaman grafikleri Şekil 5. 14' te verilmiştir. Buna bağlı olarak akım değerlerinin sırasıyla 191.3 μA ve 290.6 μA olduğu tespit edilmiştir.



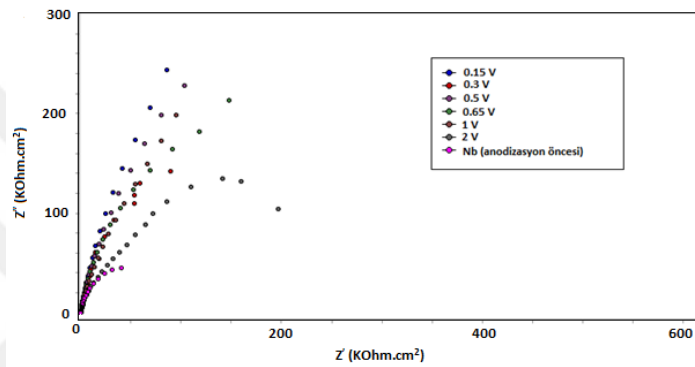
Şekil 5. 14 % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde oksit büyütme sırasında elde edilen akım- zaman eğrileri

Şekil 5. 10, Şekil 5. 12 ve Şekil 5. 14' te akımın zamanla azaldığı, belli bir sürede sabitlendiği görülmektedir. Sieber vd. [4] niyobyum ile yaptıkları çalışmalarda, bariyer oksit filmin oluşumu nedeniyle akımda zamanla azalma olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca

akım-zaman grafiklerinde akımın sabitleşmeden önce hafifçe arttığı noktada metal-oksit filmin çözünerek, por oluşumunun meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir.

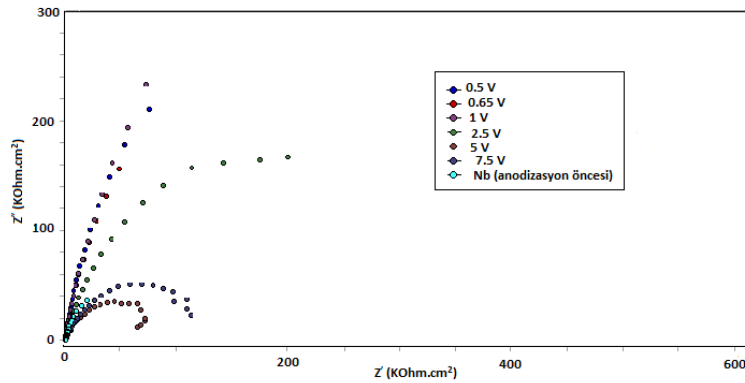
Anodik Oksidasyon Sonrası Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS):

Niyobyum metali yüzeyinde oksit büyütme sonrası hemen EIS ölçümleri alınmış ve Nyquist eğrileri çizilmiştir. Şekil 5. 15' te niyobyum ve niyobyum oksitlerin % 3.5 NaCl çözeltisi içinde farklı potansiyel (0.15V, 0.3V, 0.5V, 0.65V, 1V ve 2V) değerlerinde büyütülen oksitlerin Nyquist eğrileri verilmiştir. Eğrilerin değerlendirilmesi sonucu, oluşan oksitler nedeniyle niyobyumun direncinin arttığı tespit edilmiştir.



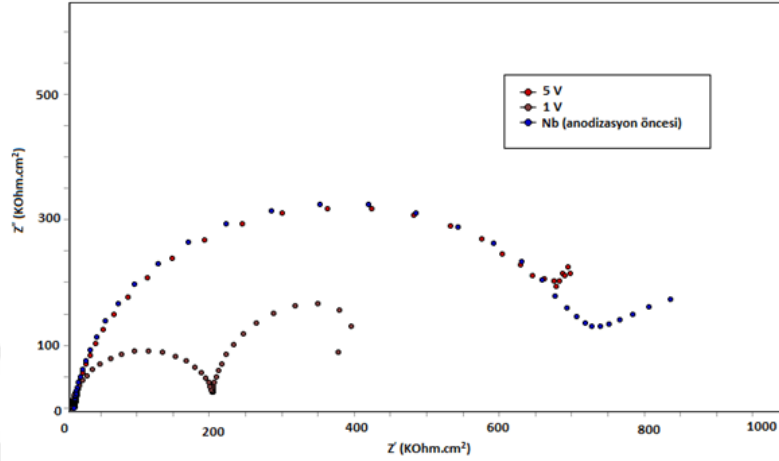
Şekil 5. 15 Niyobyum ve niyobyum oksitlerin % 3.5 NaCl çözeltisi içindeki Nyquist eğrileri

0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı potansiyel değerlerinde gerçekleştirilen oksit büyütme sonrası Nyquist eğrileri çizilmiş (Şekil 5. 16) ve dirençte meydana gelen değişimler incelenmiştir. Buna göre NaCl çözeltisindeki benzer olarak H_2SO_4 çözeltisinde de niyobyum yüzeyinde büyüyen oksitlerden dolayı dirençlerde artış meydana gelmiştir.



Şekil 5. 16 Niyobyum ve niyobyum oksitlerin 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içindeki Nyquist eğrileri

H₂SO₄ çözeltisine HF ilavesi ile hazırlanan çözeltelerde, 1V ve 5V değerlerinde de oksitler büyütülerek H₂SO₄ içindeki oksitlere göre davranışları EIS ölçümleri yardımıyla incelenmiştir. Florür iyonlarının niyobyum oksitleri çözme etkisi Nyquist eğrileri (Şekil 5. 17) ile değerlendirilmiştir.



Şekil 5. 17 Niyobyum ve niyobyum oksitlerin % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki Nyquist eğrileri

Nyquist eğrileri çaplarından giderek, NaCl ve H₂SO₄ çözeltisinde büyütülen oksitlerin benzer yapıda olduğu ancak H₂SO₄ içindeki oksitlerin farklı yapıda oluşmuş olabileceği tespit edilmiştir. Verma vd. [6] niyobyum üzerinde oluşturulan anodik oksit filmlerin EIS analizleriyle ilgili çalışmalarda bulunmuşlardır. Araştırmacılar, Nyquist eğrilerinde yarımküre şeklinde elde edilen grafiklerin kompakt film yapılarında gözlemlendiğini, tam daire şeklindeki grafiklerin ise poröz yapıda filmlerin oluşumunun bir göstergesi olduğunu tespit etmişlerdir.

% 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde büyüttüğümüz oksitlerin Nyquist eğrileri farklı şekillerde (örneğin iki lüplü) elde edilmiştir. Bu koşullarda oluşan oksitlerin dirençlerindeki farklılıklar nedeniyle farklı yapıda olabilecekleri sonucuna varılmıştır. Nitekim FESEM görüntüleri ile bu durum desteklenmiştir.

5.4 Deneylerde Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

Deneylerde kullanılan karakterizasyon yöntemleri; optik mikroskop, XRD, AFM ve FESEM analizleridir.

Optik Mikroskop:

Niyobyumun optik mikroskopta mikro yapısı görüntülenmiştir. Bunun için Şekil 5. 18 de gösterilen Leica Dmlm marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 5. 18 Optik mikroskop cihazının fotoğrafı

XRD (X- Işını Difraksiyon Spektroskopisi):

Saf niyobyumun ve anodik filmlerin yapısı PANalytical X'Pert PRO' marka XRD cihazında (Şekil 5. 19) yapılan analizler ile karakterize edilmiştir. Analiz sırasında Cu K- alfa radyasyonu kullanılmış olup, uygulanan voltaj 45 kV ve akım ise 40 mA olarak belirlenmiştir. XRD analizleri 2 teta açısında, 20 - 130° tarama aralığında yapılmıştır. Saf niyobyuma ait olan XRD analizi referans alınarak anodik filmlerin XRD' leri değerlendirilmiştir.



