İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOŞABLON AMAÇLI GÖZENEKLİ ANODİK ALUMİNA FİLMLERİNİN GÖZENEK BOYUTUNUN GENİŞLETİLMESİ VE TABANLARININ İLETKEN HALE GETİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Yasin YEŞİL

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOŞABLON AMAÇLI GÖZENEKLİ ANODİK ALUMİNA FİLMLERİNİN GÖZENEK BOYUTUNUN GENİŞLETİLMESİ VE TABANLARININ İLETKEN HALE GETİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Yasin YEŞİL
(506041419)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2006

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN
Diğer Jüri Üyeleri Yrd.Doç.Dr. Kürşat KAZMANLI
Yrd.Doç.Dr. Levent TRABZON

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde her zaman büyük desteğini gördüğüm, fikirleri ve çalışma azmi ile beni etkileyen ve bana her zaman inanan değerli hocam Prof.Dr. Mustafa Ürgen'e, deneylerimin yapılmasında yardımlarını benden esirgemeyen korozyon labaratuvarı çalışanlarına, SEM görüntülerinin alınmasında yardımcı olan sayın Hüseyin Sezer'e, benden maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme ve bulunduğum noktaya gelmemde en ufak yardımı olan burada ismini sayamadığım herkese çok teşekkür ederim.

Mayıs, 2006 Yasin YEŞİL

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ **v**
ŞEKİL LİSTESİ **vi**
ÖZET **viii**
SUMMARY **ix**

1. GİRİŞ **1**
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı 1

2. ALUMİNYUMUN ANODİZASYONU **3**

3. ANODİK OKSİT FİLMİ **4**
3.1. Bariyer Tabaka 5
3.2. Gözenekli Tabaka 7
3.2.1. Gözenekli filmin oluşum mekanizması 7
3.2.2. Gözenek çekirdekleşmesi 10
3.2.3. Gözeneklerin büyümesi 11
3.2.4. Düzenli gözenek yapısı 12
3.2.5. Düzenli gözenek yapısının nano teknoloji alanında kullanımı 15
3.3. Anodik Oksit Filminin Özellikleri 16
3.3.1. Gözeneklilik 16
3.3.2. Sertlik ve aşınma direnci 17
3.3.3. Film yapışması 17
3.3.4. Korozyon dayanımı 18
3.3.5. Elektriksel özellikler 18
3.4. Gözenekli Filmin Kapama İşlemi 19

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **22**
4.1. Amaç 22
4.2. Anodizasyon Deneyleri 23
4.2.1. Deney malzemeleri 23
4.2.2. Deneyde kullanılan aletler 23
4.2.3. Deneyin yapılışı 24
4.3. Metal Biriktirme Deneyleri 25

5. DENEY SONUÇLARI **27**
5.1. Anodizasyon Sonrası Numunelerin Mikroyapıları 27
5.2. Zinkat Çözeltisine Daldırma İşleminin Oksit Filmi Üzerindeki Etkileri 29

5.3. Gözeneklere Metal Biriktirilmesi İşleminden Sonra Numunelerin Kesit Görüntüleri 30

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 35

KAYNAKLAR 37

ÖZGEÇMİŞ 40

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 3.1.	Kullanılan elektrolite göre bariyer tabakanın oluşum karakteristiği	6
Tablo 3.2.	Genel Anodizasyon Prosesleri	8
Tablo 3.3.	Farklı çözeltilerdeki oksit filmlerine ait birim alandaki hücre sayıları	16
Tablo 3.4.	Farklı izolasyon malzemelerinin spesifik dirençleri	18
Tablo 4.1.	1050 kalite aluminyuma ait standart bileşim tablosu	23
Tablo 4.2.	Deneyde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri	23
Tablo 4.3.	Anodizasyon deney şartları	25
Tablo 4.4.	Akımsız metal biriktirme işlemi için kullanılan banyonun bileşimi	25
Tablo 4.5.	Elektrolitik metal biriktirme işlemi için kullanılan banyonun bileşimi	26
Tablo 5.1.	Zinkat çözeltisine kademeli daldırma işleminden sonra oksit filmi gözenek çaplarının daldırma süresiyle değişimi	29

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1 : Gözenekli ve bariyer oksit film yapılarının şematik gösterimi a) Gözenekli oksit filmi b) Bariyer oksit filmi..... 4

Şekil 3.2 : Anodizasyon sırasındaki akım yoğunluğu-zaman ve gerilim-zaman grafikleri a) Sabit gerilim altında anodizasyon b) Sabit akım yoğunluğu altında anodizasyon..... 5

Şekil 3.3 : Gözenekli anodik oksit filminin hücresel yapısı..... 7

Şekil 3.4 : Gözenekli oksit oluşumu için sabit akım koşulunda gerilim-zaman ve sabit gerilim koşulunda akım-zaman grafikleri ile gözenekli yapının oluşum evreleri..... 9

Şekil 3.5 : Al_2O_3 filminin elektrik alan destekli çözünmesinin şematik gösterimi a) polarizasyon öncesi b) polarizasyon sonrası c) Al^{3+} ve O^{2-} iyonlarının ayrışması d) çözünme sonrası oksit filmi..... 10

Şekil 3.6 : Gözenek çekirdekleşmesi ve oluşumunun şematik gösterimi..... 10

Şekil 3.7 : Teorik olarak hesaplanan gerilim-hücre boyutu ilişkisinin (düz çizgi) farklı elektrolitlerde elde edilmiş deneysel verilerle karşılaştırılması (▲,okzalik asit; ■,fosforik asit; ○, glikolik asit; ●, tartaric asit)..... 11

Şekil 3.8 : a) Asitle temizlenmiş metal yüzeyinin SEM görüntüsü, b) ısıl işlem uygulanmış metal yüzeyinin SEM görüntüsü c) ısıl işlem uygulanmış ve elektrolitik olarak parlatılmış metal yüzeyinin SEM görüntüsü..... 13

Şekil 3.9 : Sülfürik asit (a), okzalik asit (b) ve fosforik asitte (c) elde edilen oksit filmlerinin metal yüzeyinden ayrılmasından sonra bariyer oksitin çözülmesi ile elde edilmiş taban görüntüleri..... 13

Şekil 3.10 : Aynı numune yüzeyinde nano indentasyon ile tekstür edilmiş bölge ile edilmemiş bölgenin anodizasyon sonrası yüzey görüntüsü..... 14

Şekil 3.11 : Nano indentasyon ön işlemi ile tekstür edilmiş metal yüzeyinin anodizasyon işlemi sonrası oksit filminin bariyer tabakası çözüldükten sonraki taban görüntüsü..... 14

Şekil 3.12 : Kapama işlemi esnasında böhmit oluşumunun evreleri..... 20

Şekil 4.1 : Anodizasyon deney düzeneği..... 24

Şekil 5.1 : Sülfürik asitte anodize edilmiş numunenin yüzey(a) ve kesit görüntüsü(b)..... 27

Şekil 5.2 : Okzalik asitte anodize edilmiş numunenin yüzey(a) ve kesit görüntüsü(b)..... 28

Şekil 5.3 : Zinkat çözeltisine daldırma işleminin gözenek çapları üzerindeki etkisi a) 60 sn süreyle daldırma b) 30 sn süreyle daldırma c) anodik oksit yüzeyi..... 29

Şekil 5.4 : a) 30 sn ve b) 60 sn süreyle zinkat çözeltisine daldırma işleminden sonra 45 dakika akımsız metal biriktirme işlemi uygulanmış numunenin iki farklı bölgesine ait kompozisyon

görüntüsü..... 30
Şekil 5.5 **:** Akımsız olarak biriktirilen Ni-Co nanotellere ait EDS analizi..... 31
Şekil 5.6 **:** a) 30 sn ve b) 60 sn zinkat daldırma işlemleri uygulanmış bölgelerde biriken nanoteller..... 32
Şekil 5.7 **:** 2 A/dm² akım yoğunluğunda 10 dakika süre ile biriktirme yapılmış numunenin kompozisyon görüntüsü..... 33
Şekil 5.8 **:** 0.2 A/dm² akım yoğunluğunda 3 dakika süre ile biriktirme yapılmış numunenin kompozisyon görüntüsü 33

NANOŞABLON AMAÇLI GÖZENEKLİ ANODİK ALUMİNA FİLMLERİNİN GÖZENEK BOYUTUNUN GENİŞLETİLMESİ VE TABANLARININ İLETKEN HALE GETİRİLMESİ

ÖZET

Aluminyumun anodik oksidasyonu uzun sürelerdir bilinen, metalin korozyon ve aşınma direncinin geliştirilmesi için endüstriyel olarak uygulanmış önemli bir yüzey işlemdir. Anodizasyon işlemi sonucu elde edilen gözenekli aluminyum oksit tabakası ideal koşullar altında ince bir bariyer tabaka üzerinde oluşan sıkı paket altıgen prizma şeklinde merkezlerinde gözenekler barındıran kolonsal hücreler biçiminde oluşmaktadır. Fakat bu idealize edilmiş yapı ancak yüksek saflıktaki aluminyuma iki kademeli anodizasyon işlemi uygulanması veya anodize edilecek olan yüzeyin önceden nanoindentasyon ile tekstür edilmesi yöntemleri ile elde edilebilmektedir. Bu şekilde oluşturulan anodik alumina filmleri nanoboyutta üretim yapmak amacıyla şablon olarak oldukça yaygın kullanılmaktadır. Özellikle gözeneklerde elektrolitik veya akımsız olarak metalik nanotel oluşturmak amacıyla bu tip filmlerden yararlanılmaktadır. Fakat gözenek diplerinde mevcut bariyer tabaka sorunlu bir bölge olup metal kaplama işleminin efektif yapılabilmesi için bu tabakanın tamamen çözülmesi veya inceltilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada anodik oksit filmlerinin taban metalden ayırılmaksızın alkali zinkat çözeltisine daldırılarak gözenek diplerindeki bariyer oksit tabakasının çözülmesi, gözenek çaplarının genişletilmesi, gözenek diplerinin iletken hale getirilmesi amaçlanmıştır. Okzalik asitte anodize edilmiş numuneler çeşitli sürelerde zinkat çözeltisine daldırılmış ve oksit filminin süreye bağlı olarak çözülmesi incelenmiştir. Bu şekilde elde edilen alumina filmi akımsız olarak Ni-Co-B ve akımlı olarak Ni nanoçubukların oluşturulması için kullanılmıştır. Numuneler taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

TREATMENT OF THE NANOTEMPLATE POROUS ANODIC ALUMINA FILM IN ORDER TO ENLARGE THE PORES AND MAKE PORE BOTTOMS CONDUCTIVE

SUMMARY

Anodic oxidation of aluminum; which is known for a long time, is an important industrial surface treatment mainly applied to enhance the corrosion and abrasion resistance of the base metal. The porous aluminum oxide obtained by anodization is composed of a thin barrier layer and a porous alumina film above the thin barrier layer which consists of close-packed hexagonal columnar cells each of which contains a pore. However, this idealized structure can only be obtained by two-step anodization of high purity aluminum or pre-texturing the surface prior to anodizing by nanoindentation. The anodic alumina films produced in this way are widely used as a template in nanosize production of materials. Especially, alumina films are used to produce metallic nanowires in the pores either with electrodeposition or electroless deposition. Unfortunately, the barrier layer at the pore bottoms is a problematic area which has to be completely removed or thinned in order to make the deposition effectively.

The aim of this study is to solve the barrier layer in order to make pore bottoms conductive and to enlarge the pore diameters by dipping the sample in alkali zincate solution without separating the alumina film from the base metal. Oxalic acid anodized samples were dipped in zincate solution for different time periods and the time dependent dissolution of the oxide film was investigated. The alumina films produced in this way were used to deposit electroless Ni-Co-B and electrolytic Ni nanorods. Samples were characterized using Scanning Electron Microscopy and EDS analysis.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Anodizasyon, anot olarak kullanılan metal yüzeyinin kontrollü şekilde elektrokimyasal oksitlenmesi işlemidir. Aluminyum çeşitli anodizasyon işlemlerine uygun bir metal olup endüstriyel anlamda anodizasyon işlemi bu metal için 1920'li yıllardan beri uygulana gelmektedir [1]. Anodik oksit filmi metalle bütünleşik bir yapı olup oldukça serttir ve metali aşınmaya ve korozyona karşı korur. Bu özellikleri dolayısıyla anodize edilmiş parçalar dekoratif yüzey görünüm eldesi için mimaride, film-metal yapışması özelliği ile havacılıkta, gözenekli filmler açısından boyama, elektro kaplama filtrasyon gibi işlemlerde ve bariyer filmler açısından elektronikte kapasitor yapımında endüstriyel alanda uygulamalar bulmuştur [2].

Anodik oksit filmi anodizasyon işleminde kullanılan çözeltinin film üzerindeki etkisine göre ya sadece gözeneksiz kompak bir bariyer tabaka şeklinde ya da bariyer tabaka ile birlikte gözenekli film şeklinde oluşmaktadır [3]. Gözenekli film tabakası ideal olarak altıgen prizma hücre dizileri biçiminde oluşması gerekirken genel anodizasyon koşulları ile bu yapıyı elde etmek çok zordur. Fakat geliştirilen bir yöntem sayesinde belirli koşullar altında iki kademeli anodizasyon işlemi uygulanarak elde edilen film yapılarının ideal yapıya yakın şekilde kendiliğinden düzenlenen gözenek dizileri oluşturduğu keşfedilmiştir [4]. Bu şekilde oluşturulan yapılarda, gözenek boyutu film kalınlığı gibi özellikler kolayca kontrol edilebildiğinden anodik alumina nanomalzeme üretiminde şablon olarak önemli bir yere sahip olmuştur. Özellikle Ni, Co, Fe türü manyetik nanotel üretimi; GaN, CdS gibi optik özellikli malzeme üretimi; Au, Ag gibi değerli metallerin nano boyutta üretimi bu tip anodik oksit filmler kullanılarak yapılmıştır [5].

