

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR VE KALAY TUZLARI İLE RENKLENDİRİLMİŞ AAO
TABAKALARININ YAPISAL, KİMYASAL VE OPTİK ANALİZLERLE
TANIMLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pınar AFŞİN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR VE KALAY TUZLARI İLE RENKLENDİRİLMİŞ AAO
TABAKALARININ YAPISAL, KİMYASAL VE OPTİK ANALİZLERLE
TANIMLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Pınar AFŞİN
506131448**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

ARALIK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131448 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Pınar AFŞİN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BAKIR VE KALAY TUZLARI İLE RENKLENDİRİLMİŞ AAO TABAKALARININ YAPISAL, KİMYASAL VE OPTİK ANALİZLERLE TANIMLANMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN İstanbul Teknik Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI İstanbul Teknik Üniversitesi	
	Doç. Dr. Özgür BİRER Koç Üniversitesi	

Teslim Tarihi : 27 Kasım 2015
Savunma Tarihi : 22 Aralık 2015

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın fikir öncülüğünü yapan ve tez çalışmalarım sırasındaengin tecrübelerini, değerli vaktini, manevi desteğini benden eksik etmeyen saygıdeğer Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca fikirlerini ve önerilerini benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya,engin bilgileri ile bana destek olan Doç. Dr. Özgür BİRER ve Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK'e teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans hayatım boyunca POLİTEKNİK METAL A.Ş.'de hem çalışma hem de tezimi yürütme imkânı sağlayan Doç. Dr. Atilla YAMAN'a ve Dr. Mesut AKKAYA'ya teşekkür ederim. Bana tecrübelerini aktaran ve kendimi geliştirmem de çok büyük katkısı olan Yük. Müh. Can AKYIL'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bana her konuda destek olan çalışma arkadaşlarım Zeliha ÇETİNKAYA'a, Nazlı HIRLAÇOĞLUN'a ve Meryem CAN'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca birlikte çalıştığım, her koşulda beni destekleyen ve yardımcı olan Serdar ÖZBAY'a, Gizem SOYDAN'a, Oğuzhan KAYA'ya teşekkür ederim. Onların desteği ve yardımı olmadan bu çalışmayı yürütmem mümkün olmazdı. Ayrıca değerli fikirlerini ve görüşlerini benimle paylaşan Pınar YAVUZ'a ve İbrahim ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Benden manevi desteğini esirgemeyen Işılso YILDIRIM'a, İnci Seda CANKURTARAN'a, Serkan GÖKTAŞ'a, Burak BOYACIOĞLU'na ve ÖZDE ÖZDAL'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışma esnasında da yanımda olan Dilara TEZCAN'a ve Ezgi ÖZKAN'a teşekkür ederim.

Bana ikinci bir aile olan Banu BİRCAN'a, Yiğit ÇAY'a ve Merve ÇELİKER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Beni bu günlere getiren, sınırsız özverileriyle her türlü olanakları sağlayan, her zaman sevgilerini, ilgilerini ve desteklerini yanımda hissettiğim değerli ailelerime en derin duygularla teşekkür ederim.

Kasım 2015

Pınar Afşin
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Giriş ve Amaç.....	1
2. ANODİK OKSİDASYON.....	3
2.1 Anodik Oksit Tabakasının Büyümesi.....	4
2.1.1 Bariyer tabakası.....	5
2.1.2 Porlu anodik oksit tabakası	6
2.2 Alüminyumun Anodik Oksidasyonu Üzerine Etkili Parametreler	9
2.2.1 Elektrolit çeşidi	10
2.2.2 Asit konsantrasyonunun etkisi	11
2.2.3 Anodik oksidasyon işleminin süresi.....	12
2.2.4 Taban malzemenin etkisi.....	13
2.2.5 Elektrolit sıcaklığının etkisi	14
2.2.6 Akım yoğunluğunun etkisi	15
3. ANODİK ALÜMİNYUM OKSİT TABAKASININ RENKLENDİRİLMESİ	17
3.1 Anodik Oksit Tabakasının Organik Boya ile Renklendirilmesi.....	17
3.2 Kendiliğinden (İntegral) Renklenme	17
3.3 Elektrolitik Renklendirme	18
3.3.1 Elektrolitik renklendirme kinetiği ve birikinti yapısının incelenmesi.....	19
3.3.2 Enterferans renklenme.....	26
4. TESPİT İŞLEMİ	31
4.1 Sıcak Tespit	31
4.2 Soğuk Tespit	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
5.1 Numunelerin Hazırlanması.....	35
5.2 Analizler	38
5.2.1 X-Ray difraksiyon (XRD) analizi	38
5.2.2 XPS analizi.....	42
5.2.3 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri.....	48
5.2.4 Spektrofotometre analizleri	51
5.2.4.1 Renklendirilmemiş AAO tabakalarının optik ölçümleri	51

5.2.4.2 Renklendirme üzerinde anodizasyon ve renklendirme işlem sürelerinin etkisi	55
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	61
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ	69

KISALTMALAR

AAO	: Anodik alüminyum oksit
A.C.	: Alternatif akım
D.C.	: Doğru akım
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	: X-ray Fotoelektron Spektrometresi
XRD	: X-Işınları difraksiyonu
ESCA	: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
B.E.	: Geographic Information Systems
AMP	: Amper
Me	: Metal

SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad derece
V	: Voltaj
Al	: Alüminyum
Sn	: Kalay
O	: Oksijen
t	: Zaman
K	: Kelvin
μm	: Mikron
α	: Alfa
Al_2O_3	: Alüminyum oksit/ alumina
H_2SO_4	: Sülfürik asit
SnSO_4	: Kalay sülfat
CuSO_4	: Bakır sülfat
L^*	: Aydınlık
a^*, b^*	: Renk koordinatları
Sn	: Kalay
Cu	: Bakır

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Çeşitli Elektrolitlerin Oksit Tabakası üzerine etkisi.....	11
Çizelge 2.2: Anodizasyon işlemi sırasında tercih edilebilecek işlem parametreleri	15
Çizelge 3.1: 15V ile anodize edilmiş numunelerde kalay birikme verimi malzemeye ve renklendirme voltajına bağlı olarak değişimi.....	24
Çizelge 3.2: 18V ile anodize edilmiş numunelerde kalay birikme veriminin malzemeye ve renklendirme voltajına bağlı olarak değişimi.....	24
Çizelge 5.1: Renklendirme Süreleri ve elde edilen renkler.....	37
Çizelge 5.2: Numunelerin özellikleri ve renk koordinatları.....	56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Anodik oksidasyon işlemi akış şeması.....	4
Şekil 2.2: İki farklı tip anodik oksit tabakasının morfolojileri ve sabit voltaj altında zamana bağlı akım yoğunluğu değişim grafikleri, (a) Bariyer tip AAO, (b) Porlu AAO.....	5
Şekil 2.3: Bariyer tip AAO tabakası oluşurken meydana gelen reaksiyonların görselleştirilmesi.....	7
Şekil 2.4: Poro anodik oksit tabakası.....	7
Şekil 2.5: Anodizasyon süresine bağlı akım/voltaj değişimi.....	8
Şekil 2.6: Porlu AAO tabakası oluşurken gerçekleşen iyon göçleri.....	9
Şekil 2.7: Asit anyonunun AAO yapısına katılması ile oluşan iki katmanlı oksit tabakası	11
Şekil 2.8: Asit Konsantrasyonunun kaplama kalınlığı üzerine etkisi.....	12
Şekil 2.9: İşlem süresinin film kalınlığı üzerine etkisi.....	13
Şekil 2.10: Alüminyum alaşımının AAO oluşumuna etkisi.....	14
Şekil 2.11: Banyo sıcaklığının AAO tabakası kalınlığı üzerine etkisi.....	14
Şekil 3.1: (a) Zamana bağlı potansiyel değişimi, (b) Deney tasarımı.....	20
Şekil 3.2: Massbauer Spektroskopisi sonuçları ve kıyaslama örnekleri.....	22
Şekil 3.3: Anodizasyon voltajının renklendirme akım yoğunluğu üzerine etkisi.....	23
Şekil 3.4: Oksit tabakası kalınlığına bağlı olarak değişen birikme oranı parlaklık değerleri	23
Şekil 3.5: ESCA analiz sonuçları.....	25
Şekil 3.6: Por modifikasyon işlemi ve enterferans renklenme.....	28
Şekil 4.1: Tespit işlemi aşamaları, (a)tespit yapılmamış numune, (b)Por çevresinde jel oluşumu, (c) yarı kararlı böhmite oluşumu, (d) kararlı böhmite oluşumu	32
Şekil 5.1: Çift anodizasyon işlem akış şeması.....	36
Şekil 5.2: Numunelerin hazırlanmasında izlenen işlem sırası.....	37
Şekil 5.3: Tek aşamalı anodizasyon ile üretilmiş ve SnSo ₄ ile renklendirilmiş.....	39
Şekil 5.4 Çift aşamalı anodizasyon ile üretilmiş ve SnSO ₄ ile renklendirilmiş.....	41
Şekil 5.5: CuSO ₄ ile renklendirilmiş numunelerin XRD paternleri. (a), tek kademeli anodizasyon ile üretilmiş AAO, (b) çift kademeli anodizasyon ile üretilmiş AAO	41
Şekil 5.6: Kalay sülfat ile renklendirilmiş numunenin XPS analizi,(a) Al 2p, (b)S2p,(c)Sn3d _{5/2} ,Snd3/2,(d)O1s	46
Şekil 5.7: Bakır sülfat ile renklendirilmiş numunenin XPS analizi, (a) Cu 2p _{1/2} ve Cu2p _{3/2} (b)O1s	48
Şekil 5.8: Bariyer tabakası SEI (SEM) yüzey görüntüsü	49
Şekil 5.9: Bariyer tabakası kaldırılmış AAO tabakasının SEM yüzey görüntüsü, (a)SEI(b)COMPO	50

- Şekil 5.10:** Sülfürik asit çift anodizasyonu ile üretilmiş 20µm kalınlığında AAO tabakasına sahip renklendirilmemiş numunelere uygulanan tespit işlemi çeşidinin yansıtıcılık spektrumu üzerine etkisi, (a) 20µ AAO tespitsiz numune, (b) 20µ AAO sıcak tespit uygulanmış numune, (c) 20µ AAO soğuk tespit uygulanmış numune52
- Şekil 5.11:** Sülfürik asit çift anodizasyonu ile üretilmiş 5 µm kalınlığında AAO tabakasına sahip renklendirilmemiş numunelere uygulanan tespit işlemi çeşidinin yansıtıcılık spektrumu üzerine etkisi, (a) 5µ AAO tespitsiz numune, (b) 5µ AAO sıcak tespit uygulanmış numune, (c) 5µ AAO soğuk tespit uygulanmış numune..... 52
- Şekil 5.12:** 5 ve 20 µm kalınlığındaki AAO tabakasına sahip numunelerin yansıtıcılık spektrumlarının görünür ışık bölgesinde kıyaslanması. (a) 5µ AAO tespitsiz, (b) 20 µm tespitsiz, (c) 5 µm sıcak tespit, (d) 20 µm sıcak tespit, (e) 5 µm soğuk tespit, (f) 20 µm soğuk tespit.....53
- Şekil 5.13:** Alüminyum taban malzemesinden ayrılmış, 40µm kalınlığında renklendirilmemiş AAO tabakasının optik ölçümleri, (a) yansıtıcılık, (b) geçirgenlik54
- Şekil 5.14:** AAO tabakası kalınlığının ve renklendirme süresinin, yansıtıcılık spektrumu üzerine etkisinin incelenmesi, (a) 5µm AAO, 30sn renklendirme işlemine tabi tutulmuş numune, (b)) 20µm AAO, 30sn renklendirme işlemine tabi tutulmuş numune, (c)) 5µm AAO, 90sn renklendirme işlemine tabi tutulmuş numune, (d) 5µm AAO, 30sn renklendirme işlemine tabi tutulmuş numune.....57
- Şekil 5.15:** SnSO₄ ve CuSO₄ ile renklendirilmiş 20µm kalınlığında AAO kalınlığına sahip numunelerin yansıtıcılıklarının kıyaslanması. (a) CuSO₄ ile renklendirilmiş numune, (b) SnSO₄ ile renklendirilmiş numune.....58
- Şekil 5.16:** Alüminyum tabandan ayrılmış 40 µm kalınlığındaki SnSO₄ tuzu ile renklendirilmiş AAO tabakasının optik ölçümleri,(a)yansıtıcılık, (b)geçirgenlik..... 60
- Şekil 5.17:** Alüminyum tabanından ayrılmış 40µm kalınlığındaki (a) renklendirilmemiş AAO, (b) SnSO₄ tuzu ile renklendirilmiş AAO tabakalarının yansıtıcılıklarının kıyaslanması.....60

BAKIR VE KALAY TUZLARI İLE RENKLENDİRİLMİŞ AAO TABAKALARININ YAPISAL, KİMYASAL VE OPTİK ANALİZLERLE TANIMLANMASI

ÖZET

Alüminyum, ortam koşullarına bağlı olarak yüzeyinde her zaman ince (3-5nm) bir oksit tabakası bulundurmaktadır. Bu kalınlıktaki oksit tabakasının korozyon direnci kısıtlıdır ve agresif ortamlarda taban malzemeyi koruyamamaktadır. Alüminyumun üzerindeki oksit tabakasının kalınlığının, “anodik oksidasyon” işlemi ile artırılması sonucu, malzemeye daha üstün bir korozyon dayanımı sağlamak mümkündür. Anodik oksidasyon, asidik elektrolitler içerisinde gerçekleştirilmektedir. İşlem sırasında alüminyum hücreye anot olarak bağlanmaktadır [1]. Suyun parçalanması ile açığa çıkan oksijen ile reaksiyona giren alüminyum, kontrollü bir şekilde oksitlenir. Oluşan oksit tabakasının yapısı, anodizasyon banyosunda kullanılan asit çeşidine göre farklılık göstermektedir. İşlem için seçilen asit, oluşan oksit tabakasını bölgesel olarak çözüyorsa (H_2SO_4 , H_3PO_4 vb.) porlu yapıda, eğer çözemiyorsa (H_3BO_3 , $C_6H_8O_7$ vb.) bariyer tip anodik alüminyum oksit tabakası oluşmaktadır. Üretilen AAO tabakasının morfolojisi, elektrolit konsantrasyonu, uygulanan potansiyel, akım yoğunluğu, sıcaklık, süre gibi işlem parametrelerine göre değişmektedir [1-5].

H_2SO_4 anodizasyonu ile üretilmiş AAO tabakası yapısında bulunan açık porlar, dekoratif uygulamalara olanak sağlamaktadır. Bu dekoratif işlemlerden en sık tercih edileni alüminyumun renklendirilmesi işlemidir. Dış ortamda kullanılacak alüminyum ürünlerin renklendirilmesi için en sık tercih edilen yöntem, elektrolitik renklendirme yöntemidir. AAO tabakasının, elektrolitik olarak renklendirilmesi, içinde çeşitli metal tuzları bulunan banyolarda gerçekleştirilmektedir. Renklendirme işlemi sırasında uygulanan potansiyelin etkisiyle banyo içerisinde bulunan metal iyonları por dibine birirmektedir. Elektrolitik olarak renklendirilmiş AAO yapılarının rengi hava koşullarından ve güneş ışığından etkilenmemektedir. Alüminyumun metalik görünüşünü kaybetmeden renk elde edilmesi, elektrolitik renklendirmenin diğer bir avantajıdır [1-6].

Elektrolitik renklendirme uzun sürelerdir uygulanan bir yöntem olmasına rağmen, işlem sırasında por içine biriken yapının hangi fazda olduğuna dair literatürde çelişkili bulgular mevcuttur [1-18].

Bu çalışmada elektrolitik renklendirme işlemi sırasında por dibine biriken yapının tanımlanması adına, kimyasal, yapısal ve optik analizler yapılmıştır. İncelenecek AAO tabakasının üretimi, sülfürik asit içerisinde çift anodizasyon ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin seçilmesindeki amaç, mikroskobik analizlerin daha net yapılabilmesidir. Üretilen AAO tabakaları bakır sülfat ve kalay sülfat içeren banyolarda A.C. akım kullanılarak renklendirilmiştir.

Por dibine biriktirilen yapıların dışarı çıkmaması ve porların kirlenmeden korunabilmesi adına, numunelere soğuk tespit (cold seal) ve sıcak tespit (hot seal)

işlemleri uygulanmıştır. Tespit işlemi sırasında oluşan böhmit yapısı por ağızlarını kapamaktadır.

Üretilen çeşitli AAO kalınlığına sahip, çeşitli renkteki numunelerin XRD, XPS ve optik analizleri yapılmıştır.

Elde edilen XRD verileri por içine biriken yapının, metal ve metal oksit karışımı olduğunu göstermektedir. Elde edilen verileri doğrulamak amacıyla, alüminyum altlığından ayrılan renklendirilmiş AAO tabakalarının XPS analizi yapılmıştır. Elde edilen veriler, por içine Sn/ SnO_x ve Cu/Cu_xO karışık yapılarının biriktiğini doğrulamaktadır.

Optik analizler, hem AAO tabakası kalınlığının hem de renklendirme süresinin, renk üzerinde etkili olduğu göstermiştir. Por dibine biriken Me/MeO miktarı arttıkça renk koyulaşmaktadır. Birikim oranı değiştikçe AAO tabakasının absorpsiyon kenarının denk geldiği dalga boyu değişmektedir.

Bakır sülfat ve kalay sülfat ile renklendirilmiş numuneler arasındaki renk farkı, por dibine biriken Me/MeO yapılarının bant açıklıkları farkından kaynaklanmaktadır.

Renklenme üzerine sadece AAO tabakasının etkisini görmek amacıyla, AAO tabakası altılıktan ayrılmış ve optik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Renklendirilmemiş numune ışığın büyük kısmı geçirirken, renklendirilmiş numunede ışığın büyük kısmının absorplandığı görülmüştür. Transparan AAO tabakasının porları içine biriktirilen, Me/MeO yapısının, genel bant açıklığını değiştirmesi sonucu renk oluşmaktadır.

Por kapama (tespit) işlemi sırasında oluşan böhmit tabakasının optik özellikler üzerine etkisini incelemek amacıyla farklı tespit işlemi uygulanmış numunelerin optik incelemeleri yapılmış ve tespit çeşidinin yansıtıcılık üzerine etkili olduğu görülmüştür.

STRUCTURAL, CHEMICAL and OPTICAL CHARACTERIZATION OF AAO LAYERS ELECTRO COLORED BY COPPER AND TIN SULPHATE SALTS

SUMMARY

Aluminum is preferred for many engineering applications because of its high mechanical strength, chemical stability, low density and low working cost. In addition, aluminum is a highly conductive material both electrically and thermally. Aluminum always maintains a thin (3-5 nm) oxide layer on its surface depending on the ambient conditions. The corrosion resistance of this thin oxide layer is limited therefore; it is not enough to protect the base material in aggressive environments. After the thickness of the oxide layer on the aluminum's surface is increased by "anodic oxidation", it is possible to perform to gain a high level of corrosion resistance. The anodic oxidation is made in the acidic electrolytes. During the process, aluminum is connected as an anode to the cell. Under galvanostatic or potentiostatic conditions, the aluminum reacts with the released oxygen by the decomposition of water, oxidizes in a controlled manner. In anodization processes both anion (O^{2-} and OH^-) and cation (Al^{3+}) are mobile. Anodization will be performed by DC, AC or pulse voltage. If the aluminum alloy contains high rate copper, pulse current may be chosen, otherwise the best option will be DC current [1-5].

The morphology of oxide layer differs from the acid used in anodic oxidation bath. The morphology of oxide layer depends on types of acid used in the anodizing bath. If selected acid dissolves (H_2SO_4 , H_3PO_4 etc.) the oxide layer locally, anodic oxide layer will have porous structure, if doesn't dissolve (H_3BO_3 , $C_6H_8O_7$ etc.), Anodic aluminum oxide (AAO) will be of barrier type. The reasons of pore initiation can be listed as chemical dissociation, Joule heat effect and mechanical stress. The barrier type AAO growth at the metal/ oxide interface and oxide/electrolyte interface. However, the porous AAO grows at metal/oxide interface, there is no net growth at oxide/electrolyte interface [3-6].

The produced aluminum anodic oxide (AAO) layer's morphology shows an alteration with respect to some parameters like electrolyte concentration, voltage, current density, temperature, time [1-3].

The pores in the AAO layer which is produced by H_2SO_4 anodic oxidation enables to usage in the decorative applications. AAO layer may be colored by organic dyes, integral coloring method or electrolytic coloring method. Besides, the most preferred method of coloring of the outdoor aluminum products is electrolytic coloring. The procedure of the electrolytic coloring of AAO layer is made in the baths that involves various metal salts such as ($SnSO_4$, $CuSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$ etc.) The metal ions deposit at the bottom of the pore by the effect of voltage applied during the coloring process. DC, AC or pulse can be used as power supply for electrolytic coloring. The color of AAO is not affected by the weather conditions and sun light. After all, another

advantage of electrolytic coloring is generation color without any loss in metallic appearance of aluminum [1-6].

In the literature, there are some contradictory information about the metal phase which is deposited at pore bottoms. Whether the phase deposited inside the pores bottom is oxide or metallic is controversial. However, most research imply the metallic phase is deposited [1-18].

In this study, chemical, structural, and optical analyses are fulfilled to identify the metal structure which is deposited at the bottom of the pore.

The production of anodic aluminum oxide layer, to be examined, is performed by the double anodic oxidation in the sulfuric acid. Moreover, the aim of choosing this method is microscopic analysis can be carried out more clearly. The produced AAO layers are colored in the baths that are included copper sulfate and tin sulfate by using the alternating current.

The cold sealing, hot sealing has been applied to the specimens to be able to immobilize the structures accumulated at the bottom of pore and to protect the pores from contamination. The Boehmite structure closes the pore mouths during the sealing. Decoratively speaking boehmite face created by sealing, prevent dust and grin, oil settling on the surface. With the this phase present at the surface, will not show any finger prints mark.

First of all XRD analysis are performed to specimens, which are uncolored, colored with tin and copper. According to XRD pattern, the structure at the pore bottom, may be both oxide and metal mixture.

In order to verify the XRD data, XPS analysis are performed. The XPS data are showing that the structure, which is deposited in the pore, is a mixture of metal and oxide. XPS analysis have been done on colored AAO layers, which were separated from aluminum base. Final data are proving the fact that a Sn/ SnO_x and Cu/ Cu_xO mixture had deposited into pore.

Optical analysis have shown both AAO layers' thickness and coloring time are critical of the final color of AAO layer. The color is getting darker with the increasing amount of Me/MeO which deposited in the bottom of the pore. If the amount of deposition is changed, the wavelength, which corresponded to absorption edge, is changed as well.

The reason of the difference between the color of the samples, which are colored with copper sulphate, and tin sulphate is the band gap difference of Me/MeO which are deposited in the pore.

AAO layer have been separated from aluminum and optical measurements are performed on this layer to realize the effect of AAO layer without the base metal contribution. According to the experiment results, the large amount of the incident light transmitted through the non-colored sample while the colored one absorbed the incident light mostly. Deposited Me/MeO into the transparent AAO layer provides the coloring by changing the general band gap of the structure.

In addition, the selected pore closing operation (hot sealing, cold sealing or middle temperature sealing) is effected on optical properties. Sealed AAO layer's reflectivity lower than unsealed AAO.

As a results, XRD and XPS analysis shows that, the structure at the pore bottom is metal oxide and metal mixture. Also, according to optical analysis, AAO layer thickness, metal salts that used in coloring bath, coloring time, deposition rate and chosen sealing method are effected on optical properties of anodic aluminum oxide layers.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Amaç

Alüminyum mekanik özellikleri, hafifliği, kimyasal dayanımı ve kolay şekillendirilebilmesi nedeni ile pek çok mühendislik uygulamasında tercih edilmektedir. 20 yüzyılda alüminyumun, ambalaj, perde duvar, panel, pencere pervazı gibi pek çok mimari uygulamada ve ev gereçleri yapımında kullanımının artması, alüminyum üretiminde estetik kaygıyı da beraberinde getirmiştir [1,2].

Alüminyumun oksijene karşı yüksek afinitiyeye sahip olması nedeni ile alüminyum yüzeyi her zaman ince bir koruyucu oksit tabakası ile kaplıdır. Kendiliğinden oluşan bu oksit tabakası “anodik oksidasyon/anodizasyon” işlemi ile kalınlaştırılabilir. Anodik oksidasyon elektrokimyasal bir proses olup, çeşitli asidik çözeltiler (sülfürik asit, oksalik asit, kromik asit vb.) içerisinde gerçekleştirilmektedir. Alüminyum işlem sırasında hücreye anot olarak bağlanmaktadır. Alüminyum yüzeyinde oluşturulan anodik oksit tabakası sayesinde malzemenin korozyon dayanımı ve aşınma direnci artmaktadır. İyileşen kimyasal ve mekanik özelliklerin yanı sıra, elektronik, optik, termal malzemelerin üretiminde de anodik alüminyum oksit (AAO) tabakasından yararlanılmaktadır [1-3].

Ayrıca AAO tabakasının yapısında bulunan açık porlar, alüminyumun renklendirilmesine de olanak sağlamaktadır. Günümüzde en çok tercih edilen alüminyum renklendirme yöntemi, organik boyar maddeler ile boyamak ve elektrolitik renklendirme prosesleridir. Boya ile renklendirme işleminin, geniş bir renk skalası sunması, ucuz ve kolay uygulanabilir olması, boyama işlemini iç alan uygulamalarında sıklıkla tercih edilir kılssa da elektrolitik olarak renklendirilmiş numunelerin hava koşullarından (ışık, sıcaklık vb) etkilenmiyor oluşu dış alan uygulamalarında da bu yöntemi ön plana çıkarmaktadır [1,2].

Elektrolitik renklendirme banyoları çeşitli metal tuzları (SnSO_4 , CoSO_4 , CuSO_4 vb.) ihtiva eden özel elektrolitlerdir. İşlem sırasında uygulanan potansiyelin etkisiyle, por

yapısı içerisinde biriktirme yapılmaktadır. Renksiz ve transparan olan AAO tabakası, porların içine biriken yapı sayesinde renklenmektedir.

Elektrolitik renklendirme işlemi sırasında por içine biriken yapının ne olduğu ve renklenme mekanizması ile ilgili farklı görüşler olsa da, günümüzde genel kanı por içine biriken yapının metalik olduğu yönündedir [1,2].

Bu çalışmada amaçlanan, renklendirilmiş anodik oksit tabakalarının kimyasal, yapısal ve optik tanımlanmasının yapılmasıdır. İncelenecek olan AAO tabakasının üretiminde endüstride en sık kullanılan yöntem olan, sülfürik asit anodizasyonu tercih edilmiştir. Sülfürik asit anodizasyonu sonucu elde edilen porlu AAO tabakası, SnSO_4 ve CuSO_4 tuzları ihtiva eden elektrolitler içerisinde renklendirilmiştir. Üretilen renkli AAO tabakaları bakır sülfat ve kalay sülfat içeren banyolar içerisinde a.c. akım kullanılarak renklendirilmiştir.

Por dibine biriktirilen yapıların dışarı çıkmaması ve porların kirlenmeden korunabilmesi adına, numunelere tespit işlemi uygulanmıştır. Tespit işlemi sırasında oluşan böhmit yapısı por ağzlarını kapamaktadır. Por kapama işlemi sırasında numunelere, farklı tespit işlemleri uygulanarak, oluşturulan yeni tabakanın optik özellikler üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Üretilen çeşitli AAO kalınlığına sahip, çeşitli renkteki numunelerin XRD, XPS ve optik analizleri yapılmıştır.