Şekil 5. 19 Poli-kristal XRD cihazının fotoğrafı

AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu):

Anodik filmlerin yüzey pürüzlülüğü AFM analizleri ile karakterize edilerek yüzey topografileri çizilmiştir. AFM analizleri için Quesant Instrument Corporatin Universal

Spm/ Electronic Interface Unit Ambios Technology marka cihaz (Şekil 5. 20) kullanılmıştır. AFM analizleri tapping modda ve $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ tarama aralığında yapılmıştır. Tarama hızı 2 Hz olarak belirlenmiştir. Uygulanan kuvvet sabit olup 22.9 N/m' dir. Rezonans freansı 153 kHz' dir. Kullanılan cihazdaki cantilever boyu 230 μm ve genişliği ise 40 μm ' dir.



Şekil 5. 20 AFM cihazının fotoğrafı

FESEM (Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu):

Anodik filmlerin mikroyapıları FESEM ile karakterize edilmiştir. FESEM analizleri için Jeol JSM- 7000F marka cihaz (Şekil 5. 21) kullanılmıştır.



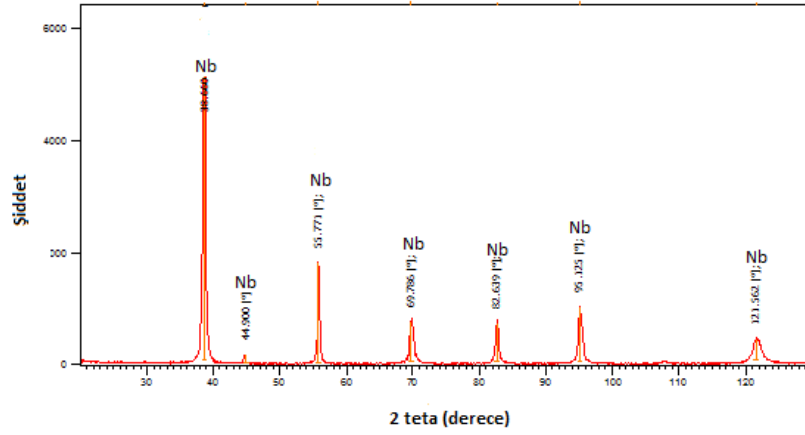
Şekil 5. 21 FESEM cihazının fotoğrafı

5.4.1 Karakterizasyon Deneylerinin Yapılması

Anodik oksidasyon sonrası sırasıyla XRD, AFM ve FESEM analizleri yapılmıştır.

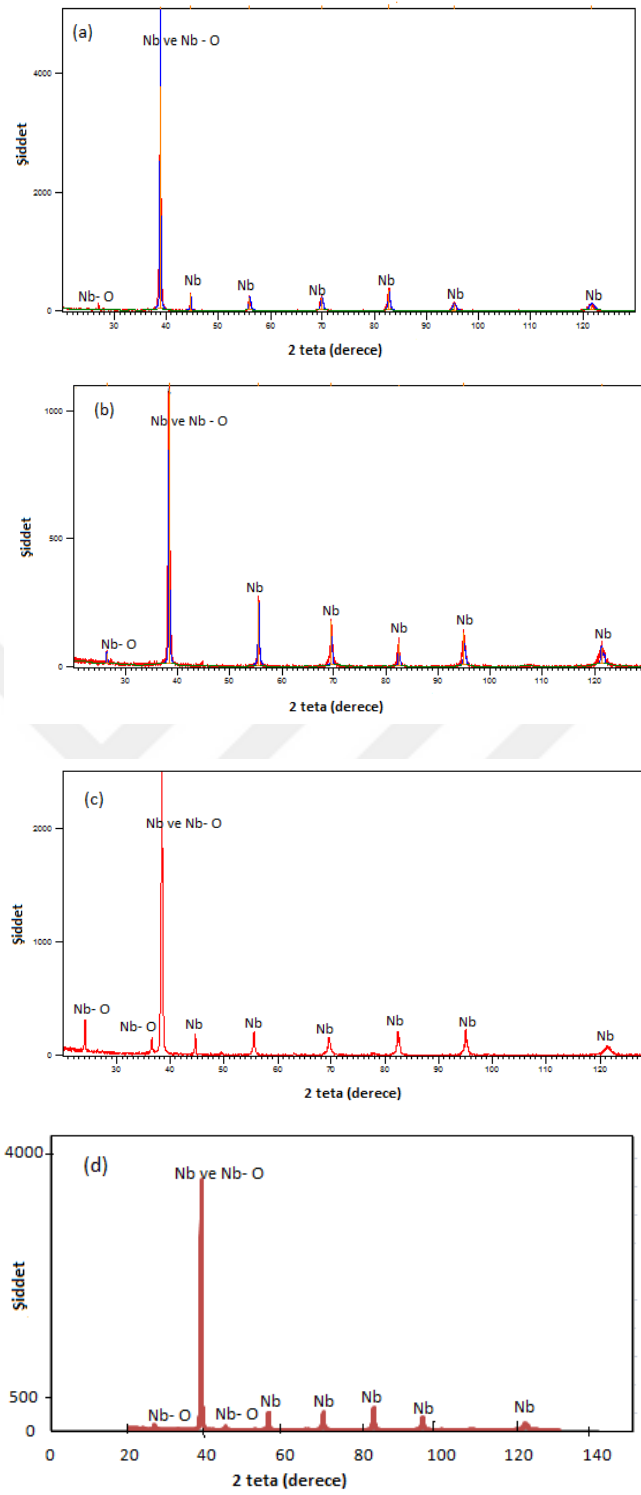
XRD Analizleri:

XRD analizleri hem saf niyobyumda hem de oksit büyütülen numunelerde yapılmıştır. Niyobyumun XRD verileri Şekil 5.22 de verilmiş olup diğer analizlere temel oluşturmuştur.



Şekil 5. 22 Saf niyobyum XRD verileri

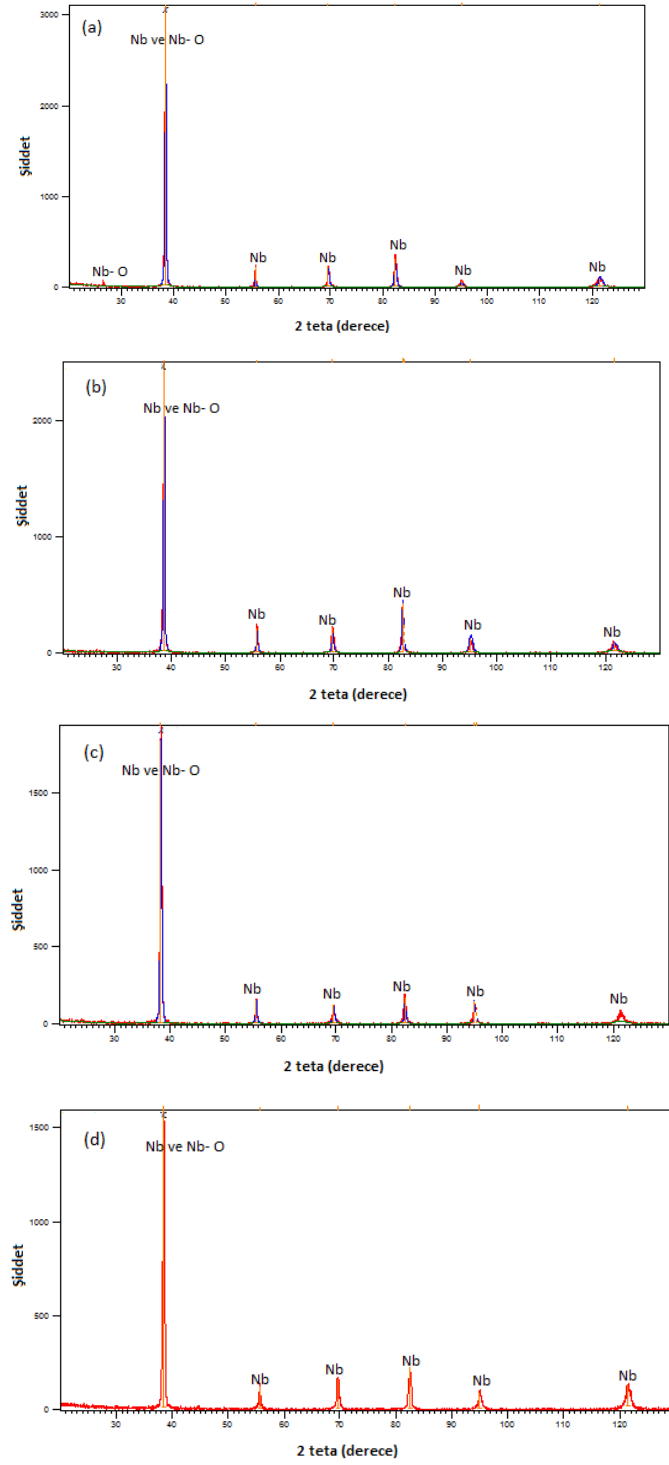
Farklı potansiyel değerlerinde büyütülen oksitlerin XRD sonuçları Şekil 5. 23' te verilmiştir. Nb-O fazları grafik üzerinde işaretlenmiştir.