Filmlerin yapısındaki gözenekler elektrolitik metal kaplama, akımsız metal kaplama, sol-jel, elektroforez veya vakum altındaki işlemlerle doldurulabilir. Gözenekli oksit yapısının altındaki ince bariyer tabaka elektrolitik metal kaplama açısından sorunlu bir bölgedir. Bu tabakanın varlığı yüzünden elektrolitik kaplama işlemi ancak

alternatif akım kullanılarak mümkün olabilmektedir. Doğru akımla kaplama yapabilmek için ise oluşturulan anodik oksit filminin metal yüzeyinden ayrılması, bariyer oksit tabakasının asitte çözülmesi ve son olarak da gözenekli filmin bir tarafının vakum işlemlerle iletken bir metal ile kaplanması gerekir ki oldukça uzun bir işlemdir [6].

Bu çalışmada oksit filmini metal yüzeyinden ayırmaksızın metal kaplama işlemleri için sorunlu olan bariyer tabakanın alkali zinkat çözeltisi kullanılarak çözülmesi ile çözünen tabakanın yerini ince bir çinko filminin alması sağlanarak oksit filmine doğru akımla elektrolitik kaplanabilme özelliği kazandırılması üzerinde durulmuştur. Okzalik asitte oksit filmleri oluşturulduktan sonra belirli sürelerde alkali zinkat çözeltisine daldırılmıştır. Daha sonra gözeneklerde elektrolitik olarak nikel ve akımsız kaplama ile de Co, Ni, B metalleri depolanmıştır. Oksit filmlerinin ve kaplanan metallerin özellikleri taramalı elektron mikroskobu ve EDS analizleri kullanılarak karakterize ediliştir.

2. ALUMİNYUMUN ANODİZASYONU

Anodizasyon, belirli çözeltilerde metalin anot olarak kullanılması ile yüzeyinde elektrokimyasal olarak oksit tabakası elde edilmesi işlemidir [2]. Anodizasyonla elde edilen oksit aluminyuma göre oldukça sert bir yapı olup metali korozyona ve aşınmaya karşı korur. Aluminyum, anodize olabilme kabiliyeti yüksek olması ve çok çeşitli anodizasyon proseslerine olan uygunluğu nedeniyle anodizasyon işlemlerinin en çok uygulandığı metallerdendir. Aluminyumun oksijene olan afinitesi sayesinde açık havada dahi metal yüzeyi 1-2,5 nm kalınlığında bir oksit tabakası ile kaplıdır [3]. Bu ince tabaka sayesinde normal atmosfer koşullarında metal korozyona karşı korunur. Anodik oksidasyon ile oksit tabakasının kalınlığı kontrollü bir şekilde arttırılarak daha kalın ve korozyon dayanımı daha yüksek oksit tabakaları elde edilebilir. Bu yöntemle elde edilen film kalınlıkları 600 μm kadar olabilmektedir [7].

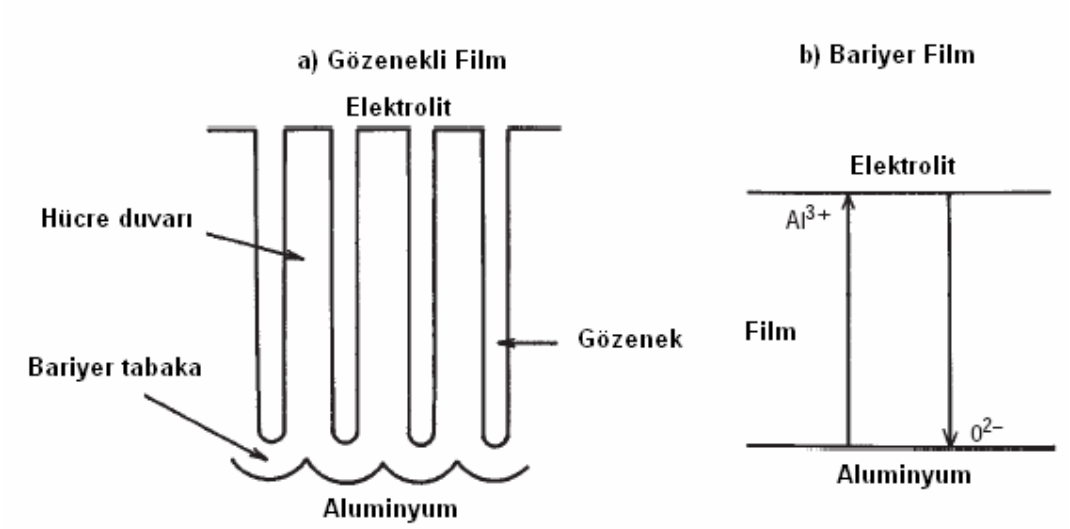
Genel olarak anodizasyonla aluminyum yüzeyinde bariyer ve gözenekli oksit tabakası olmak üzere iki farklı tabaka oluşur. Bariyer oksit tabakası kullanılan elektrolitin oksit filmini çözmediği durumlarda oluşur. Bariyer tabaka kompakt yapıda gözeneksiz ve sınırlı kalınlıktadır. Eğer kullanılan elektrolit oluşan filmi sınırlı olarak çözebiliyorsa bu durumda ince bir bariyer oksit tabakası oluşumundan sonra bu yapı üzerinde gözenekli bir oksit yapısı oluşmaya başlar [3].

Anodizasyon işlemi aluminyum için ilk olarak elektrolitik kapasitörlerde kullanılmak üzere dielektrik filmler elde etmek için uygulanmıştır. Geleneksel olarak gözenekli anodik alumina filmleri uzun süreler boyunca dekoratif amaçla, korozyona ve aşınmaya karşı koruyucu film olarak, boyama ve elektrolitik kaplama işlemleri için taban yapısı olarak kullanılagelmiştir [8].

Son 10 yıldır ise aluminyumun belirli şartlar altında anodize edildiğinde oksit filminin yüksek düzenlikli gözenek yapısına haiz olduğu keşfedilerek filmin bu özelliği nano teknoloji alanında yeni bir çığır açmıştır [9]. Bu şekilde oluşturulan filmi nano boyutta üretim için şablon malzemesi olarak, nanokompozit üretiminde veya metal yüzeyinden ayrılarak nanofiltre halinde kullanılabilme özelliklerine sahiptir [10].

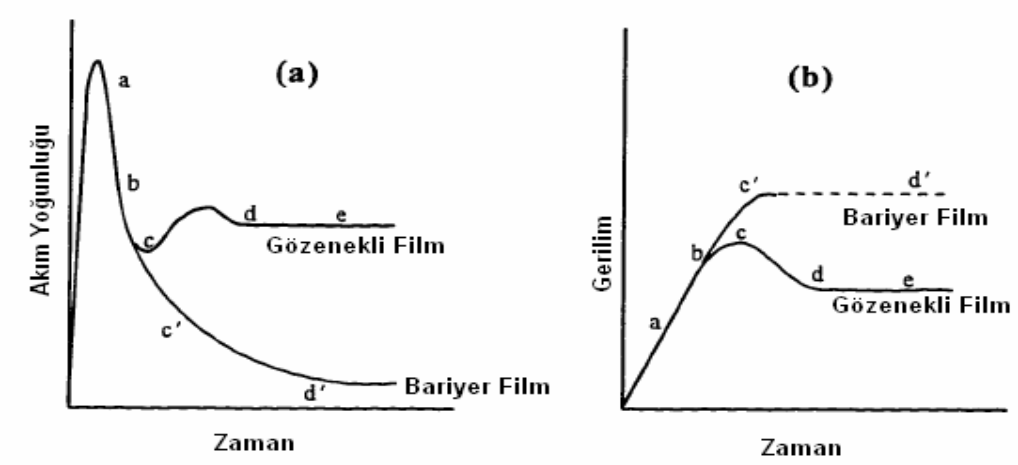
3. ANODİK OKSİT FİLMİ

Anodizasyon sonucu oluşan filmler, oksit tabakasının kullanılan elektrolit içersindeki çözünürlüğüne göre bariyer filmler ve gözenekli filmler olmak üzere iki kısma ayrılır. Kullanılan elektrolitin oluşan filmi çözmediği durumlarda oluşan ince ve gözeneksiz yapıdaki filme bariyer tabaka adı verilir. Bu çeşit filmler dielektrik özellikleri nedeniyle kondansatör yapımında kullanılırlar. Gözenekli yapı ise kullanılan elektrolitin oluşan filmi çözdüğü durumlarda meydana gelir. Bu tip filmlerde de ilk oluşan tabaka bariyer tabakasıdır. Elektrolitin çözme etkisi altında bulunan bariyer tabakasının üstünde ise gözenekli tabaka oluşur ve büyümeye başlar [2,11]. Şekil 3.1'de oluşan bu iki tip oksit tabakası şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Gözenekli ve bariyer oksit film yapılarının şematik gösterimi a) Gözenekli oksit filmi b) Bariyer oksit filmi [8]

Elektrolitik olarak anodizasyon işlemi gerilim veya akım yoğunluğu değerlerinden birisinin sabit tutulmasıyla gerçekleştirilir. Bariyer ve gözenekli oksit tabakalarının oluşumu için sabit gerilimdeki akım yoğunluğunun ve sabit akım yoğunluğundaki gerilimin zamana göre grafikleri Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Anodizasyon sırasındaki akım yoğunluğu-zaman ve gerilim-zaman grafikleri a) Sabit gerilim altında anodizasyon b) Sabit akım yoğunluğu altında anodizasyon [11]

Gerilimin sabit tutulduğu koşullarda anodizasyon başlangıcında akım yoğunluğu hızlı bir yükselişten sonra bariyer tip filmlerde sürekli olarak azalırken, gözenekli tip filmlerde ise önce bir minimum düzeye gelir ve sonra bir miktar artışla sabit bir düzeyde seyreder. Akım yoğunluğundaki ani yükseliş metal yüzeyinde bariyer tabakanın oluşmasından dolayı ileri gelir. Sadece bariyer tip filmin oluştuğu durumlarda, akım yoğunluğu değerinin ilk artıştan sonra sürekli azalması uygulanan gerilim değeri için bariyer yapının sınırlı bir değere kadar büyüdüğünü gösterir. Film limit kalınlığa ulaştığında film üzerinden akım geçmediği için film oluşumu sonlanır. Gözenekli filmler için ise ilk oluşan tabaka bariyer tabaka olduğundan akım yoğunluğu ilk olarak hızlı bir artış göstermektedir. Fakat kullanılan çözelti oluşan oksiti çözdüğü için gözenek oluşumu başlamasına sebep olarak bariyer tabakanın sınır kalınlığa ulaşmasını engeller. Böylece akım yoğunluğu değeri uygulanan voltaja göre bir minimum değere ulaştıktan sonra bir miktar artarak sabit bir değerde devam eder [11].

3.1 Bariyer Tabaka

Anodizasyon esnasında aluminyum yüzeyinde ilk oluşan oksit tabaka bariyer tabakasıdır. Önceden de belirtildiği gibi sadece bariyer tip film oluşturmak isteniyorsa kullanılan çözeltinin oluşan oksit filmini çözmemesi gerekir. Genelde bu tip işlemlerde pH değeri 5-7 olan borik asit, amonyum fosfat ve amonyum tartarat çözeltileri kullanılır [12].

Aluminyum metali sulu bir çözelti ile temasa geçtiği zaman genel olarak aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir (3.1)

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2 \quad (3.1)$$

Bu genel reaksiyona ait anottaki oksidasyon reaksiyonları ise (3.2) ve (3.3) de belirtilmiştir.

$$2Al^{+3} + 3OH^- \rightarrow Al_2O_3 + 3H^+ \quad (3.2)$$

$$2Al^{+3} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 \quad (3.3)$$

Katot üzerinde oluşan hidrojen redüklenmesi reaksiyonu ise (3.4) deki gibidir.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (3.4)$$

İnert gaz işaretleyicilerinin kullanılması sayesinde elde edilen bilgilere göre, film oluşumu uygulanan elektrik alan altında Al^{3+} ve O^{2-}/OH^- iyonlarının ters yönde hareketleri ile hem metal-metal oksit ara yüzeyi hem de metal oksit-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelmektedir. Film içersinde ise herhangi bir oksit oluşmamaktadır [8].