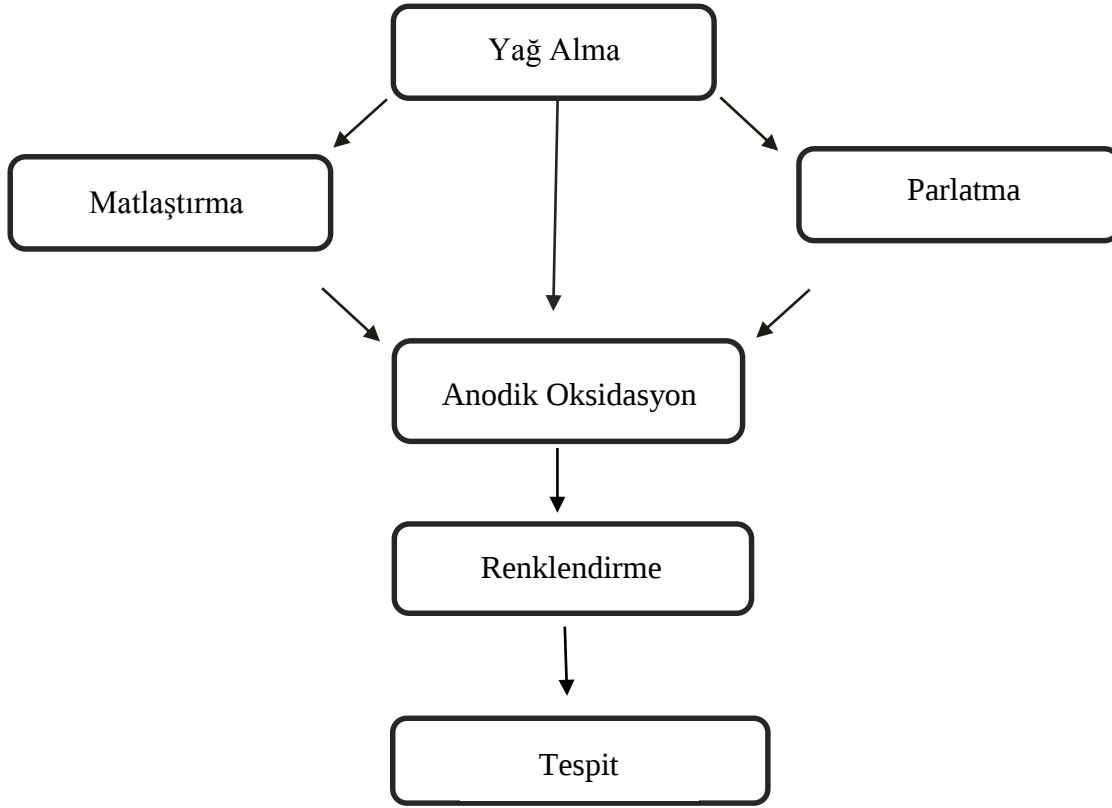
2. ANODİK OKSİDASYON

Anodik oksidasyon (anodizasyon) uygun çözeltilerde, elektrolitik işlem yaparak metal yüzeyinde oksit tabakası oluşturulması işlemidir. Oksitlenmesi istenilen metal sisteme anot olarak bağlanmaktadır [1]. Bu işlem Al, Mg, Te, Ti, Zr ve V elementlerine uygulanabilmektedir, ancak endüstride en sık anodizasyon işlemine tabii tutulan metaller Al ve Mg'dir. Al atmosferik şartlar altında oldukça çabuk oksitlenmektedir. Oluşan bu oksit tabakası koruyucu ve geçirgen olmayan bir yapıda olup alüminyum korozyon dayanımı sağlamaktadır. Doğal olarak oluşan oksit tabakasının kalınlığı 3-5nm arasında değişmektedir. Bu kalınlıktaki oksit tabakasının korozyon direnci kısıtlıdır ve agresif ortamlarda taban malzemeyi koruyamamaktadır. Alüminyum üzerindeki oksit tabakasının kalınlığını elektrokimyasal işlemlerle arttırarak korozyon dayanımını iyileştirmek mümkündür. Anodik oksidasyon ile elde edilen kalın anodik tabakanın hem korozyon hem de aşınma direnci daha yüksektir [1-3].

Alüminyum, elektrolit içerisinde anodik olarak polarize edildiğinde, çözelti içerisinde bulunan anyonlar anoda doğru göç etmektedir. Anoda doğru göç eden iyonların bir kısmı da negatif yüklü oksijen anyonlarıdır. Anodik olarak polarize edilen alüminyum ile oksijen iyonlarının reaksiyonu sonucu, anot yüzeyinde istenilen özelliklere sahip alüminyum oksit tabakası büyütülmektedir [1,2].

Alüminyumun anodik oksidasyonu Şekil 2.1.'de belirtilen işlem sırasına göre ilerlemektedir. Alüminyumun anodik oksidasyonu sonucu elde edilen filmin avantajları şu şekilde sıralanabilir;[1]

- Korozyon dayanımı oldukça yüksektir
- Elektrik ve termal yalıtıcıdır.
- Film renksizdir, bu nedenle yüzeyin metalik görünümü kaybolmaz.
- Sonradan uygulanacak dekoratif işlemler için altlık görevi görür.
- Film serttir ve yüksek aşınma direncine sahiptir.



Şekil 2.1: Anodik oksidasyon işlemi akış şeması.

2.1 Anodik Oksit Tabakasının Büyümesi

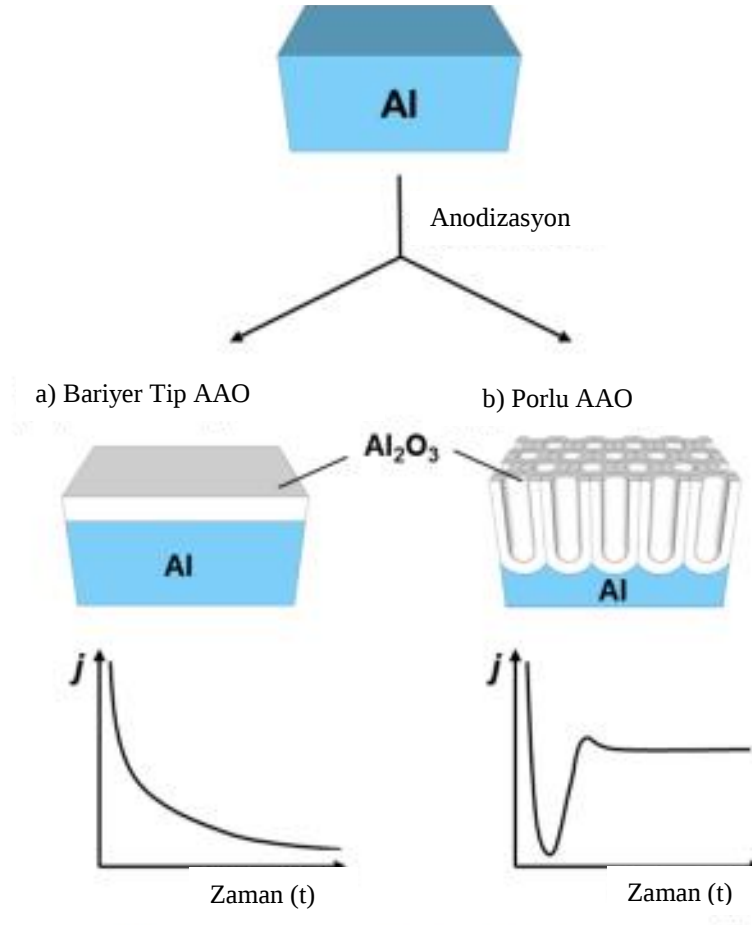
Anodik oksidasyon sonucu oluşan filmin yapısı elektrolit cinsi, konsantrasyonu ve sıcaklığının yanı sıra proses sırasında uygulanan voltaja ve akıma göre değişiklik göstermektedir [2-5].

Temel olarak iki farklı tip anodik alüminyum tabakasından bahsetmek mümkündür; bariyer tip oksit tabakası ve porlu anodik oksit tabakası. pH'ı nötral değer civarında olan elektrolitlerle (borat ve tartarat çözeltileri vb.) yüksek voltaj kullanılarak anodizasyon işlemi gerçekleştirildiğinde, alüminyum yüzeyine oldukça iyi yapışmış, bariyer tip oksit tabakası elde edilir [2,3].

Eğer işlem için seçilen elektrolit, oksit filmini kısmen çözebilme özelliğine sahipse, oksit tabakasında meydana gelen bölgesel çözünmenin etkisiyle porlar oluşmaktadır. Oluşan porlar, elektrik akımı iletiminin devam etmesine olanak sağlar, bu sayede porlu oksit tabakasının kalınlığı işlem süresi boyunca artar. Porlu anodik alüminyum oksit tabakası; sülfürik asit, oksalik asit ve fosforik asit gibi düşük pH'lı elektrolitlerle

üretilmektedir. İki farklı oksit tabakasının oluşmasına neden olan mekanizma kesin olarak ortaya konulamamıştır [2-5].

Bariyer tip ve porlu anodik oksit tabakalarının büyüme kinetikleri farklıdır. Sabit voltaj altında, bariyer tipi film oluşu sırasında akım yoğunluğu zamanla azalır. Bu durum da oluşturulabilecek maksimum bariyer tip AAO tabakası kalınlığını sınırlamaktadır. Porlu anodik oksit tabakası oluşumu sırasında ise akım yoğunluğu (por büyümesi aşamasında) işlem süresince sabittir. Elde edilecek porlu oksit tabakasının kalınlığı reaksiyone giren yüklü tanecik ile doğru orantılıdır. Şekil 2.2’de iki farklı tip oksit tabakası oluşumu sırasında meydana gelen akım yoğunluğu değişimi görülmektedir [6].



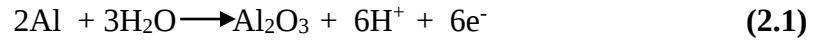
Şekil 2.2: İki farklı tip anodik oksit tabakasının morfolojileri ve sabit voltaj altında zamana bağlı akım yoğunluğu değişim grafikleri, (a) Bariyer tip AAO, (b) Porlu AAO [6].

2.1.1 Bariyer tabakası

Bariyer tabakası oldukça yoğun, yüzeye iyi yapışmış, dielektrik özellikte ve porsuz bir anodik oksit tabakasıdır. Genellikle kapasitans üretimi için tercih edilmektedir.

Anodizasyon işlemi sırasında oluşturulan bariyer tabakasının kalınlığı, elektrolit cinsine ve uygulanan voltaja bağlıdır. Geleneksel anodizasyon işlemi sırasında oluşan bariyer tip oksit tabakasının kalınlığı 5-15nm arasında değişmektedir. Bu tabaka çoğunlukla amorf bir yapıda olmakla birlikte, yüksek sıcaklık ve voltajın kullanıldığı proseslerde γ Al_2O_3 olması da mümkündür [1,2].

Bariyer tabakası oluşumunda anyonlar ($\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$) ve katyon Al^{3+} hareket halindedir. Filmin büyümesi hem metal/oksit ara yüzeyinde hem de oksit/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşir. Reaksiyon için gerekli olan anyonlar suyun parçalanması ile oluşmaktadır. [1,2].



Uygulanan akımın çok büyük bir kısmı oksit tabakasının oluşumuna harcanmaktadır. AAO tabakasından elektrolite geçen alüminyum miktarı yok denecek kadar azdır. Bu nedenle por yapısı oluşmamaktadır. Bariyer tip filmin büyümesinde etkin mekanizma elektrik alanın etkisiyle oluşan iyonik iletkenlik olduğu düşünülmektedir.

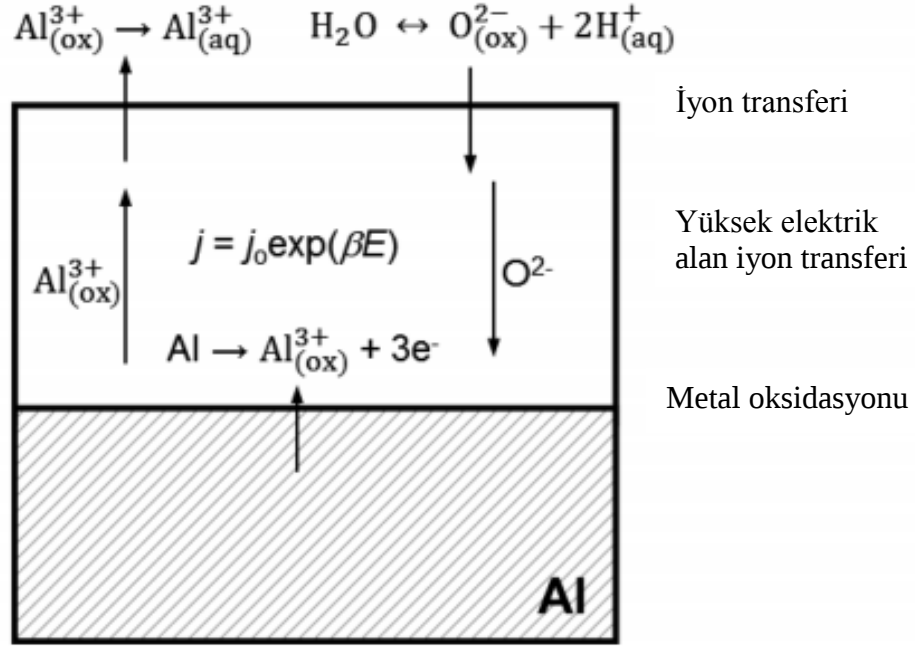
$$\dot{I} = A \exp (BE) \quad (2.2)$$

İyonik akım yoğunluğu, sıcaklığa bağlı sabitler olan A ve B değerlerine ve oluşan elektrik alanın büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Oluşan elektrik alan ise, anodizasyon işlemi sırasında uygulanan voltaja ve film kalınlığına bağlıdır [6].

Bariyer tip anodik oksit tabakası oluşurken gerçekleşen reaksiyonların şematik gösterimi Şekil 2.3’de verilmektedir.

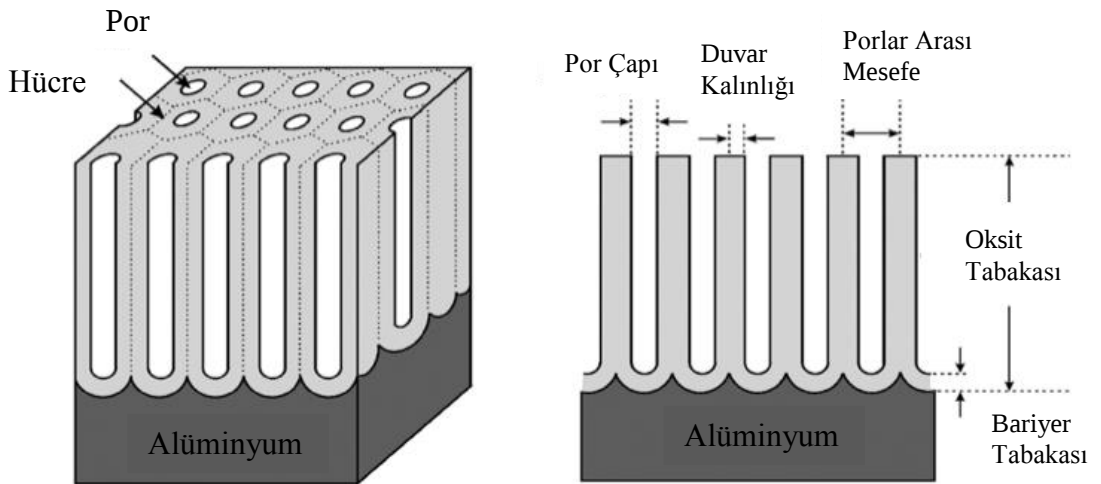
2.1.2 Porlu anodik oksit tabakası

Anodik oksidasyon sonucu oluşan porlar, birbirlerinden ince oksit duvarlarla ayrılan ve hekzagonal bir düzende dizilmiş silindirik yapılardır. Şekil 2.4.’de anodik oksit tabakasının yapısı görülmektedir [1,2].



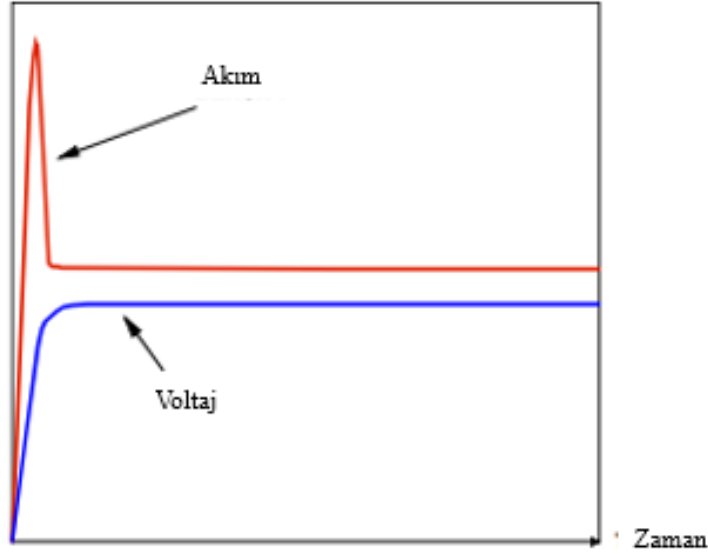
Şekil 2.3: Bariyer tip AAO tabakası oluşurken meydana gelen reaksiyonların görselleştirilmesi [6].

Porun morfolojisi, uygulanan voltaj ve akım tarafından belirlenmektedir. Sabit akım altında voltajda ve sabit voltajda akımda meydana gelen değişimler Şekil 2.5.'de verilmiştir



Şekil 2.4: Poroz anodik oksit tabakası.

Porun morfolojisi, uygulanan voltaj ve akım tarafından belirlenmektedir. Sabit akım altında voltajda ve sabit voltajda akımda meydana gelen değişimler Şekil 2.5.'de verilmiştir



Şekil 2.5: Anodizasyon süresine bağlı akım/voltaj değişimi [1].

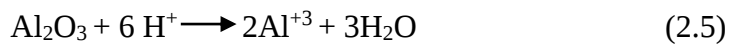
İlk aşamada kompakt bariyer tabakası oluşmaktadır. Bu tabakanın gösterdiği dirençten dolayı akımda ve voltajda ani bir yükselme gözlenir. İkinci aşamada, bariyer tabakası üzerinde bölgesel çözünmenin etkisiyle ilk porlar oluşmaya başlar Akımda ani bir düşme gözlenmektedir. Üçüncü aşama ise sabit koşullarda ilerleyen por büyümesi aşamasıdır.

Porlu oksit tabakasının büyümesi metal/oksit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Hareket haline olan Al^{3+} iyonları doğrudan elektrolite geçmektedir. Dolayısı ile oksit büyümesi, oluşan film içlerine ilerleyen O^{2-} anyonlarının etkisiyle gerçekleşmektedir. Dış yüzey işlem boyunca elektrolit ile temas halindedir. Porlu yapının dış yüzeyi daha uzun süreli çözünmenin etkisinden dolayı, porun tabanına göre daha geniş bir çapa sahiptir [1,3,6,10].

Porlu anodik oksit tabakası oluşumu sırasında, metal/film ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar:



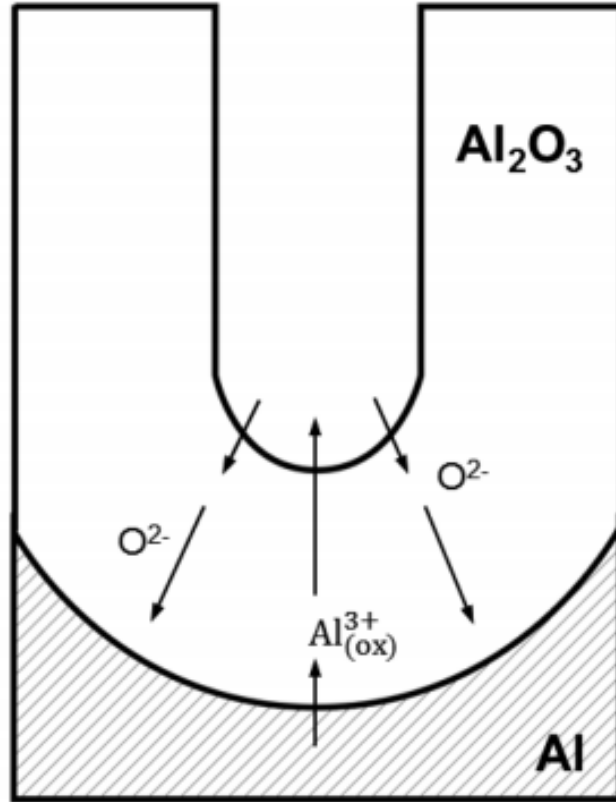
Elektrolit/oksit tabakası arasında gerçekleşen reaksiyonlar ise;





(2.4). denklem oksit büyümesi reaksiyonu iken (2.5) ve (2,6) reaksiyonları oluşan oksit tabakasının Jouel Isınma etkisi ile çözünmesini açıklayan denklemlerdir. Film/elektrolit ara yüzeyinde etkin bir oksit büyümesi gerçekleşmemektedir.

Porlu anodik oksit tabakası oluşurken gerçekleşen iyon göçlerinin şematik gösterimi Şekil 2.6' da verilmektedir.



Şekil 2.6: Porlu AAO tabakası oluşurken gerçekleşen iyon göçleri.

Anodik oksit tabakasında por oluşumunun sebebinin, elektrolitin oluşan oksit tabakasını kimyasal olarak çözmesi, Joule ısıtma etkisi ve hacim genişlemesi sonucu oluşan mekanik stres olabileceği üzerinde durulmaktadır [6].

2.2 Alüminyumun Anodik Oksidasyonu Üzerine Etkili Parametreler

Oksit tabakasının morfolojisi ve boyutları tamamen işlem koşullarına bağlıdır. Anodizasyon üzerinde etkili olan parametreler ve tabaka üzerindeki etkileri aşağıda açıklanmaktadır.

2.2.1 Elektrolit çeşidi

Anodik oksidasyon işlemi için kullanılabilecek asit çözeltilerini iki ana başlık altında toplamak mümkündür;

- Por Tipi Elektrolitler: Sülfürik Asit, oksalik asit, sülfö-organik asitler, kromik asit vb.
- Bariyer Tipi Elektrolitler: Sitrik Asit, borik asit vb.

Elektrolitin oluşan oksit tabakasını çözme kabiliyeti, por oluşumu ve porun morfolojisi üzerine etkilidir [1,2].

Sitrik asit ve borik asit gibi asitlerle hazırlanmış elektrolitler, oluşan oksit tabakasını çözmemekte ve sonuç olarak bariyer tip oksit tabakası oluşmaktadır.

Sülfürik Asit, oksalik asit, sülfö-organik asitler, kromik asit gibi elektrolitler oluşan oksit tabakasını kısmen çözerek, porlu bir yapının oluşmasına olanak sağlamaktadır. Ancak tercih edilen elektrolite göre elde edilen porlu yapının özellikleri değişiklik göstermektedir [3,10].

Oksalik asit anodizasyonu sonucu elde edilen oksit tabakası sert bir yapıya sahip olup, aşınma direncinin önemli olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. Fosforik asit, hem dekoratif hem de koruyucu oksit tabakası üretiminde kullanılmasının yanı sıra, daha sonraki işlemlere ara yüzey oluşturmak için yapılan anodizasyon işlemlerinde de tercih edilmektedir [1,3].

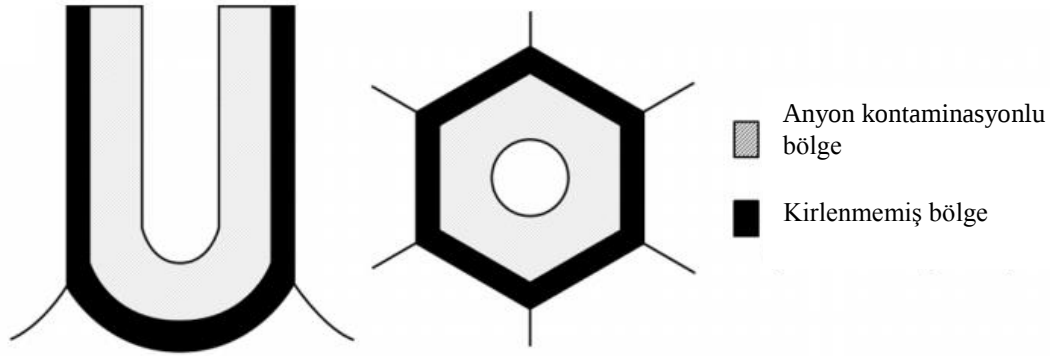
Bu çalışmada da en çok üzerinde durulacak olan “sülfürik asit anodizasyonu”, oluşturulan filmin üstün özellikleri nedeniyle endüstride en çok tercih edilen, anodik oksit tabakası üretme yöntemidir [2].

Farklı asitlerle yapılan anodizasyon işlemi sonrası elde edilen filmlerin por çaplarının kıyaslanması şu şekildedir;

Kromik asit > fosforik asit > oksalik asit > sülfürik asit.

Anodizasyon işleminin gerçekleştirildiği elektrolit içinde bulunan asit çeşidine göre AAO tabakası yapısına katılan anyon cinsi değişmektedir. Oluşturulan oksit yapısı saf alümina olmayıp yapısında asit anyonları içermektedir. En fazla asit anyonu kontaminasyonu sülfürik asit anodizasyonu sonucu oluşurken, kromik asit anodizasyonu sonucu AAO tabakasının kirlenmesi %1’den az olmaktadır. Asit anyonu kontaminasyonu, elektrolit ile temas halinde bulunan dış por çeperlerinde daha fazla

olup, porları birbirinden ayıran iç çeperde oluşturulan oksit tabakası daha saf yapıdadır. Şekil 2.7’de asit anyon kirlenmesi sonucu oluşan iki katmanlı oksit tabakasının şematik gösterimi verilmiştir [2-6].



Şekil 2.7: Asit anyonunun AAO yapısına katılması ile oluşan iki katmanlı oksit tabakası.

Çizelge 2.1.’de endüstride en sık kullanılan elektrolitlerin çeşitli özellikleri verilmiştir.

Çizelge 0.1: Çeşitli Elektrolitlerin Oksit Tabakası üzerine etkisi [1-6].

	Sülfürik Asit	Oksalik Asit	Kromik Asit
Kalınlık	20-30 μm	40-50 μm	2-5 μm
Por Renklendirme AAO	Düzenli Uygun	Az/Geniş Uygulanabilir	Az sayıda Yapılamaz
Asit İyon Miktarı	Y+ Amorf %5-10	+ Amorf %3-8	η + Amorf < %1
Maliyet	Ucuz	Pahalı	Pahalı

Genel olarak özetlemek gerekirse kullanılan elektrolit çeşidi filmin,

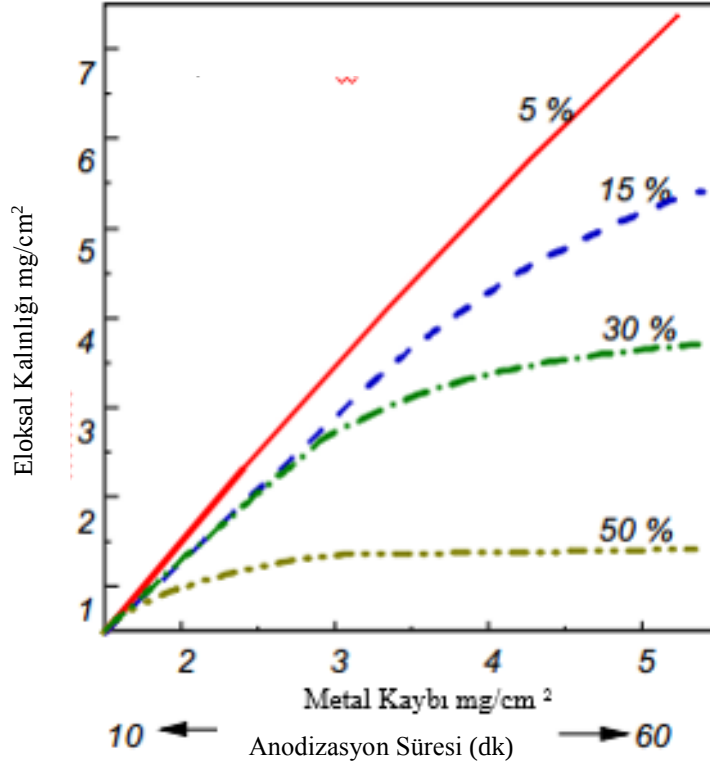
- Elektrik iletkenliğini
- Kimyasal çözünmesini
- Parlaklığını
- Por morfolojisini
- Renklendirme özelliklerini

Etkilemektedir.