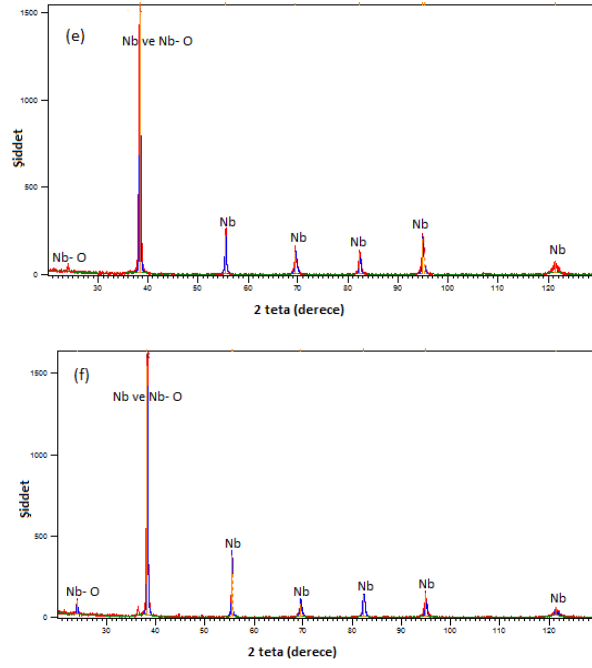
Şekil 5. 23 % 3.5 NaCl çözeltisinde farklı potansiyellerdeki XRD verileri: 0.15V (a), 0.5V (b), 1V (c), 2V (d)

0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı potansiyel değerlerinde niyobyum yüzeyinde büyütülen oksitlerin XRD sonuçları Şekil 5. 24 ve Şekil 5. 25' te verilmiştir. Bu numunelerde Nb-O

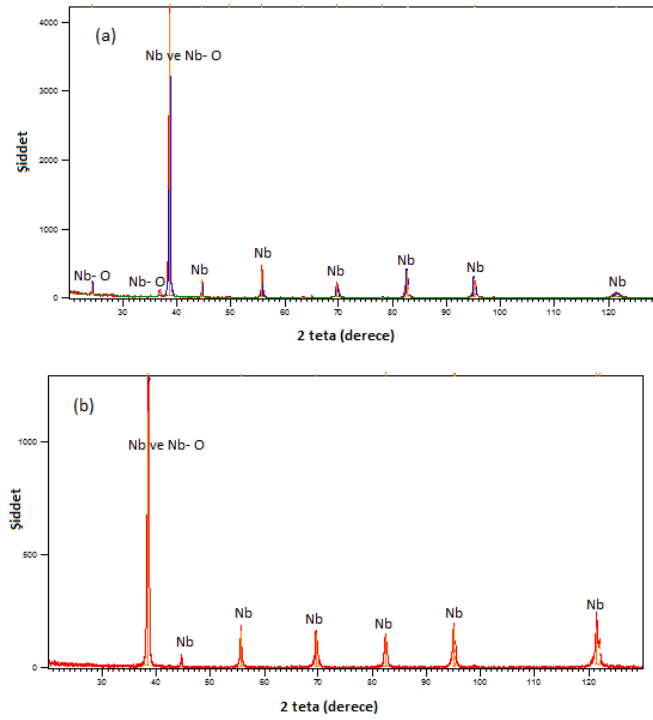
fazlarına ait pikler görüldüğünden yüzeyde niobyum oksitlerin oluştuğu kanaatine varılmıştır.



Şekil 5. 24 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı potansiyellerdeki XRD verileri: 0.5V (a), 0.65V (b), 1V (c), 2.5V (d)



Şekil 5. 25 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı potansiyellerdeki XRD verileri: 5V (e), 7.5V (f)
 % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde büyütülen oksit filmlerin XRD analizleri yapılmış ve Şekil 5. 26' da verilmiştir. XRD sonucunda hem 1V hem de 5V potansiyel değerlerinin her ikisinde de Nb- O pikleri tespit edilmiştir.



Şekil 5. 26 % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı potansiyellerdeki XRD verileri: 1V(a), 5V (b)

Saf niyobyuma ait XRD analizi referans alınarak % 3.5 NaCl, 0.1 M H₂SO₄ ve % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltilerinde, anodik oksidasyon sonucu elde edilen anodik filmlerin XRD analizleri değerlendirilmiştir.

Buna göre, XRD analizlerinde Nb-O piklerinin ortaya çıkması, oksitlerin NbO, NbO₂ ve Nb₂O₅ karışık fazlarından oluştuğunu göstermektedir.

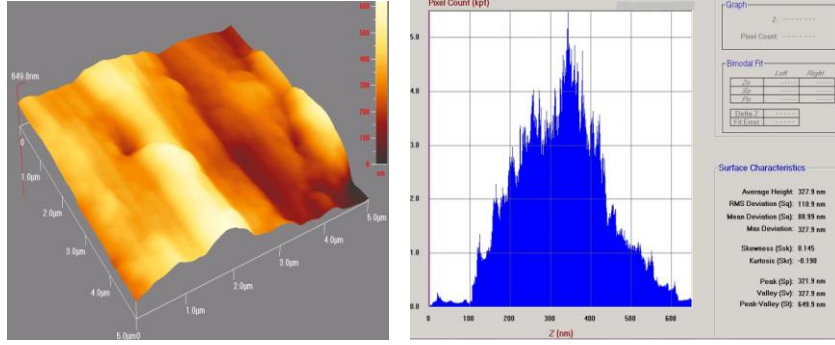
AFM Analizleri:

Numunelerde oksit büyüttükten sonra yüzey topografisindeki değişimi belirlemek amacıyla yaptığımız AFM analizleri, % 3.5 NaCl çözeltisinden 0.15V, 0.5V ve 1V; 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinden 0.5V, 1V, 5V ve 7.5V; % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinden ise 1V ve 5V değerlerinde elde edilen anodik oksit filmlere uygulanmıştır.

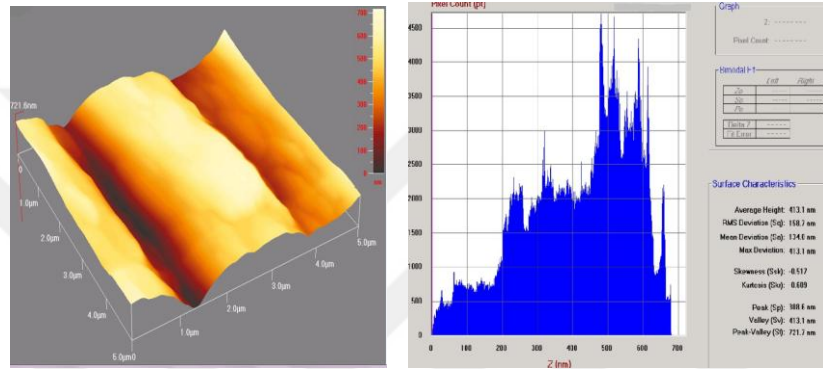
% 3.5 NaCl çözeltisinde, belirtilen potansiyellerde büyütülen oksit filmlerin topografik ölçümleri yapılmış ve pürüzlülük grafikleri çizilmiştir (Şekil 5. 27).

Farklı gerilim değerlerinde oluşan oksitler birbirleriyle mukayese edilmiştir. Buna göre AFM analizi sonucunda ortalama yüzey pürüzlülüklerinin sırasıyla 327.9 nm, 413.1 nm ve 433.9 nm olduğu tespit edilmiştir.