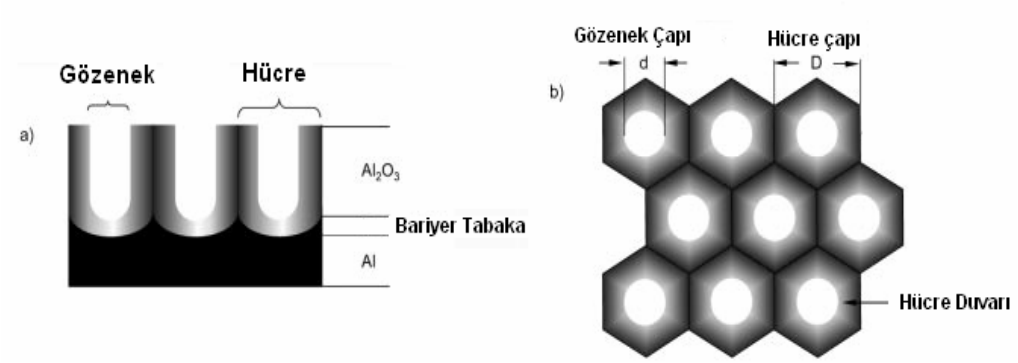
Bariyer tabakanın film kalınlığı uygulanan gerilime göre değişim gösterir. Uygulanan gerilim için oluşan film kalınlığına (nm/V) anodizasyon oranı adı verilir ve bu değer her metal için karakteristiktir. Aluminyum için anodizasyon oranı bariyer tip elektrolitler için 14 nm/V değerindedir [11]. Bu tip çözeltilerde 1µm kalınlığa kadar film oluşturulabilir [12]. Normal bir anodizasyon işlemi esnasında ise gözenekli tabakanın altında yer alan bariyer tabakanın film kalınlığı 10-15 nm arasında değişir. Kullanılan elektrolite göre bariyer tabakanın oluşum karakteristiği Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan elektrolite göre bariyer tabakanın oluşum karakteristiği [7]

Elektrolit	Konsantrasyon (% ağ)	Sıcaklık (^{0}C)	Birim bariyer tabaka kalınlığı (nm/V)
Fosforik Asit	4	25	1.19
Okzalik Asit	2	25	1.18
Kromik Asit	3	40	1.25
Sülfürik Asit	15	10	1.00

3.2 Gözenekli Tabaka

Anodizasyon işleminde kullanılan elektrolitin oksit filmini çözdüğü durumlarda oluşan bariyer tabaka limit kalınlığa ulaşamaz ve yerel çözünmelere uğrayarak gözenekli oksit tabakasının oluşmasına sebep olur [2]. İdeal durumlarda oluşan oksit tabakası hücresel bir yapıdadır. Hücreler sıkı paketlenmiş altıgen prizmalar şeklinde olup, her hücrenin ortasında bir adet gözenek bulunmaktadır [13]. İdeal durumlar için bu hücresel yapının şematik gösterimi Şekil 3.3 deki gibidir.



Şekil 3.3: Gözenekli anodik oksit filminin hücresel yapısı [14]

En genel üretim koşulları altında gözenekler şekildeki gibi düzenli olmayıp rasgele dağılmış bir yapı görüntüsündedir. Bunun yanında hücre şekli de tamamen altıgen prizma şeklinde olmayıp distorsiyona uğrar ve böylece gözenekler tam bir daire şeklinde oluşmazlar [3]. Fakat özel şartlar altında ideal yapıya çok yakın yüksek düzenlikli film yapıları da elde edilebilmektedir.

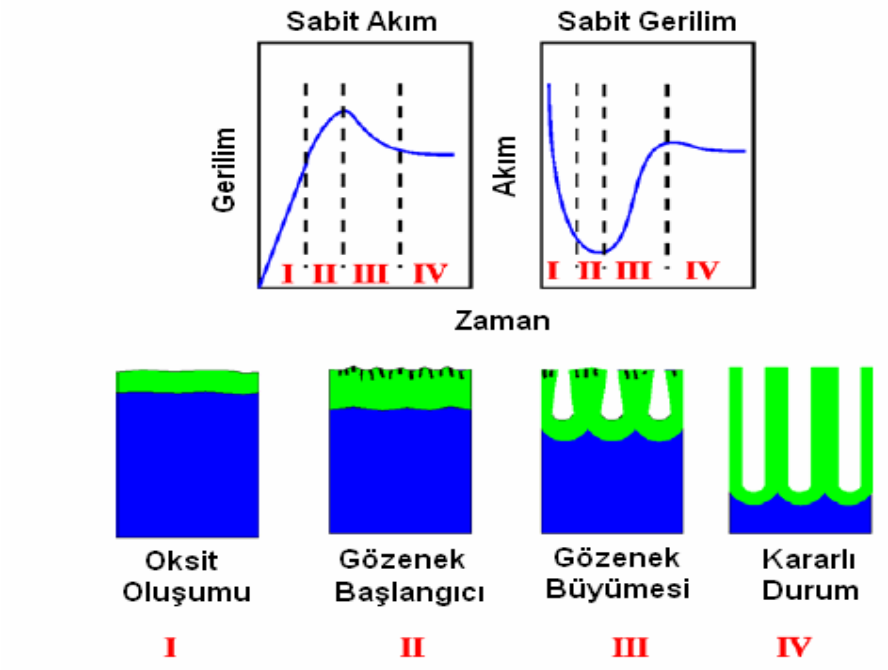
3.2.1 Gözenekli Filmin Oluşum Mekanizması

Bu tip filmler oluşturmak için oksit filmini kısmen çözebilen herhangi bir çözelti kullanılabilir. Fakat ticari olarak tercih edilen çözeltiler sülfürik, okzalik, fosforik ve kromik asit çözeltileridir [3]. Bu çözeltilerin kullanıldığı proseslere ait ayrıntılar Tablo 3.2'de belirtilmiştir.

Tablo 3.2: Genel Anodizasyon Prosesleri [8]

Elektrolit Tipi	Proses	Elektrolit Bileşimi [% ağ.]	Akım Yoğ. [A/dm²]	Ger. [V]	Sıc. [^{0}C]	Zaman [dak.]	Renk	Film Kal. (μm)
Kromik Asit	Benghough-Stuart	2.5-3	d.c. 0.1-0.5	50	40	40	Opak-Gri	2-15
	Hızlandırılmış Proses	5-10	d.c. 0.15-0.30	40	35	30	Opak-Gri	2-3
Sülfürik asit	Eloksal GS	15-20	d.c. 1-2	14-22	18-25	10-60	Şaydam-renksiz	3-35
	Sert Anodizasyon	7	d.c. 2-5	23-120	-5-+5	240	Gri	250
Okzalik Asit	Eloksal GX	3-5	d.c. 1-2	40-60	18-20	40-60	Sarı	10-65
Fosforik Asit	Boeing Prosesi	10	d.c.	10-12	23-25	20-30	Renksiz	1-2

Film oluşumu bariyer tabaka için geçerli olan mekanizma şeklindedir. Fakat oksit filmi elektrolit içersinde kısmen çözündüğünden bir yandan oksit filmi oluşmaya devam ederken diğer yandan aynı anda oksit-elektrolit ara yüzeyinde elektrik alan destekli kimyasal çözünme de meydana gelir. Gözenekli tabakanın zamanla kalınlığının artmasının nedeni oksit oluşumu ile çözünmesinin birbirine yakın hızlarda oluşmasındandır [3]. Gözenekli oksit oluşumu için sabit akım koşulunda gerilim-zaman ve sabit gerilim koşulunda akım-zaman grafikleri ile ilişkili olarak gözenekli yapının oluşum evreleri şekil 3.4'de verilmiştir. Sabit gerilimde anodizasyon için gerilim uygulandığı zaman anodizasyon işleminin başında akım süratle yükselir. Bu yükseliş metal yüzeyindeki bariyer oksitin ani olarak oluşmasından meydana gelir. Film kalınlaşmaya başladıkça I. bölgede akım değeri bir minimum düzeye ulaşana kadar (II. bölge) gittikçe düşer.

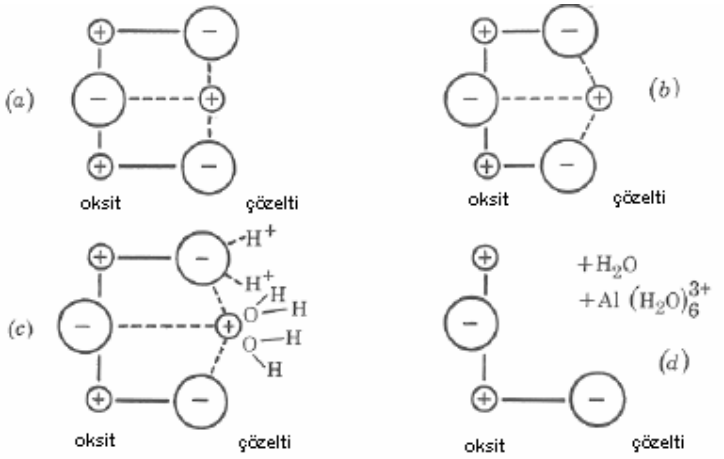


Şekil 3.4: Gözenekli oksit oluşumu için sabit akım koşulunda gerilim-zaman ve sabit gerilim koşulunda akım-zaman grafikleri ile gözenekli yapının oluşum evreleri [3]

Ayrıca II. bölgede oluşan oksit tabakası elektrik alan destekli çözünmeye uğrar. III. bölge ise gözenek oluşumunun başladığı bölge olup bariyer tabakada gözenek oluşumuna olanak tanıyan akım yollarının açılması ile akımda bir miktar artış gözlenir. Son olarak IV. bölgede gözenek oluşumu tamamlanmış olup akım sabit halde devam eder. Bu bölgede oksit oluşum hızı ile oksit çözünmesi hızları birbirine eşittir [3,11].

Elektrik alan destekli çözünme oksit yapısında gözeneklerin oluşmasını sağlayan önemli bir mekanizmadır. Elektrik alan altında polarize olarak çözünmeye uğrayan oksit filminin şematik yapısı Şekil 3.5'te verilmiştir. Al_2O_3 yapısı gerçekte daha karmaşık bir yapıya sahip olmasına rağmen şekilde basitlik olması açısından NaCl yapısı şeklinde verilmiştir. Şekil 3.5a oksit filminin herhangi bir elektrik alan etkisinde olmadığı durumdaki halidir. Al_2O_3 yapısındaki bağların iyonik karaktere sahip olması nedeniyle elektrik alan altında oksit yapısı Şekil 3.5b'deki gibi polarize olarak çözünme için gerekli olan aktivasyon enerjisi değerinin düşmesine ve çözünme işleminin normal şartlarda göre daha hızlı gerçekleşmesini sağlar. Böylece Şekil 3.5c ve Şekil 3.5d'deki gibi Al^{3+} iyonu solvat halkası şeklinde O^{2-} ise su oluşturacak şekilde yapıdan ayrılır.

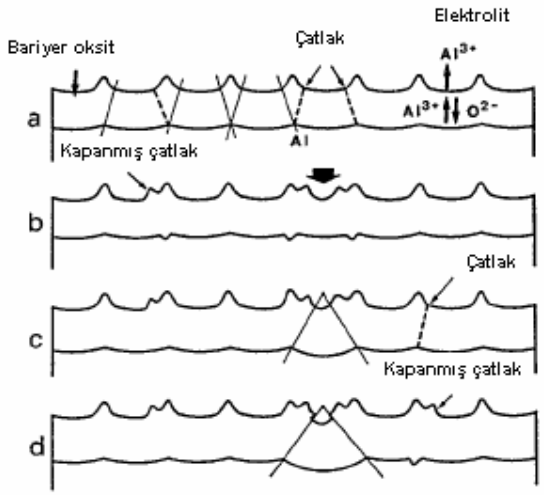
.



Şekil 3.5: Al_2O_3 filminin elektrik alan destekli çözünmesinin şematik gösterimi a) polarizasyon öncesi b) polarizasyon sonrası c) Al^{3+} ve O^{2-} iyonlarının ayrışması d) çözünme sonrası oksit filmi [3]

3.2.2 Gözenek Çekirdekleşmesi

Gözenek çekirdeklenmesi işleminin mekanizmasını anlamak amacıyla anodizasyon işleminin ilk saniyelerinde oluşan film mikro yapılarından yararlanılmıştır [7]. Bu yapılara göre gözenek çekirdekleşmesi ve büyümesine ait şematik gösterim Şekil 3.6'da şematik olarak gösterilmiştir



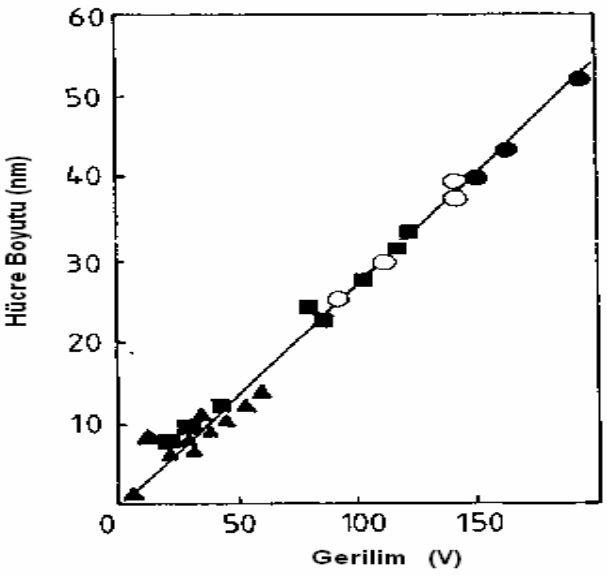
Şekil 3.6: Gözenek çekirdekleşmesi ve oluşumunun şematik gösterimi [8]

İlk aşamada bazı bölgelerde yükselti farkları olan bariyer tabaka meydana gelir (Şekil 3.6a). Bu yükselti farkının nedeni metal yüzeyindeki pürüzlülükten olabileceği gibi oksit oluşumu sırasında meydana gelen gerilmelerden dolayı da olabilir. Bu

gerilmeler sonucunda oksit filmlerinde çatlaklar meydana gelir. Oluşan çatlak içindeki iyon hareketinden dolayı hızlı bir oksit büyümesi ile çatlak tekrardan kendiliğinden onarılır (Şekil 3.6b). Bu onarım sırasında film yüzeyindeki pürüzlülük daha da artar. Akım yoğunluğu ise yükseltiler arasındaki bölgelerde oluşan nispeten ince oksit filmlerinin altında yoğunlaşarak bu yarı-küresel biçimli eğriliklerin oluşmasını sağlar (Şekil 3.6c-3.6d). Bu eğrilikler etrafında elektrik alan artacağından buradaki oksit çözünme hızı da artarak gözenekler oluşmaya başlar. Oluşan çekirdeklerin elektrik alan altında eğriliklerinin artması sonucu diğer çekirdeklerle birleşir ve böylece gözenekli oksit yapısı oluşmuş olur. Bu aşamadan sonra oksit yapısı uygulanan gerilime göre sabit hızda ve yüzeye dik bir şekilde oluşmaya devam eder. [3].