2.2.2 Asit konsantrasyonunun etkisi

Elektrolit içinde bulunan asit konsantrasyonunun artması, çözeltinin oksit tabakasını çözme yeteneğini arttırmaktadır. Bu nedenle asit konsantrasyonu arttıkça çözünen

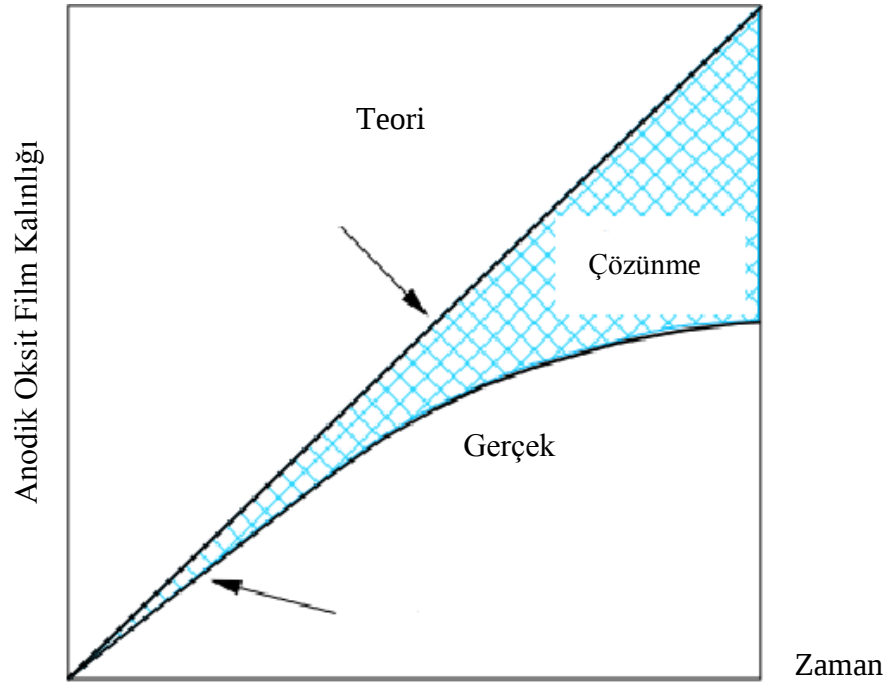
oksit miktarı artmakta ve ulaşılabilecek maksimum oksit kalınlığı düşmektedir. Ayrıca yine çözme kapasitesinin etkisine bağlı olarak oluşan porların çapları da artmaktadır. Farklı asit konsantrasyonlarına sahip elektrolitlerdeki zamana bağlı olarak değişen kaplama ağırlığı Şekil 2.8.'de verilmiştir [1,2].



Şekil 2.8: Asit konsantrasyonunun kaplama kalınlığı üzerine etkisi [1].

2.2.3 Anodik oksidasyon işleminin süresi

İşlem süresinin uzatılması belirli bir seviyeye kadar oksit tabakasının kalınlığını arttırmaktadır. İşlem süresi- anodik oksit tabakası kalınlığı ilişkisi Şekil 2.9.'da görülmektedir [1,2].

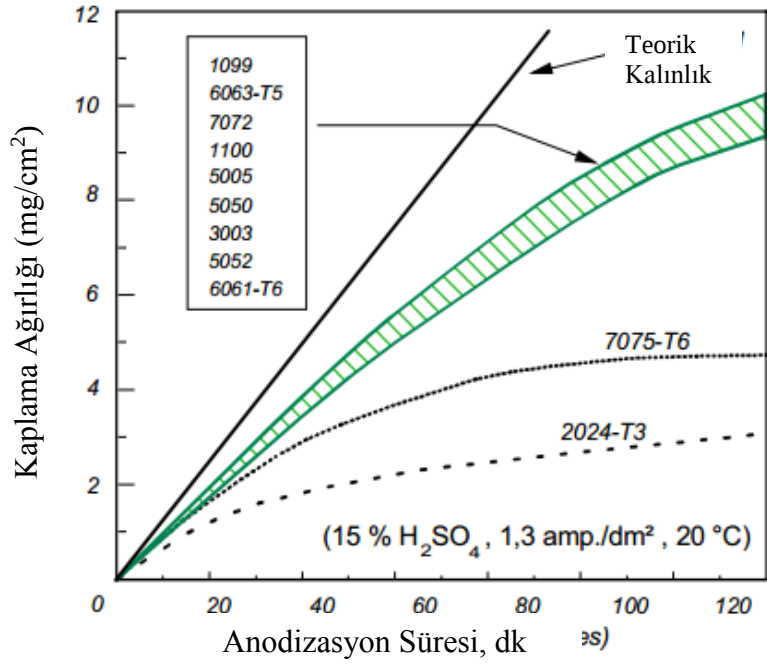


Şekil 2.9: İşlem süresinin film kalınlığı üzerine etkisi [1].

Teorik artış sabit akım altında Faraday Yasasına göre hesaplanmıştır. Gerçek artışın azalarak artmasının sebebi, işlem süresi uzadıkça çözünen oksit tabakası miktarının da artmasıdır. Ayrıca işlem süresi uzadıkça anodik oksit tabakası kalınlaşmakta ve iyonik akımın iletimi zorlaşmaktadır [1,2].

2.2.4 Taban malzemenin etkisi

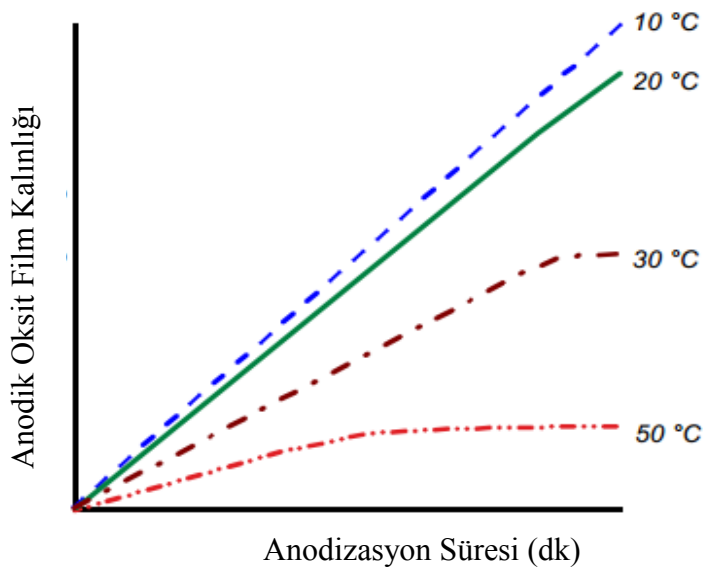
Alüminyum alaşımında bulunan bazı intermetalikler (β Al-Mg) matristen daha hızlı çözünürken, silisyum gibi bazı partiküller ise işlem sırasında hiç çözünmeyerek oksit tabakası içerisinde safsızlık oluşturmaktadır. $FeAl_3$, α Al-Fe gibi bazı intermetaliklerde işlem koşullarına bağlı olarak farklı davranış sergileyerek oksit tabakasının devamlılığını bozmaktadır. Genel olarak 5xxx ve 6xxx serisi alaşımların anodik oksidasyonu sonucu istenilen özellikte filmler elde edilebilirken, 2xxx serisi alaşımın üzerinde büyütülen oksit tabakası düzensizdir. Şekil 2.10'da anodizasyon süresine bağlı olarak farklı alaşımlarda meydana gelen ağırlık artışını görmek mümkündür [1,2].



Şekil 2.10: Alüminyum alaşımın AAO oluşumuna etkisi [1].

2.2.5 Elektrolit sıcaklığının etkisi

Çözelti sıcaklığının arttırılması, elektrolitin oksit tabakasını çözme yeteneğini arttırmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen anodik alüminyum oksit tabakası daha (AAO) ince, çok porlu ve yumuşaktır. Düşük sıcaklıklarda elde edilen oksit tabakası ise serttir ve porozitesi düşüktür. Sıcaklığa bağlı olarak değişen kaplama kalınlığı ilişkisi Şekil 2.11.'de görülmektedir [1,2,7].



Şekil 2.11: Banyo sıcaklığının AAO tabakası kalınlığı üzerine etkisi [1].

2.2.6 Akım yoğunluğunun etkisi

Anodizasyon işlemi sırasında, ideal olan 1-2 A/dm² değerinden küçük seçildiğinde, elde edilen AAO tabakası yumuşak, ince ve çok porlu bir yapıya sahip olmaktadır. Akım yoğunluğu arttıkça, çözünmeden daha hızlı oksitlenme gerçekleşir bu sayede yüksek akım yoğunluklarında kalın ve porozitesi az oksit tabakası elde etmek mümkündür. 3A/dm² den daha yüksek değerlerde anodizasyon işlemi yapıldığında ise aşırı ısınma sonucu por diplerinde yanma meydana gelmektedir. Anodizasyon işlemi alternatif akım, doğru akım ya da pulse ile gerçekleştirilebilmektedir.

Anodizasyon sırasında uygulanan voltaja bağlı olarak bariyer tabakası kalınlaşmaktadır.(Volt başına 1.4nm) [1,9].

Tüm bu veriler ışığında seçilen elektrolit çeşidine göre uygulanabilecek süreç parametreleri ve oluşan AAO tabakasının özellikleri çizelge 2.2. de verilmiştir.[1-6]

Çizelge 2.2: Anodizasyon işlemi sırasında tercih edilebilecek işlem parametreleri.

Elektrolit Çeşidi	Konsant.	Voltaj	Sıcaklık
H ₂ SO ₄	%15-20	12-20	18-25
H ₂ CrO ₄	%2,5-3	0-50	10-60
H ₂ C ₂ O ₄	%3-5	40-660	40-60

3. ANODİK ALÜMİNYUM OKSİT TABAKASININ RENKLENDİRİLMESİ

Alüminyumun geniş kullanım alanına sahip olması, mekanik ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra uygulamalarda dekoratif kaygıyı da beraberinde getirmiştir. Anodik oksidasyon sonrası oluşan porlu oksit tabakası renklendirilmeye oldukça uygun yapıdadır. Endüstride alüminyum renklendirme için yaygın olarak kullanılan üç yöntem şöyle sıralanabilir; [11]

- Organik Boyama
- Kendiliğinden Renklenme
- Elektrolitik Renklendirme

3.1 Anodik Oksit Tabakasının Organik Boya ile Renklendirilmesi

Organik boyar maddeler ile renklendirme, daldırma ya da püskürtme yöntemi ile gerçekleştirilir. Anodik oksit tabakasının dış 3-4 μm 'luk kısmında boya ile oksit tabakası arasında çelat komplekslerinin oluşması sonucu boya por içine absorbe olur. Boya taneciklerinin boyutu eğer por çapından daha büyük ise absorpsiyon gerçekleşemeyecektir.

Boyamanın kalitesi, anodizasyon şartlarına bağlı olarak değişen por morfolojisine (film kalınlığı, por çapı vb.), bunun yanı sıra boyar madde konsantrasyonuna, pH değerine ve uygulama sıcaklığına bağlıdır.

Alüminyumun organik boyar madde ile boyanmasıyla elde edilebilecek renk skalası oldukça geniştir; ancak alüminyumun metalik görüntüsü uygulama sonrasında kaybolmaktadır. Boyama işlemi sonrası tespit işlemi ile porların kapanması sağlansa da organik boyar maddeler güneş ışığına ve ısıya karşı hassastırlar, zaman içinde solma ve dökülmeler meydana gelebilmektedir [1,12,22].

3.2 Kendiliğinden (İntegral) Renklenme

Kendiliğinden renklenme prosesinde, anodizasyon banyosu içerisinde anodizasyon ile eş zamanlı renklendirme yapılmaktadır. Renk, alüminyumun yapısında bulunan ikinci

fazlardan ya da elektrolit içerisinde özel olarak eklenen empüritelere yararlanılarak elde edilmektedir.

Al- %5 Si içeren alaşımlarda farklı gri tonları, krom %1 den büyükken de sarı renk elde etmek mümkündür. Rengin homojen oluşması; malzemenin kompozisyonuna ve metalürjik yapı dağılımına bağlı olarak değişir.

Oksalik asit anodizasyonu sırasında sarı renkli oksit tabakası elde edilmesi de integral renklendirmeye örnektir. Burada renk üzerine etkili parametre oksit kalınlığıdır, oksit tabakası kalınlaştıkça daha koyu renkler elde etmek mümkündür.

Ayrıca özel elektrolit seçimi ile sarıdan koyu bronz kadar olan renkleri de elde etmek mümkündür. Integral renklenme için sülfosalisik asit, meloyik asit vb. asitlerin sulu çözeltileri kullanılabilir [1,12,22].

3.3 Elektrolitik Renklendirme

Endüstride en sık tercih edilen AOO renklendirme yöntemi, elektrolitik renklendirme değildir. Elektrolitik renklendirme prosesinin, ilk aşamasında por oluşumu sağlanmakta, ikinci aşamasında da içerisinde metal tuzları bulunan çeşitli elektrolitlerle A.C. ya da D.C. akım kullanılarak renklendirme yapılmaktadır. Elektrolitik renklendirmenin, endüstride sıklıkla tercih edilmesinin başlıca nedenleri; elde edilen rengin güneş ışığından ve hava koşullarından etkilenmemesi, renklendirmenin daha kolay ve hızlı gerçekleşmesi ve ucuz olması şeklinde sıralanabilir. Bu proses sırasında uygulanan akımın etkisiyle bariyer tabakası üzerinde metal biriktirilerek renk elde edilmektedir. Elektrolitik renklendirme prosesinde kullanılan bileşikler, Sn, Ni, Co, Cu, Ag, Te, Cr, Mn, Zn gibi metallerin tuzlarıdır. Kullanılan metale göre elde edilebilecek renkler şu şekildedir; [1,4,11]

Selenyum →	Kırmızı	Krom →	Yeşil-Gri
Manganez →	Sarı	Bakır →	Bronz Tonları
Çinko →	Kahverengi	Kalay →	Şampanya Sarısı
Kurşun →	Siyah	Kobalt →	Siyah

İşlem sonrası elde edilen renk, uygulanan voltaja/akıma ve işlem süresine bağlıdır. Ayrıca anodizasyon aşamasında elde edilen por morfolojisi de rengin tonu üzerinde etkilidir.

Elektrolitik renklendirmede genel olarak A.C. akım kullanılmakla birlikte D.C. akım ile de renklendirme yapmak mümkündür. D.C. renklendirmede en büyük problem, por içinde meydana gelen aşırı yük birikmesidir. Bu durumun ortadan kaldırılması için işlem sırasında akım çevrimleri arasında yük dağılımının etkisini geçirecek kadar beklemektir [11].

Sumitoma, 50gr/l nikel sülfat, 25gr/l Amonyum klorit ve 25gr/l borik asit içeren elektrolit içerisinde 10-14V D.C. akım kullanılarak, renk elde edilebileceğini çalışmalarıyla ortaya koymuştur. D.C. akım ile çalışıldığında açık renklerin elde edilmesi güçleşmektedir [11].

A.C. akımın D.C. akımdan daha verimli olmasının sebebi, Thomson ve Wood tarafından anodik çevrim sırasında porların aktive olması ve birikmenin daha geniş alanda gerçekleşmesi olarak açıklanmaktadır [11].

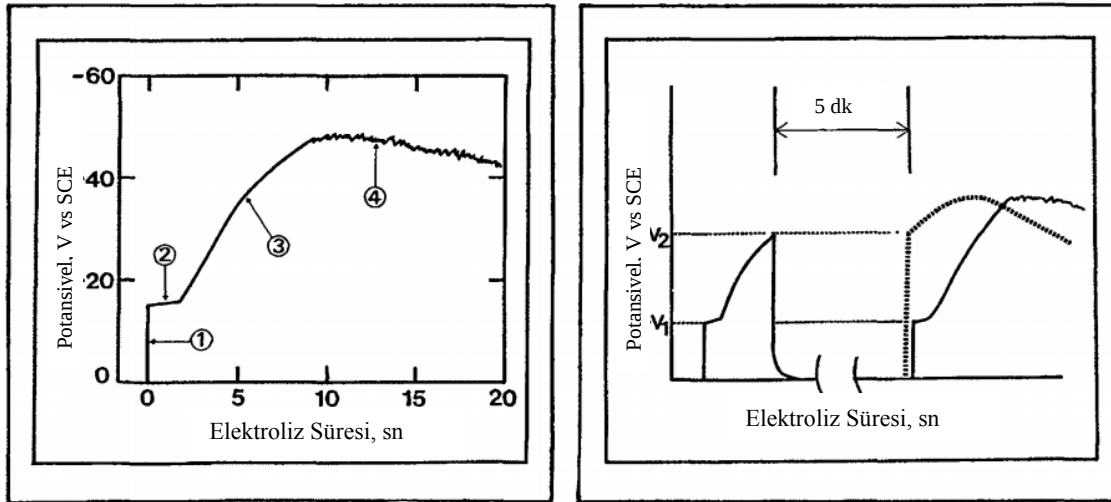
3.3.1 Elektrolitik renklendirme kinetiği ve birikinti yapısının incelenmesi

Elektrolitik renkleme prosesi 1800'lerin sonundan beri uygulanmasına rağmen işlem sırasında por dibine biriken metalin hangi formda olduğu üzerine tartışmalar hala sürmektedir. İlerleyen bölümde literatürden derlenmiş çeşitli çalışmalarda uygulanan proses parametreleri ve yapılan deneyler sonucu elde edilen renklendirme kinetiği, por morfoloji ve por dibine biriken metal formu hakkında ortaya konan teoriler/bilgiler derlenmiştir [11,12].

Sato, anodik oksit tabakasının, renklendirilmesi aşamasında katodik akımda meydana gelen düşüşün nedenini ve renklendirme mekanizmasını daha iyi anlayabilmek amacıyla nikel sülfat- borik asit çözeltisi içinde katodik polarizasyon davranışını incelemiştir. %99,5 saflıkta alüminyum numuneler, ağırlıkça %15 H₂SO₄ çözeltisi içinde 18 V doğru akım kullanılarak anodize edilmiş ve 10µm kalınlığında anodik oksit tabakaları elde edilmiştir. Çalışmada 30g/l NiSO₄ ve 30gr/l H₃BO₄ ile hazırlanmış elektrolit içerisinde 10A/dm² katodik akım ile renklendirme gerçekleştirilmiştir [13]. Polarizasyon sonrası elde edilen veriler Şekil3.1.a.'da verilmiştir.

İlk aşamada ani potansiyel yükselmesinin sebebi bariyer tabakasının akıma gösterdiği dirençten kaynaklanmaktadır. Grafiğin neden sabit kalıp daha sonra azalarak arttığına dair iki ana hipotez öne sürülmüştür. Bunlardan ilki, por içindeki hidrojen konsantrasyonunun düşmesinin bu azalmaya neden olduğu iken, ikinci hipotez por

içine elektriksel olarak dirençli bir yapının birikmiş olmasıdır. Bu hipotezleri denemek amacıyla Şekil 3.1b.' de gösterildiği gibi oksit film katodik olarak polarize edilmiş ve potansiyelin $-V_2$ 'ye kadar yükselmesine izin verilmiştir



Şekil 3.1: (a) Zamana bağlı potansiyel değişimi, (b) Deney tasarımı.

Daha sonra film 5 dakika boyunca çözelti içinde herhangi bir akım uygulanmadan bırakılmıştır. Bu 5 dakikalık süre zarfı boyunca por içindeki iyon konsantrasyonunun, çözeltinin genele ile aynı seviyeye gelmesi beklenmektedir. Süre bitiminde işlem tekrarlandığında potansiyelin hızlı artışı ancak $-V_1$ 'ne kadar oluyorsa ilk hipotezin eğer $-V_2$ 'e kadar çıkıyorsa da ikinci hipotezin doğru olduğunun kanıtlanacağı belirtilmiştir. Yapılan katodik polarizasyon sonucunda ani voltaj artışının beklemeden önceki yüksek voltaja çıktığı görülmüştür. Yani por içine dirençli bir yapının birikiyor olduğu hipotezi doğru olarak kabul edilmiştir [13].

Murphy ve Michelson oksit por diplerinde kolloidal metal yapılarının mevcut olduğunu öne sürmektedirler. Por dibinde biriken sol tabakası, polarizasyon sırasında meydana gelen pH değişimi ile jelleşmektedir. Bu jel yapısı da por dibinde direncin yükselmesine neden olmaktadır [14].

Sato'nun öne sürdüğü renklenme mekanizması; renklendirmenin ilk aşamasında por dibinde bulunan ALOH sol tabakasının, katodik polarizasyonun etkisi sonucu hidrojenin redüksiyonundan kaynaklanan pH değişimi ile jelleştiği teorisine dayanmaktadır [13].

Cohen ve çalışma arkadaşları, 0.2mm kalınlığındaki %99,5 saflıktaki alüminyumu ağırlıkça %10'luk H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 1A/dm² D.C. akım ile anodizasyon

işleminde sonra, numuneleri 20 gr/l SnSO_4 , ağırlıkça %5 H_2SO_4 içeren elektrolit içerisinde 9V A.C. akım ve çeşitli işlem süreleri kullanılarak oda sıcaklığında renklendirmişlerdir. Renklendirme sırasında karşıt elektrot olarak paslanma çelik kullanılmıştır [15].

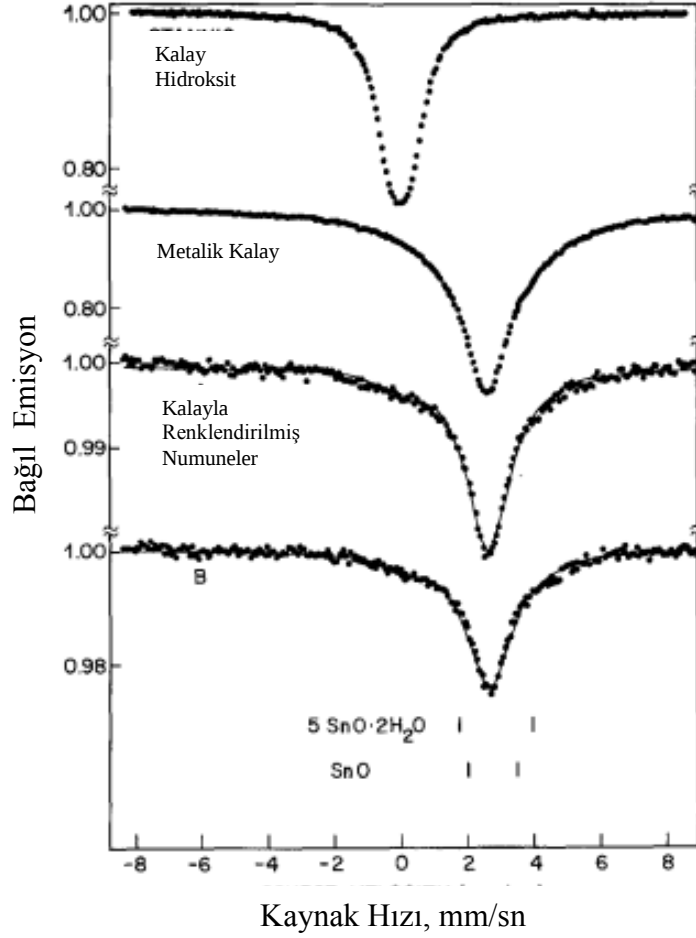
Por dibine biriken kalayın yapısını anlamak amacıyla yapılan analiz yöntemi olarak Mössbauer spektroskopisi seçilmiştir. Mössbauer yönteminin ince filmlere uygulanabiliyor olması, alüminyumdan ya da alüminyum oksit tabakasından etkilenmeyip sadece kalaya duyarlı olması bu yöntemin seçiminde gerekçe olarak gösterilmektedir. Analizde kontrol numunesi olarak içeriği tam olarak bilinen çeşitli kalay bileşikler kullanılmıştır [15].

Spektroskopi analizi 78K sıcaklığında, BaSnO_3 kaynak ve silikon detektör kullanılarak gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları ve kıyaslama verileri Şekil 3.2.'de verilmektedir.

Analiz edilen numuneler baskın olarak metalik kalay örneği ile uyushmaktadır. B numunesindeki kayma, yapı içerisinde az miktarda oksit mevcudiyeti olabileceği şeklinde yorumlanmıştır [15].

Akolkar ve Wang, incelenen çalışmalarında, AO tabakasının özelliklerine bağlı olarak renklendirme aşamasındaki birikme kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmada, por dibine biriktirilen yapının metalik olduğu ve birikme oranının anodizasyon aşamasında seçilen parametrelerden etkilendiği belirtilmiştir [16].

6111 alüminyum alaşımı numuneler ağırlıkça %15 H_2SO_4 ile hazırlanmış elektroliz banyosunun içinde, voltaj 12-16V, ve sıcaklık 20-35 °C aralığında değişen değerler seçilerek farklı sürelerde anodize edilmiştir. Elde edilen oksit kalınlıkları 7-25 μm arasında değişmektedir. Renklendirme ise 18gr/l SnSO_4 ve 20g/l H_2SO_4 bileşimindeki banyoda, 8-24V A.C. akım kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

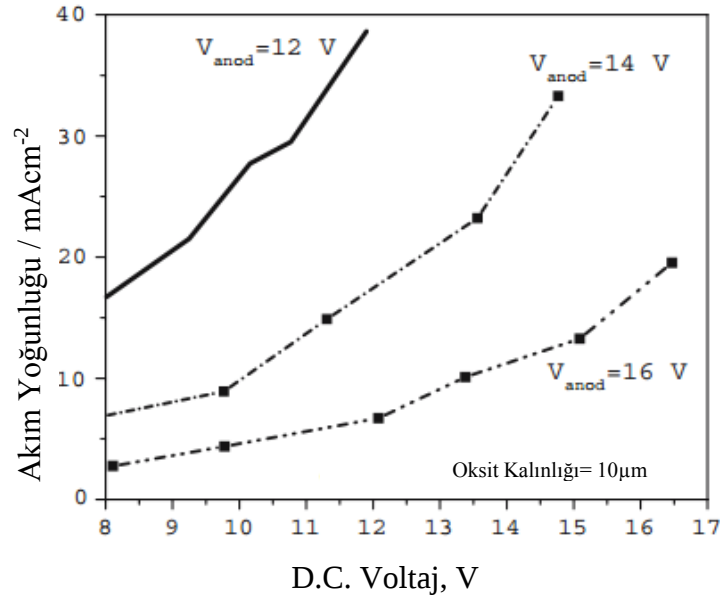


Şekil 3.2: Mössbauer Spektroskopisi sonuçları ve kıyaslama örnekleri.