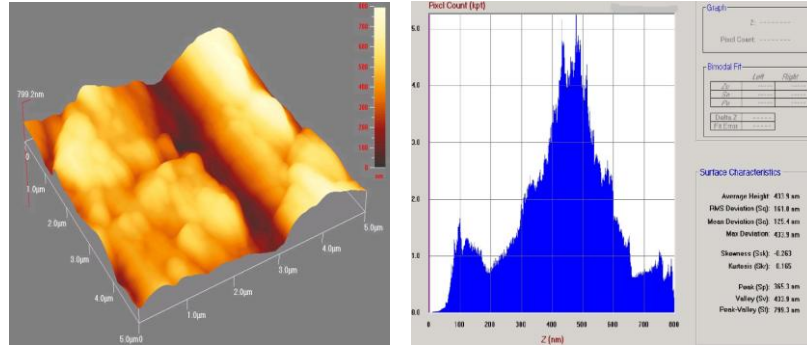
a)



b)



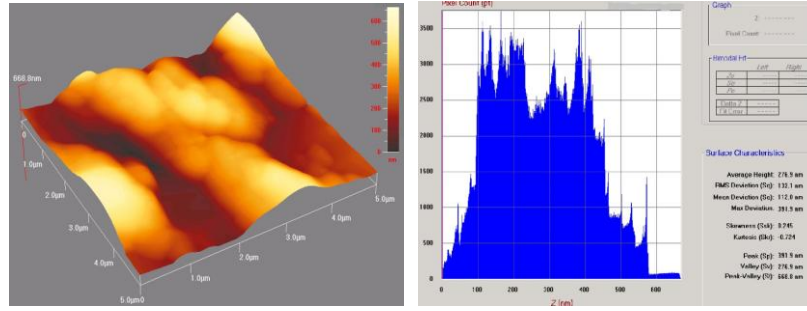
c)



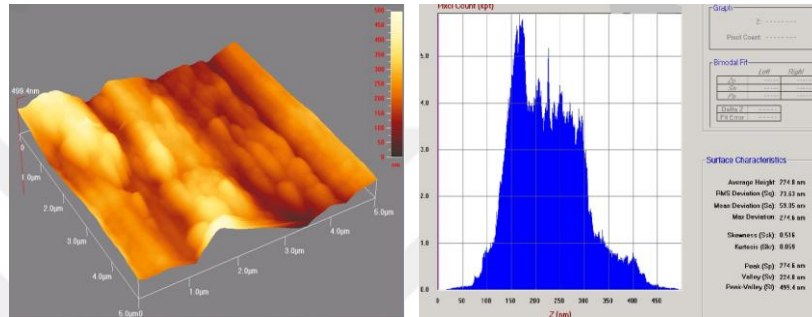
Şekil 5. 27 % 3.5 NaCl çözeltisinde farklı potansiyellerdeki anodik niyobyum oksit filmlere ait AFM yüzey topografisi ve yüzey pürüzlülük grafiği: 0.15V (a), 0.5V (b), 1V (c)

AFM analizleri sonucunda 0.1 M H_2SO_4 çözeltisindeki niyobyum anodik filmlere ait sonuçlar Şekil 5. 28' de verilmiştir. Ortalama yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 276.9 nm, 224.8 nm, 542.4 nm ve 753.7 nm olarak elde edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, yüksek gerilimlerde büyütülen oksitlerde pürüzlülük değerlerinin de arttığı görülmektedir.

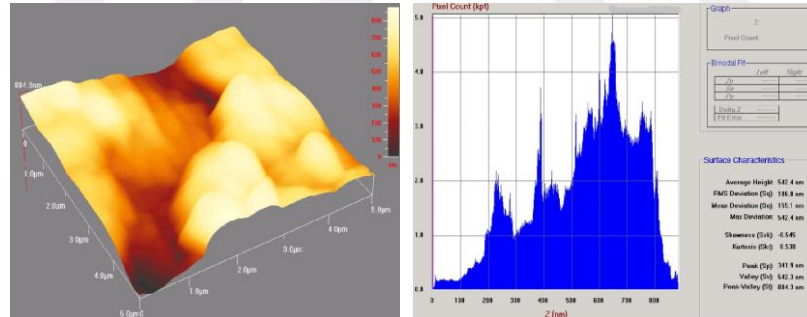
a)



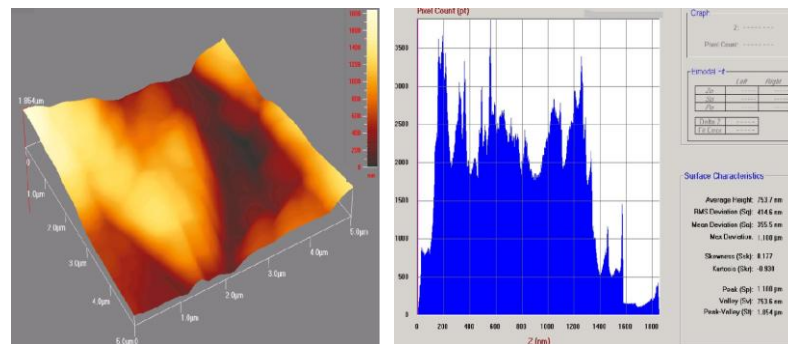
b)



c)



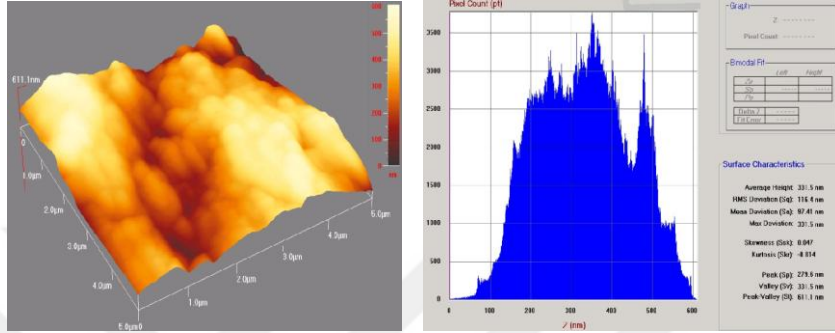
d)



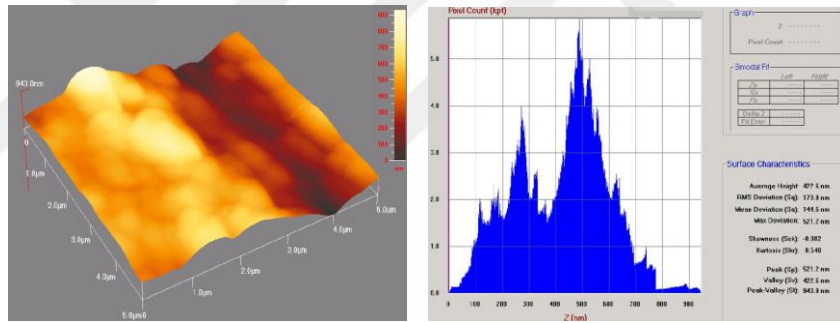
Şekil 5. 28 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı potansiyellerde büyütülen oksit filmlerin yüzey topografisi ve pürüzlülük grafiği: 0.5V (a), 1V (b), 5V (c), 7.5V (d)

% 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde oluşturulan niyobyum oksit filmlerin AFM ölçümleri Şekil 5. 29' da verilmiştir. Yüzey pürüzlülük değerlerinin sırasıyla 331.5 nm ve 422.6 nm olduğu tespit edilmiştir. 5V'da elde edilen oksitlerin yüzey pürüzlülüğünün, H₂SO₄ çözeltisine göre daha düşük çıkmasının, florür iyonlarının penta-oksidi aşındırmasından kaynaklanabileceği tespit edilmiştir.

a)



b)



Şekil 5. 29 % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı potansiyellerde büyütülen oksit filmlerin AFM sonuçları: 1V (a), 5V (b)

AFM analiz sonuçları incelendiğinde, farklı çözeltilerde aynı voltaj altında (1V) anodik oksidasyon uygulanan oksitlerde en yüksek yüzey pürüzlülüğü (433.9 nm) % 3.5 NaCl koşullarında ortaya çıkmıştır. En düşük pürüzlülük (224.8 nm) değeri ise, 0.1 M H₂SO₄ koşullarında elde edilmiştir.