3.2.3 Gözeneklerin Büyümesi

Sabit büyüme koşullarına ulaşıldığında uygulanan gerilim değiştirilmediği sürece oluşan filmin gözenek boyutu, film kalınlığı, hücre boyutu gibi nihai özellikleri değişmez [8]. Şekil 3.7'de çeşitli anodizasyon işlemleri için hücre boyutunun gerilime göre değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere bu değişim lineerdir.



Şekil 3.7: Teorik olarak hesaplanan gerilim-hücre boyutu ilişkisinin (düz çizgi) farklı elektrolitlerde elde edilmiş deneysel verilerle karşılaştırılması (▲,okzalik asit; ■,fosforik asit; ○, glikolik asit; ●, tartarik asit) [15]

Bunun nedeni ise oksit oluşumu ve elektrik alan destekli çözünme olaylarının tamamen dengeli bir şekilde gerçekleşmesidir. Anodizasyon süresince bariyer oksit tabakasının kalınlığının değişmemesi bunun kanıtıdır [8].

3.2.4 Düzenli Gözenek Yapısı

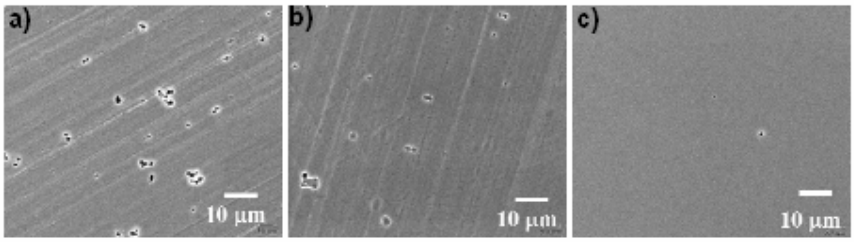
Normal şartlar altında yapılan anodizasyon işlemi sonucu oluşan oksit filminin yüzeyindeki gözenekler rasgele bir biçimde dağılmış olup ideal düzenli yapıdan farklı şekildedirler. Hücre yapıları tam altıgen şekilli olmayıp distorsiyona uğramış ve bu yüzden de gözenek yapıları tam olarak daire şeklinde gelişmemiştir [3].

1995 yılında ise H. Masuda ve K. Fukuda'nın çalışmaları belirli şartlar altında iki kademeli bir anodizasyon işlemi uygulandığı zaman yapının ideale yakın bir şekilde kendiliğinden sıkı paket altıgen prizma şeklinde düzenlendiği ve gözenek boyutunun sabit kaldığı belirlenmiştir. Bu gözenek özellikleri ile anodik alumina yapısı nano malzeme üretimi alanında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [9].

Kendiliğinden düzenli bir hücre yapısı elde edebilmek için yüksek saflıktaki aluminyum metaline bazı ön işlemler uygulandıktan sonra iki kademeli anodizasyon uygulanır. Bu anodizasyon aşamalarından birincisi uzun süre yapılması ile yüzeyin tekstür edilmesi sağlanarak ikinci aşamada gözeneklerin düzenli oluşabilmesi sağlanır [9]. Birinci anodizasyon işleminden sonra oluşan oksit tabakası çözülerek metal yüzeyinin tekstür edilmesi sağlanır. Sonradan aynı koşullar altında ikinci anodizasyon işlemi uygulandığında hücresel yapı önceden tekstür olmuş yüzeyde oluşarak adeta bal peteği görünümünde olan düzenli altıgen prizma dizileri şeklinde oluşur [16].

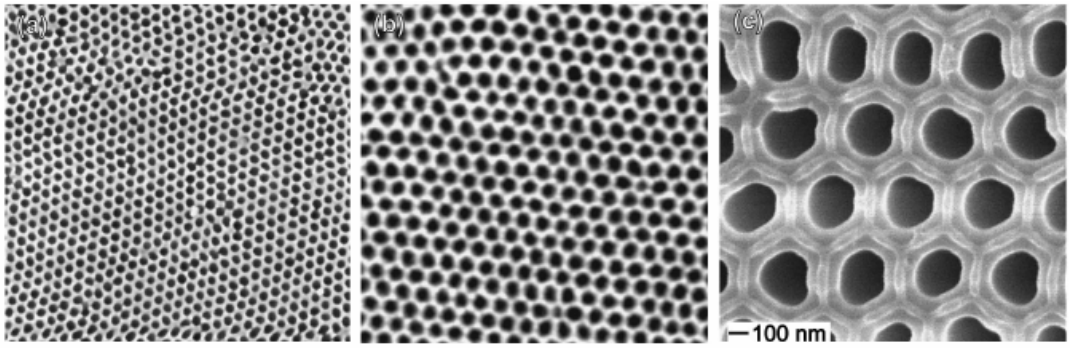
Bu biçimde anodize edilecek metale gözeneklerin düzenli olması açısından önemi büyük olan bazı ön işlemler uygulanması şarttır. Bu ön işlemler içerisinde ise en önemli kademe elektrolitik parlatma işlemi olup elektrolitik parlatma işlemi uygulanmamış numunelerde düzenli gözenek oluşumu gözlenmemiştir [16]. Elektro parlatma işleminin yanında asitte temizleme ve koruyucu atmosferde ısıl işlem de uygulanabilir. Bu amaçla anodize edilecek parçalar öncelikle yağ alma işlemine tabi tutulur. Bu işlemden sonra yüzey asitle temizlenir. Daha sonra ise oksitlenmeyi önlemek amacıyla azot gazı atmosferinde 450-550 ^{0}C civarında bir ısıl işlem uygulanarak metalin tane yapısının büyütülmesi ve homojen tane yapısının oluşması sağlanır. Yüzey pürüzlülüğünün daha da azaltılması için çeşitli çözeltilerde

elektrolitik parlatma işlemi uygulanır. Bu işlemlerin uygulandığı yüzeye ait mikroyapı fotoğrafları Şekil 3.8'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi yüzey görüntüsü asitle temizleme uygulanan yüzeyde oldukça fazla ve pit şeklinde oluşan hataların boyutları daha büyükken ısıl işlem uygulandıktan sonra bu hataların hem yoğunluğu azalmış hem de boyutları nispeten küçülmüştür. Isıl işlem sonrası elektrolitik parlatma uygulandığında ise neredeyse ayna parlaklığında bir yüzey elde edilmiştir. Böylece yüzey pürüzlülüğü işlemlerle kademeli olarak azaltılmıştır [3].



Şekil 3.8: a) Asitle temizlenmiş metal yüzeyinin SEM görüntüsü, b) ısıl işlem uygulanmış metal yüzeyinin SEM görüntüsü c) ısıl işlem uygulanmış ve elektrolitik olarak parlatılmış metal yüzeyinin SEM görüntüsü [3]

Anodize edilecek metalin yüzeyine nano-baskı şeklinde bir ön yönlendirme işlemi uygulanmadığı sürece, kendiliğinden düzenli hücre yapısında alumina filmi üretmek ancak sülfürik asit (25 V), okzalik asit (40 V) ve fosforik asit (195 V) çözeltileri ile yapılabilmektedir [17]. Bu çözeltiler kullanılarak elde edilmiş oksit filmlerinin yapıları Şekil 3.9'da verilmiştir. Gözenek boyutlarına bakıldığında sıralama fosforik asit>okzalik asit>sülfürik asit şeklindedir.

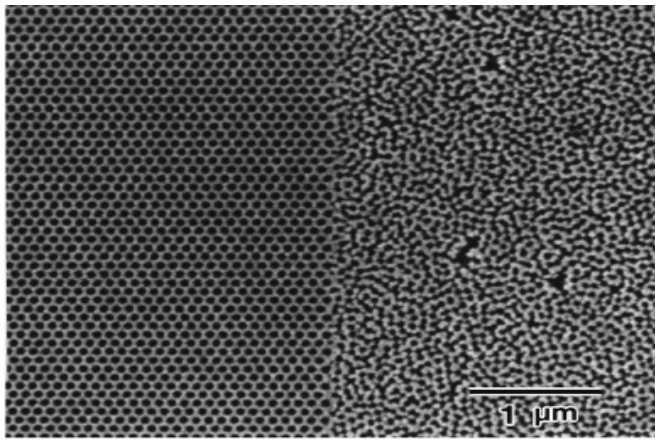


Şekil 3.9: Sülfürik asit (a), okzalik asit (b) ve fosforik asitte (c) elde edilen oksit filmlerinin metal yüzeyinden ayrılmasından sonra bariyer oksitin çözülmesi ile elde edilmiş taban görüntüleri [3].

Gözeneklerin kendiliğinden düzenlenmesine elektrik alan destekli çözünme ile beraber bitişik gözeneklerin oluşurken meydana getirdiği itme kuvvetinin sebep olduğu düşünülmektedir [16]. Bu kuvvetin sebebi metal-metal oksit ara yüzeyinde

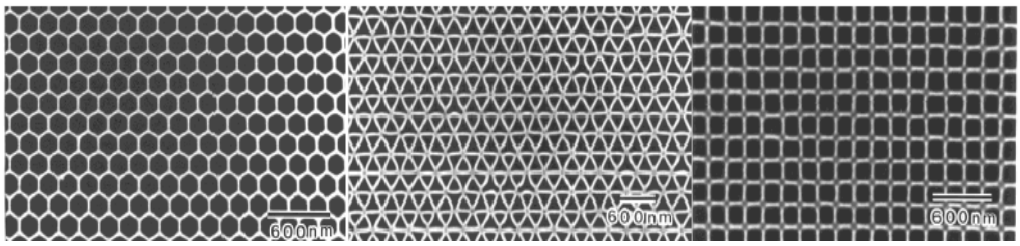
aluminyumun aluminyum oksit yapısına dönüşümü esnasında oluşan gerilmelerdir [18].

Alternatif bir proses olarak metal yüzeyinin anodizasyon işlemi öncesi SiC kalıplar kullanılarak nano-indentasyon ile tekstür edilmesi sonucu tek kademe de anodizasyon işlemi ile de aynı düzenli yapıları elde etmek mümkündür. SiC kalıpların sayesinde aluminyum üzerinde oluşturulan nano boyuttaki konkav şekilli çukurlar gözenek oluşumu için çekirdeklenme merkezleri olarak iş görür. Böylece doğal olarak oluşması gereken çekirdeklenme merkezleri modifiye edilerek gözeneklerin bu merkezler üzerinden oldukça düzenli bir biçimde büyümesi sağlanır. [19]. Şekil 3.10'da bir kısmı SiC kalıp ile tekstür edilen numunenin anodizasyon sonrası yüzeyi görünmektedir. Baskı yapılan kısım ile yapılmamış kısım arasında gözenek düzenlenmesi farkı oldukça belirgin şekilde gözükmektedir.



Şekil 3.10: Aynı numune yüzeyinde nano indentasyon ile tekstür edilmiş bölge ile edilmemiş bölgenin anodizasyon sonrası yüzey görüntüsü [19].

Bu şekilde bir işlem sayesinde baskı kalıpları modifiye edilerek film yapısın üçgen veya kare şeklinde oluşması dahi sağlanabilmektedir [20] **.** Bu işlem kullanılarak elde edilmiş anodik oksit filmlerinin görüntüleri Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11: Nano indentasyon ön işlemi ile tekstür edilmiş metal yüzeyinin anodizasyon işlemi sonrası oksit filminin bariyer tabakası çözüldükten sonraki taban görüntüsü [20]

3.2.5 Düzenli Gözenek Yapısının Nano Teknoloji Alanında Kullanımı

Bilindiği gibi nano boyuttaki malzemeler kitlesel haldeki durumlarına göre oldukça farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Kuantum özellikleri ile bu malzemelerin elektromanyetik özellikleri ve kimyasal aktiviteleri farklılık arz eder [5].

Gözenekli anodik alumina, kolay üretilebilmesi, gözenek çapının ve kalınlığının kontrol edilebilmesi, optik geçirgenliği ve sıcaklığa karşı dayanımı (1000 ^{0}C) gibi kendine has özellikleri ile nano üretim açısından önemli bir malzemedir [10]. Özellikle manyetik depolama cihazları, kuantum boyut etkisi gösteren fonksiyonel nano malzemeler, yüksek duyarlıklı kimyasal sensörler, nano elektronik cihazlar ve biyo-kimyasal filtreler oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır [21].

Nanotel üretiminde elektrokimyasal biriktirme işlemleri üretilen tellerin boyutunun kolayca kontrol edilebilmesi ve boy/çap oranı yüksek nanotel üretilebilmesine uygun olduğundan genelde tercih edilen bir yöntemdir. Anodik oksit filmlerinin şablon olarak kullanıldığı durumlarda alternatif akım darbeli akım ya da doğru akım kullanılarak nanotel üretilebilir. Oksit filminin yapısındaki bariyer tabakanın sadece katodik yönde akım geçirmesinden dolayı alumina filmini metal yüzeyinden ayırmaya gerek kalmaksızın alternatif akımla ya da darbeli akım tekniği kullanılarak gözenekler oldukça efektif bir şekilde doldurulabilmektedir. Doğru akım ile nanotel üretmek için ise bariyer tabakasının çözülmesi gerekmektedir. Bu amaçla anodizasyon işleminden sonra taban metal çözülerek oksit tabakası metalden ayrılır. Daha sonra film tabanındaki bariyer tabaka asit çözeltisi ile giderilerek iki tarafı da gözenekli olacak biçimde bir şablon elde edilir. Bu şablonun bir yüzü vakum altında sıçratma yöntemi ile iletken bir metalle kaplanarak ancak bu şekilde doğru akımla nanotel üretebilmek için uygun hale getirilebilir [22].