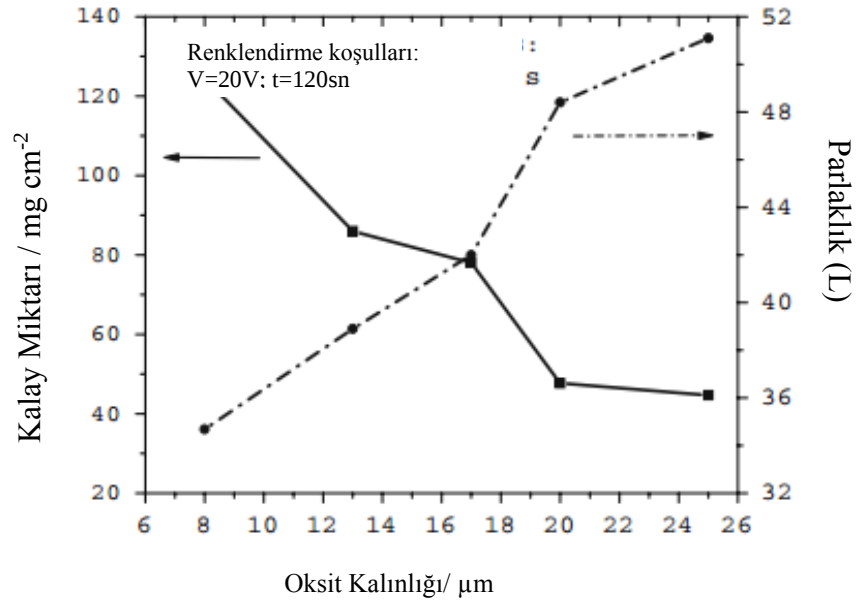
12V-14V ve 16 V D.C. ile anodize edilmiş numunelerin renklendirme aşamasında çektikleri akım yoğunlukları kıyaslandığında daha düşük potansiyelle anodize edilen numunelerin daha çok akım çektiği dolayısı ile birikme oranının yüksek olduğu görülmüştür. Voltaj değişimi por dibinde bulunan bariyer tabakasının kalınlığını etkilemektedir. Daha yüksek voltajlarda çalışıldığında, daha kalın dirençli bariyer oksit tabakası elde edilmektedir. Renklendirme aşamasında, ince bariyer tabakasının akıma karşı gösterdiği direnç düşük olmakta bu sayede de birikme oranı artmaktadır. Şekil 3.3’de farklı voltajlarda anodize edilmiş numunelerin, renklendirme aşamasındaki akım yoğunluklarının voltaja göre değişimi verilmektedir [16].

Bariyer tabakası üzerine etkisi olan diğer bir anodizasyon parametresi ise sıcaklıktır. Düşük sıcaklıklarda bölgesel çözünme oranı düşüktür dolayısı ile bariyer tabakası kalın olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda anodize edilmiş numunelerde birikme oranının daha yüksek olduğu görülmüştür.

Aynı koşullarda fakat farklı sürelerde anodizasyon yapılmış numenelerin porlarındaki birikme oranı da farklılık göstermektedir. XRF ile yapılan analizler aynı sürede, 8µm AAO tabakasına 125 mg/cm² kalay birikirken 25µm AAO tabakasına 42 mg/cm² kalay biriktirildiğini göstermiştir. Birikme miktarlarındaki fark, uzun por içerisinde iyon difüzyonunun daha zor olmasından ya da bölgesel değişen por içi koşullarından kaynaklanıyor olabilir. Şekil 3.4’de spektrometre ölçümlerinin birikme miktarına göre değişimi görülmektedir. Birikme miktarı arttıkça renk koyulaşmaktadır [16].



Şekil 3.3: Anodizasyon voltajının renklendirme akım yoğunluğu üzerine etkisi.



Şekil 3.4: Oksit tabakası kalınlığına bağlı olarak değişen birikme oranı parlaklık değerleri.

Bariyer tabakası, renklendirme aşamasında kullanılan voltajın etkisinde de kalınlaşıp incelebilmektedir. Tsangaraki-Kaplanoglou ve çalışma arkadaşları, renklendirme voltajı anodizasyon voltajından daha yüksek bir değerde seçilmişse bariyer tabakasının kalınlaştığını, por duvarlarının incelendiğini ve por çapının büyüdüğünü yaptıkları deneylerle kanıtlamışlardır. Elektrolitik renklendirme prosesinin anodik çevriminde por morfolojisinde belirtilen değişimler meydana gelirken, katodik çevrimde elektrolit içerisinde bulunan kalay iyonlarının indirgenerek por dibinde birikmektedir. Birikmenin por dibinde gerçekleşmesinin nedeni en yüksek elektrik alanın bu bölgede oluşmasıdır. Kalay sülfatla yaptıkları renklendirme sonucu por dibine biriken yapının β Sn olduğu ileri sürülmektedir. Aynı çalışmada alaşım etkisinin elektrolitik renklendirme etkisi incelenmektedir AA 5083, AA6111 ve saf alüminyum ile yapılan renklendirme çalışmalarında, en yüksek birikme saf alüminyumda elde edilirken en düşük birikme oranı 5xxx serisinde elde edilmiştir [17]. Çizelge 3.1' ve 3.2'de kalay birikme veriminin malzemeye ve voltaja bağlı değişimi verilmektedir.

Çizelge 3.1: 15V ile anodize edilen numunelerin kalay birikme veriminin malzemeye ve renklendirme voltajına bağlı olarak değişimi [17].

AC Voltaj	Saf Al	5083	6111	6111HT
10V	2,8	2,9	3,2	3,3
12,5V	6,2	3,5	4,1	4,2
15V	9,9	5,8	4,9	4,8

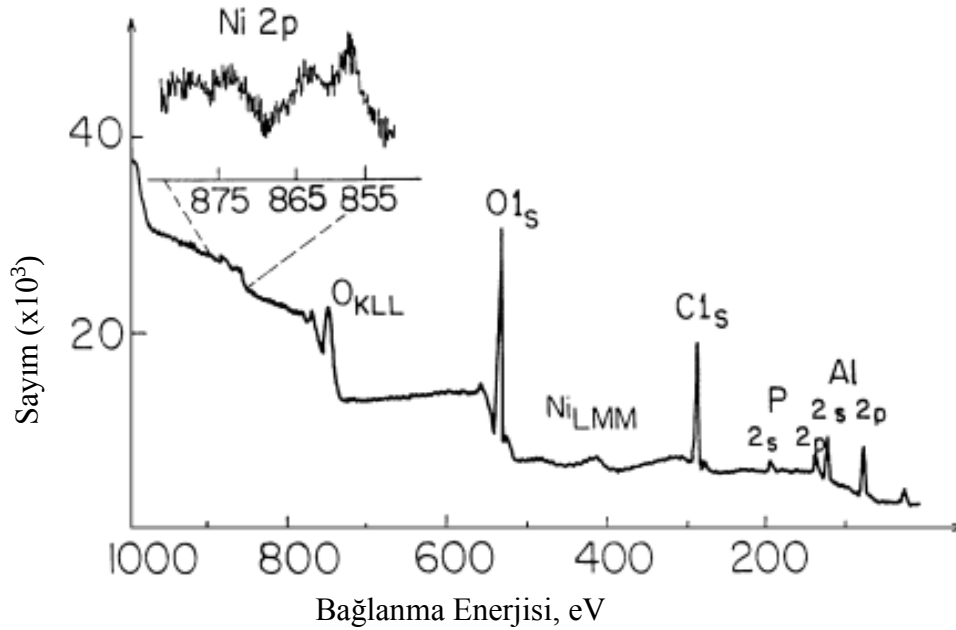
Çizelge 3.2: 18V ile anodize edilen numunelerin kalay birikme veriminin malzemeye ve renklendirme voltajına bağlı olarak değişimi [17].

	Saf Al	5083	6111	6111HT
10V	2,9	4,1	2,9	2,8
12,5V	6,5	4,1	4	4,2
15V	6,1	5	3,9	4,2

Salmi ve Bonino, Ni biriktirilmiş Al_2O_3 'ün optik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında ayrıca biriktirme kinetiği üzerinde de durmuşlardır. Anodik oksidasyon 20 °C $0,5 < X < 3M$ fosforik çözeltisi içinde 15V D.C. kullanılarak yapılmıştır. Anodizasyon süresi tüm numunelerde 15 dakikadır. Numuneler nikel sülfat çözeltisi

içerisinde farklı A.C. voltajlar kullanılarak renklendirilmiştir. Analizler sonucunda 5V'dan düşük voltaj değerlerinde birikmenin gerçekleşmediği fark edilmiştir. Birikme mekanizmasının anlaşılması için akım sinyalleri incelenmiş ve birikme miktarı arttıkça katodik sinyal alanının büyüdüğü, anodik sinyal alanının ise küçüldüğü gözlenmiştir. Yapılan SIMS analizleri birikmenin por dibinde yoğunlaştığını kanıtlamıştır. Por dibine biriken metal yapısının anlaşılması için ESCA analizi sonucunda elde edilen pikler, metalik nikelin bağlanma enerjisi olan 855eV ($2p_{3/2}$) ve 873eV ($2p_{1/2}$) değerlerinde görülmektedir [18].

Süzer, Ni biriktirilmiş Al_2O_3 'ün seçici solar absorptör olarak kullanımını incelediği çalışmada, por dibine biriken yapının ne olduğunu anlamak amacıyla XPS analizi yapmıştır. Fosforik asit çözeltisi içinde anodize ettiği saf alüminyum numunelerini, 0.3 M nikel sülfat ve asetat çözeltisi içerisinde 12-17 V potansiyelle renklendirmiştir. Mg-K α ile yapılan XPS analizinde nikelin bağlanma enerjisini 856.6 eV olarak belirlemiştir. Bu değer NiO bağlanma enerjisi (854) ve metalik Ni (853 eV) değerlerinden daha yüksektir. Ni_2O_3 ve Ni(OH) bağlanma enerjileri birbirine çok yakın olup 856 eV civarındadır. Bu 1 eV'a yakın değişimin sebebinin yapının içinde bulunduğu kimyasal-fiziksel çevreye bağlı olabileceği belirtilmiştir. Ni ile yapılan renklendirme sonucu por dibinde biriken yapının +2 değerlikli Ni veya metalik Ni olmadığı açıktır [19]. Süzer ve arkadaşlarının XPS analizi sonucu elde ettikleri sonuçlar şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5: ESCA analiz sonuçları.

Chopra ve çalışma arkadaşları farklı koşullarda anodize edilmiş alüminyum numuneler üzerinde nikelle renklendirme yapmış ve renklenme ajanının yapısını incelemişlerdir. I. Numune %50 fosforik asit, II. Numune sülfürik ve fosforik asit karışımında, III. Numune de sülfürik asit içerisinde anodize edilmiştir. I. Numunenin XPS analizinde Ni pikleri tamamen metalik karakterdeyken, II. ve III. Numunelerin analizlerinde geniş uydu piklerinin (broad stellite) varlığı da gözlenmiştir. Bu da yapının içerisinde bir miktar oksit de bulunabileceği yönünde yorumlanmıştır. Co ile yapılan renklendirme çalışmasından elde edilen her bir numunenin XPS analizinde Co piklerinin, metalik bağlanma enerjisinde olduğu görülmektedir [20]. Nohar ve Mo'nun yaptığı AAO'nun Co ile renklendirilmesi çalışmasında da por içine biriken yapının tamamen metalik Co olduğu vurgulanmaktadır [21].

Literatürde metal tuzlarının asit içerisindeki konsantrasyonunun por içine biriken metalik yapının miktarını ve fazını etkilediği belirtilmiştir. Düşük pH değerlerinde birikme daha çok metal karakterdeyken, pH yükseldikçe metal ve oksit birikiminin birlikte görüldüğü rapor edilmiştir [22].

Nezhad ve arkadaşları, AAO tabakasının bakır sülfat ile renklendirilmesi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmalarında, sülfürik asit anodizasyonu ile üretilen AAO tabakaları bakır sülfat, sülfürik asit ve sodyum klorür içeren çözelti içerisinde renklendirilmiştir. Numunelerin XRD analizi, por dibine metalik bakır biriktiğini göstermektedir [23]. Benzer bir çalışmada sülfürik asit anodizasyonundan sonra, fosforik asit içerisinde ikinci kez anodize edilen AAO tabakası çinko sülfat tuzu ile elektrolitik olarak renklendirilmiştir. Numunelerin XRD analizinde, por dibinde biriken yapının çoğunlukla metalik karakterde olduğu ancak XRD piklerindeki genişlemenin oksit bulunmasına da işaret edebileceği belirtilmiştir [24].

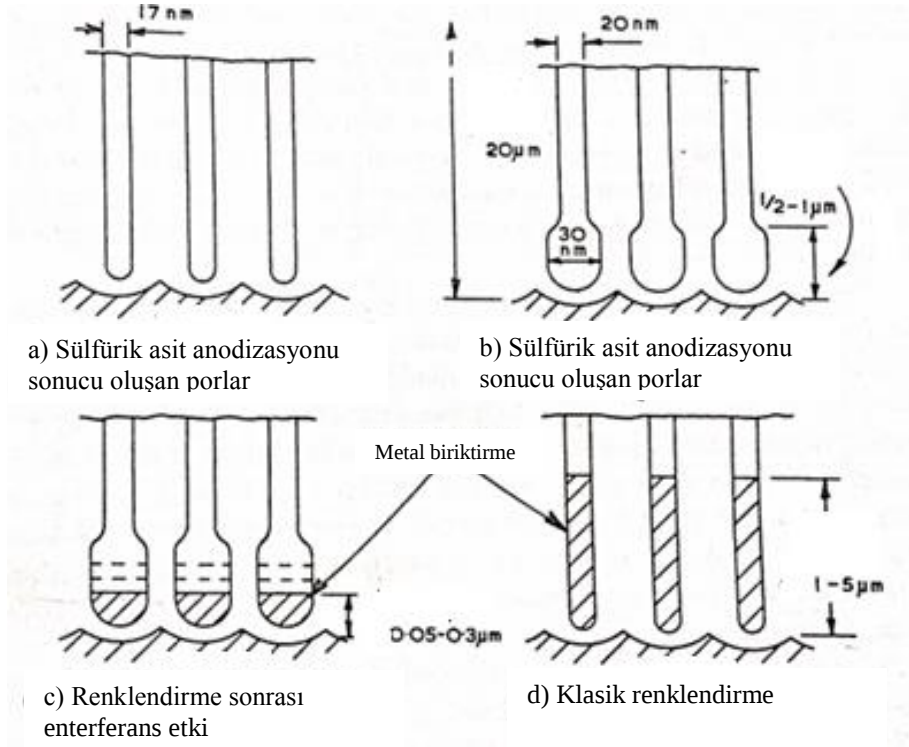
3.3.2 Enterferans renklenme

1970'lerin sonunda iki aşamalı renklendirmenin geliştirilmesiyle, elektrolitik renklendirme prosesinin devamı niteliğinde olan enterferans renklenme prosesi ortaya çıkmıştır. Anodizasyon ile renklendirme aşamaları arasında yapılan ekstra por modifikasyon işlemi ile, klasik elektrolitik renklendirme ile elde edilen açık şampanya renginden-siyaha kadar olan renk skalası dışındaki renkleri de elde etmek mümkün olmaktadır.

Enterferans renklenmenin oluşabilmesi için gelen ışığın birbirine paralel iki yüzeyden farklı hızlarla yansması gerekmektedir. Bu iki farklı hızdaki ışık, birbirlerine girişim yaparak kuvvetlendirme ya da sönümleme etkisi yaratabilir. Görülen renk, girişim sonucu oluşan yeni dalga boyuna bağlıdır. Işığın farklı ortamlarda farklı hızlarda ilerlemesi, ortamların kırıcılık indeksi farkından kaynaklanmaktadır. Yüzeyler arasındaki kırıcılık indeksi farkı arttıkça renk yoğunluğu da artar. AAO tabakasının renklendirilmesi sonucu oluşan metal birikintisi ve metal oksit ara yüzeyi, enterferans renklenmeyi oluşturabilecek kırıcılık indeksi farkına sahiptir. Por dibinde birikme miktarı arttıkça elde edilen renk de değişmektedir [1, 12,25].

Prosesin detayları Sheasbey ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları incelemeler ile ortaya konmuştur. Enterferans renklendirme, por modifikasyonu, sülfürik asit, fosforik asit, nitrik asit gibi çeşitli asitlerin sulu çözeltileri ile hazırlanmış elektrolitler içerisinde gerçekleştirilebilir Por modifikasyon aşamasında amaç, por morfolojisini değiştirerek enterferans etkinin kuvvetini arttırmaktır. Sheasbey'in yaptığı çalışmada, numuneler geleneksel sülfürik asit anodizasyonundan sonra, fosforik asit çözeltisi içerisinde 25V doğru akım kullanılarak 5dk por modifikasyon işlemine tabii tutulmuştur. Fosforik asit içerisinde kimyasal çözünmenin etkisiyle por dipleri genişlemektedir. Por yapısı değiştirilmiş numuneler nikel sülfat tuzu ile renklendirildiğinde yeşil ve mavi renklerin elde edilebildiği görülmüştür. Şekil 3.6.'da gerçekleştirilen işlemlerin illüstrasyonu görülmektedir [26].

Laha ve De Grave, enterferans renklenme üzerine etkili parametreleri inceledikleri çalışmalarında, 5005 alüminyum numuneleri, yağ alma, kostik dağlama ve nötralizasyon ön işlemlerinden sonra, 190gr/l H_2SO_4 içeren çözelti içerisinde ($10A/dm^2$ akım yoğunluğu) anodizasyon işlemini tabii tutmuşlardır. Por modifikasyonu, 100gr/l H_3PO_4 ile hazırlanmış banyo içerisinde 5-8V A.C. akım kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Por dipleri genişletilen numuneler nikel sülfat ihtiva eden elektrolit içerisinde $1,5-6A/dm^2$ alternatif akım ile renklendirilmiştir.



Şekil 3.6: Por modifikasyon işlemi ve enterferans renklenme.

Laha ve De Grave'nin çalışmasında, yapılan FEG-SEM ve EDS analizleri sonucu; AAO'nun porozitesinin, renklendirme sırasında biriktirilen madde miktarının ve bariyer tabakası kalınlığının enterferans renklenme üzerine etkili olduğu ortaya konmuştur. Çalışmada, 5 μm AAO kalınlığına sahip, 30 nm nikel biriktirilmiş iki numuneden 100 nm bariyer tabakası kalınlığına sahip olanının rengi mavi olarak rapor edilmişken, 150 nm bariyer tabakası kalınlığına sahip olan numunenin rengi turuncu olarak belirtilmektedir [26].

Enterferans renklendirme için kullanılabilecek parametreler çizelge 3.3'de verilmiştir.

Ayrıca aynı çalışmada por modifikasyon aşamasının, AAO tabakasının elektrik iletkenliğini arttırdığını, korozyon dayanımını ve mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği ortaya konmuştur [27].

Çizelge 3.3: Enterferans renklendirme parametreleri ve elde edilen renkler [27].

I. Anodizasyon Koşulları	Modifikasyon Koşulları	Renklendirme Koşulları	2dk	4dk
165g/l 20 C 30dk 17,5 V DC	100g/l Borik Asit 22C 4dk 10V AC	Ni-Sn 22C pH 1.5 20 V AC	Mavi	Gri
165g/l 20 C 30dk 17,5 V DC	100g/l Borik Asit 20C 4dk 10V AC	Sn 22C pH 0.5 10V AC	Sarı	Turuncu

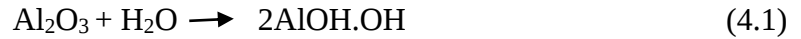
Hakamizad, yaptığı bir dizi deney ile enterferans renklendirmenin por yapısı üzerindeki etkilerini incelemiştir. 3004 Al numuneler, 16 C deki 165g/l H₂SO₄ ve 2gl çözülmüş Al içeren anodizasyon banyosunda 16V D.C. ile anodize edilmiştir. Daha sonra numunelerden bi kısmı sülfürik asit (6V, 6dk) bir kısmı da fosforik asit (10V, 5dk) modifikasyonuna tabi tutulmuştur. Por modifikasyonu aşamasından sonra elde edilen numuneler NiSO₄ ile 275sn boyunca elektrolitik olarak renklendirilmiştir. Elde edilen numunelerin morfolojik analizleri, fosforik asit ile modifiye edilen oksit tabakasının morfolojisinin sülfürik asit ile modifikasyon yapılan numuneye oranla, daha çok değişim gösterdiğini ortaya koymaktadır. Modifikasyona tabii tutulmayan renklendirilmiş numune ile sülfürik asit modifikasyonu uygulanmış numune arasında renklendirme sonrası sadece ton farkı gözlenmektedir. Fosforik asit modifikasyonuna tabi tutulan numunenin rengi mavidir.

4. TESPİT İŞLEMİ

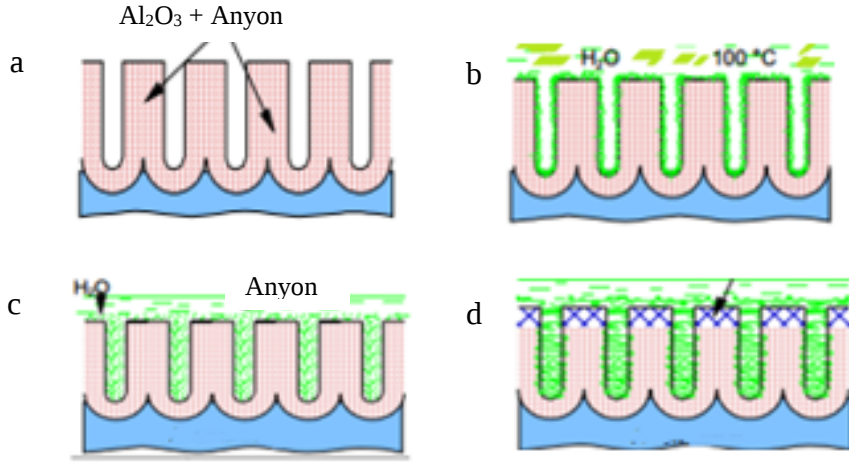
Tespit işlemi AAO tabakasının açık porlarının kapatılması işlemidir. Tespit işlemi, korozyon dayanımının arttırılması, yüzeyin parmak izine ve kire karşı olan hassasiyetinin azaltılması ve yüzey yapışkanlığının giderilmesi için AAO tabakasına uygulanmaktadır. Genel anlamıyla tespit işlemini iki ana başlıkta incelemek mümkündür; sıcak tespit ve soğuk tespit.

4.1 Sıcak Tespit

Sıcak tespit por kapama için kullanılan en eski yöntemdir. Bu işlem, kaynar su ya da su buharında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Sıcaklığın etkisiyle, susuz Al_2O_3 su olarak böhmit yapısına dönüşmektedir.



İşlem sırasında kaynar su ile temas eden yüzeyler çözünür. Çözünme esnasında yapıdan ayrılan asit anyonları oksit-sıvı ara yüzeyinde pH'ın artmasına neden olur. Meydana gelen bu pH değişimi sayesinde AlOH kolayca çökelir ve işlem süresi boyunca kararlı böhmit halini alır. Oluşan böhmit yapısının hacmi, Al_2O_3 'e göre oldukça yüksektir. Hacimce genişlemenin tamamlanması için gerekli süre beklenirse porların %99'u bu yapı ile dolacaktır. İşlem süresi mikron başına 2-3 dk olarak seçilmelidir Tespit işlemi sırasında gerçekleşen adımlar şekil 4.1.'de verilmiştir [1,28,30].



Şekil 4.1: Tespit işlemi aşamaları, (a)tespit yapılmamış numune, (b)Por çevresinde jel oluşumu, (c) yarı kararlı böhmit oluşumu, (d) kararlı böhmit oluşumu.

4.2 Soğuk Tespit

Günümüzdeki enerji maliyetlerindeki artış, sıcak tespiti yöntemini pahalı bir alternatif haline getirmiştir. 1980’lerde tespit işlemini 30 °C gerçekleştirebilen, kimyasal ilaveli tespit banyoları geliştirilmiştir. Tespit banyosuna, nikel asetat, sodyum silikat, sodyum asetat, nikel florür, seryum asetat gibi ilaveler yaparak, tespit işlemini düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmek mümkündür. Soğuk tespitte por kapaması, nikel tuzları; florür ya da silikatlarla sağlanır. Sheasby’e göre; pH’ı 5.5-.6.5 aralığında olan ve 5g/l NiF₂.4H₂O içeren çözeltilerle 25-30 °C arası sıcaklıklarda soğuk tespit işlemi gerçekleştirmek mümkündür. Soğuk tespit kimyasalı içinde gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Soğuk tespit banyolarında en dikkat edilmesi gereken husus serbest F iyon konsantrasyonudur. Çözelti içindeki Ni miktarı F miktarının en az 1.55 katı olmalıdır. Aksi taktirde serbest flor iyonları AAO tabakasını zedeleyecektir. Ayrıca tespit süresinin aşırı uzun tutulması yüzeyde tozlanmaya neden olabilmektedir. Qualinod Standartlarına göre, soğuk tespit işlemi mikron başına 1dk gerçekleştirilmelidir.

Ayrıca Ni ihtiva eden banyolarda soğuk tespit işlemi yapıldıktan sonra, malzeme yüzeyinde yeşillenme meydana gelmektedir. Bu durumun önüne geçmek için Co içeren banyolar da tercih edilebilir [29].

Soğuk tespit kullanılması sayesinde, banyoyu ısıtma masrafı ortadan kalkmaktadır. Ayrıca soğuk tespit tercih edildiğinde por kapama işleminin neredeyse sıcak tespit işlem süresinin üçte birine inmesi zamandan tasarruf edilmesini sağlamaktadır. Hem enerjiden hem de zamandan kazanılması soğuk tespiti özellikle endüstri açısından cazip hale getirmektedir.

Sıklıkla tercih edilen bu iki tip por kapama işleminin yanı sıra, 80- 85 °C sıcaklıkta kapama işleminin gerçekleştirilebildiği orta sıcaklık tespitleri de mevcuttur. Bu banyolar genelde magnezyum ve nikel gibi metallerin asetat tuzlarını içermektedir [29].

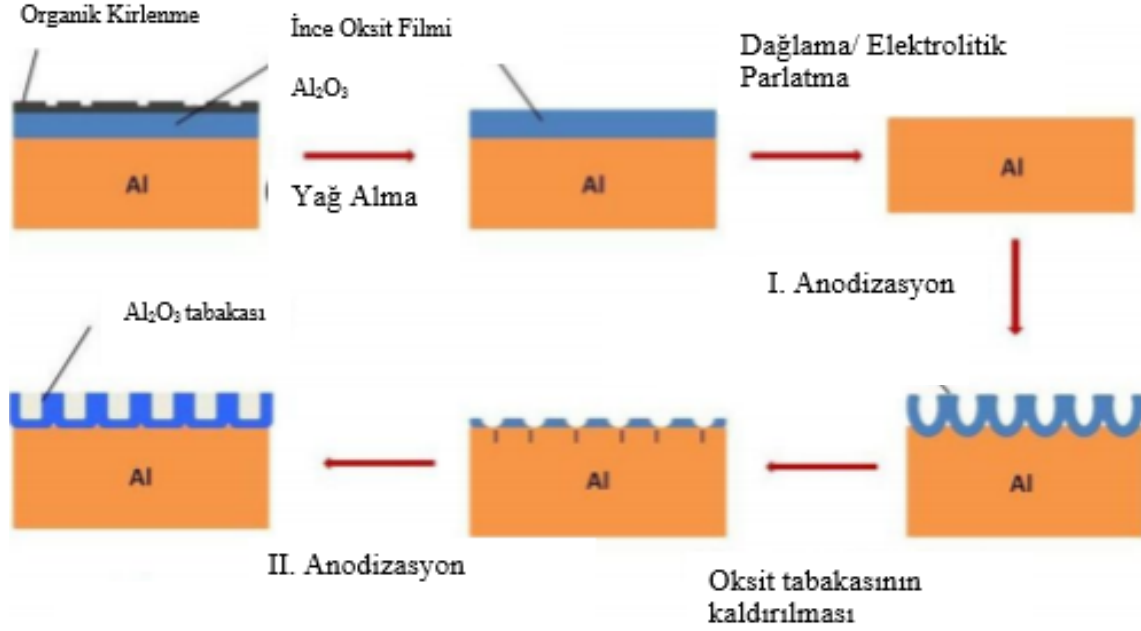
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Numunelerin Hazırlanması

Deneyler sırasında 2 X 8 cm ölçülerinde 700 μ kalınlığında %99.5 saflıkta alüminyum şerit numuneler, çift anodizasyona tabi tutulmuştur. Çift anodizasyon, kısa süreli ilk anodizasyon aşamasında oluşturulan porların kimyasal işlemlerle alüminyum yüzeyinden temizlenmesinin ardından, alüminyumun ikinci bir anodizasyon işlemine tabii tutulması prosesidir. İlk aşama anodizasyon aşamasında elde edilen por izleri üzerinden ikinci aşamada yeniden por büyütülür, bu aşamada büyütülen porlar oldukça düzgün bir dizilime sahiptir. Çift anodizasyon ile üretilmiş AAO tabakaları, nanomalzeme üretmeye uygun hale gelecek kadar düzenli bir por yapısına sahiptir. [31,32]. Bu çalışmada, iki kademeli anodizasyon ile porların birbirleri üzerinde büyümesinin engellenmesi sonucu analizlerin daha verimli gerçekleştirilmesi amacıyla bu yöntem tercih edilmiştir.