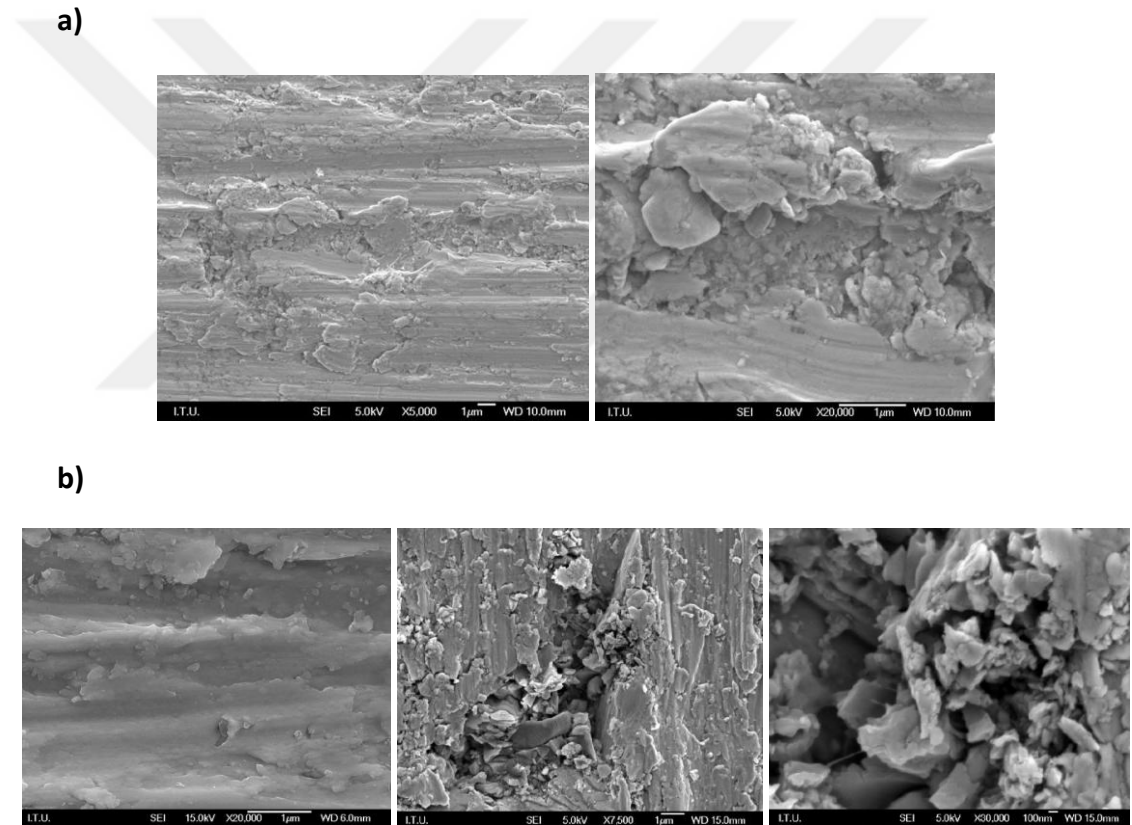
Sowa vd. [92], zımparalı ve elektrolitik parlatma uyguladıkları niyobyum yüzeyinin AFM analizlerini yaparak mukayese etmişler, elektro parlatma işlemi uygulanmış numunelerin yüzey pürüzlülüğünün daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Daha sonra 1 M H₃PO₄ içinde anodik oksidasyon ile farklı gerilim değerlerinde oksit büyütmüşler ve yüzey pürüzlülüklerini incelemişlerdir. Buna göre anodik oksitlerin

pürüzlülüğü elektro parlatma yapılan numuneye kıyasla çok az oranda daha düşük çıkmıştır.

FESEM Analizleri:

Anodizasyon yöntemiyle büyütülen oksitlerin bazıları FESEM ile incelenmiştir. Analizi yapılan numuneler 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinden 1V ve 7.5V; % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinden ise 1V ve 5V koşullarındaki numuneler olarak belirlenmiş ve 5V altında büyütülen oksidin yapısı EDS ile analiz edilmiştir.

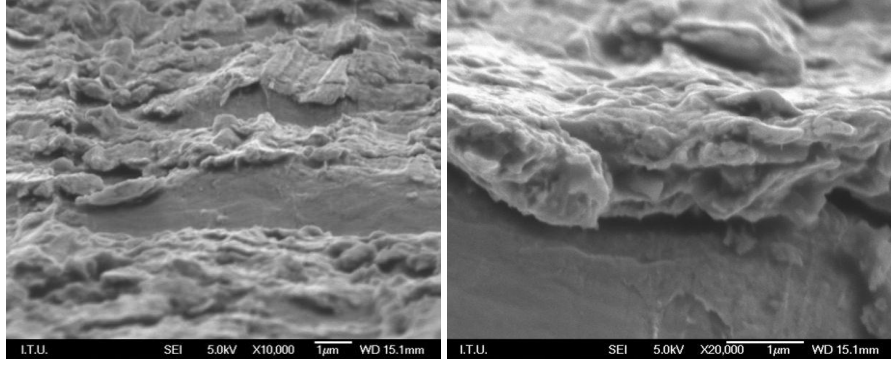
0.1 M H_2SO_4 içinde yapılan anodizasyon sonucu elde edilen oksitlerin görüntüleri Şekil 5. 30' da verilmiştir.



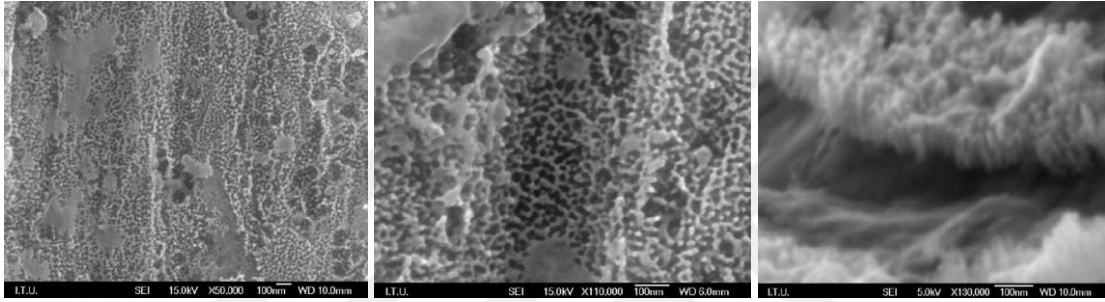
Şekil 5. 30 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı potansiyellerdeki anodik niyobyum oksit filmlere ait FESEM yüzey ve kesit görüntüleri: 1V (a), 7.5V (b)

% 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 içinde büyütülen oksitlerin FESEM görüntüleri Şekil 5. 31' de verilmiştir.

a)

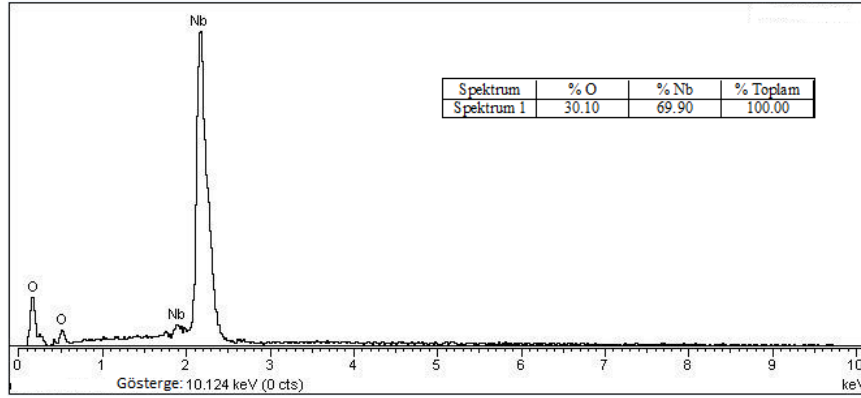


b)



Şekil 5. 31 % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı potansiyellerdeki anodik niyobyum oksit filmlerin FESEM yüzey ve kesit görüntüleri: 1V (c), 5V (d)

Şekil 5. 32' de % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde 5V gerilim altında büyütülen niyobyum oksit filme ait EDS analizi verilmiştir.