Alumina şablonlar kullanılarak üretilen metalik nanoteller manyetik uygulamalar açısından önem taşır. $10^9 - 10^{11}$ gözenek/cm² yoğunlukları ile alumina filmler yeni nesil manyetik depolayıcı üretimi için kullanılmaya ideal bir malzemedir [10]. Manyetik depolama kapasitesinin arttırılabilmesi için manyetik nano partiküllerin düzenli diziler şeklinde oluşturulması gerekir. Anodik alumina kullanılarak üretilen nanotellerin yükseklik/çap oranı kontrol edilerek manyetik anizotropi özellikleri değiştirilebilir. Manyetik özellikleri olan Ni, Co, ve Fe ve alaşımları anodik alumina gözeneklerinde nanoteller biçiminde alternatif akım veya darbeli akım kullanılarak

üretilmişlerdir. [21]. Üretim açısından bakıldığında alumina şablonlar oluşturmak diğer şablon oluşturma işlemleri karşılaştırıldığında çok daha kolay ve ucuz bir yöntemdir [23].

Fonksiyonel optik malzemeler üretmek için de alumina şablonlar kullanılmaktadır. Anodik alumina saydam olması ve fotoluminisen özellik göstermesi sayesinde bu alanda nanomalzeme üretiminde kullanılmaktadır. Gözeneklerin içinde GaN, Cd S ve siklozan gibi malzemelerle doldurulup fotoluminesen özelliklerden faydalanılır [21].

Aluminadan filtre ve kimyasal sensör olarak da faydalanılabilir. Oksit filminin gözenek çapı ve uzunluğu geniş bir arlıkta üretilebildiği için nano boyutta filtre olarak kullanılabilir. Anodik aluminanın elektriksel özellikleri neme karşı duyarlı olduğundan rutubet sensörü olarak da kullanılabilir. Bu mantıkla 50-100 ppm derecelerinde rutubeti belirleyebilecek sensör üretilmiştir [21].

3.3 Anodik Oksit Filminin Özellikleri

3.3.1 Gözeneklilik

Anodik oksit filmlerinin gözeneklilik derecesi oksit filminin aşınma direnci, metali koruma karakteristiği, anodizasyon sonrası uygulanan işlemlerin verimi gibi özellikleri üzerinde etkilidir. Birim alanda oluşan gözenek sayısı uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olup gerilim arttıkça gözenek sayısı azalma göstermektedir. Buna karşın gözenek boyutu ise daha çok kullanılan elektrolite göre değişim gösterir [2]. Tablo 3.3'te değişik çözeltilerde oluşturulmuş oksit filmlerinin birim alan başına düşen gözenek sayısı verilmiştir.

Tablo 3.3: Farklı çözeltilerdeki oksit filmlerine ait birim alandaki hücre sayıları [7]

Elektrolit	Gerilim	Gözenek sayısı/cm² (x 10^9)
Sülfürik Asit-% 15(ağ)-10 ^{0}C	15	76
	20	52
	30	28
Okzalik Asit-% 2(ağ)-25 ^{0}C	20	35
	40	11
	60	6
Fosforik Asit-% 4(ağ)-25 ^{0}C	20	19
	40	8
	60	4

3.3.2 Sertlik ve Aşınma Direnci

Anodik oksit filmi oldukça sert olmasına karşılık kalınlığı az olduğundan yüzeyine kaplandığı metalin efektif sertliğini arttırmaz. Buna rağmen metalin yüzeyini çizilmeye karşı korur. Genel olarak film sertliği düşük sıcaklık yüksek akım yoğunluğu ve düşük asit konsantrasyonlarında artar [7]

Film sertliği kesitten ölçüldüğü zaman kalınlık boyunca farklılık gösterir. Yüzey kısımlarından başlayarak filmin alt kısımlarında sertlik artışı gözlenir. Sert anodizasyon uygulanmış malzemelerde çok düşük yüklemelerde yapılan ölçümlere göre sertlik değeri 500 Vickers olarak bulunmuştur. Buna rağmen farklı taban malzemelerde ve farklı yüklemelerde sonuçlar değişkenlik göstermektedir. Bu sebepten anodik oksit filmlerinde yüzeyden alınan ölçümler sağlıklı değildir. Kesitten ölçüm alındığında ise filmin kalınlığı boyunca sertlik özelliği değişkenlik gösterir. Anodizasyon işleminin sıcaklığı arttıkça bu değişim daha da belirgin olur. Normal şartlar altında sülfürik asitte anodize edilmiş bir numune için metale yakın bölgede film sertliği 350 kgf/mm² ölçülürken yüzeye doğru bu değer 130 kgf/mm² civarında ölçülmüştür. Bunun sebebi filmin yüzey kısımlarında dip taraflara göre gözenekliliğin daha fazla olması ve oksit yapısının içinde hidratların daha fazla bulunması olarak açıklanmaktadır. [7]

Alumina filminin sertlik değerlerinin takım çeliklerinde ölçülenin neredeyse yarısı kadar olmasına rağmen aşınma direnci yönünden incelendiğinde alumina filminin takım çeliklerine eşit ya da daha iyi sonuçlar verdiği ölçülmüştür [7]

3.3.3 Film Yapışması

Anodik oksit filmi metalin kendisinin oksitlenmesi ile oluştuğundan film yüzeyine yapışması mükemmeldir. Fakat anodik oksit sert bir tabaka olduğundan eğilme film büküldüğü anda filmde çok ince çatlaklar meydana gelir ve filmin basma gerilmesine maruz kalan tarafında dökülmeler oluşur. Anodizasyon esnasında akımın uzun süreler kesilmesi halinde ise oksit filminde tabakalaşma meydana gelebilir. Bu tabakalaşma sonucu oksit filminin üst tarafının dökülmesine sebep olabilir [2]. Parçaların anodizasyon işlemi sonrasında uzun süre asitte bekletilmesi yapışmanın azalmasına yol açar. Genel olarak filmin yapışması artan sıcaklık ve asitlik oranı ile beraber düşük akım yoğunluğu ve işlem süresinin uzamasıyla artar. Kapama işlemi ise aşınma direnci üzerinde negatif etkiye sahiptir [7].

3.3.4 Korozyon Dayanımı

Normal atmosfer koşulları altında anodik oksit filmi taban metali korozyona karşı yeterli koruma sağlamaktadır. Buna rağmen anodizasyon işleminden hemen sonra kapama işlemi uygulanması filmin korozyon direncini oldukça arttırır. Tuz oranının yüksek olduğu ortamlarda kullanılacak parçalarda dikromat çözeltisi kullanılarak yapılan kapama işlemi korozyon direncine ek katkı sağlar. Oksit filminin kalınlığı da korozyon dayanımını etkiler. Anodik oksit filmleri pH değerinin 4-8.5 olduğu servis koşullarında kullanılabilir. Bu değerler dışında kalan daha asidik veya daha bazik ortamlar oksit filminin çözünmesine neden olur [2].

3.3.5 Elektriksel Özellikler

Kapasitör yapımında kullanılan yalıtkan ve çok ince yapıdaki bariyer oksit tipi filmlerin dielektrik katsayısı 8'dir. Kapasitans değeri ε yalıtkan malzemenin dielektrik katsayısı, A alan ve D ise levhalar arası mesafe olmak üzere $\varepsilon A/4\pi D$ denklemine göre hesaplanır. Bariyer oksit filmin ince ve dielektrik katsayısının yüksek olması sebebiyle bariyer tip filmler kapasitans değerleri yüksek olup uzun süreler elektronikte kapasitör yapımında kullanılagelmiştir. Aynı zamanda anodik oksit filmi iyi bir izolasyon malzemesidir [7]. Tablo 3.4'te anodik oksitin diğer izolasyon malzemeleri ile birlikte spesifik elektrik direnci değerleri verilmiştir.

Tablo 3.4: Farklı izolasyon malzemelerinin spesifik dirençleri [7]

	Spesifik direnç (Ω/cm^2)	T (^0C)
Cam	5x1011-5x10^{13}	20-22
Kuru anodik alumina (50 μm)	4x10^{15}	20
	8x10^{14}	100
	1.1x10^{14}	200
	9x10^{12}	300
Porselen	3x10^{14}	20
	4x10^{13}	97.5
	1.7x10^{11}	160
	2x10^{7}	400

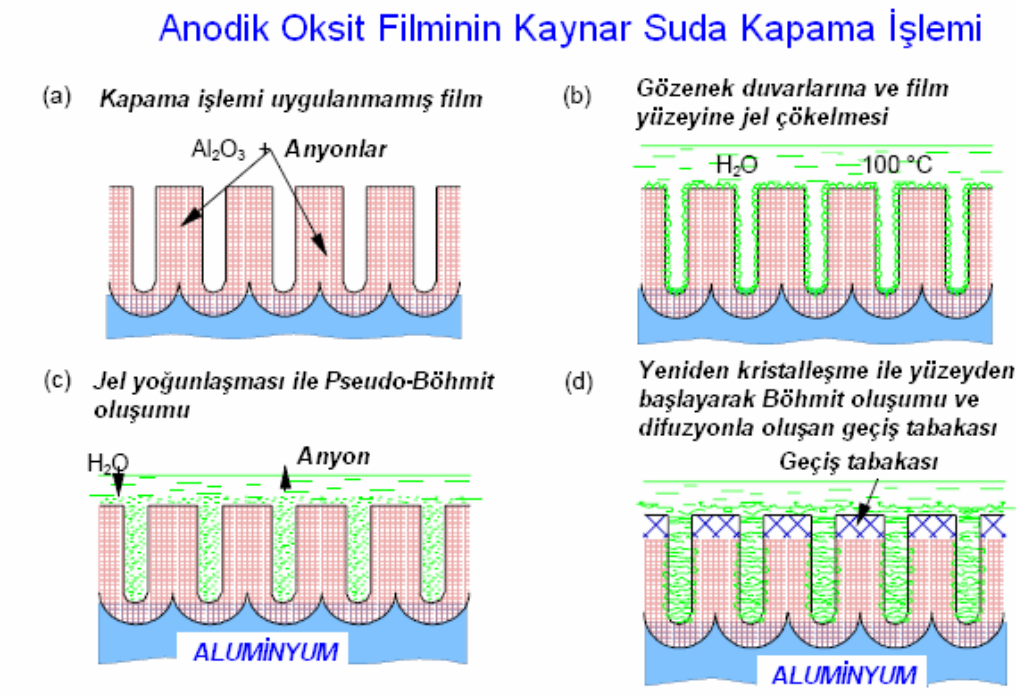
3.4 Gözenekli Filmin Kapama İşlemi

Kapama işlemi hemen anodizasyondan sonra uygulanan önemli bir işlemdir. Anodize edilmiş parçanın servis koşullarındaki performansını etkiler. Kapama işlemi anodik oksitin parmak izine, korozyona olan dayanımını arttırır, boyama ile renklendirilmiş filmler için daha uzun ömürlü olmalarını sağlar. Aşınma direncinin önemli olmadığı koşullar için gözenekli filmlerlerin abzorbe etme özelliğinin düşürülmesi ve bu sayede dirençlerinin arttırılması için kapama işlemi uygulanır [2].

Sülfürik asitte anodize edilmiş parçalar için 100m²/g yüzey alana sahip olan gözenekli film yapısı ile kullanıldığı ortamda su ya da korozif kimyasal maddelerin gözeneklere dolması ve ince yapıdaki bariyer tabakayı da geçip metali korozyona uğratmaları olasıdır. Bu yüzden gözeneklerin korozyona karşı etkin korunabilmesi amacıyla kapatılması servis koşulları için önemlidir. Kapama işlemi ile gözenek ağızları kapatılarak ortamla bağlantıları kesilir. Kapama işlemi genelde kaynar su içersinde yapılır. Amorf haldeki aluminyum oksit tabakası 80 ^{0}C üzerinde su ile temas ettiğinde böhmit yapısına dönüşür (AlO(OH)). Bu işleme ait reaksiyon (3.5)'teki gibi gerçekleşir [25].

$$Al_2O_3(oksit) + H_2O - AlO(OH) \qquad (3.5)$$

Kapama işlemi ile oluşan böhmit tabakasının oluşum evreleri Şekil 3.12'de belirtilmiştir. Kaynayan su ile temas eden yüzeylerde oksit çözünmesi ile öncelikle bir jel çökeltisi meydana gelir. Yoğunlaşan jel pseudoböhmit denilen öncü böhmit yapısını oluşturur. Daha sonra bu yapının kristalleşmesi ile yüzeyde çökelmeye başlayarak böhmit tabakası meydana gelir [25]. Kapama işlemi sonucu oluşan yapı yüzeyde kristaller şeklinde böhmit tabakası, bu tabakanın altında geçiş tabakası ve en altta ise oksit tabakası ile gözenek duvarlarında biriken dönüşmemiş jel olmak üzere üç farklı oluşum gösterir [7].



Şekil 3.12: Kapama işlemi esnasında böhmit oluşumunun evreleri [24].

Kapama işlemi genelde anodize edilmiş parçaların kaynar su içerisinde bekletilmesi sayesinde yapılmatadır. Bu işlem kolaylığı ve toksik atık içermediğinden en çok kullanılan yöntemdir. Suda kapama işlemi uygulanmış numulerde korozyon direnci ve dielektrik katsayısı bakımından artış gözlenir. Efektif bir kapama işlemi için su sıcaklığı en az 95 ^{0}C, pH değeri ise 5.5-6.5 arası olmalıdır. Silikat ve fosfat inhibitor olarak kapama banyosuna eklenebilir. İşlem süresi oksit filminin kalınlığına bağlı olup 2 dakika/mikron olacak şekilde yapılması uygundur. Sıcak su ile yapılan bu işlemin dezavatajları ise enerji sarfiyatının fazla olması yüzey özelliklerinin kötü olması ve filmlerin aşınma direncini düşürmesi olarak sıralanabilir [25].