Öncelikle alüminyum parçalar, 400 °C’de üç saat boyunca tavlana tabii tutulmuştur. Tavlama sırasında malzemenin yapısında bulunan stres giderilmiş ve yeniden kristalleşme sağlanmıştır. [32]. Alüminyum parçaların yüzeyinde bulunan yağ gibi kirlerin giderilmesi için, 60 °C’de 4dk boyunca alkali yağ alma kimyasalı (Politoksal DG 16) ile parçalar temizlenmiştir. Numunelerin, yüzey pürüzlülüğünü ayarlamak amacıyla önce 55gr/lt ile hazırlanmış NaOH çözeltisi ile dağlama yapılmış ardından da 17V D.C. akım ile ticari bir kimyasal olan Politoksal EB 35 ile kurulmuş parlatma banyosu içerisinde (70 °C) 5dk elektrolitik parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Gerekli ön işlemler tamamlandıktan sonra, numunelerin anodizasyonu 160gr/lt H₂SO₄ ve 5gr/lt Al₂(SO₄)₃ içeren elektrolit içerisinde (19 °C) , 16V d.c. akım kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 20dk’lik birinci anodizasyon işlemi sonucu elde edilen numunelerin AAO’ kalınlıkları mikrometre ile ölçülmüş ve 15 $\pm$ 2 μ m değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen ilk porlar, 70 °C hacimce %10 kromik asit çözeltisi ile yüzeyden sökülüştür. Sökme işlemi anodizasyon ile oluşturulan AAO kalınlığına göre değişiklik gösterebilmektedir. Mikron başına 1dk sökme işleminin tamamlanması için yeterli olmaktadır. 2. Anodizasyon, ilk aşamadaki banyonun

aynısında ancak 18V D.C. akım kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İşlem süresi 10-70dk arasında değiştirilerek 5µm, 20µm, 40µm kalınlıklarında AAO tabakaları elde edilmiştir. Çift anodizasyon işleminin akış şeması Şekil 5.1’de verilmiştir [32].



Şekil 5.1: Çift anodizasyon işlem akış şeması.

AAO tabakaları hazırlandıktan sonra numunelerin bir kısmı 195gr/lit SnSO₄ (Polikolor 90) ve 18gr/lit H₂SO₄ içeren renklendirme banyosu içerisinde renklendirilmiştir. İşlem sırasında homojen akım dağılımı sağlamak amacıyla, renklendirme banyolarına stabilizatör (Stabopol 90) ilavesi yapılmıştır. Başka bir numune grubu ise bakır sülfat içeren banyo içerisinde renklendirilmiştir. Renklendirme voltajı 16V A.C. olarak seçilmiştir. Renklendirmede kullanılan metal tuzu ve seçilen işlem süresine göre elde edilen renkler çizelge 5.1. de verilmiştir.

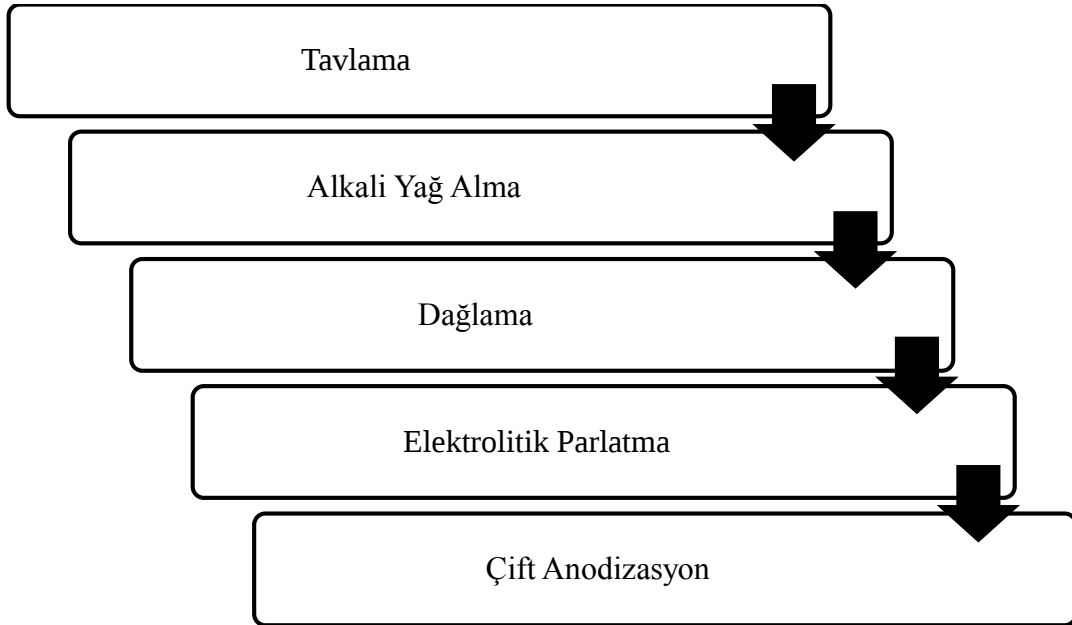
Renklendirme işlemi sonrası tüm numuneler mikron başına bir dakika olacak şekilde soğuk tespit kimyasalı (Politoksal CS 66) içerisinde bekletilmiş ve porların kapatılması gerçekleştirilmiştir. Tespit etkisinin incelenmesi için hazırlanan numunelerde ise hem soğuk tespit hem de sıcak tespit işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.1: Renklendirme süreleri ve elde edilen renkler.

AAO Kalınlığı	Banyo içeriği	Süre	Renk
40µm	SnSO ₄	8dk	Koyu Kahverengi
	CuSO ₄	8dk	Kiremit Rengi
20µm	SnSO ₄	90sn	Kahverengi
		30sn	Sarı
	CuSO ₄	90sn	Bronz
5µm	CuSO ₄	90sn	Sarı
		30sn	Kahverengi

Bu çalışmada uygulanan prosesinin işlem sırasının tamamı şekil 5.2’de verilmiştir.

Hazırlanan numunelerden bir kısmının, oksit tabakası ile taban malzemesinin ayrılması için numuneler 15gr/lit CuCl₂ ve 5gr/lit HCl ile hazırlanmış çözelti içerisinde bekletilmiştir. Taban malzemenin ayrılması işlemi sırasında, çözelti içerisinde çözünmüş bakır metalik olarak çökerken, taban malzemesi olan alüminyum, klorür bileşiği oluşturarak çözeltiye geçmektedir. Bu sayede tek başına alüminyum altlığından ayrılmış AAO tabakaları elde edilmiştir.



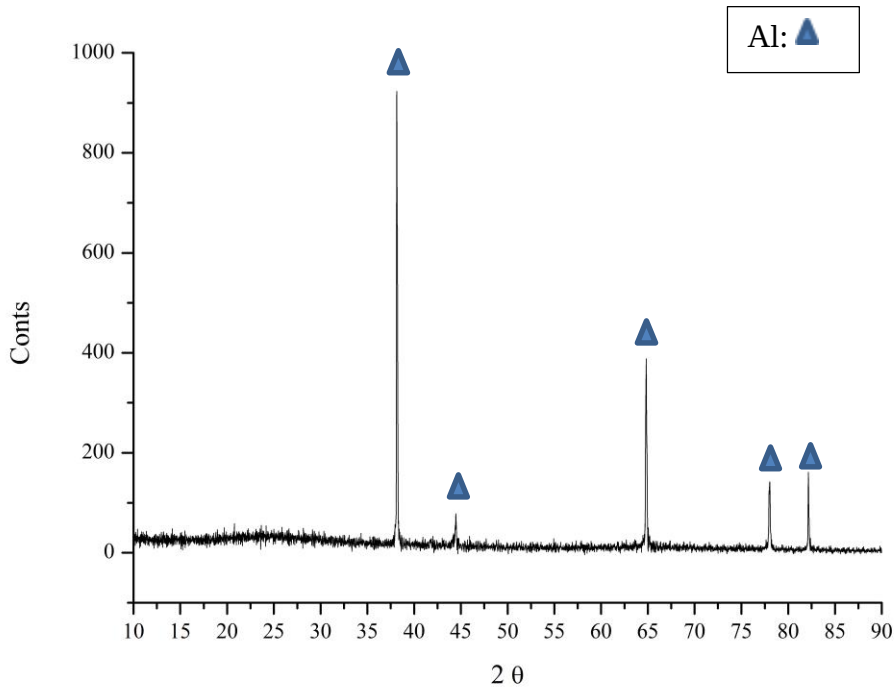
Şekil 5.2: Numunelerin hazırlanmasında izlenen işlem sırası.

5.2 Analizler

5.2.1 X-Ray difraksiyon (XRD) analizi

Tek aşamalı anodizasyonla üretilmiş 15 μm AAO tabakası kalınlığına sahip numuneler 90 sn boyunca SnSO_4 ve CuSO_4 ihtiva eden çözeltiler içerisinde renklendirilmiştir. Por içine biriken renklendirme ajanının kristal yapısı hakkında bilgi almak amacıyla Philips PV 3710 Difraktometre ile XRD paternlerinin ölçümü yapılmıştır. Analiz aşamasında kullanılan uyaran $\text{Cu K}\alpha$ ışınlarıdır.

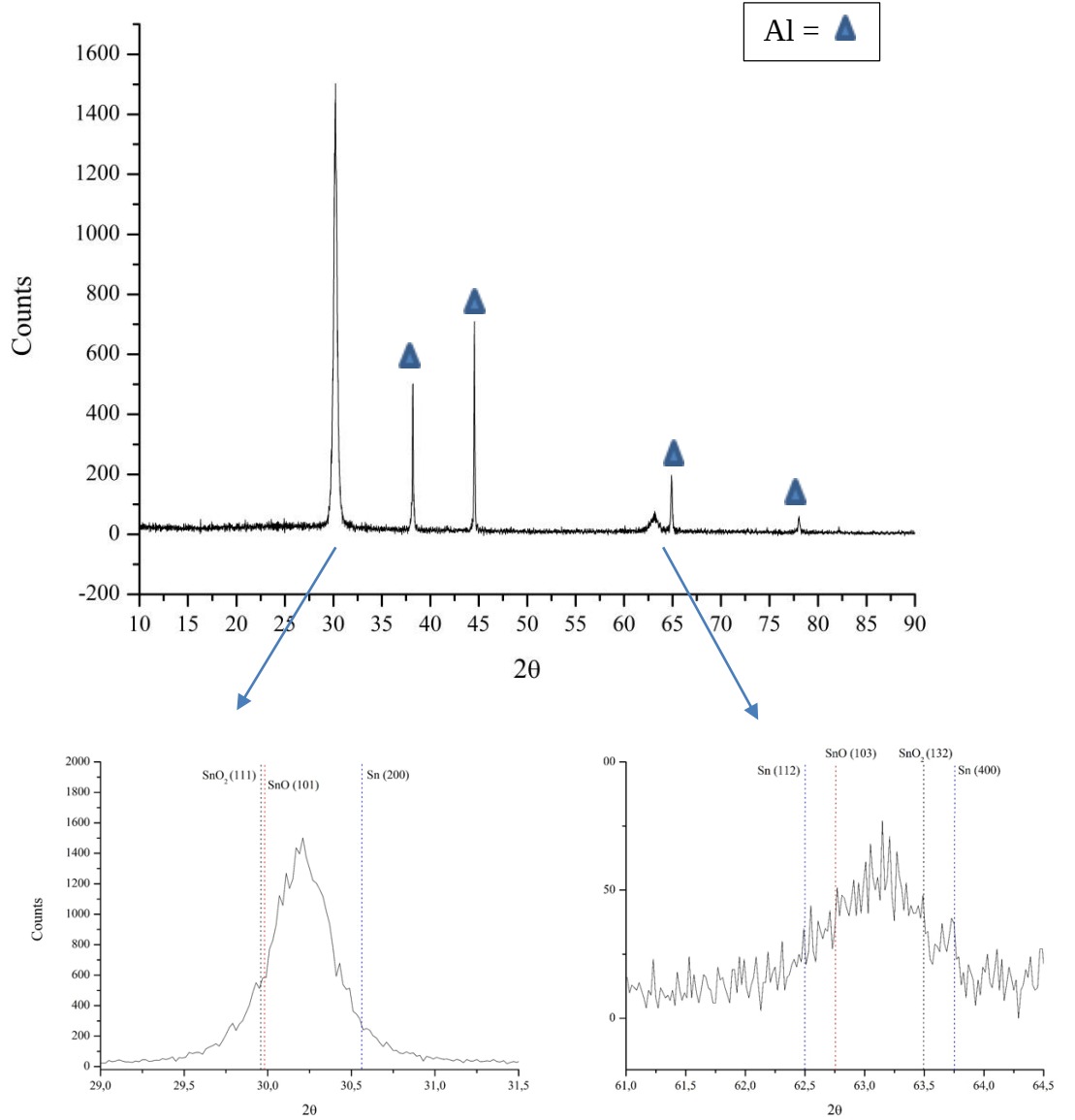
Tek kademeli anodizasyon ile üretilmiş ve renklendirilmemiş numunenin XRD analizi grafiği şekil 5.3’de verilmiştir. Analizleri sonucu elde edilen piklerin 2θ değerleri $38,17^\circ$, $44,47^\circ$, $77,98^\circ$ ve $82,15^\circ$ olarak belirlenmiştir. Bu 2θ değerleri sırasıyla Al (111), (200), (220) ve (331) düzlemlerini ifade etmektedir



Şekil 5.3: 20 μm kalınlığında AAO tabakasına sahip, renklendirilmemiş numunenin XRD analiz sonuçları

Elde edilen veriler analiz edildiğinde, piklerin hepsinin taban malzeme olan alüminyumdan alındığı görülmektedir. (Ref. 01-089-2873). Referans patern ile elde edilen XRD paterni arasında $2\theta = 0.2^\circ$ bir fark mevcuttur bu farkın numunenin yerleştirilişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

SnSO_4 ile renklendirilmiş numunenin XRD analizi sırasında elde edilen temel pikler 2θ ; $30,25^\circ$, $38,3^\circ$, $44,55^\circ$, $63,2^\circ$, $64,9^\circ$ ve 78° değerlerinde görülmektedir. Referans olarak belirlenen renklendirilmemiş numune de göz önüne alındığında $38,3^\circ$, $44,55^\circ$, $64,9^\circ$ ve 78° açılarında oluşmuş piklerin taban malzemeye ait olduğu görülmektedir. $30,25^\circ$ ve $63,2^\circ$ ise kalay tuzu ile renklendirme sonucu oluşmaktadır. Şekil 5.4'de SnSO_4 ile renklendirilmiş numunenin XRD paterni verilmiştir.

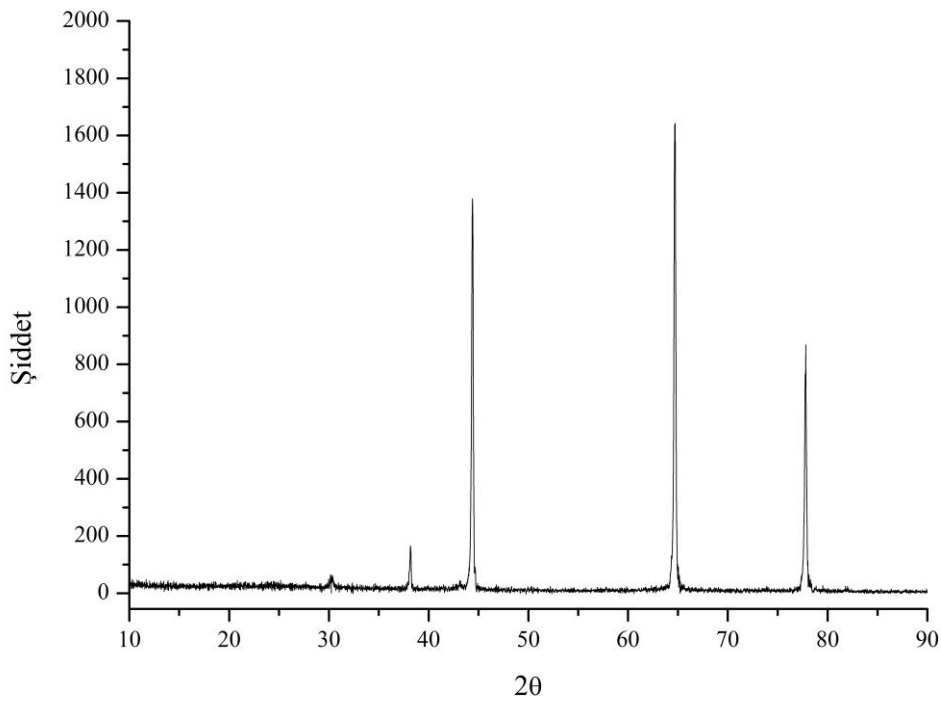


Şekil 5.4: Tek aşamalı anodizasyon ile üretilmiş ve SnSO_4 ile renklendirilmiş numunenin XRD paterni.

30° ve 63° civarında oluşan piklere ayrıntılı bakıldığında metalik Sn, SnO ve SnO_2 piklerinin karışık halde bulunduğu görülmektedir. Metalik kalay piklerinin konumları, Sn(200), Sn(112) ve Sn(400) için sırasıyla $30,6^\circ$, $62,5^\circ$ ve $63,7^\circ$ olarak verilmiştir.

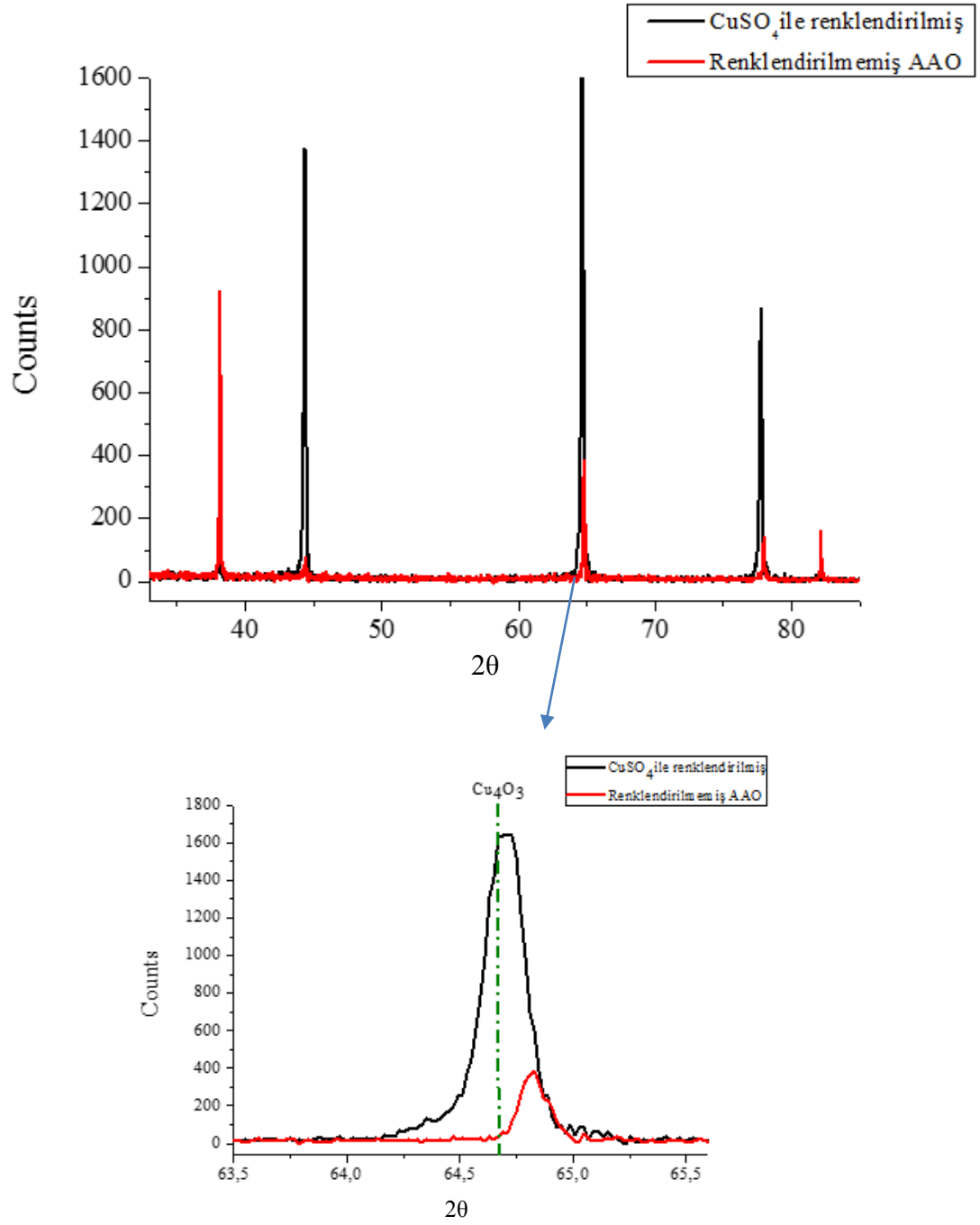
(Ref kodu: 01-089-2958). Kalay tuzu ile renklendirilmiş numunenin XRD analizi sonucu, metalik kalay piklerinin konumlarındaki kaymanın sebebi yapıda bulunan kalay oksit varlığına yorumlanmıştır. $\text{SnO}(101)$ ve $\text{SnO}(103)$ düzlemlerinin ışıma yaptığı 2θ değerleri $29,948^\circ$ ve $62,796^\circ$ iken (ref. Kodu: 01-085-0712) bu açılara çok yakın değerlerde $\text{SnO}_2(111)$ ve $\text{SnO}_2(132)$ pikleri yer almaktadır.

Bakır ile renklendirilmiş numunelerde $30,31^\circ$, $38,19^\circ$, $44,44^\circ$, $64,74^\circ$, $77,82^\circ$ ve $81,89^\circ$ 2θ değerlerinde temel pikler görünmektedir. Şekil 5.5’de bakır tuzu ile renklendirilmiş numunenin XRD paterni verilmiştir.



Şekil 5.5: CuSO_4 ile renklendirilmiş $15\mu\text{m}$ kalınlığındaki numunelerin XRD paterni.

$44,44^\circ$, $64,74^\circ$, $77,82^\circ$ piklerinin şiddetlerinin, referans olarak belirlenen renklendirilmemiş numuneden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu şiddet artışının nedeni, bu açılarda başka bir yapının daha pik veriyor olması olabilir. Ayrıca 30.31° değerindeki pik dahil olmak üzere tüm diğer pikler, çeşitli kaymalarla Cu_3O_4 piklerine uymaktadır. Referans numune ve bakır sülfat ile renklendirilmiş numunenin XRD paternlerindeki kaymayı daha iyi görebilmek adına analizlerin üst üste konmuş hali Şekil 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.6: Tek aşamalı anodizasyon ile üretilmiş ve SnSO₄ ile renklendirilmiş numunenin XRD paterni.

5.2.2 XPS analizi

XPS, X-ışınları (çoğunlukla Mg K α ve Al K α) yardımıyla uyarılan fotoelektronların kullanıldığı analitik bir yüzey karakterizasyonu yöntemidir. Bilgi alınan derinlik tipik olarak 2-5 nm arasında değişmektedir. Element tanımlaması ve kimyasal bağlar hakkındaki yorumlar, detektörde toplanan fotoelektronların enerjilerinden ve enerji kaymalarından hareketle belirlenmektedir. X-ray uyarımı sonucu saçılan her fotoelektron, içinde bulunduğu kimyasal ortama bağlı farklı ve karakteristik bir enerji ile saçılırlar. Ölçülen enerji, bağlanma enerjisi ya da kinetik enerjiden hareketle elementin belirlenmesinde kullanılır. Kimyasal yapı analizi için ise her elemente özgü olan bu bağlanma enerjisinde meydana gelen kaymalar dikkate alınmaktadır. Uyarım için elektriksel olarak yüksüz olan x-ray kullanıldığı için yalıtkan numuneler üzerinde yük birikmesi manzumuma indirilmektedir [33-35].

XPS analizleri Thermo K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer cihazı ile Al-K α ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

40 μ m AAO kalınlığına sahip bakır sülfat ve kalay sülfat numuneleri altılıklarından ayrıldıktan sonra bariyer tabakaları üstte gelecek şekilde cihaza yerleştirilmiştir.

Bu çalışmada olduğu gibi Al₂O₃ gibi yalıtkan malzemelere XPS yöntemi uygulanırken, malzemedен saçılan elektronlardan dolayı yüzeyde yük birikmesi gerçekleşebilir. Bu durumun önüne geçmek amacıyla harici bir elektron kaynağı (flood gun) kullanılabilir. Bu harici elektron kaynağı, düşük enerjili elektron üreterek, yüzey yükünün stabilize olmasını sağlamaktadır [32]. Analiz sırasında yük birikmesini önlemek amacıyla harici düşük enerjili elektron üretici kullanılmıştır.

XPS analizi sonucu elde edilen temel pikler, O1s, C1s, Al2p, S2p_{3/2}, Sn3d_{5/2} ve Sn3d_{3/2} pikleri olmuştur.

Piklerin analizine başlanmadan önce pikler yüzeyde bulunan karbonun 1s enerji piki olan 284,8eV kullanılarak kalibre edilmiştir.

Alüminyum için yapılan pik oturtturulmasında GL(30) ve Shirley arka plan metotları kullanılmıştır. Literatürde oksit halinde bulunan Al³⁺ iyonları için verilen bağlanma enerjileri (B.E.) 73,7-75eV arasında değişiklik göstermektedir [19,36-38].

74,6 eV bağlanma enerjisine sahip Al elektronları, Al₂O₃ içerisinde yer alan atomlara aittir.

Anodizasyon işlemi sırasında, elektrolit içerisinde bulunan asidin anyonları AAO'nun yapısına katılmaktadır. Anyonlar anodizasyon sırasında elektrik alanın etkisiyle oksit tabakasının içlerine doğru hareket ederler. Anyon katılma miktarı, uygulanan potansiyele, akım yoğunluğuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. AAO'nun yapısında asit anyonu bulunması tabakanın optik, mekanik ve elektriksel özelliklerini değiştirmektedir. En yüksek asit anyonu kontaminasyonu sülfürik asit anodizasyonunda gerçekleşmektedir. (%8-%17) [39,40].

AAO'nun yapısına katılan asit anyonu yapısı hakkında çeşitli görüşler mevcuttur. Diggle ve arkadaşları AAO yapısında, SO_3^{2-} ve S^{2-} nin hapis olacak şekilde bulunduğunu belirtirtilmiştir [41].

Pik yerleştirme işlemi sonucu 161,3 eV ve 163 eV değerlerinde iki ayrı pik elde edilmiştir. Bu kükürt yapıları sırasıyla S^{2-} ve SO_3^{2-} bağlanma enerjilerine uymaktadır [42,43].