Şekil 5. 32 % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde 5 voltteki anodik niyobyum oksit filme ait EDS analizi

FESEM analizleri sonucunda elde edilen mikroyapılar değerlendirildiğinde % 0.5 HF + 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde 5V anodik voltaj altında üretilen anodik niyobyum oksit filme

ait mikroyapılarda yüzeyde gözenekler oluştuğu görülmektedir. Hidroflorik asitten gelen flor iyonları niyobyum yüzeyinde aşınmaya sebep olarak, diğer yapılardan çok daha farklı özellikte anodik film oluşmasına sebep olmuştur. 1V değerinde büyütülen oksit yüzeylerinde ise aşınmaya rastlanmamıştır.

Sieber vd. [4], H_2SO_4 / HF karışımından oluşan çözeltide farklı HF konsantrasyonlarında anodik oksidasyon ile oluşturdukları niyobyum oksit filmlerin karakterizasyonunu yapmışlardır. Çözeltideki HF miktarının gözenek oluşumunda etkili olduğunu, HF arttıkça oksit tabakasında daha fazla aşınma meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Düşük HF konsantrasyonunda gözenekler yüzeye homojen olarak dağılırken, yüksek HF konsantrasyonunda böyle olmadığını gözlemlemişlerdir.



SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, saf niyobyumun üç farklı elektrolit (% 3.5 NaCl çözeltisi, 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi ve % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi) içindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiş, potansiyostatik yöntem kullanılarak anodik oksidasyon ile aynı çözeltiler içinde, farklı potansiyel değerlerinde anodik oksit filmler üretilerek, karakterize edilmiştir.

Niyobyumun Elektrokimyasal Davranışları:

- Üç farklı çözeltide elde edilen EIS verilerinde, niyobyumun en yüksek dirençli yüzey koşulu H_2SO_4 içinde elde edilmiştir. Bunda H_2SO_4 çözeltisinin oksitleyici özellikte olması büyük önem taşımaktadır. En düşük değerler NaCl çözeltisinde elde edilmiştir.
- Polarizasyon eğrilerinden, niyobyumun üç koşulda da pasifleştiği, pasif bölgenin yaklaşık 2 V'a kadar gittiği tespit edilmiştir. En yüksek korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) ve pasifleşme akım yoğunluğu (i_{pas}) değerleri % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilmiş olup, $5.5 \mu A/cm^2$ ve $179.3 \mu A/cm^2$ olarak bulunmuştur.
- Niyobyumun NaCl çözeltisinde pasifleşmesi ve pasif bölgenin geniş olması, klor iyonlarının niyobyum yüzeyini oyuklandırmadığını göstermektedir.

Anodik Oksidasyon ile Büyütülen Oksit Özellikleri:

- XRD verileri, kullanılan üç çözeltide de niyobyum yüzeyinde oksit oluştuğunu, oksit filmlerin NbO, NbO₂ ve Nb₂O₅ karışık fazlarından meydana geldiğini göstermektedir.
- Direnci en yüksek oksitler H_2SO_4 çözeltisinde meydana gelmiştir.

- AFM analizlerinde, yüksek anodizasyon potansiyellerinde üretilen ince filmlerin pürüzlülüğünün daha fazla olduğu tespit edilmiştir. En yüksek değer; 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde, 7.5V' da 753.7 nm olarak elde edilmiştir.

- FESEM analizlerinde, % 0.5 HF + 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 5V' da büyütülen oksit filmin gözenekli bir yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Öneriler:

- EIS ölçümlerinde gerekli hesaplamalar yapılarak, malzemenin elektriksel özellikleri tespit edilebilir.

- Oksit büyütme, yüzeyi parlatılmış niyobyum yüzeylerde yapılarak daha düzgün oksit yüzeyler elde edilebilir.

- Çözeltide kullanılan HF konsantrasyonu değiştirilerek büyütülen oksitlerin özellikleri ve topografisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Sá, A.I., (2007). Anodic Oxides On Al-Nb Alloys And Niobium, Doctor of Philosophy, The University of Manchester School of Materials Corrosion and Protection Centre, Manchester.
- [2] Jacob, S., (2009). Thin Film Integrated Capacitors With Sputtered- Anodized Niobium Pentoxide Dielectric For Decoupling Applications, Doctor of Philosophy, University of Arkansas Institute for Nanoscience and Engineering, Fayetteville.
- [3] Störmer, H., Ivers-Tiffèe, E., Schnitter, C. ve Gerthsen, D., (2006). "Microstructure and dielectric properties of nanoscale oxide layers on sintered capacitor-grade niobium and V-doped niobium powder compacts", International Journal of Materials Research, 97 (6): 794-801.
- [4] Sieber, I., Hildebrand, H., Friedrich, A. ve Schmuki, P., (2005). "Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium", Electrochemistry Communications, 7: 97-100.
- [5] Jeong, B.Y, Jung, E.H. ve Kim, J.H., (2014). "Fabrication of superhydrophobic niobium pentoxide thin films by anodization", Applied Surface Science, 307: 28-37.
- [6] Verma, N., Singh, K.C., Mari, B., Mollar, M. ve Jindal, J., (2016). "Anodic Oxide Films on Niobium and Tantalum in Different Aqueous Electrolytes and Their Impedance Characteristics", Acta Physica Polonica A, 129 (3): 297-303.
- [7] Choi, J., Lim, J.H, Lee, S.C., Chang, J.H, Kim, K.J. ve Cho, M.A., (2006). "Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H₃PO₄", Electrochimica Acta, 51: 5502-5507.
- [8] Kim, H.K., Yoo, J.E., Park, J.Seo, E.W. ve Choi, J., (2012). "Formation of Niobium Oxide Film with Duplex Layers by Galvanostatic Anodization", Bulletin of the Korean Chemical Society, 33(8): 2675-2678.
- [9] Lyon, S., Richardson, T., Cottis, B., Lindsay, R., Lyon, S., Scantlebury, D., Graham, M. ve Stott, H., (2010). Shreir's Corrosion "Corrosion of Tantalum

and Niobium and Their Alloys”, Volume 3: Corrosion and Degradation of Engineering Materials, Elsevier, Manchester, UK.

- [10] Chemicool, Niobium Element Facts, <https://www.chemicool.com/elements/niobium.html>, 21 Kasım 2017.
- [11] USGS, 2014. Mineral Commodity Summaries 2014, Yayın No: 18, Virginia.
- [12] Tantalum and Niobium International Study Center, Niobium/ Processing: Extraction and Refining, <https://www.tanb.org/about-niobium/extraction-refining>, , 21 Kasım 2017.
- [13] Wang, W., (2014). Electrochemical Corrosion Evaluation Of Niobium and Its Alloys as Metallic Bio-implants, Doctor of Philosophy, The University of British Columbia Materials Engineering, Vancouver.
- [14] Momma, K. ve Izumi, F., (2011). “VESTA 3 for Three-dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data”, Journal of Applied Crystallography, 44: 1272–1276.
- [15] Lide, D.R., (2004). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, CRC Press.
- [16] Williams, W.S., (1997). “Transition Metal Carbides, Nitrides, and Borides for Electronic Applications”, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 49(3): 38–42.
- [17] Deardo, A.J., (2003). “Niobium in Modern Steels”, International Materials Reviews, 48(6): 371–402.
- [18] Kommel, L., Kimmari, E., Saarna, M. ve Viljus, M., (2013). “Processing and Properties of Bulk Ultrafine-grained Pure Niobium”, Journal of Materials Science, 48(13): 4723–4729.
- [19] Heisterkamp, F. ve Carneiro, T., (2001) “Niobium: Future Possibilities – Technology and The Market Place”, In: Niobium Science and Technology, Minerals, Metals and Materials Society, Metals and Materials Society Minerals (eds), Proceedings of the International Symposium Niobium, 2001, Orlando, Florida.
- [20] Plansee, Materials/ Niobium/ Mechanical Properties, <https://www.plansee.com/en/materials/niobium.html>, 15 Aralık 2017.
- [21] Sheely, W.F., (1962) “Less- Common Metals”, 4: 487–495.
- [22] Sankar, M., Baligidad, R.G. ve Gokhale, A.A., (2013). “Effect of Oxygen on Microstructure and Mechanical Properties of Niobium”, Materials Science & Engineering A, 569: 132–136.
- [23] Wikizero, Niobium, <https://www.wikizero.com/en/Niobium#Physical>, 25 Aralık 2017.
- [24] Gupta, C.K. ve Suri, A.K., (1994). Extractive Metallurgy of Niobium, First Edition, CRC Press, USA.