Sıcak su ile kapama işlemine alternatif olarak bazı teknikler geliştirilmiştir. Bunlardan en bilinenleri kromat, sodyum silikat, nikel asetat ve soğuk nikel florid kullanılarak yapılan kapama işlemleridir. Kromat ve sodyum silikat kullanılarak yapılan kapama işlemleri sonunda korozyon direnci artırıldığı gibi aşınma direnci su ile kapama yapılan parçalara göre oldukça iyidir. Nikel astetat kullanılan işlemlerde parçaların korozyon dayanımları mükemmel olup boyanmış filmlerde boyaların akmasını önler. Düşük sıcaklıkta çalışılmasına rağmen kapama işleminin verimi sıcak sudaki işlemlere göre daha yüksektir. Buna rağmen parçaların aşınma direncini düşürmektedir. Soğuk nikel florit işlemi ise oda sıcaklığında yapılıp diğer

hidrotermal işlemlere göre enerji kullanımı açısından oldukça avantajlı olmasına rağmen kapama işleminin kalitesi düşüktür. Diğer işlemlerle elde edilen filmlere nazaran daha düşük sıcaklılarda filmde sır çatlakları oluşmaya başlar [25].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Amaç

Gözenekli anodik oksit filmi günümüzde nano boyutta üretim yapabilmek için kullanılan önemli bir araçtır. Özellikle gözeneklerde akım uygulanarak veya akımsız metal biriktirme ile nanotel oluşturulması oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Nanotel üretimi amacıyla gözenekler içerisinde doğru akımla metal biriktirme söz konusu olduğunda, gözenek diplerinde mevcut bariyer tabaka metal biriktirme işleminde uniform birikimi engelleyen sorunlu bir bölge olup kaldırılması gerekmektedir. Bugüne kadar doğru akımla biriktirme yapılan çalışmalarda bariyer tabaka modifikasyonu için iki çeşit yöntem izlenmiştir. Bunlardan ilkinde anodik oksit filmi kontrol edilebilecek kadar kalın oluşturulup (20 μm) metal yüzeyinden ayrıldıktan sonra bariyer tabaka sıcak asite daldırmak suretiyle çözülür ve böylece oksit filminin iki yanı da gözenekli hale getirilir. Bu işlemden sonra ise yüzeylerden herhangi biri vakumda sıçratma yöntemi kullanılarak metal kaplanır ve böylece doğru akımla kaplanmaya uygun duruma getirilir [22]. Diğer bir yaklaşımda ise anodik oksit filmini metalden ayırmaksızın parçanın sıcak fosforik asit çözeltisine daldırılarak gözenek diplerindeki bariyer tabakanın çözülmesi işlemi uygulanır [26]. Bariyer tabaka ince olmasından dolayı gözenek duvarlarından önce çözünmektedir. Fakat aluminyumun oksijen afinitesi yüksek olduğundan bu işlemle çözünen bariyer tabaka atmosferde veya sulu çözeltide tekrardan oluşabilmekte ve kaplanabilir niteliğini kaybetmektedir. Dolayısı ile bu teknik sadece gözeneklerin genişletilmesi amacı ile kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada:

- Oksit filminin taban metalden ayırmaksızın gözenek diplerinde mevcut bariyer tabakanın alkali zinkat ile çözülmesi
- Zinkatlama işleminden sonra gözenek tabanlarının kaplanabilir kılınması
- Bu şekilde işlem görmüş yapının elektrolitik veya akımsız kaplamalar için şablon olarak kullanılması

amaçlanmıştır.

Numunelerin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri kullanılmıştır.

4.2 Anodizasyon Deneyleri

4.2.1 Deney Malzemeleri

Anodizasyon deneyleri için kullanılan 0,5 mm kalınlığında aluminyum levhalar Assan Aluminyum Sanayi A.Ş. den temin edilmiştir. Levhalar Aluminyum 1050 kalite olup bu malzemeye ait standart bileşimler Tablo 4.1'de belirtilmiştir.

Tablo 4.1: 1050 kalite aluminyuma ait standart bileşim tablosu

Al	Fe	Si	Cu	Mg	Mn	Zn	V	Ti	Diğer
99.5 min	0.4 max	0.25 max	0.05 max	0.05 max	0.05 max	0.05 max	0.05 max	0.03 max	0.03 max

Anodizasyon hücresinde karşıt elektrot olarak anodizasyon işleminde kullanılan levhadan kesilmiş aluminyum parça kullanılmıştır. Anodizasyon deneyleri sülfürik asit ve okzalik asit çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Parçaların kimyasal temizleme işlemleri için ise sodyumhidroksit ve nitrik asit çözeltileri kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Deneyde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

Kimyasal Madde	Saflık	Üretici Firma
H_2SO_4	% 98.5	MERCK
HNO_3	% 65	MERCK
$(COOH)_2$	Ekstra Saf	MERCK
NaOH	Ekstra Saf	MERCK

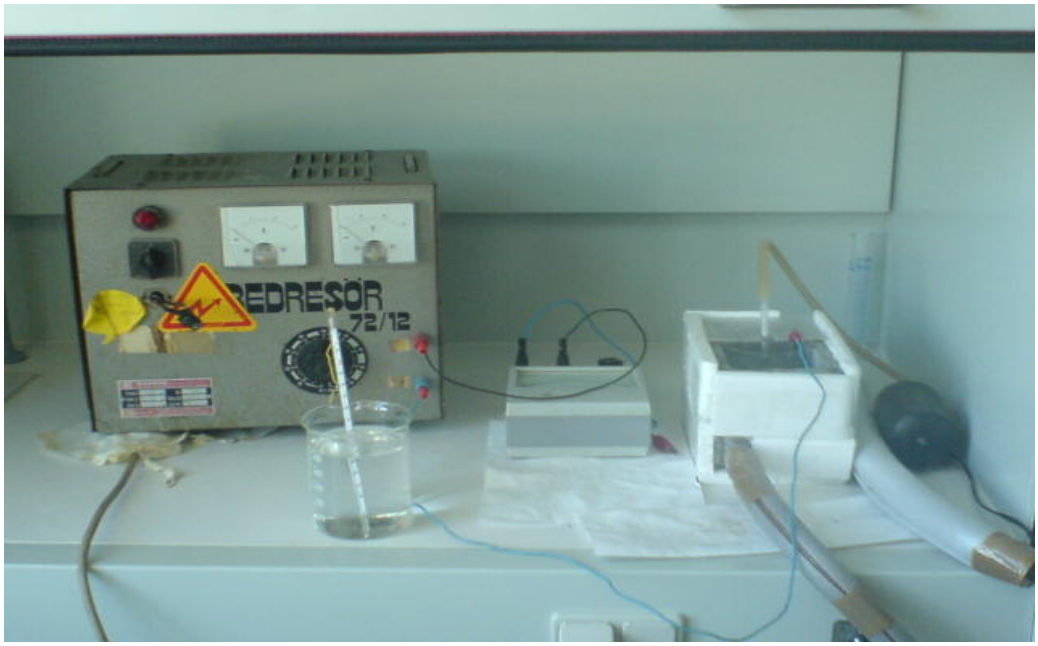
4.2.2 Deneyde Kullanılan Aletler

Anodizasyon deneyleri için 72 V- 12 A çıkışlı doğru akım kaynağı kullanılmıştır. Deneyler cift cidarlı aluminyum soğutma banyosunda yapılmış sıcaklık kontrolü ise ± 0.5 derece duyarlı termostat sayesinde gerçekleştirilmişitir**.**

Devreden geçen akım GANZ HDA-2 marka 60mA-6A ölçüm aralığına sahip ampermetre ile ölçülmüştür. Anodizasyon işlemi sonrası elde edilen oksit kalınlığı ise 1-150 μm arası oksit filmi ölçümü yapabilen Fischer Permoscope EC ile ölçülmüştür. Oksit filmlerinin yüzey ve kırık yüzey görüntüleri ise Jeol JFM-6000

marka field emission gun içeren yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobunda elde edilmiştir.

Anodizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 4.1'deki gibidir.



Şekil 4.1: Anodizasyon deney düzeneği

4.2.3 Deneyin Yapılışı

Deneyde kullanılan aluminyum levhalar anodizasyon hücresine uygun olacak şekilde 7x4 cm boyutlarında kesilmiştir.

Anodizasyondan önce parçaların yüzeyleri kimyasal temizleme işlemi ile temizlenmiştir. Bu işlem iki kademede gerçekleştirilmiştir. Birinci kademede parçalar 2 dakika boyunca 55 ^{0}C sıcaklığında 40 gr/lt bileşimindeki NaOH çözeltisine daldırılarak daha sonra saf su ile durulanmıştır. İkinci kademede ise NaOH daldırma işleminden sonra yüzeyde oluşan mat görüntünün giderilebilmesi için parçalar oda sıcaklığındaki hacimce % 15 HNO_3 çözeltisine yaklaşık 30 sn daldırılarak nispeten parlak bir yüzey elde edilmiş ve tekrardan distile su ile durulanmıştır. Böylece parçalar anodizasyon işlemine hazırlanmıştır.

Anodizasyon işlemi 350 ml'lik beherde gerçekleştirilmiştir. Beher çift cidarlı soğutma banyosunun içine yerleştirilmiş ve soğutma banyosu su ile doldurulmuştur. Sıcaklık kontrolü ise $\pm$ 0.5 derece duyarlı termostat ile sağlanmıştır. Anodizasyon işlemi sabit gerilim altında gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon sırasında çözelti

sıcaklık dağılımının eşit olması için difüzör yardımıyla karıştırılmıştır. Deney şartları Tablo 4.3'de belirtilmiştir.

Tablo 4.3: Anodizasyon deney şartları

	H_2SO_4	$(COOH)_2$
Çözelti bileşimi (% ağ.)	15	3
Sıcaklık (^0C)	18	18
Uygulanan Gerilim (V)	20	60

Anodizasyon işleminden sonra numuneler bol su ile durulanmıştır. Farklı süreler boyunca anodizasyon işlemi uygulanmış olup farklı film kalınlıkları elde edilmiştir.

Anodizasyon işlemi sonunda bariyer tabakanın çözülüp gözenek diplerinin ince bir çinko filmi kaplanması amacı ile numuneler alkali zinkat çözeltisine daldırılmıştır. Numuneler kademeli olarak 354 gr/lt $ZnSO_4$ ve 525 gr/lt NaOH içeren zinkat çözeltisine 30 sn ve 60 sn olarak daldırılmıştır.

4.3 Metal Biriktirme Deneyleri

Anodizasyon ve zinkatlama işlemlerinin ardından parçalar elektrolitik veya akımsız metal biriktirme deneylerine tabi tutulmuştur.

Akımsız metal biriktirme işlemi için kullanılan banyonun bileşimi Tablo 4.4' te verilmiştir.

Tablo 4.4: Akımsız metal biriktirme işlemi için kullanılan banyonun bileşimi

Bileşen	Konsantrasyon
$NiSO_4$	0,03 M
$CoSO_4$	0,07M
Trisodyum sitrat	0,1M
Dimetilaminbor	0,024M

Çözelti parça daldırılmadan once 75 ^{0}C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Parça bu çözelti içinde 45 dakika kadar bekletilmiştir. İşlem sonrası parça distile su ile durulanmıştır.

Elektrolitik metal biriktirme işlemi için ise kullanılan banyo bileşimi Tablo 4.5' teki gibidir. Çözelti parça daldırılmadan önce 50 ^{0}C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Anot olarak Ni kullanılmıştır. Metal biriktirme işlemi sabit akım yoğunluğu altında yapılmıştır. 25 cm² boyutunda parça elektrolite daldırılmıştır. Gözeneklerdeki metal birikiminin zamana bağlı olan değişkenliğini gözlemek amacıyla parçalardan biri 2 A/dm² diğeri ise 0.2 A/dm² akım yoğunluğu altında kaplanmıştır. 2 A/dm² akım yoğunluğunda çalışılan parça 10 dakika boyunca 0.2 A/dm² akım yoğunluğunda çalışılan parça ise 3 dakika boyunca işleme tabi tutulmuştur. İşlemden sonra parçalar distile su ile durulanmıştır.