XPS analizi kalay piki ayrıştırması sonucu Sn $3d_{5/2}$ bağlanma enerjisi 486,7 ve 485 eV ve Sn $3d_{3/2}$ bağlanma enerjisi 495,23 ve 493.53 olan iki ayrı pik grubu görülmektedir. Sn $3d_{5/2}$ ve $3d_{3/2}$ arasındaki mesafe literatüre uygun olarak 8.5eV olarak belirlenmiştir. Pik yerleştirme işlemi sırasında $3d_{3/2} / 3d_{5/2}$ pik alanları oranı 2:3 olarak ayarlanmıştır. Arka plan yerleştirme metodu Shirley, pik denklemi de GL(30) oranı seçilmiştir ve pik ayrılma işlemi gerçekleştirilmiştir. 486,7 ve 495,23 pikleri SnO_x yapısına aitken, 485 ve 495,23 bağlanma enerjisine sahip pikler metalik kalay varlığına işaret etmektedir. Literatürde belirtildiği üzere Sn^{+2} ve Sn^{+4} bağlanma birbirlerinden ayırmak oldukça güçtür. İki farklı iyonun bağlanma enerjileri neredeyse üst üste binmektedir. Hem Sn^{+2} hem de Sn^{+4} elektronları için verilen B.E. değerleri 486,3 $\pm$ 0,6 eV değerleri arasında değişirken, metalik Sn için verilen B.E. değerleri 484 $\pm$ 0.5 eV arasında değişmektedir. [44-46]. Bu çalışmada bulunan sonuçlar literatür değerleri ile uyushmaktadır. Ancak oksit halde bulunan kalay ile metalik kalay elektronları arasındaki enerji ayrımı yaklaşık olarak 1,7 Ev civarındadır. Literatürde Sn^{+4} için kimyasal kayma miktarı 2eV olarak verilmişken Sn^{+2} için bu değer 1,5eV'dur. Kalay elektronlarının bağlanma enerjisinin 1,7 eV olarak ölçülmesi, por içine biriken kalayın stokiyometrik olmayan bir oksit formunda olduğunu göstermektedir.

Bohem ve arkadaşlarının çalışmalarında bahsettiği üzere kalayın, stokiyometrik olmayan oksitlerinin de stabil olması söz konusudur. SnO_{2-x} yapısında bulunan oksijen miktarına göre yapının kimyasal, elektriksel ve optik özellikler değişmektedir [45].

XPS analizinde elde edilen B.E. değerleri metal-oksit bağının kovalentliğine göre değişmektedir. Oksit miktarı arttıkça bağ daha kovalent hale gelmekte ve B.E. daha yüksek enerji seviyesine doğru kaymaktadır [47,46]. Metalin bağ enerjisi oksitlenme miktarı arttıkça daha yüksek enerji seviyesine doğru kayarken oksijenin bağlanma enerjisi daha düşük eV değerlerine doğru kayar. Metalin hangi yapıda olduğunu anlamak için oksijenin bağlanma enerjisi değerinden yararlanılmalıdır.

Lee ve çalışma arkadaşları çeşitli stokiyometrilere kalay oksit numuneleri üzerinde yaptıkları çalışmalarda SnO_2 yapısında bulunan kalay elektronlarının bağlanma enerjilerini 487eV olarak belirtmişlerdir. Oksidasyon seviyesi düştükçe, kalay elektronlarının bağlanma enerjisi metalik kalayın bağlanma enerjisine doğru kaymaktadır. Örneğin $\text{SnO}_{1.25}$ sub- stokiyometrik kalay oksit için bağlanma enerjisi 485'e oldukça yakın bir değer olarak belirtilmiştir [48].

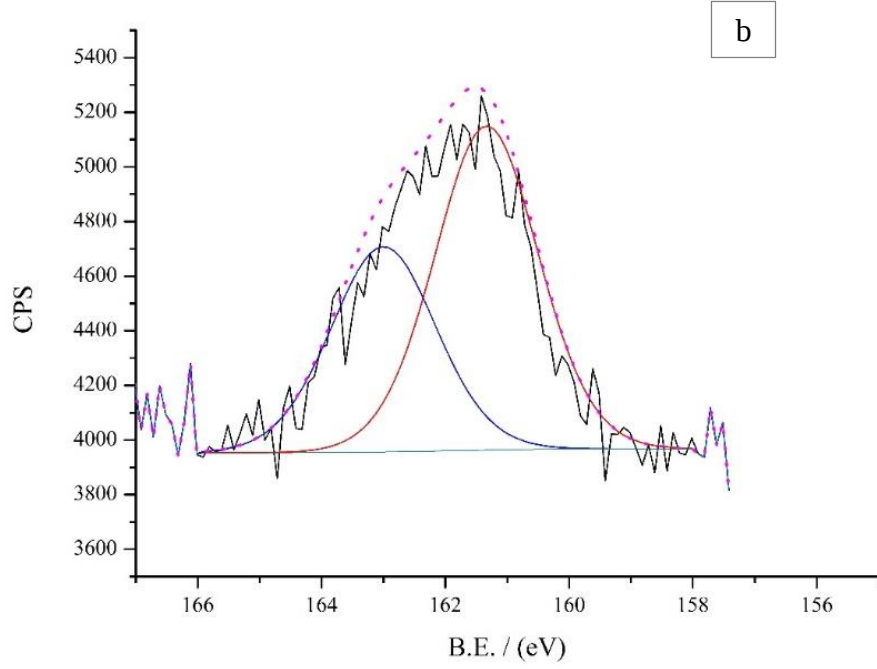
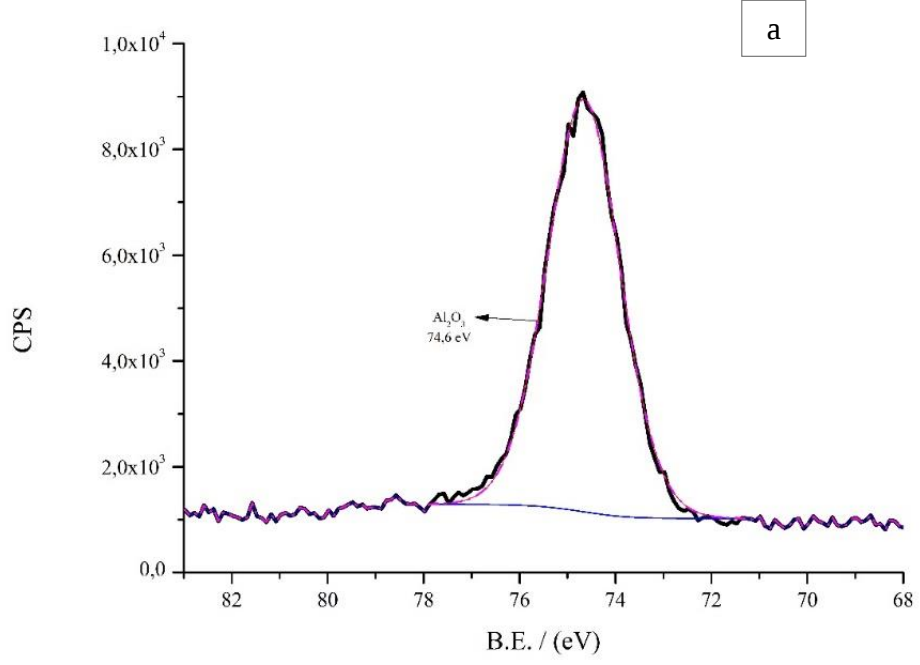
Bu veriler ışığında, AAO porları içerisine biriktirilen kalayın yapısının SnO_x ($1 < x < 2$) olduğu görülmektedir. Kalay oksit içerisinde bulunan oksit atomlarının bağ enerjileri de bu yargıyı desteklemektedir.

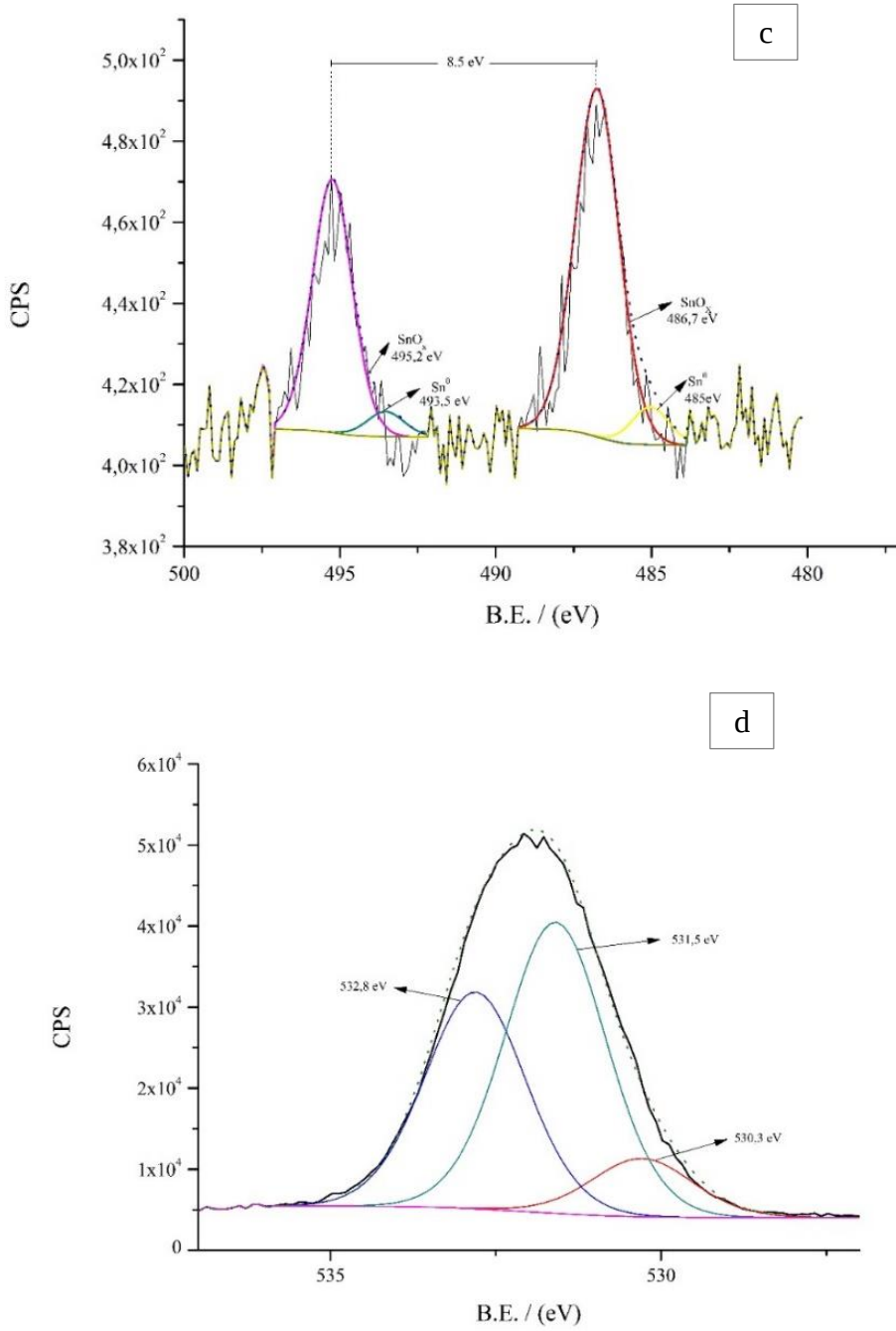
Şimdiye kadar XPS verileri yorumlanan alüminyum, kükürt ve kalay piklerinin bağ enerjilerinin karşılığının oksijende aranması gerekmektedir. Al_2O_3 yapısında bulunan oksijen için literatürde verilen bağlanma enerjisi $531.1 \pm 0,6$ eV değerleri arasında verilmektedir. [19,38,44]. Şekil 5.4'de görülen 531.26eV oksijen bağlanma enerjisi alüminanın yapısında bulunan atomlara aittir. Kükürt pik oturturmasında, sülfat yapısının mevcudiyeti ön görülmüştü, 532 eV B.E.'ne sahip oksijen atomları bu yargıyı doğrulamaktadır. Kalayın yükseltgenme basamağını teyit etmek için oksijen atomlarının bağlanma enerjilerinin tayini ile mümkündür. Literatürde SnO ve SnO_2 için belirtilen bağlanma enerjileri değerleri sırasıyla, 530eV ve 530,5eV'dur [44-48].

Oksijen pik yerleştirmesi işlemi sonucu elde edilen 530,2 eV oksijen elektronu bağlanma enerjisi değeri kalayın SnO_x yapısında olduğunu doğrulamaktadır. Choi ve çalışma arkadaşları $\text{SnO}_{1.55}$ yapısındaki oksijenin bağlanma enerjisini 530.3 eV olarak belirtmektedir [49].

Por içine biriken yapının, SnO_x/Sn oranı 10,8 olarak belirlenmiştir.

Kalay sülfat ile elektrolitik renklendirme yapılan AAO tabakasının XPS verileri Şekil 5.7’de verilmiştir





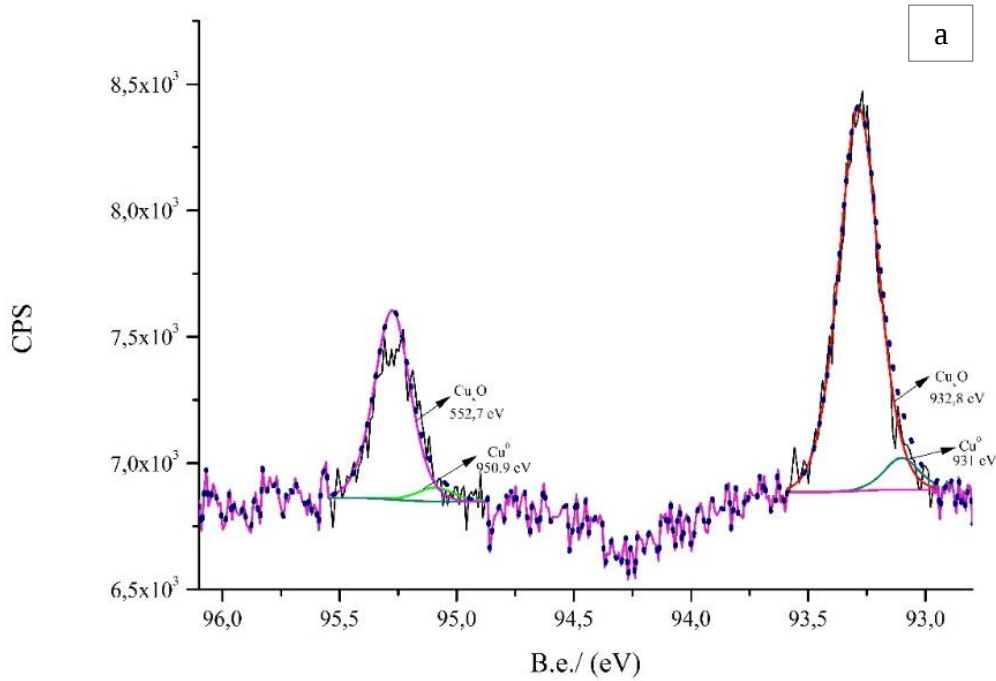
Şekil 5.7: Kalay sülfat ile renklendirilmiş numunenin XPS analizi,(a) Al 2p, (b) S 2p,(c) Sn 3d_{5/2} ve Sn d_{3/2}, (d) O1s.

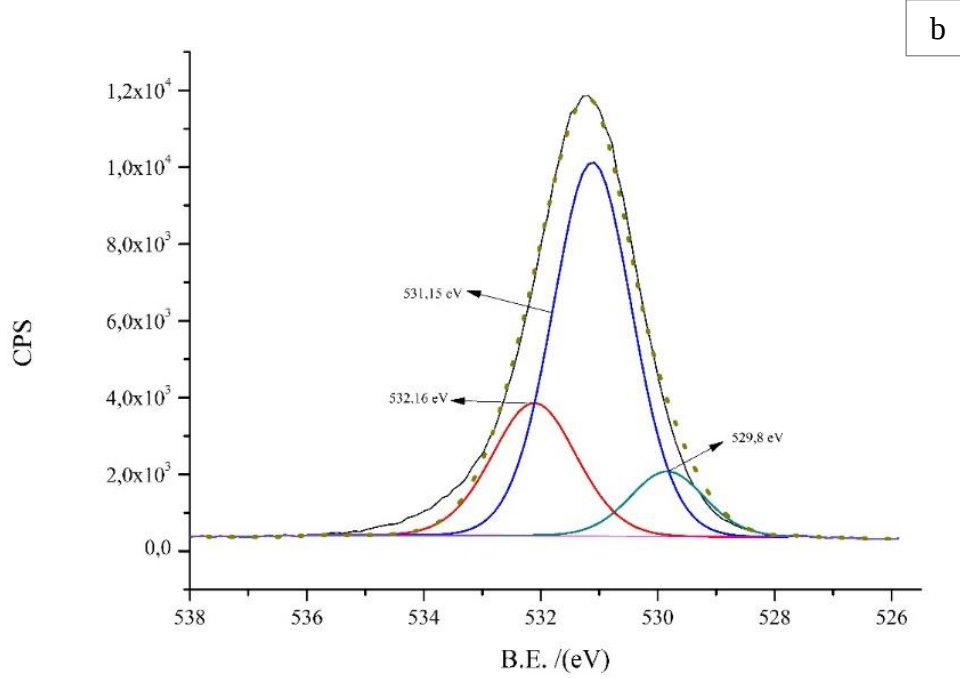
Bakır sülfat ile renklendirilmiş AAO tabakasının XPS analizinde görülen temel pikler O1s, C1s, Al2p, S2p_{3/2}, Cu3p_{3/2} ve Cu3p_{3/2} pikleri olmuştur. C1s piki 284,8 eV'a göre kalibre edildikten sonra pik tanımlama işlemine geçilmiştir. Pik tanımlanması sırasında bakır için GL(50), diğer elementler için GL(30) formülü seçilmiştir. Al 2p

piki ve S 1s pikleri, kalay sülfat ile renklendirilmiş numuneye benzer olarak 74,65eV ve 162,7eV olarak belirlenmiştir.

Cu 2p_{3/2} ve Cu 3p_{1/2} pikleri, oksitlenmiş bakır için 932,8 eV ve 952,7 eV iken, metalik bakır için 931eV ve 950,9 ev olarak belirlenmiştir. Pik çiftleri arasındaki mesafe literatüre uygun olarak 19,90 eV'dir. 2p_{1/2} / 2p_{3/2} pikleri oranı ise 1:2 olarak belirlenmiştir. Literatürde Cu¹⁺ için verilen B.E. değerleri 932,6±0.4 eV aralığındayken Cu⁺² için verilen B.E. değerleri 932,9±0,5 eV değerleri arasında değişmektedir [50].

Oksit pikleri incelendiğinde bakır sülfata bağlı oksijenlerin bağlanma enerjisi 529,8 eV olarak belirlenmiştir. Bu değer Cu⁺² için verilen 529,7 eV değerinden daha yüksek enerji seviyesindeyken Cu⁺¹ için belirtilen 530,1 eV değerinden daha düşük enerji seviyesindedir [51]. Renklendirme sırasında por içine biriken yapı hem metalik hem de stoyikometrik olmayan bakır oksit içermektedir. Cu_xO/Cu oranı 13,5 olarak belirlenmiştir. Bakırla renklendirilmiş numunelerin XPS verileri şekil 5.8'de verilmiştir.





Şekil 5.8: Bakır sülfat ile renklendirilmiş numunenin XPS analizi, (a) Cu 2p_{1/2} ve Cu 2p_{3/2}, (b) O1s.

5.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

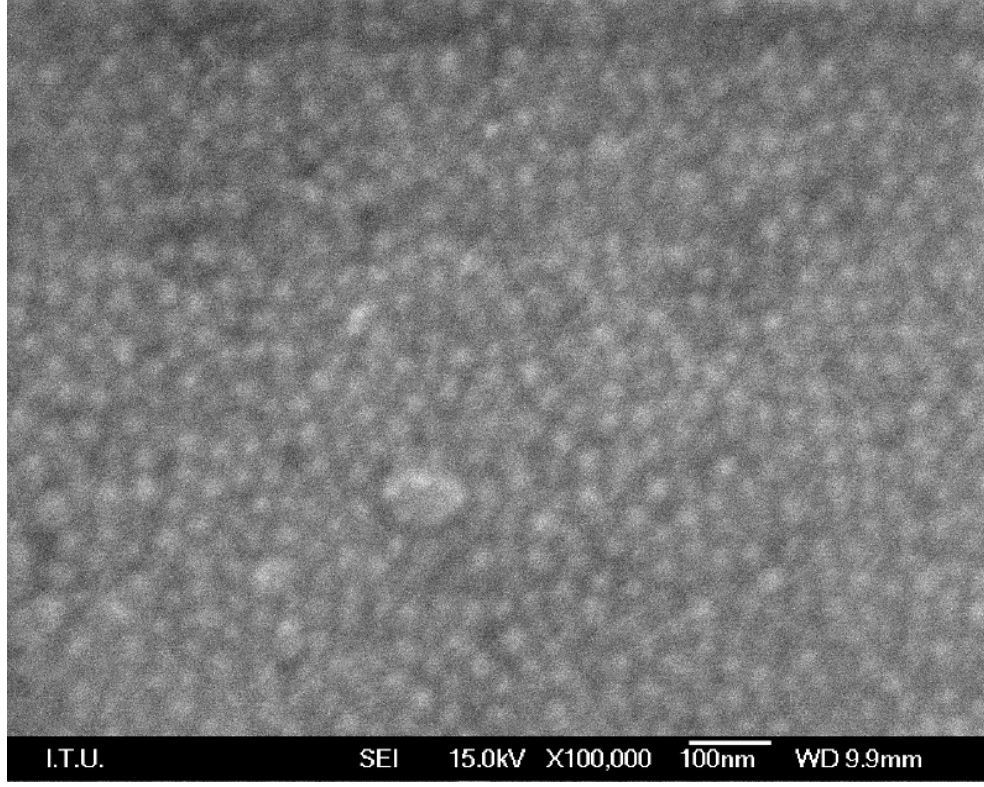
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey morfoloji görüntülemesi için oldukça hassas bir mikroskoptur. Elektron kaynağından gönderilen elektronlar atomla etkileşimi sonucu elastik ya da inelastik olarak saçılırlar. Eğer gönderilen elektronun enerjisi, düşük ancak atomun zayıf bağlı elektronlarından birini koparmaya yetiyorsa inelastik saçılma meydana gelir, yani enerji transferi söz konusudur. Atomdan kopan elektronlar ikincil elektron olarak adlandırılır. Farklı morfolojiye sahip bölgelerden saçılan ikincil elektronların sayısının farklı olmasından yararlanılarak, yüzeyin üç boyutlu görüntüsü elde edilebilir.

Elastik çarpışmada ise elektronlar atom yüzeyinden enerji kaybetmeden geri yansır. Yüksek atom ağırlığına sahip numuneler geniş yüzey alanları sayesinde daha çok elastik çarpışmaya neden olurlar. Görüntüde oluşan parlaklık atom ağırlığı ile doğru orantılıdır [52].

Numunenin, XPS analizi sırasında yüzeyi sıçratılan, ve sıçratılmış bölgelerinden SEM (Joel JSM-7000F) görüntüsü alınmıştır. Gönderilen elektronların enerjisi 15keV'dir. Numuneler SEM görüntüsü alınmadan önce ince bir platin tabakası ile kaplanmıştır. Bu sayede nispeten de olsa yük birikmesinin önüne geçilmesi

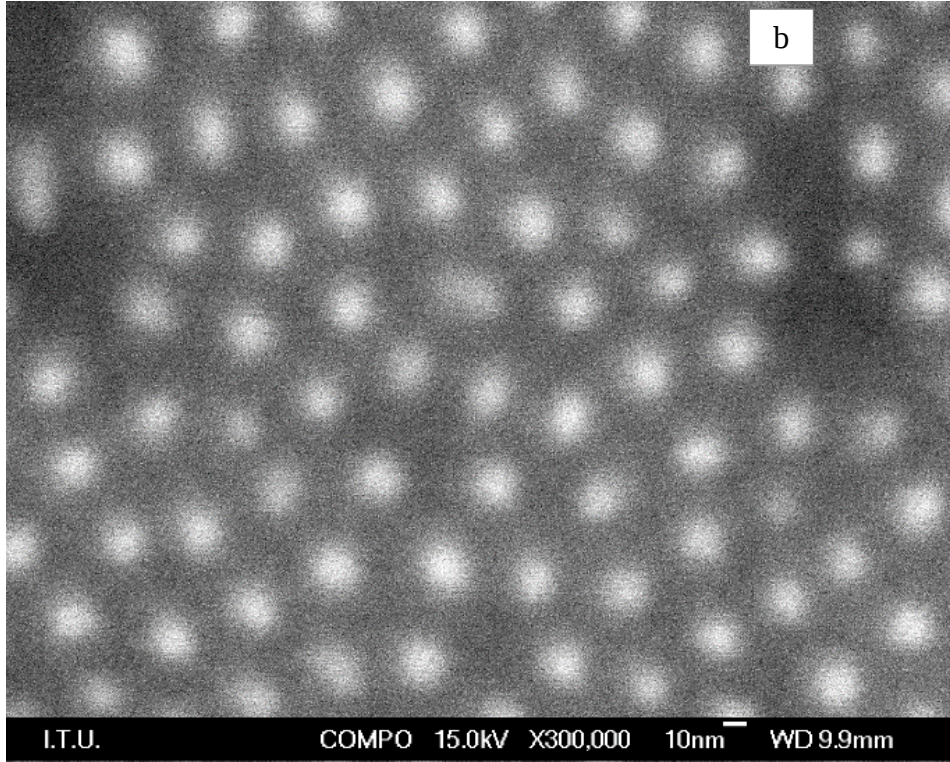
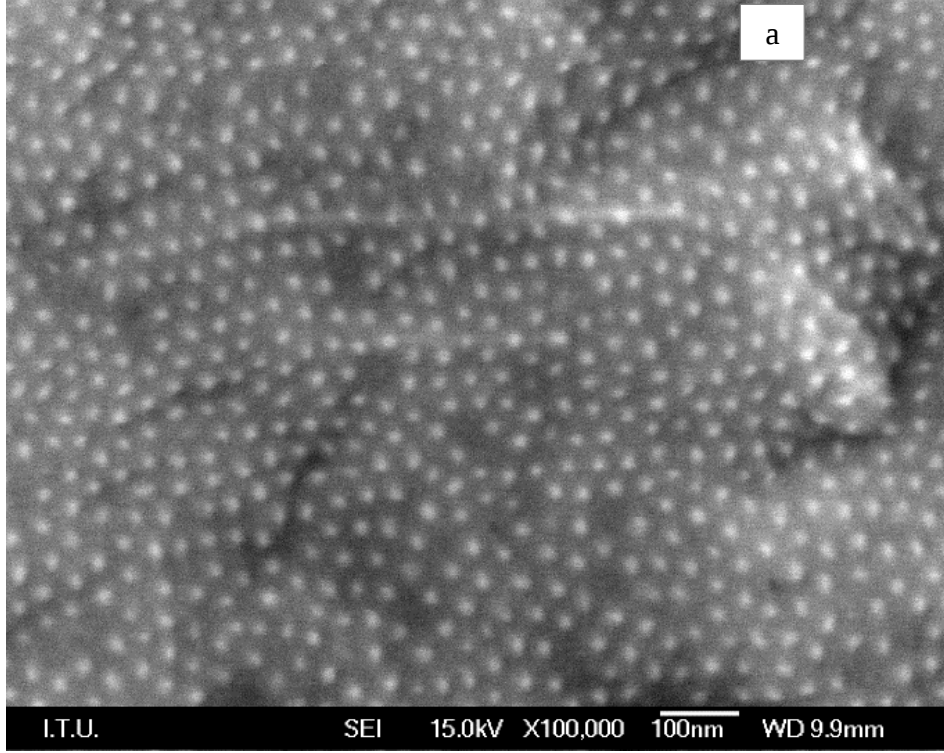
hedeflenmiştir. Şekil 5.9.a'da da bariyer tabakasının ikincil elektron görüntüsü verilmiştir.