- [25] American Elements The Advanced Materials Manufacturer, C-103 Niobium Alloy, <https://www.americanelements.com/c-103-niobium-alloy>, 18 Aralık 2017.
- [26] Metal Technology, C-103/ Considered The Premier Alloy For Orbital Rocket Engines, <http://www.mtialbany.com/metals/niobium-columbium/c-103/>, 18 Aralık 2017.
- [27] Stanford Advanced Materials, C-103 Niobium Alloy Rods/Ingots Applications, <http://www.samaterials.com/niobium-hafnium-alloy/1488-c103-niobium-alloy-rodsingots.html>, 18 Aralık 2017.
- [28] NASA, What's a Scramjet, https://www.nasa.gov/missions/research/f_scramjets.html, 18 Aralık 2017.
- [29] Firmetal, Available Niobium Tungsten Alloy (Cb-752), <http://www.firmetal.com/niobium-tungsten-Cb752-alloy.asp>, 18 Aralık 2017.
- [30] Wikizero, Niyobyum- Titanyum, <https://www.wikizero.com/en/Niobium-titanium>, 25 Aralık 2017.
- [31] Flickr, SM-18 Building magnets for LHC, https://www.flickr.com/photos/muriel_vd/albums/72157605393246803/with/2544000149/, 30 Mayıs 2008.
- [32] Cardwell, D.A ve Ginley, L.S., (2002). Handbook of Superconducting Materials, Volume 1, Institute of Physics Publishing, UK.
- [33] Bonsor, K., (2017), How Maglev Trains Work, <https://science.howstuffworks.com/transport/engines-equipment/maglev-train.htm>, 25 Aralık 2017.
- [34] Metal Technology, Nb-1Zr Alloy, <http://www.mtialbany.com/metals/niobium-columbium/nb-1zr/>, 26 Aralık 2017.
- [35] Shanghai Jiangxi Metals Co. Ltd., Niobium, http://www.jxmetals.com/sdp/316680/4/cp-1271725/0/Niobium_Nb.html, 26 Aralık 2017.
- [36] David, B., (2009). EELS Investigations of Stoichiometric Niobium Oxides and Niobium-based Capacitors, Doctor of Philosophy, Karlsruhe Institute of Technology Institute for Physics, Karlsruhe.
- [37] Asselin, E., Ahmed, T.M ve Alfantazi, A., (2007). "Corrosion of Niobium in Sulphuric and Hydrochloric Acid Solutions at 75 and 95°C", ScienceDirect, 49: 694-710.
- [38] Nico, C., Monteiro, T. ve Graça, M.P.F., (2016). "Niobium Oxides and Niobates Physical Properties: Review and Prospects", Progress in Materials Science, 80: 1-37.
- [39] Brauer, G., (1941). "Die Oxyde des Niobs", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie", 248:1-31.

- [40] Ellioott, R.P., (1960). "Columbium–oxygen System", Transactions of American Society for Metals, 52: 990–1014.
- [41] Massalski, T.B., (1990). Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, ASM International, USA.
- [42] Hulm, J.K., Jones, C.K., Hein, R.A. ve Gibson, J.W., (1972). "Superconductivity in the TiO and NbO Systems", Journal of Low Temperature Physics, 7: 291-307.
- [43] Cheetham, A.K ve Rao, C.N.R., (1976). "A Neutron Diffraction Study of Niobium Dioxide", Acta Crystallographica Section B, 32: 1579-80.
- [44] Sasaki, K. ve Maier, J., (2000). "Re-analysis of Defect Equilibria and Transport Parameters in Y_2O_3 - stabilized ZrO_2 using EPR and Optical Relaxation", Solid State Ionics, 134: 303-321.
- [45] Lee, S., Yoon, H., Yoon, I. ve Kim, B., (2012). "Single Crystalline NbO_2 Nanowire Synthesis by Chemical Vapor Transport Method", Bulletin of the Korean Chemical Society, 33: 839-842.
- [46] Techn2b, Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri için Yüksek Performanslı Trimetalik Katalizör ve Üretim Yöntemi, http://www.techn2b.com/techpremium.php?profile_id=NyqApxJhlanq&&log=1JWwd5cn2n&&from=1&&event=1, 19 Ocak 2018.
- [47] Soares, M.R.N., Leite, S., Nico, C., Peres, M., Fernandes, A.J.S., Graça, M.P.F, et al., (2011). "Effect of Processing Method on Physical Properties of Nb_2O_5 ", Journal of the European Ceramic Society, 31: 501-506.
- [48] Schäfer, H., Gruehn, R. ve Schulte, F., (1966). "The Modifications of Niobium Pentoxide", Angewandte Chemie International Edition, 5: 40-52.
- [49] Gruehn, R., (1966). "Eine Weitere Neue Mofifikation des Niobpentoxids", Journal of the Less Common Metals, 11: 119-126.
- [50] Zibrov, I.P., Filonenko, V.P., Werner, P.E., Marinder, B.O. ve Sundberg, M., (1998). "A New High-Pressure Modification of Nb_2O_5 ", Journal of Solid State Chemistry, 141: 205-211.
- [51] Halbritter, J., (1987). "On the Oxidation and on the Superconductivity of Niobium", Applied Physics A Solids and Surfaces, 43: 1-28.
- [52] Brayner, R. ve Bozon-Verduraz, F., (2003). "Niobium Pentoxide Prepared by Soft Chemical Routes: Morphology, Structure, Defects and Quantum Size Effect", Physical Chemistry Chemical Physics, 5: 1457-1466.
- [53] Cavigliasso, G.E, Esplandiu, M.J ve Macagno, V.A., (1998). "Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study", Journal of Applied Electrochemistry, 28(11): 1213-1219.
- [54] Schultze, J.W. ve Lohrengel, M.M., (2000). "Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research", Electrochimica Acta, 45: 2499-2513.

- [55] Graça, M.P.F., Meireles, A., Nico, C. ve Valente, M.A., (2012). "Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel- Structure, Morphology and Dielectric Properties", Journal of Alloys and Compounds, 553: 177-182.
- [56] Kukli, K., Ritala, M. ve Leskelä, M., (2001). "Development of Dielectric Properties of Niobium Oxide, Tantalum Oxide, and Aluminum Oxide Based Nanolayered Materials", Journal of The Electrochemical Society, 148: F35-F41.
- [57] Solarquotes, Dye Sensitised Solar Cells, <https://www.solarquotes.com.au/panels/photovoltaic/dye-sensitised-cells/>, 6 Şubat 2018.
- [58] Techterms, CMOS, <https://techterms.com/definition/cmos>, 6 Şubat 2018.
- [59] Comar, Crown glass meniscus lenses, <http://www.comaroptics.com/components/lenses/simple-convex-lenses/crown-glass-meniscus-lenses>, 6 Şubat 2018.
- [60] Aquino, F.T., Ferrari, J.L., Ribeiro, S.J.L., Ferrier, A., Goldner, P. ve Gonçalves, R.R., (2013). "Broadband NIR emission in novel sol-gel Er³⁺-doped SiO₂-Nb₂O₅ glass ceramic planar waveguides for photonic applications", Optical Materials, 35: 387-396.
- [61] Cui, H., Zhu, G., Xie, Y., Zhao, W., Yang, C., Lin, T., et al., (2015). "Black nanostructured Nb₂O₅ with improved solar absorption and enhanced photoelectrochemical watersplitting", Journal of Materials Chemistry A, 3: 11830-11837.
- [62] Vinnichenko, M., Rogozin, A., Grambole, D., Munnik, F., Kolitsch, A., Möller, W., et al., (2009). "Highly dense amorphous Nb₂O₅ films with closed nanosized pores", Applied Physics Letters, 95: 081904.
- [63] Elektrik Port, Memristör nedir, <http://www.elektrikport.com/teknik-kutuphane/memristor-nedir/7963#ad-image-0>, 6 Şubat 2018.
- [64] Chemistry World, Smart glass can tune out light and heat, <https://www.chemistryworld.com/news/smart-glass-can-tune-out-light-and-heat-/6483.article>, 7 Şubat 2018.
- [65] Szymanowski, H., Zabeida, O., Klemberg-Sapieha, J.E. ve Martinu, L., (2005). "Optical Properties and Microstructure of plasma deposited Ta₂O₅ and Nb₂O₅ films", Journal of Vacuum Science&Technology A: Vacuum, Surface and Films, 23 (2): 241-247.
- [66] Patil, P.S., Patil, A.R., Mujawar, S.H. ve Sadele, S.B., (2005). "Properties of spray deposited niobium oxide thin films", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 16 (1): 35-41.
- [67] Petrucci, M., Pitt, C.W. ve Reynolds, R., (1988). "Growth of thin-film niobium and niobium oxide layers by molecular-beam epitaxy", Journal of Applied Physics, 63 (3): 900-909.
- [68] Özer, N., Rubin, M.D ve Lampert, C.M., (1996). "Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and