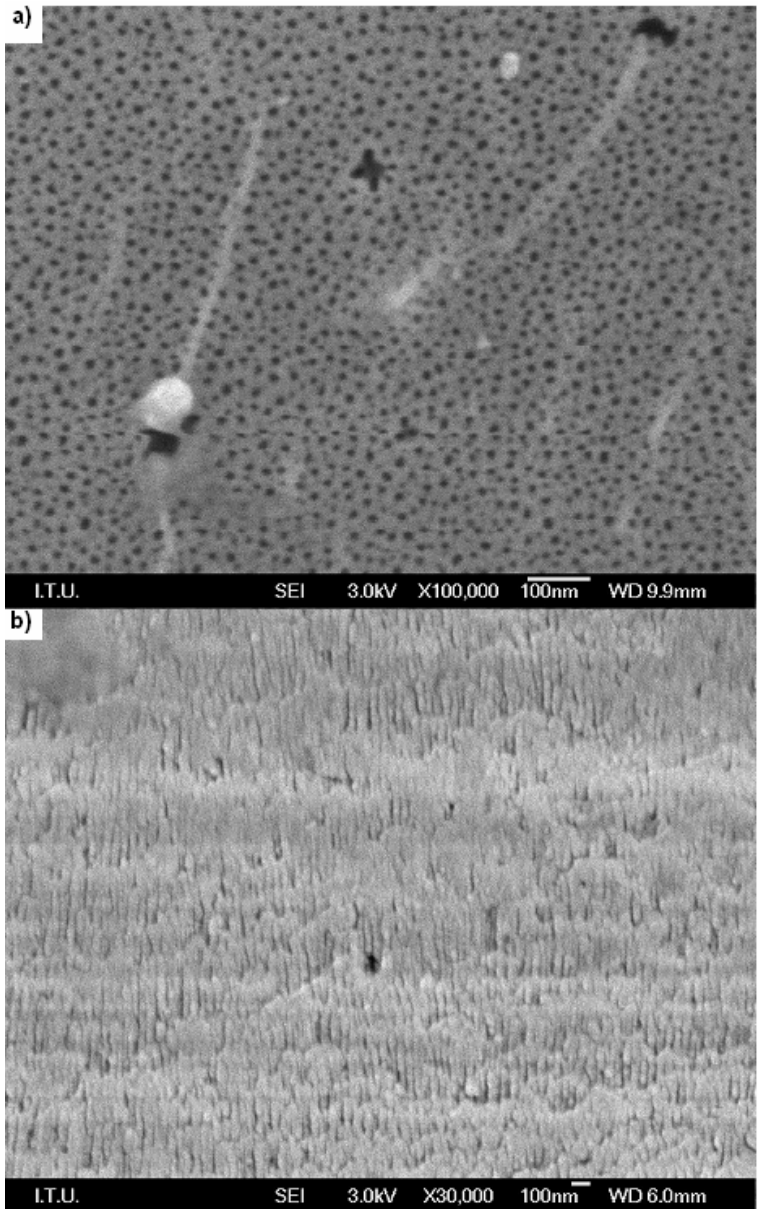
Tablo 4.5: Elektrolitik metal biriktirme işlemi için kullanılan banyonun bileşimi

Bileşen	Konsantrasyon
$NiSO_4$	300 gr/lt
H_3BO_3	45 gr/lt

5. DENEY SONUÇLARI

5.1 Anodizasyon Sonrası Numunelerin Mikroyapıları

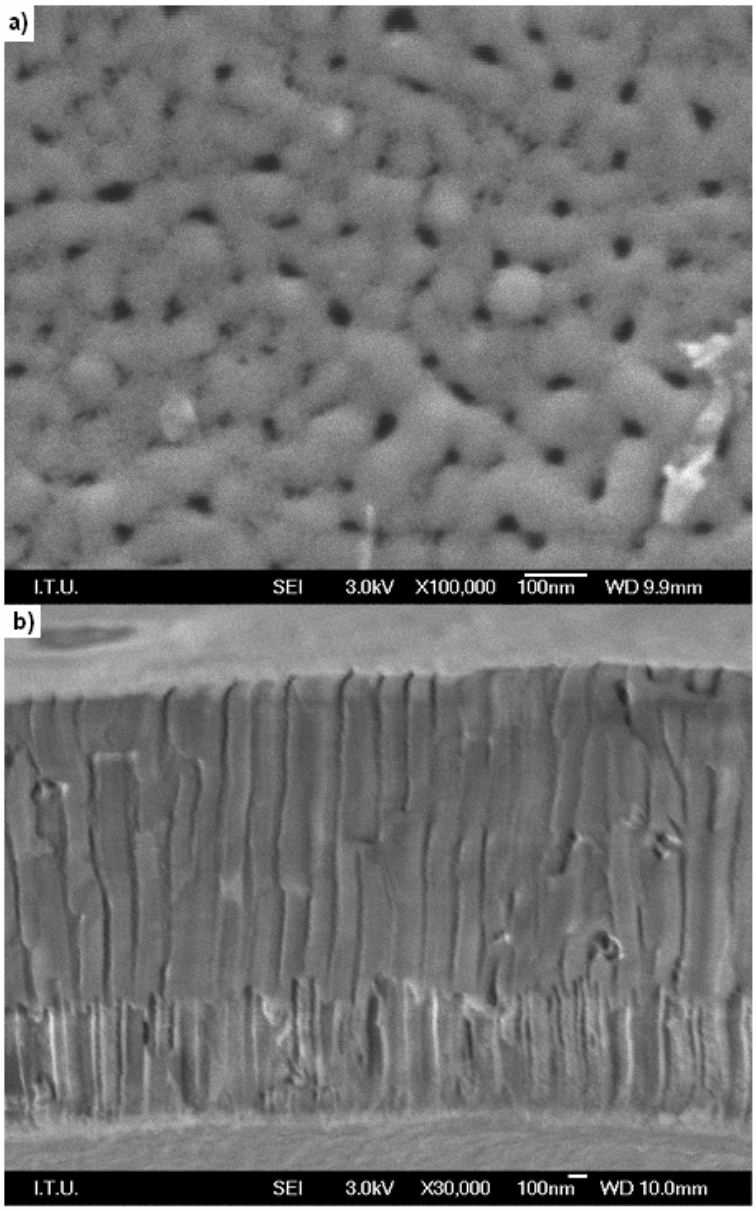
Sülfürik asitte anodize edilmiş numunenin yüzey ve kesit görüntüsü Şekil 5.1'deki gibidir.



Şekil 5.1: Sülfürik asitte anodize edilmiş numunenin yüzey(a) ve kesit görüntüsü(b)

Sülfürik asit anodizasyonu sonucu oluşan oksit filminin gözenek boyutları 10-13 nm aralığında olup hücre duvarları da incedir.

Şekil 5.2'de ise okzalik asitte elde edilmiş filmin yüzey ve kesit görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.2: Okzalik asitte anodize edilmiş numunenin yüzey(a) ve kesit görüntüsü(b)

Okzalik asit anodizasyonu sırasında oluşan oksit filminin gözenek çapları 30-40 nm aralığında değişmektedir. Filmin hücre duvarları ise sülfürik asitte üretimiş filme göre daha kalındır.

Okzalik asitte üretilmiş oksit filmlerindeki gözenek çaplarının sülfürik asitte üretilenlere göre daha büyük ve hücre duvarlarının geniş olması sebebiyle gözenek büyütme işlemi uygulamaları için toleransı daha yüksek bir yapıdır. Dolayısı ile gözenek genişletme ve bariyer tabaka modifikasyonu işlemleri için okzalik asitte üretilen numuneler seçilmiştir.

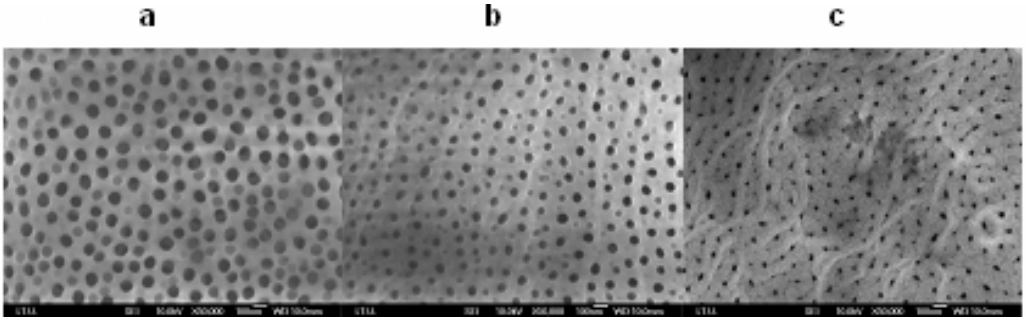
5.2 Zinkat Çözeltisine Daldırma İşleminin Oksit Filmi Üzerindeki Etkileri

Gözenekli filmde mevcut olan bariyer tabakanın çözülmesi ve gözenek diplerinin ince bir çinko filmi kaplanması amacıyla yapılan zinkatlama işlemi sonucu gözeneklerin boyutunda da belirgin bir artış olmuştur. Okzalik asitte anodize edilmiş bir numunenin kademeli olarak oda sıcaklığındaki alkali zinkat çözeltisine daldırılmasından sonra farklı bölgerinde oluşan gözenek boyutu çapları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Zinkat çözeltisine kademeli daldırma işleminden sonra oksit filmi gözenek çaplarının daldırma süresiyle değişimi

Kademe	Daldırma Süresi (sn)	Gözenek Boyutu (nm)
1	60	95-100
2	30	60-65
3	0	30-35

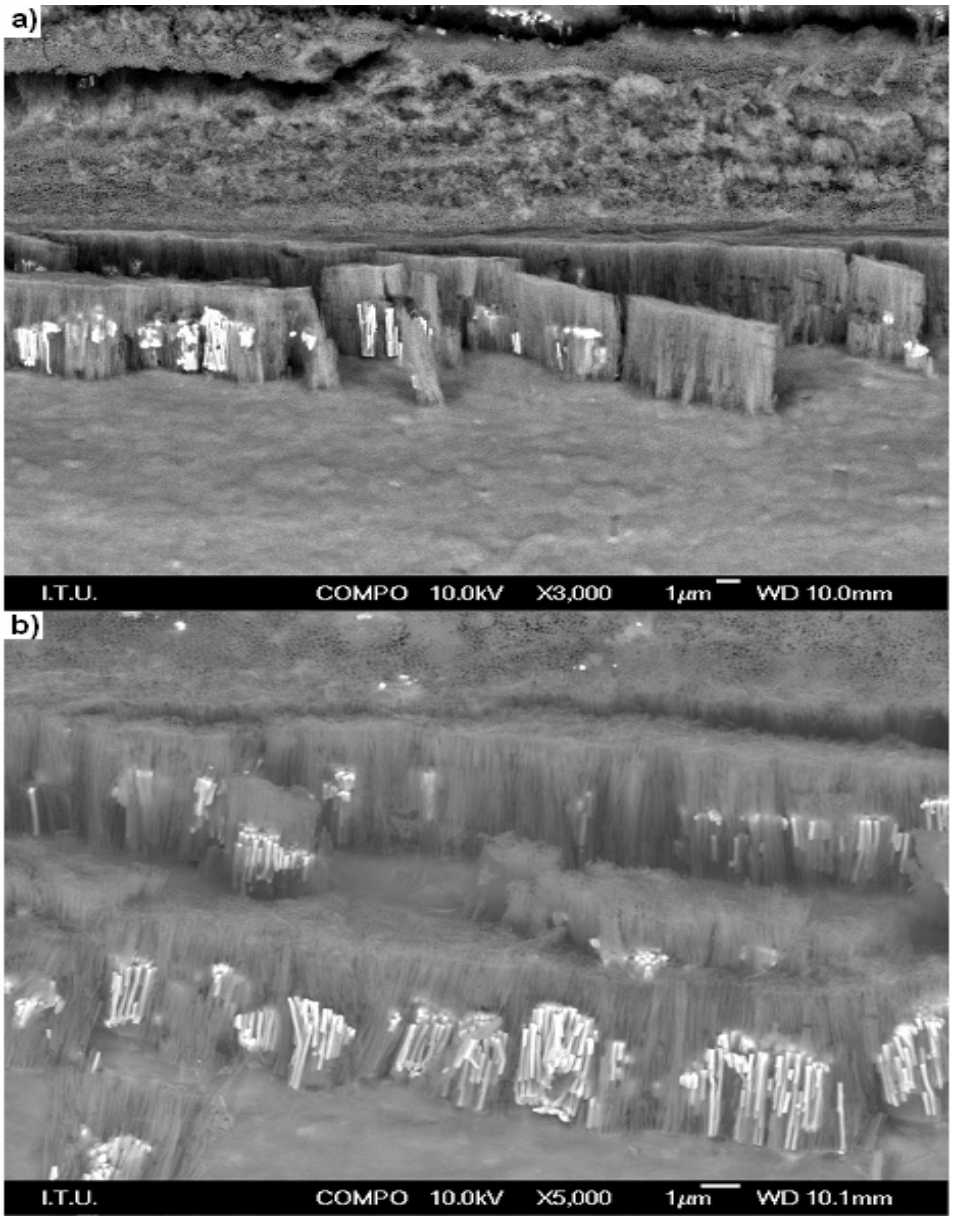
Bu daldırma işlemi ile elde edilen farklı bölgelere ait 50000X büyütmedeki FE-SEM görüntüleri Şekil 5.3'teki gibidir.



Şekil 5.3: Zinkat çözeltisine daldırma işleminin gözenek çapları üzerindeki etkisi a) 60 sn süreyle daldırma b) 30 sn süreyle daldırma c) anodik oksit yüzeyi

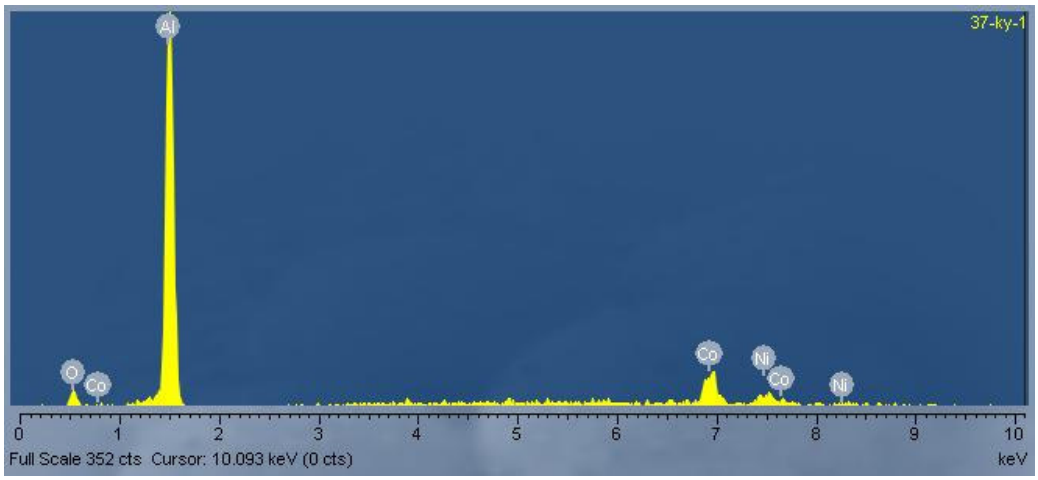
5.3 Gözeneklere Metal Biriktirilmesi İşleminden Sonra Numunelerin Kesit Görüntüleri

Akımsız metal biriktirme işlemi için okzalik asitte anodize edilen numune 60 sn ve 30 sn süre ile zinkat çözeltisine daldırılmıştır. Bu işlemden sonra akımsız metal biriktirme işlemi uygulanan numunenin kesitinden zinkat çözeltisine daldırma sürelerine göre iki ayrı bölgesinden kompozisyon görüntüleri alınmıştır. (Şekil 5.4).