Yüzeyde görünün pürüzlülük alüminyumdan ayrılan bariyer tabakasının U şeklindeki yapısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.9: Bariyer tabakası SEI (SEM) yüzey görüntüsü.

Şekil 5.10'da XPS analizi sırasında yüzeyden tabaka kaldırılmış numunenin x100000 büyütmedeki SEI görüntüsü ve x300000 büyütmedeki Compo görüntüsü verilmiştir. Bariyer tabakasının kaldırılması ile por içine biriken kalay/kalay oksit yapısı görülmektedir. COMPO görüntüsünden hareketle por çaplarının yaklaşık olarak 10nm, por duvarlarının ise 5 nm kalınlığında olduğu söylenebilir.



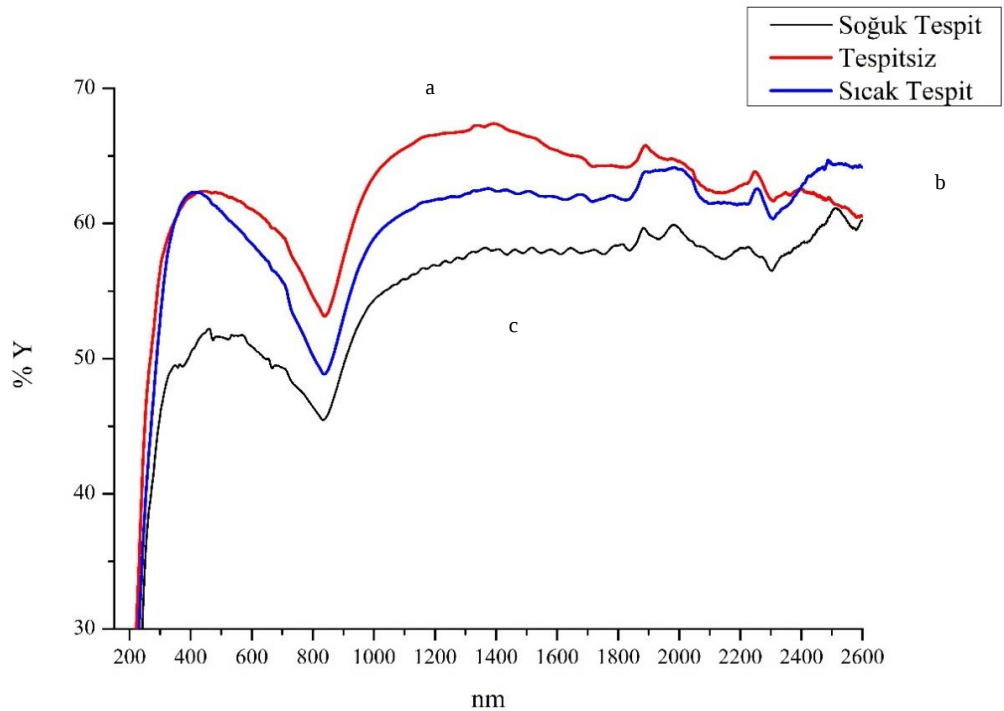
Şekil 5.10: Bariyer tabakası kaldırılmış AAO tabakasının SEM yüzey görüntüsü, (a)SEI (b)COMPO.

5.2.4 Spektrofotometre analizleri

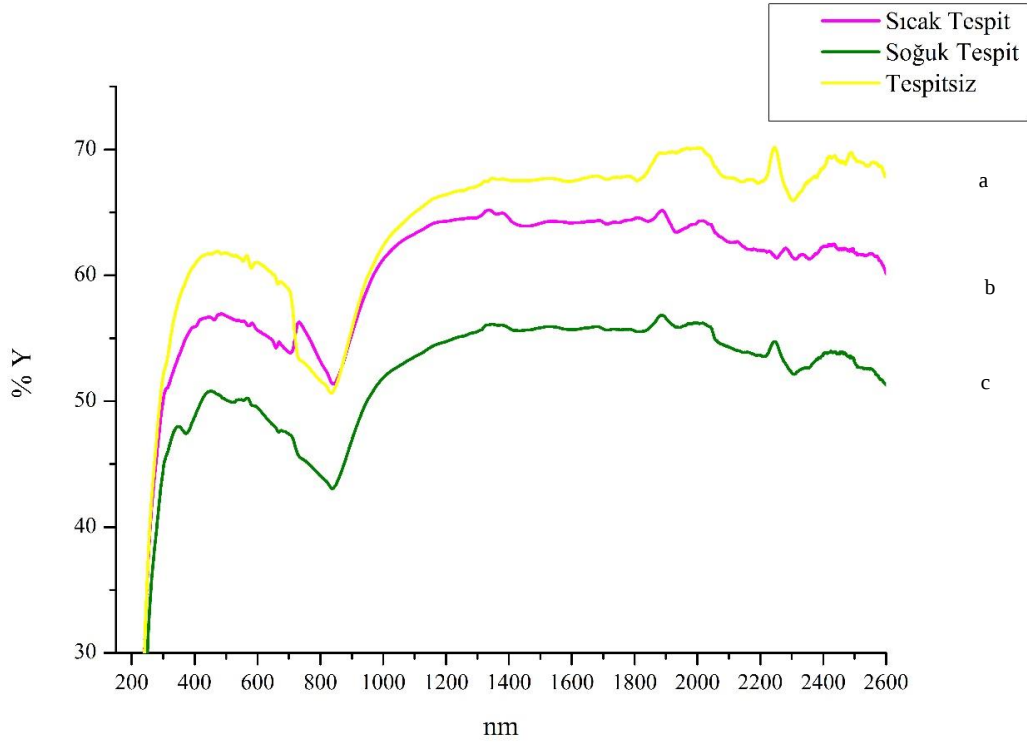
Renklendirilmiş ve renklendirilmemiş numunelerin yansıtıcılık ve geçirgenlik spektrum ölçümleri Shimadzu UV 3600 Spectrophotometer cihazı ile yapılmıştır.

5.2.4.1 Renklendirilmemiş AAO tabakalarının optik ölçümleri

Alüminyumun anodik oksidasyonu sonucu elde edilen film kalınlığının ve por kapama işlemi için seçilen tespit türünün, optik özellikler üzerine etkisini incelemek amacıyla 5 ve 20 μ m kalınlığında AAO tabakası kalınlığına sahip numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin por kapamaları sıcak ve soğuk tespit yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Tespitli numunelere referans olması adına bir numuneye tespit işlemi uygulanmamıştır. Hazırlanan numunelerin yansıtıcılık değerleri Şekil 5.11 ve 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.11: Sulfürik asit çift anodizasyonu ile üretilmiş 20 μ m kalınlığında AAO tabakasına sahip renklendirilmemiş numunelere uygulanan tespit işlemi çeşidinin yansıtıcılık spektrumu üzerine etkisi, (a) 20 μ AAO tespitsiz numune, (b) 20 μ AAO sıcak tespit uygulanmış numune, (c) 20 μ AAO soğuk tespit uygulanmış numune.

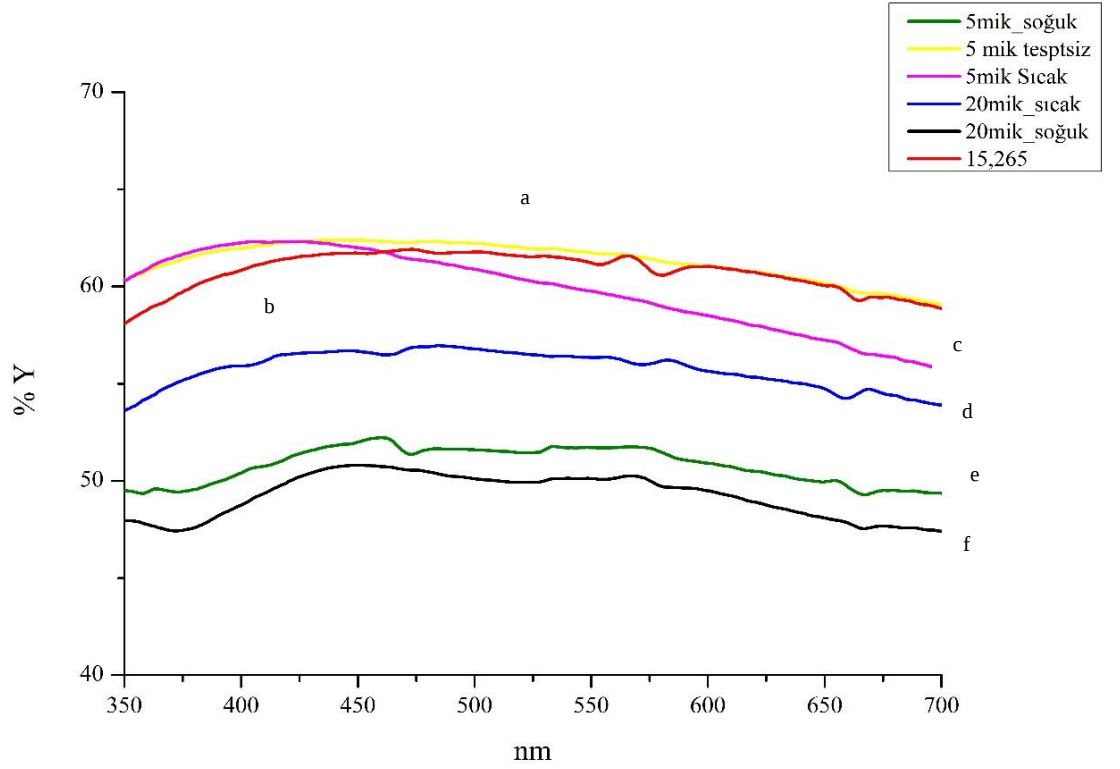


Şekil 5.12: Sülfürik asit çift anodizasyonu ile üretilmiş 5 μm kalınlığında AAO tabakasına sahip renklendirilmemiş numunelere uygulanan tespit işlemi çeşidinin yansıtıcılık spektrumu üzerine etkisi, (a) 5 μm AAO tespitsiz numune, (b) 5 μm AAO sıcak tespit uygulanmış numune, (c) 5 μm AAO soğuk tespit uygulanmış numune.

Her iki kalınlıktaki AAO tabakası kalınlığı içinde tespitsiz numunelerin yansıtıcılık değerlerinin tespitli numunelere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Numuneler üzerine tespit işlemi uygulanmadığında, alüminyum tabandan yansıyan ışınları engelleyecek böhmit tabakasının yokluğu yansıtıcılıkta meydana gelen düşüşü azaltmaktadır. Sıcak tespit uygulanmış numuneler, aynı kalınlıkta AAO tabakasına sahip soğuk tespit uygulanmış numunelere göre daha yüksek yansıtıcılık değerine sahiptir. Bu durum soğuk tespit sırasında böhmit yapısına katılan Ni ve F kontaminasyonundan kaynaklanıyor olabilir.

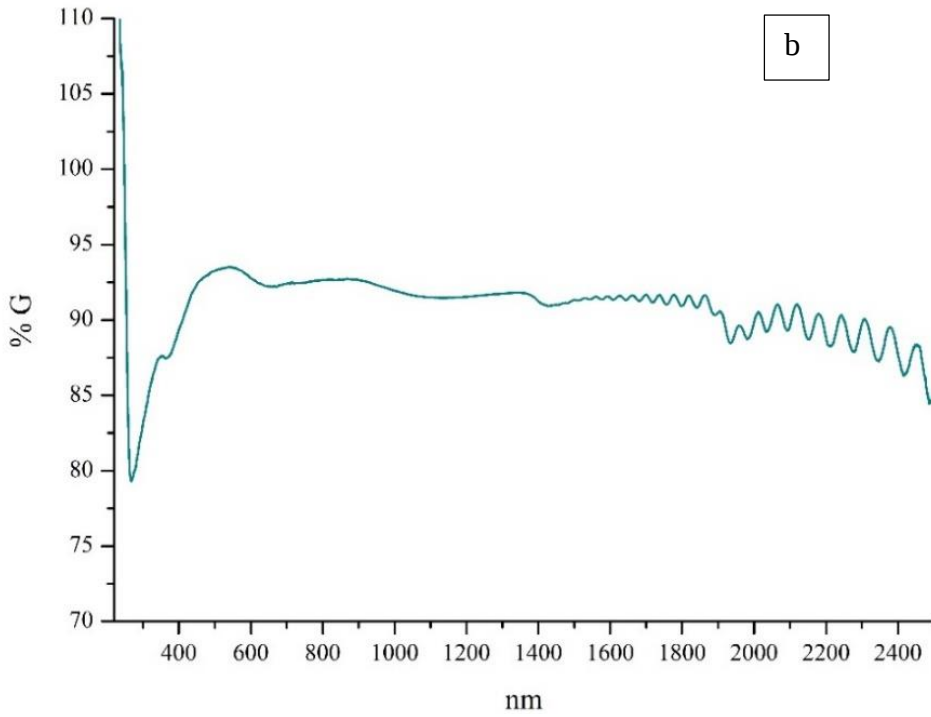
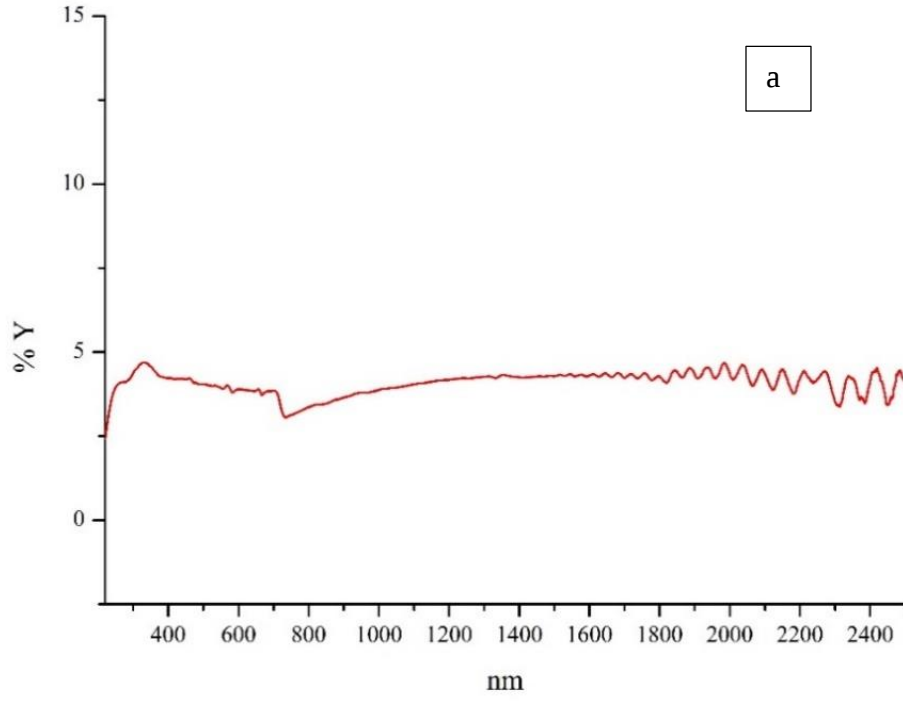
Şekil 5.13’de görünür ışık bölgesinde 20 μm ve 5 μm kalınlığında AAO tabakasına sahip numunelerin görünür ışık dalga boyundaki yansıtıcılık değerleri kıyaslanmaktadır. Por kapama işlemi yapılmamış farklı kalınlıklarda AAO tabakalarına sahip alüminyum numunelerin, yansıtıcılık değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ancak sıcak ve soğuk tespit uygulanan numunelerde AAO kalınlığının artması yansıtıcılık değerini düşürmektedir. AAO tabakası kalınlığı değişiminden çok, por doldurma işlemi sırasında por içerisine biriken yapının

kalınlığının yansıtıcılık üzerinde etkili olduğu söylenebilir. Anodik oksit tabakasının kalınlığı arttıkça, tespit işlemi ile por içine biriktirilen böhmit miktarı da artmaktadır.



Şekil 5.13: 5 ve 20 µm kalınlığındaki AAO tabakasına sahip numunelerin yansıtıcılık spektrumlarının görünür ışık bölgesinde kıyaslanması. (a) 5µ AAO tespitsiz, (b) 20 µm tespitsiz, (c) 5 µm sıcak tespit, (d) 20 µm sıcak tespit, (e) 5 µm soğuk tespit, (f) 20 µm soğuk tespit.

Alüminyum altlık etkisi olmadan anodik oksit tabakasının optik karakteristiğini belirlemek amacıyla, 40 µm kalınlığında AAO tabakasına sahip numunelerin alüminyum tabanları, CuCl₂ çözeltisi içerisinde çözülmüştür. Tek başına (serbest olarak/ taban malzemedan ayrı) elde edilen AAO tabakasının optik spektrumları Şekil 5.14'de verilmiştir.



Şekil 5.14: Alüminyum taban malzemesinden ayrılmış, 40µm kalınlığında renklendirilmemiş AAO tabakasının optik ölçümleri, (a) yansıtıcılık, (b) geçirgenlik.

Renklendirilmemiş AAO tabakasının, görünür ışık bölgesinde, gelen ışınların %93'ünü geçirdiği görülmektedir. Geçirgenliğin düştüğü nokta 500nm civarında olup, 200nm civarında geçirim miktarı minimum seviyeye ulaşmaktadır. Tek başına AAO tabakasının yansıtıcılığı %5 seviyesindedir.

Literatürde hem bariyer tabakası kalınlığının hem de porlu oksit tabakasının kalınlığının ayrı ayrı geçirgenlik spektrumu üzerinde etkili olduğu ve film tabakasının kalınlığı arttıkça yansıtıcılığın düştüğü belirtilmiştir [57].

5.2.4.2 Renklendirme üzerinde anodizasyon ve renklendirme işlem sürelerinin etkisi

Çeşitli AAO tabakası kalınlığındaki numuneler farklı süre renklendirme işlemine tabii tutulmuştur. Numunelerin özellikleri ve renk koordinatları Çizelge 5.2'de verilmektedir.

CIE (Commission Internationale de L'Eclairage: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu), kullanılan cihazdan bağımsız olarak, belirlenmiş standart koşullarda ölçülen üç ana parametreye göre bir renk uzayı tasarlamıştır. 3 boyutlu bu uzayda bir rengi tanımlamak amacıyla L^* , a^* ve b^* değerlerine ihtiyaç vardır. Aydınlık olarak tanımlanabilecek L^* (lightness) rengin açıklık ve koyuluğunu belirtmektedir. L^* değeri yüz ile sıfır arasında değerler alabilmektedir* sayısal olarak büyümesi rengin daha açık olduğunu belirtir. a^* ve b^* değerleri ise rengi oluşturmaktadır.

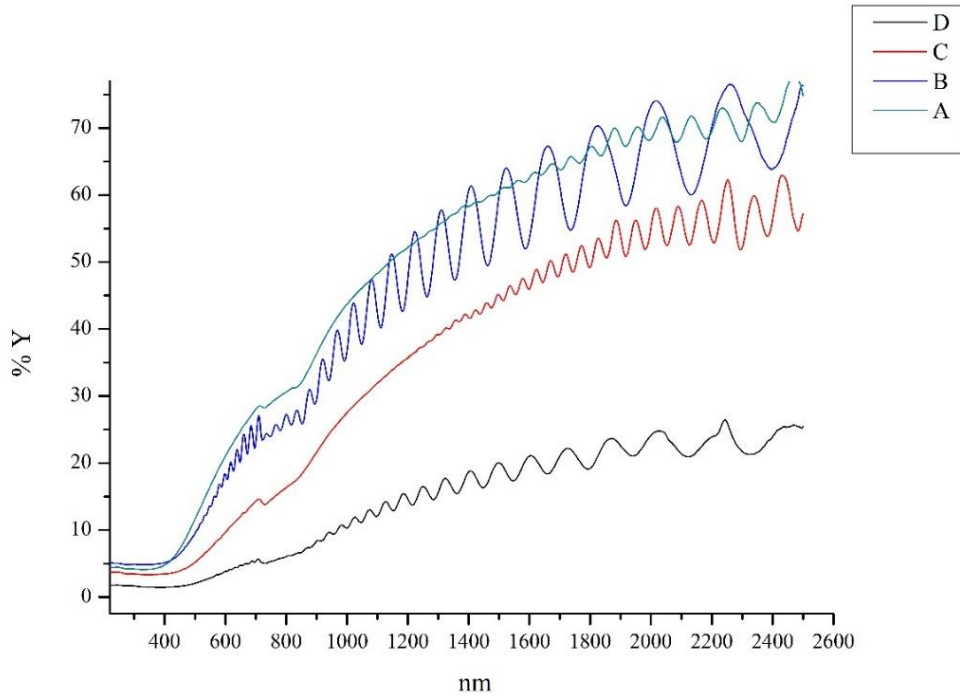
Pozitif a kırmızı, negatif a yeşil, pozitif b sarı negatif b ise mavi renk oluşumunu ifade etmektedir [53,54].

Kalay sülfat tuzu ile renklendirme yapılmış, aynı AAO kalınlığına sahip numunelerden daha uzun süre renklendirme işlemine tabii tutulmuş numunenin aydınlığının azaldı, rengin kırmızı tonun baskınlaştığı sarı, tonunun ise azaldığı görülmektedir. Aynı sürelerde renklendirilmiş farklı kalınlıktaki numunelerin renk koordinat değerleri incelendiğinde, daha az doluluk oranına sahip olan numunenin, parlaklığının daha yüksek olduğu görülmektedir.

Numunelerin optik özellikleri arasındaki değişimi görmek amacıyla 220-2600 nm dalga boyları arasında spektrofotometre ile yansıtıcılık ölçümleri yapılmıştır. Numunelerin yansıtıcılık spektrumları Şekil 5.15’de görülmektedir.

Çizelge 5.2: Numunelerin özellikleri ve renk koordinatları.

Numune Kodu	AAO Kalınlığı (μm)	Renklen.	Renklendirme Süresi	Renk Koordinatları		
				L*	a*	b*
A	5	SnSO ₄	30sn	41,78	8,19	39,27
B	20	SnSO ₄	30sn	35	9,94	37,59
C	5	SnSO ₄	90sn	21,17	14,96	33,96
D	20	SnSO ₄	90sn	20,7	14,95	32,36
E	20	CuSO ₄	90sn	42,69	16,12	16,27

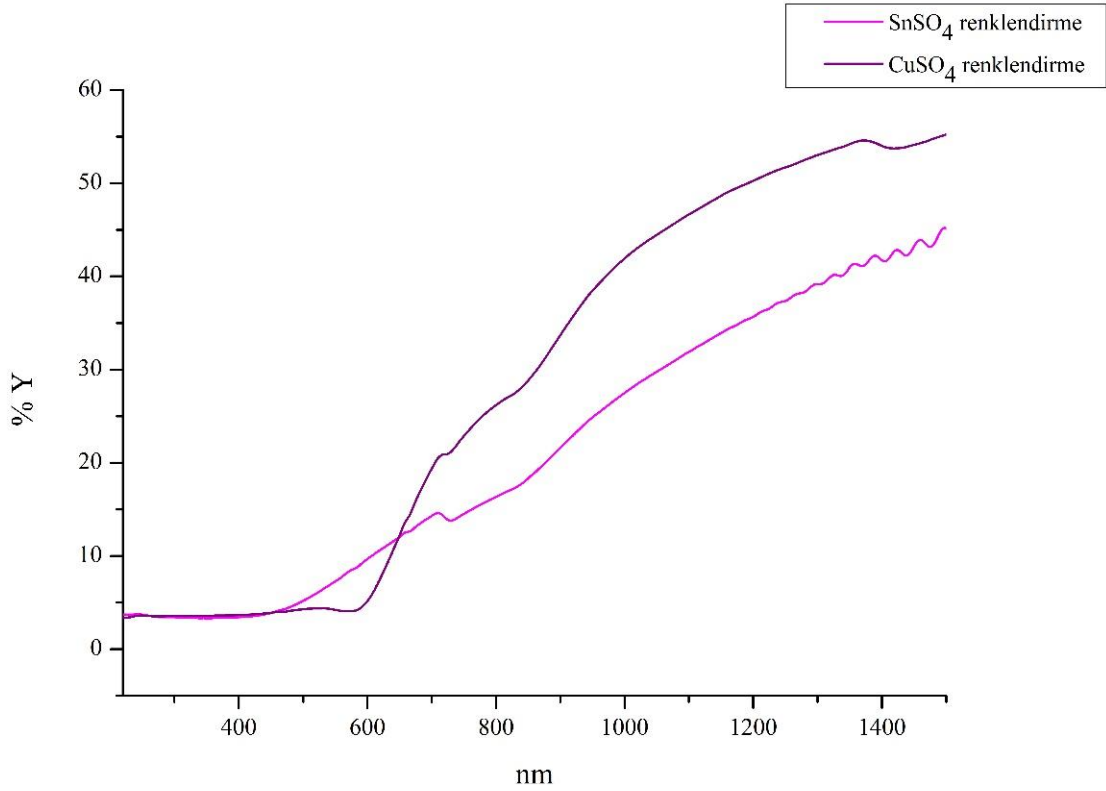


Şekil 5.15: AAO tabakası kalınlığının ve renklendirme süresinin, yansıtıcılık spektrumu üzerine etkisinin incelenmesi, (a) 5μm AAO, 30sn renklendirme işlemine tabi tutulmuş numune, (b)) 20μm AAO, 30sn renklendirme işlemine tabi tutulmuş numune, (c)) 5μm AAO, 90sn renklendirme işlemine tabi tutulmuş numune, (d) 5μm AAO, 30sn renklendirme işlemine tabi tutulmuş numune.

Yansıtıcılık spektrumu incelendiğinde, beş numunenin de kızıl ötesi bölgede salınımlı bir yansıtıcılık eğrisi oluşturduğu görülmektedir. Bu salınımlar enterferans renklenmenin sonucu oluşmaktadır [55,56]. Görünür ışık dalga boylarında ince AAO tabakası kalınlığında 30sn biriktirme yapılan numune hariç diğer numunelerde enterferans etkinin kaybolduğu görülmektedir. Enterferans etki aralarında faz farkı bulunan iki ışığın üst üste binme prensibine dayanmaktadır. Aynı ışığın farklı ortamlarda ilerlemesi bu faz farkını meydana getirebilmektedir. Malzemenin yansıtıcılık değeri ne kadar yüksekse enterferans etki sonucu oluşan salınımlar o kadar keskin görünmektedir. Malzemenin absorpsiyon karakteri de oluşan salınım üzerinde etkilidir, absorpsiyon miktarı arttıkça salınımların genliği azalmaktadır. Filmin kalınlığının artması oluşan salınım miktarını artırmaktadır [55-57].