- magnetron sputtering A comparison”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 40 (4): 285-296.
- [69] Saklakoğlu, İ.E ve Saklakoğlu N., (2004). “Plazma ortamında iyon aşılama yöntemi, genel prensipleri ve uygulama alanları”, Mühendis ve Makina, 45 (528): 18-22.
- [70] Xiao, X., Dong, G., Xu, C., He, H., Qi, H., Fan, Z. ve Shao, J., (2008). “Structure and optical properties of Nb₂O₅ sculptured thin films by glancing angle deposition”, Applied Surface Science, 255 (5): 2192- 2195.
- [71] Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S., (2012). “İnce film üretim teknikleri”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28 (5): 389-404.
- [72] Marks, R.F., Pollak, R.A, Avouris, Ph., Lin, C.T. ve Thefaine, Y.J., (1983). “Laser-pulsed plasma chemistry: Laser -initiated plasma oxidation of niobium”, The Journal of Chemical Physics, 78 (6): 4270-4276.
- [73] Hara, N., Yoon, J.H., Takahashi, E. ve Sugimoto, K., (1994). “Ellipsometric analysis of growth process and corrosion resistance of Nb₂O₅ films formed by MOCVD”, Journal of The Electrochemical Society, 141 (6): 1669- 1674.
- [74] Fu, Z.W., Kong, J.J. ve Qin, Q.Z., (1999). “Electrochemical and Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition”, Journal of The Electrochemical Society, 146 (10): 3914-3918.
- [75] Yurtcan, M.T., Şimşek, Ö. Ve Ertuğrul, M., (2011). “Darbeli Lazer Yığma Sistemi (PLD) ile YBCO İnce Filmlerin Hazırlanması”, EÜFBED- Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 4(2): 157-167.
- [76] Kukli, K., Ritala, M., Leskelä, M. ve Lappalainen, R., (1998). “Niobium Oxide Thin Films Grown by Atomic Layer Epitaxy”, Chemical Vapor Deposition, 4(1): 29-34.
- [77] Stojadinović, S., Tadić, N., Radić, N., Stefanov, P., Grbić, B. Ve Vasilić, N., (2015). “Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid”, Applied Surface Science, 355: 912-920.
- [78] Karlinsey, R.N., (2005). “Preparation of self-organized niobium oxide microstructures via potentiostatic anodization”, Electrochemistry Communications, 7: 1190-1194.
- [79] Intech, Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes, <https://www.intechopen.com/books/modern-electrochemical-methods-in-nano-surface-and-corrosion-science/enhancement-of-photoelectrocatalysis-efficiency-by-using-nanostructured-electrodes>, 4 Mart 2018.
- [80] Wernick, S., Pinner, R. ve Sheasby, P.G., (1987). The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys, Fifth Edition, ASM International, Ohio.

- [81] Zhao, J., Wang, X., Xu, R., Mi, Y. ve Li, Y., (2007). "Preparation and Growth Mechanism of Niobium Oxide Microcones by the Anodization Method", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(4): C31- C33.
- [82] Intech, Mg Alloy Surface Treatment, <https://www.intechopen.com/books/magnesium-alloys/mg-alloy-surface-treatment>, 4 Mart 2018.
- [83] Yang, X., Zhu, X., Jia, H. ve Han, T., (2009). "Oxygen evolution: the mechanism of formation of porous anodic alumina", *Monatshefte für Chemie- Chemical Monthly*, 140 (6): 595-600.
- [84] Young, L., (1961). *Anodic Oxide Films*, 135, Academic Press, New York.
- [85] Delheusy, M., (2008). *X-Ray Investigation of Nb/O Interfaces*, Doctor of Philosophy, University of Stuttgart Mathematics and Physics Institute, Stuttgart.
- [86] Modestov, A.D. ve Davydov, A.D., (1999). "Capacitance and photocurrent study of electronic properties of anodic oxide films on Nb and Ta. Evaluation of the ionized donor concentration profile in Nb₂O₅ film", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460 (1-2): 214-225.
- [87] Di Quarto, F., Piazza, S. ve Sunseri, C., (1990). "Amorphous semiconductor-electrolyte junction. Impedance study on the a- Nb₂O₅ – electrolyte junction", *Electrochimica Acta*, 35(1): 99-107.
- [88] Shimizu, K., Tajima, S., Thompson, G.E. ve Wood, G.C., (1980). "The development of flaws containing γ -crystalline alumina regions in barrier anodic films on aluminium", *Electrochimica Acta*, 25(11): 1481-1486.
- [89] Freitas, M.B.J.G. ve Bulhoes, L.O.S., (1997). "Breakdown and crystallization processes in niobium oxide films in oxalic acid solution", *Journal of Applied Electrochemistry*, 27: 612-615.
- [90] Gomes, M.A.B. ve Bulhoes, L.O.S., (1990). "Diffusion coefficient of H⁺ at Nb₂O₅ layers prepared by thermal oxidation of niobium", *Electrochimica Acta*, 35(4): 765-768.
- [91] Freitas, M.B.J.G., Eiras, C. ve Bulhoes, L.O.S., (2004). "Breakdown of the niobium oxide film under galvanostatic polarisation and in acid solutions", *Corrosion Science*, 46: 1051-1060.
- [92] Sowa, M., Gren, K., Zak, J., Simka, W., et al., (2014). "Influence of electropolishing and anodic oxidation on morphology, chemical composition and corrosion resistance of niobium", *Materials Science and Engineering: C*, 42: 529- 537.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Öykü Derya ŞENOCAK
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.01.1994, İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : oykuderyasenocak@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lise	Fen Bilimleri	Kartal Doğa Anadolu Lisesi	2011

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015	Honda Türkiye A.Ş	Stajyer Mühendis
2014	Çolakoğlu Metalürji A.Ş	Stajyer Mühendis

YAYINLARI

Bildiri

1. Şenocak, Ö.D., Danışman, M., ve Cansever, N., (2017). “Anodic Oxidation Of Bulk Niobium In NaCl And H₂SO₄ Solutions”, Third International Conference On Advances In Mechanical Engineering ICAME 2017, 19-21 December 2017, İstanbul.

Proje

1. “Saf Niyobyumun Tuzlu Su Ve Sülfürik Asit Ortamlarında Anodik Oksidasyonu Ve Oksitlerin Karakterizasyonu”, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) Projesi, FYL-2018-3230, 2018.
2. Şenocak, Ö.D., (2016). Uçak Malzemeleri Ve Tahribatsız Muayeneleri, Lisans Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
3. Şenocak, Ö.D., (2015). Radyasyondan Korunmak İçin Malzeme Tasarımı, Tasarım Proje Çalışması, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

ÖDÜLLERİ

1. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği 2016 Bölüm Birinciliği ve Yüksek Onur Öğrencisi Ödülü.