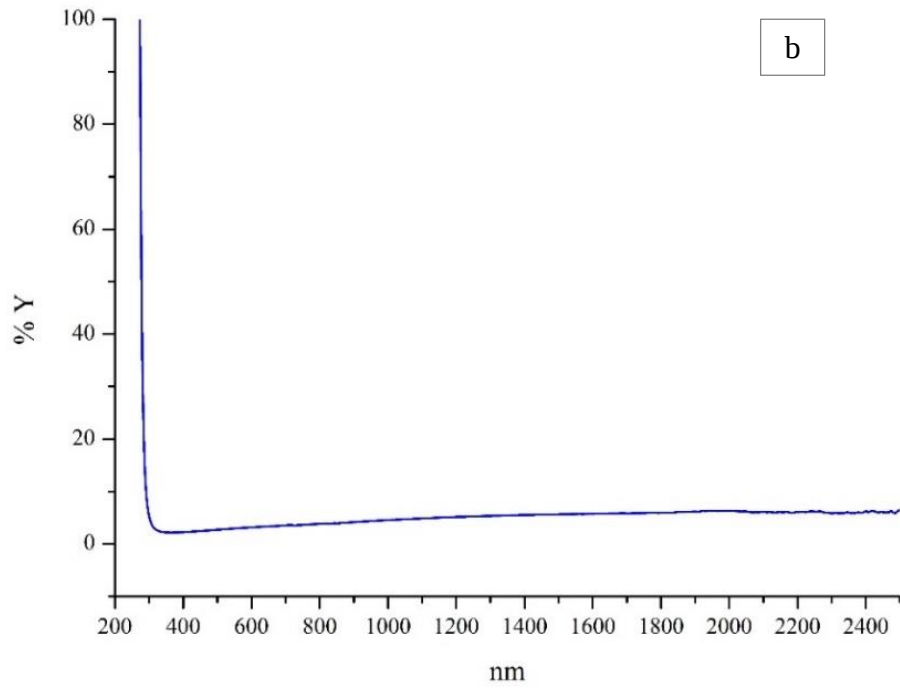
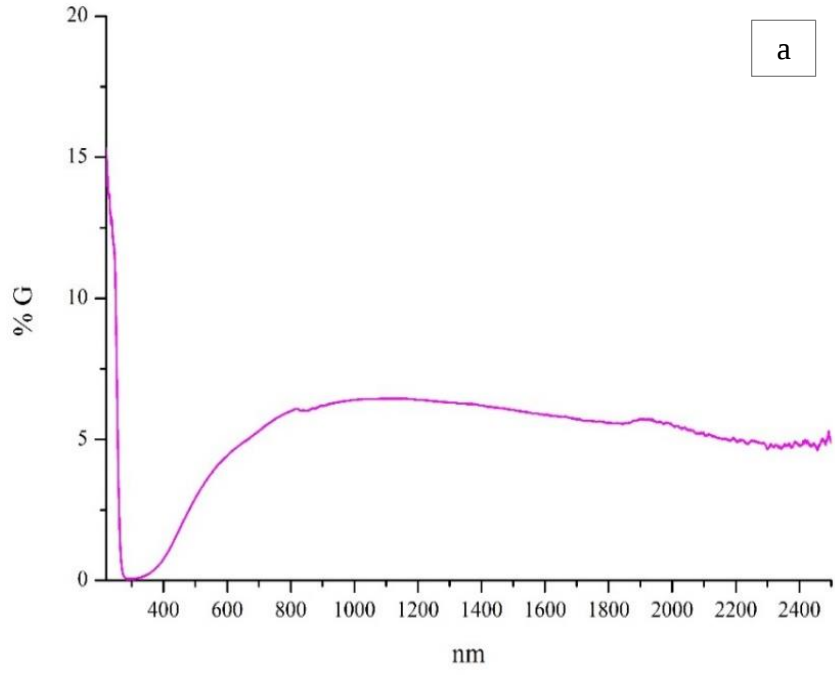
AAO içinde biriken metal/metal oksit miktarı arttıkça yansıtıcılık düşmektedir.

Farklı metal tuzları ile renklendirilmiş numuneler arasındaki optik spektrum farkını görmek amacıyla, SnSO_4 ve CuSO_4 içeren elektrolitik renklendirme banyoları içerisinde 90 saniye boyunca renklendirilmiştir $20\mu\text{m}$ kalınlığındaki numunelerin yansıtıcılık ölçümleri Şekil 5.16.'da verilmiştir. Bakır tuzu ile renklendirilmiş numunenin absorpsiyon kenarının 550nm 'ye denk gelirken kalay tuzu ile renklendirilmiş numunenin absorpsiyon kenarının mor ötesi bölgede olduğu görülmektedir. Absorpsiyon kenarının değişmesinin sebebi, por içine biriken Cu_xO ve SnO_x yapılarının farklı bant açıklığı değerlerine sahip olmasıdır. Bant açıklığı büyüdükçe absorpsiyon kenarı düşük dalga boylarına doğru kayar. Kalay ile renklendirilmiş numune görünür ışık bölgesinde yeşil, sarı ve kırmızı renk dalga boyundaki ışıkları yansıtırken, bakır ile renklendirilmiş numune sarı, turuncu ve kırmızı renklerini yansıtmaktadır. Bakır sülfat ile renklendirilmiş numunenin daha kırmızı tonunda olmasının nedeni, bu yansıtıcılık farkından kaynaklanmaktadır.



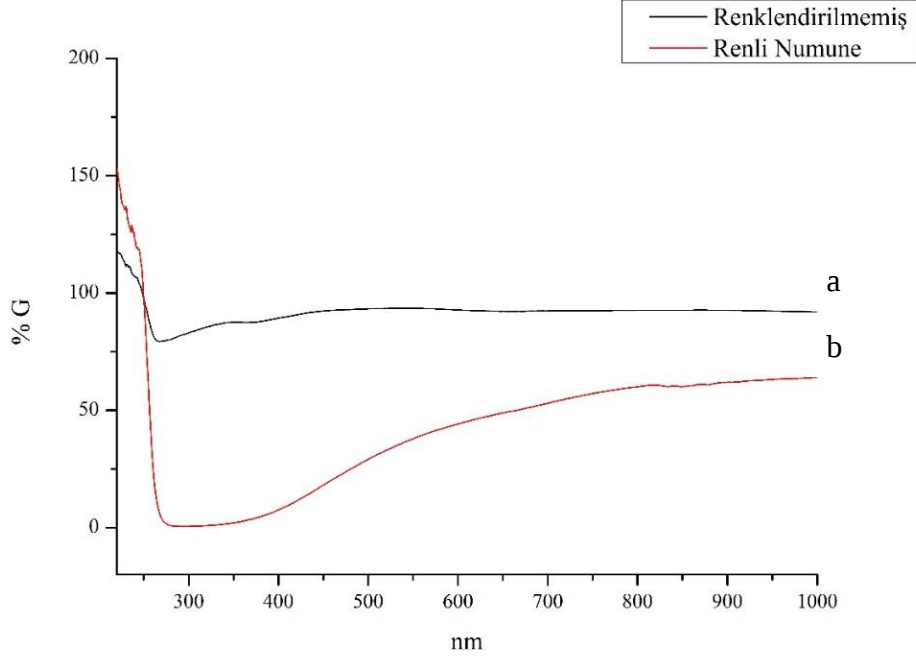
Şekil 5.16: SnSO₄ ve CuSO₄ ile renklendirilmiş 20µm kalınlığında AAO kalınlığına sahip numunelerin yansıtıcılıklarının kıyaslaması. (a) CuSO₄ ile renklendirilmiş numune, (b) SnSO₄ ile renklendirilmiş numune.

Renklendirilmiş AAO tabakasının tek başına optik karakterizasyonunun yapılabilmesi adına, kalay sülfat banyosu içerisinde renklendirilmiş 40µm kalınlığına sahip numunenin taban malzemesi, AAO tabakasından ayrılmıştır. Renklendirilmiş AAO tabakasının hem geçirgenlik hem de yansıtıcılık oranlarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Görünür ışık bölgesinde, yansıtıcılık %2 iken, geçirgenlik 800nm dalga boyundan sonra azalmaktadır. Renklendirilmiş numunede görünür ışık dalga boyunda temel optik etki absorpsiyondur. Şekil 5.17’de renklendirilmiş numunenin optik spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.17: Alüminyum tabandan ayrılmış 40 µm kalınlığındaki SnSO₄ tuzu ile renklendirilmiş AAO tabakasının optik ölçümleri, (a)yansıtıcılık, (b)geçirgenlik.

Renklendirilmiş ve renklendirilmemiş AAO tabakalarının bant açıklıkları hakkında yorum yapabilmek adına, renklendirilmiş numunenin geçirgenlik değerleri 10 ile çarpılmış ve aynı skala içinde yorum yapılabilmesi sağlanmıştır. (Şekil 5.18.)



Şekil 5.18: Alüminyum tabandan ayrılmış 40 µm kalınlığındaki SnSO₄ tuzu ile renklendirilmiş AAO tabakasının optik ölçümleri, (a)yansıticılık, (b)geçirgenlik.

Numunenin renklendirilmesi yapının absorpsiyon kenarını daha yüksek dalga boylarına doğru kaydırmaktadır. Bu etki sayesinde AAO tabakasında renklenme meydana gelmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

1. Tek aşamalı sülfürik asit anodizasyonu ile üretilen 15µm AAO kalınlığına sahip numuneler SnSO₄ ve CuSO₄ içeren banyolarda renklendirilmiştir. Renklendirilmiş numunelere referans olması adına aynı koşullarda üretilmiş bir adet numune renklendirilmeden bırakılmıştır. Her üç numune de XRD analizine tabii tutulmuştur. Renklendirilmemiş AAO tabakasının XRD analizinde sadece taban malzemeye ait (alüminyum) düzlemlerden gelen difraksiyon pikleri elde edilmiştir. Al₂O₃ yapısına ait herhangi bir verinin alınamaması, oluşturulan oksit tabakasının amorf olduğunu göstermektedir.

2. Kalay sülfat ile renklendirilmiş AAO tabakasının XRD analizinde hem taban malzemeye ait pikler hem de kalay yapılarına ait pikler elde edilmiştir. Por içine biriken yapıya ait difraksiyon paterni incelendiğinde piklerin, SnO, SnO₂ ve metalik Sn piklerine çeşitli kaymalarla uyabildiği görülmüştür. Bu kaymaların sebebi, por içerisine stokiometrik olmayan bir oksit birikmesi ya da oksit ve metalik yapıların bir arada bulunuyor olması şeklinde yorumlanmıştır.

3. Bakır sülfat ile renklendirilmiş numunede elde edilen pikler çeşitli kaymalarla Cu₃O₄ yapısına uymaktadır.

4. Renklendirilmemiş, SnSO₄ ve CuSO₄ ile renklendirilmiş numunelerin XRD analizinde alüminyuma ait piklerin şiddetlerinde farklılık söz konusudur. Pik şiddetlerindeki farklılığın sebebi, numunenin cihaza yerleştirilme farkından (tekstür) kaynaklanıyor olabilir.

5. XRD verilerini açıklığa kavuşturmak amacıyla 40µm kalınlığındaki renklendirilmiş AAO tabakaları, taban malzemeden (alüminyumdan) ayrılmış ve XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu AAO yapısının Al₂O₃ olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca anodik oksit tabakasının yapısında sülfür ve sülfür yapıları da bulunmaktadır.

6. Kalay sülfat ile renklendirilmiş numunenin XPS analizinde kalayın iki farklı formda por dibine biriktiği anlaşılmıştır. Pik yerleştirme işlemi sonucu, 485 Ev ve 486,7 eV bağlanma enerjilerinde iki adet pik olduğu görülmektedir. Bu bağlanma enerjileri

sırasıyla metalik Sn ve SnO_x bağlanma enerjileri ile uygunluk göstermektedir. XPS analizi sonucu elektrolitik renklendirme sonucu por dibine biriken yapının SnO_x/Sn karışımı olduğu ortaya konmuştur. Por dibine biriken yapının, MeO/Me oranı yaklaşık olarak 10'dur.

7. Bakır sülfat ile renklendirilmiş numunenin XPS analizinde bakırın iki farklı formda por dibine biriktiği anlaşılmıştır. Pik yerleştirme işlemi sonucu, 931 Ev ve 932 eV bağlanma enerjilerinde iki adet pik olduğu görülmektedir. Bu bağlanma enerjileri sırasıyla metalik Cu ve Cu_xO bağlanma enerjileri ile uygunluk göstermektedir. XPS analizi sonucu elektrolitik renklendirme sonucu por dibine biriken yapının CuO_x/Cu karışımı olduğu ortaya konmuştur. Por dibine biriken yapının, MeO/Me oranı yaklaşık olarak 13,5'dir.

8. AAO yapısının bariyer tabakası, XPS analizi sırasında sıçratma yöntemi ile yüzeyden kaldırılmış ve por dibine biriken yapılar görünür hale getirilmiştir. SEM görüntülerinden hareketle, por çaplarının 10nm olduğu belirlenmiştir.

9. Oluşturulan AAO tabakasının yapısının optik özellikler üzerine etkisini incelemek ve renklendirme mekanizmasını anlamak amacıyla spektrofotometre analizleri yapılmıştır. Alüminyum taban malzemesinden ayrılmış 40µm kalınlığındaki serbest AAO optik ölçümleri yapılmıştır. Renklendirilmemiş AAO tabakasının yansıtıcılığı görünür ışık bölgesinde %4 seviyesindeyken geçirgenliği %82-92'dir. AAO tabakası gelen ışığın büyük bir kısmını geçirmektedir.

10. 40µm kalınlığındaki kalay sülfat banyosu içinde renklendirildikten sonra taban malzemesinden ayrılan serbest AAO tabakasının, yansıtıcılığı görünür ışık bölgesinde %2 seviyesindeyken geçirgenliği %2-7'dir. Renklendirilmiş AAO tabakası gelen ışığın büyük bir kısmını absorplamaktadır.

11. 20µm ve 5µm kalınlığına sahip renklendirilmemiş AAO tabakaları üzerinde yapılan optik analizler sonucu anodik oksit tabakasının kalınlığının yansıtıcılık üzerine etkisinin oldukça sınırlı olduğu görülmüştür. 5µm kalınlığındaki numunenin yansıtıcılığı, 20µm kalınlığındaki numuneden %1 daha yüksek yansıtıcılığa sahiptir.

12. Por kapama işlemi için uygulanan tespit türü optik spektrum üzerinde etkilidir. Soğuk tespit ile por kapaması gerçekleştirilen numunelerin, yansıtıcılık değerlerinin soğuk tespit uygulanan numunelerden düşük olduğu görülmüştür.

13. Farklı sürelerde renklendirilme yapılmış aynı kalınlıktaki AAO tabakalarının yansıtıcılık özellikleri incelendiğinde, işlem süresi ile artan biriktirme miktarına bağlı olarak rengin koyulaştığı görülmektedir. Birikme miktarı arttıkça rengi tanımlayan parametrelerden olan a^* değeri artarken, b^* değeri düşmektedir. Bu verilerden hareketle renk tonu (a^* ve b^*) değerlerini belirleyen temel parametrenin biriktirme süresi olduğu söylenebilir.

14. Oluşan renk üzerinde porun doluluk oranı etkilidir. 90sn renklendirilme yapılmış 5µm ve 20µm kalınlığında AAO tabakalarına sahip numunelerin L^* , a^* ve b^* değerleri farklıdır

15. Biriktirme miktarına bağlı olarak artan birikinti kalınlığı yapının absorpsiyon kenarını daha düşük dalga boylarına doğru çekmektedir.

16. SnSO_4 ve CuSO_4 tuzları ile renklendirilmiş numunelerin renklerinin farklı olmasının sebebi, içlerine biriktirilen oksit yapılarının bant açıklığının farklı olmasıdır. Kalay oksitin bant açıklığı daha geniş olup absorpsiyon mavi ışık dalga boyuna sahip bölgede gerçekleşmiştir. Dolayısıyla yeşil, sarı ve kırmızı renkleri yansıtmaktadır. Bakır oksit ise daha küçük bant açıklığına sahiptir ve absorpsiyon kenarının yeşil ışık dalga boyu bölgesine kaydığı görülmüştür.

17. AAO tabakası yüksek dalga boyundaki ışıktaki enterferans etki gösterse de görünür ışık bölgesinde bu etki görülmemektedir. Enterferans etki, taban malzeme varlığına ve renklendirme prosesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Renklendirilmemiş serbest (taban malzeme yokken) AAO yüksek dalga boylarında belirgin bir enterferans salınım göstermektedir. Ancak bu etki, renklendirilmiş serbest AAO tabakasında kaybolmaktadır. Bu durumun sebebi, por dibine biriktirilen MeO/Me yapısının, ışığın büyük bir kısmını absorplayarak, salınım görümünü engellemesidir. AAO tabakası alüminyumdan ayrılmadığında ise, taban malzemedan yansıyan ışığın da hesaba katılması gerekmektedir. Taban malzeme varlığında renklendirilmiş numunelerde, yüksek dalga boylarında enterferans etki artmaktadır. Salınımdaki kuvvetlenmenin sebebi, hem por içine biriken yapı hem de taban malzemedan geri yansıyan ışınlarıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Gazopa, J. L. ve Gea J.** (1994). Talat Lecture: Anodizing of Aluminum, Erişim: 20 Kasım 2014, adres: <http://core.materials.ac.uk/repository/eea/talat/5203.pdf>.
- [2] **Sheasby, P. G., Pinner R.** (2001). The Surface Treatment and finishing of aluminum and its alloys, *Anodizing of aluminum*, (Vol. 1., Chapter 6, 330-420). UK: Finishing Publications LTD.
- [3] **Zhau, F.** (2011). *Growth mechanism of poros anodic films on aluminum*, (doktora tezi), Eriřimadresi: <https://www.escholar.manchester.ac.uk>.
- [4] **Diggle J. W., Downie T.C. ve Goulding, C. W.** (1969). Anodic Oxide films on aluminium, Erişim tarihi: 28 Temmuz 2015, Erişim adresi: <http://pubs.acs.org>.
- [5] **Grubbu. A.** (1990). Anodizing of aluminium. *Journal of Electronalytical Chemistry*, 462-478.
- [6] **Shen W.Z, Han, X. Y.** (2010). Improved two step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membrane, *Journal of Electronalytical Chemistry*, 655, 56-64.
- [7] **Sulko, G.D. ve Porkalo, K.G.** (2006). Temperature influence on well ordered nanopore structure grown by anodization of aluminum in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, 52, 1880-1888.
- [8] **Lee. K, Tang, Y. Ve Ouyang, M.** (2008). Self ordered controlled structure nanopores membrane using constant current anodization, *Nano Letters*, 8.12, 4624-4629.
- [9] **Patermakis, G., Lenas P. Ve Karavasilis, C.H.** (1990). Kinetics of growth of porous anodic alumina films on Al metal, *Electrochimica Acta*, 36, 709-725.
- [10] **Jani, A. N., Losic D. Ve Voelcker, H.M.** (2011). Nanoporous anodic aluminum oxide. *Progress in Materials Science*, 58, 636-704.
- [11] **Sheasby, P. G., Pinner R.** (2001). The Surface Treatment and finishing of aluminum and its alloys, *The fundametals of anodizing*. (Vol. 2., Chapter 6, 330-420), UK: Finishing Publications LTD.
- [12] **Ay, S.** (1980). *Aluminyum oksit tabakasının elektrolitik renklendirilmesi*. (Yüksek lisans Tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [13] **Sato, T.** (1991). Mechanism of electrolytic colouring of anodized aluminium, 69-74.
- [14] **Murphy, J.F ve Michelson, G. E.** (1961). Aluminium development Assoc. Conf. on Anodizing, Nottingham, İngiltere.
- [15] **Cohen, R.L., Raub, J. ve Muramaki, T.,** (1978). The state of tin in tin anodized aluminium. *J. Elevtrochemical Soc.* 25, 34-39.
- [16] **Akolkar, R., Wang, Y. ve Kuo, H.** (2007). Kinetics of the electrolytic coloring process on anodized aluminium, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 291-196.

- [17] **Terangaroki- Kaplanogluo, I., Theohrai, S.** (2006). An investigation of electrolytic colouring process of anodized aluminium coatings, *Surface & Coating Technology*, 201, 2749-2759.
- [18] **Salmi, J., Bonino, J.P. ve Bes, R.S.** (2000). Nikel pigmented anodized aluminum as solar selective absorbers. *Journal of Materials Science*, 35, 1347-1351.
- [19] **Süzer, S., Kadirgan, F. ve Söhmen, H.M.** (1997). Spectroscopic characterization of Al₂O₃-Ni selective absorbers for solar collector. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52, 55-60.
- [20] **Chopra, K.L. ve Banerjee, A.** (1985). Surface analytical studies of optically selective oxide films. *Proc. India Natn. Sci. Acad.*, 1, 57-75.
- [21] **Nohar, N.M., Mo, G.H. ve Ignatiev, G.** (1989). Development of an Al₂O₃-Co Selective Absorber for Solar Collectors. *Thin Solid Films*, 172, 19.
- [22] **Jagminas, A., Niaura, G., Kuzmarskyte, J., Butkiene R.** (2004). Surface-enhanced Raman scattering effect for copper oxygenous compounds array within the alumina template pores synthesized by ac deposition from Cu(II) acetate solution. *Applied Surface Science*, 225, 302–308.
- [23] **Nezhad, N., Kolahi, A., KazemZad, M. ve diğerleri** (2014). Electrolytic Coloring of Anodized Aluminum by Copper. *Advanced Materials Research*, 829, 381-385.
- [24] **Liang, K., Liang, C., Wang, H.** (2007). Structure and distribution of electrodeposits on anodic aluminium films by electrolytic colouring in zinc sulphate solution. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 85, 157-160.
- [25] **Sheasby, P. G., Pinner R.** (2001). The Surface Treatment and finishing of aluminum and its alloys. *Anodizing in architecture*. (Vol. 2., Chapter 8, 700-740.) UK: Finishing Publications LTD.
- [26] **Sheasby, P. G., Patrie, J., Badia, M. ve Cheetham, G.,** (1980). Interference coloring of AAO, *Trans Institute Metal Fniishing*, 58, 41-48.
- [27] **Hakimizad, A., Raeissi, K. ve Ashrafi, F.** (2011). Characterization of aluminum anodized layers modified in sulfuric and phosphoric acid baths and their effect on conventional electrolytic coloring, *Surface & Coatings Technology*, 206, 2438–2445.
- [28] **De Graeve, I., Laha, P. ve V. Goossens, V.** (2011). Colour simulation and prediction of complex nano-structured metal oxide films Test case: Analysis and modeling of electro-coloured anodized aluminium, *Surface & Coatings Technology*, 205, 4349–4354
- [29] **Sheasby, P. G., Pinner R.** (2001). The Surface Treatment and finishing of aluminum and its alloys, *Sealing anodic oxide coatings*. (Vol. 2., Chapter 11, 865-915). UK: Finishing Publications LTD.
- [30] **Hu, M., Dong, X. ve Schaefer, D.W.** (2015). Effect of sealing on the morphology anodized aluminum oxide, *Corrosion Science*, 97, 17-24.
- [31] **Ono, S., Saito, M., Asah, H.** (2005). Self ordering anodic alumina formed in organic acid electrolytes, *Eletrochimica Acta*, 51, 1827-1823

- [32] **Bauchama, L., Azzauz, N., Baukhama, B.** (2013). Enhancing aluminum corrosion resistance by two step anodizing process, *Surface and Coating*, 235, 676-684
- [33] **Oswald, S.**, (2000). X- Ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surface, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley & Sons. Almany
- [34] **Yang, L.**, (2013). Material Characterization, *Introduction the Microscopic and Spectroscopic Methods*, Nev York: Wiley & VCH Verlag GmbH and Co. KGoA.
- [35] **Hüfner, S., Schmidt, S. ve Reinert, F.** (2005). Photoelectron Spectroscopy-An overview, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Reaserch A*, 547, 8-23.
- [36] **Katrib, A., Petit, C., Legare, P., Hilaire, L. ve Maire G.** (1988). Metal-support interaction and interatomic Auger transitions in vapor-deposited molybdenum on silica and .alpha.-alumina, *J. Phys. Chem.*, 92 (12), pp 3527–3531.
- [37] **Ciliberto, E., Fragala,` I., Rizza, R. ve Spoto G., Allen G. C.** (1995). Synthesis of aluminum oxide thin films: Use of aluminum tris-dipivaloylmethanate as a new low pressure metal organic chemical vapor deposition precursor, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1624 .
- [38] **Cheng, L., Xue, Z., Skeldon P., Thompson, G.E. ve diğerleri**, (2013). New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy, *Electrochimica Acta*, 107, 358–378.
- [39] **Lee, W., Park, S.** (2014), Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures, *Chem. Rev.*, 114 (15), 7487–7556.
- [40] **Thompson, G.E., Wood, G.C.** (1983). Anodic Films on Aluminium, *Treatise on Materials Science and Technology*, 23, 205–329.
- [41] **Smart, R., Skinner, W. ve Gerson, A.** (1999). Xps of sulphide mineral surfaces: metal-deficient, polysulphides, defects and elemental sulphur, *Surf. Interface Anal.* 28, 101–105.
- [42] **Faichuk, M.G., Ramamurthy, S., Lau, W.M.** (2011). Electrochemical behaviour of Alloy 600 tubing in thiosulphate solution, *Corrosion Science*, 53, 1383–1393.
- [43] **Smart, C., Skinner, M., ve Gerson, R.** (1999). XPS of Sulphide Mineral Surfaces: Metal-deficient, Polysulphides, Defects and Elemental Sulphur, *Surf. Interface Anal.* 28, 101–105.
- [44] **Tselesh, A.S.** (2007). Anodic behaviour of tin in citrate solutions: The IR and XPS study on the composition of the passive layer, *Thin Solid Films*, 516, 6253 – 626.
- [45] **Thomas, B., Skariah, B.** (2014). Spray deposited Mg-doped SnO₂ thin film LPG sensor: XPS and ED analysis in relation to deposition temperature and doping, *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 231–240.
- [46] **Qi-Hui Wu, Jie Song, Junyong Kang, Quan-Feng Dong ve diğerleri.** (2007) Nano-particle thin films of tin oxides, *Materials Letters*, 61, 3679 – 3684.

- [47] **Niranjan, R. S., Patil, K. R., Sainkar, S. R., Mulla I.S.** (2003). Morphological and sensing properties of spray-prolysed Th: SnO₂ thin films, *Material Chemistry and Physics*, 84, 37-45.
- [48] **Lee, W.H., Son, H. C., Moon, H.S., Kim, S.H. ve diğerleri**, (1999). Stoichiometry dependence of electrochemical performance of thin film SnO_x microbattery anodes deposited by radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Power Source*, 89, 102-105.
- [49] **Choi, W.K., Cho, J.S., Song, S.K. ve diğerleri**, (1996). AES/XPS Studies of the Oxidation of Tin Using SnO_x Thin Films Grown by Reactive Ion-Assisted Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35(11), 5820.
- [50] **Lee, S. Y., Mettlach, N., White, J.M. ve diğerleri**, (2003). Copper oxide reduction thorough vacuum annealing, *Applied Surface Science*, 206, 102-109.
- [51] **Schedel- Niedrig, T., Neisius, T., Böttger ve diğerleri**, (2000). Copper (sub)oxide formation: surface sensitive characterization of model catalysts, Erişim tarihi: 02.11.2015, adres: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2000/CP/B000253O#!divAbstract>
- [52] **url: <https://imf.ucmerced.edu/downloads/semguide.pdf>**
- [53] **Yılmaz, İ.** Renk sistemleri, renk uzayları ve dönüşümler, Selçuk Üniversitesi Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisliği öğretiminde 30. Yıl Sempozyumu, 16-18 Ekim 2002, Konya.
- [54] **Kerr, A.** (2010). The CIE XYZ and xyY Color Spaces, Erişim tarihi: 19.11.2015, Adres: http://graphics.stanford.edu/courses/cs148-10-summer/docs/2010--kerr--cie_xyz.pdf.
- [55] **Ay, İ., Tolunay, H.** (2000), Optical transmission measurements on glow-discharge amorphous silicon nitride films, *Türk J. Phy.* 25, 215-222.
- [56] **Poelman, D., Smet, P. F.** (2003). Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36, 1850, 1857.
- [57] **Garabagiu, S., Mihailescu, G.** (2011). Thining anodic aluminum oxide films and investigating their optical properties, *Materials Letters*, 65, 1648, 1650.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Pınar Afşin
Doğum Tarihi ve Yeri : 05.10.1991, Ürgüp
E-posta : afsinp@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi
Yükseklisans : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Anabilim Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM :

Politeknik Metal A.Ş., AR-GE Mühendisi, 2014- halen