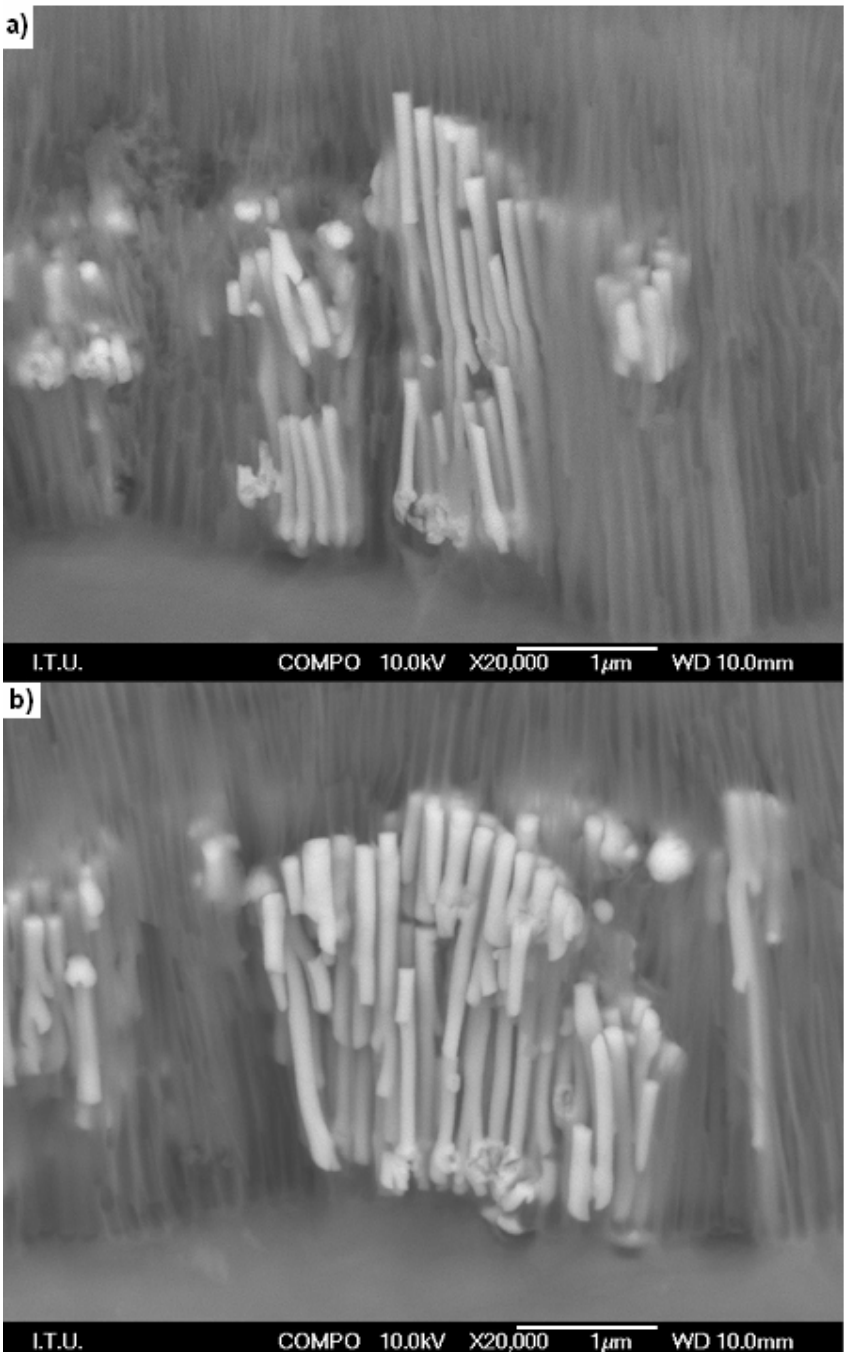
Şekil 5.4: a) 30 sn ve b) 60 sn süreyle zinkat çözeltisine daldırma işleminden sonra 45 dakika akımsız metal biriktirme işlemi uygulanmış numunenin iki farklı bölgesine ait kompozisyon görüntüsü

Kompozisyon görüntüsünün özelliği kütle numarası yüksek olan metallerin ikincil elektron görüntüsünde olduğundan daha parlak bir şekilde görünmesidir. Şekil 5.4'te parlak gözüken kısım gözeneklerin içerisinde biriken Co-Ni-B alaşımıdır. Parlak bölgeden alınan EDS analizinin sonuçları ise Şekil 5.5'teki gibidir. B metaline ait pik alınamaması hafif bir metal olması ve metal yapının alumina gözenekler içinde olmasından kaynaklanan zorluklar nedeni iledir.



Şekil 5.5: Akımsız olarak biriktirilen Ni-Co nanotellere ait EDS analizi

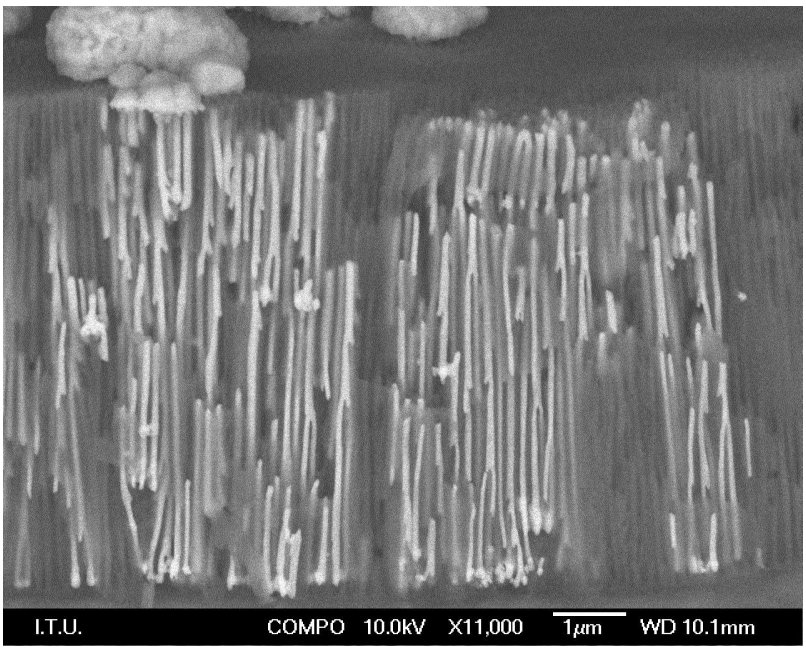
Şekil5.4'te görüldüğü gibi 60 sn zinkat çözeltisine daldırılan bölgede gözeneklerde metal birikmesi 30 sn süreyle daldırılan bölgeye göre daha yoğundur. Şekil 5.6' da ise 2 farklı bölgenin 20000X büyütmedeki görüntüleri verilmiştir. 60 sn daldırma işlemi yapılan bölgede nanotel çapı 120-130 nm civarında iken 30 sn daldırma işlemi uygulanmış bölgede 100 nm kadardır.



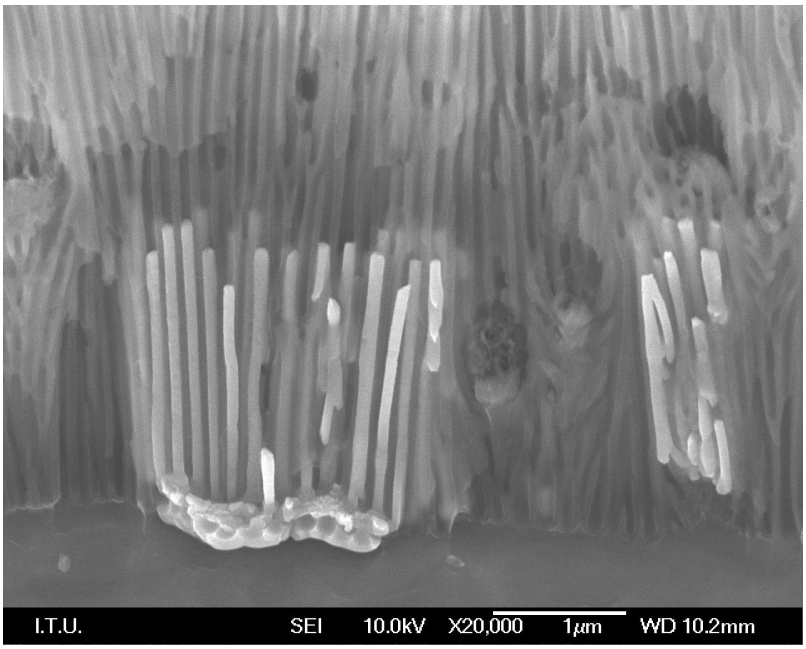
Şekil 5.6: a) 30 sn ve b) 60 sn zinkat daldırma işlemleri uygulanmış bölgelerde biriken nanoteller

Elektrolitik metal biriktirme işlemi ise 2 A/dm² ve 0.2 A/dm² akım yoğunlukları altında 3 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Okzalik asitte aynı sürelerde anodize edilmiş 5-6 mikron kalınlığındaki oksit filmlerinin bir kısmı 60 sn boyunca zinkat çözeltisine daldırılırken diğer kısım ise daldırılmamıştır. İki bölgenin de elektrolitik kaplama banyosuna daldırılması sonrası, zinkat işlemi uygulanmamış bölgelerde

herhangi bir metal birikmesi gözlenmemiştir. 60 sn boyunca zinkat işlemi uygulanmış numunelerden 2A/dm² akım yoğunluğunda çalışılan numunenin kompozisyon görüntüsü Şekil 5.7'de ve 0.2A /dm² akım yoğunluğunda çalışılan numunenin kompozisyon görüntüsü ise Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.7: 2 A/dm² akım yoğunluğunda 10 dakika süre ile biriktirme yapılmış numunenin kompozisyon görüntüsü



Şekil 5.8: 0.2 A/dm² akım yoğunluğunda 3 dakika süre ile biriktirme yapılmış numunenin kompozisyon görüntüsü

Şekilde parlak görünen kısımlar nikel, içi boş borular halinde gri renkte görünen kısım ise anodik oksit filmidir. 2 A/dm² akım yoğunluğu altında biriktirme yapıldığında 3 dakika içerisinde 5-6 mikron kalınlığındaki gözenekler metalle dolmuş hatta bir kısım metal oksit filminin dışına taşmış ve yarı küre şeklinde gözenek ağzında birikmiştir. 0.2 A/dm² akım yoğunluğunda çalışıldığında ise gözenekler içerisinde biriken metal boyutu 2 mikron civarında olup numune kesiti boyunca yükseklik değişmemektedir. Akım yoğunluğu yüksek olarak seçildiğinde gözeneklerde metal birikmesi yoğunluğu daha fazladır. Biriken metalin eşit boyda olması durumu ise bariyer tabakasının çözüldüğünün belirtisidir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1050 kalite aluminyum numuneler sülfürik asit ve okzalik asitte anodize edilmiştir. Oksit filmlerinin yüzey ve kesit görüntüleri incelenmiştir. Literatürde belirtildiği üzere bu iki çeşit prosesle üretilen oksit filmlerinin gözenek boyutlarının farklı olduğu gözlenmiştir. Sülfürik asitte elde edilen oksit filminin gözenek çapı 12-15 nm iken hücre duvarları ince, okzalik asitte elde edilen numunenin ise gözenek boyutu 30-40 nm iken hücre duvarları ise sülfürik asitte elde edilen numunedekine göre daha kalındır. Okzalik asitte üretilen numunelerin gözenek duvarlarının kalın olması sebebiyle gözenek genişletme işlemine daha toleranslı yapıya sahip olması nedeniyle gözenek genişletme işlemleri okzalik asitte üretilen oksitler üzerinde uygulanmıştır.

Okzalik asitte elde edilmiş oksit filmlerine gözenek diplerindeki bariyer tabakanın çözülmesi ve çözünme ile birlikte ince bir çinko filmi oluşturulması amacıyla zinkat çözeltisine daldırılma işlemi yapılmıştır. Bu işlem esnasında alkali çözelti sayesinde hücre duvarları ve bariyer tabaka çözünmeye uğramaktadır. Fakat hücre duvarlarına göre ince olan bariyer tabakası daha hızlı çözünmekte ve tabandaki aluminyum kısmen çözünüp yer değiştirme reaksiyonuyla ince bir çinko filmi çökelmektedir. Böylece bariyer tabakanın çözüldükten sonra kendiliğinden oluşabilme riski de ortadan kaldırılmıştır. Bu işlem sırasında gerçekleşen aluminyumun çözünmesi reaksiyonu 6.1a'da ve çinkonun metalik halde çökelmesi reaksiyonu ise 6.1b'deki gibidir.

$$Al^0 + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3e^- \qquad (6.1a)$$

$$Zn(OH)_4 + 3OH^- \rightarrow Zn^{2+} + 4OH^- \qquad Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0 \qquad (6.1b)$$

Zinkat işleminin bariyer tabakayı çözmesi yanında bir diğer faydası da 60 sn gibi kısa bir süre uygulanması sonrası dahi gözenek çaplarını 30-35 nm den 100 nm'ye kadar genişlemesini sağlayabilmesidir.

Oksidasyon ve kademeli olarak zinkat daldırma işlemlerinden sonra oksit filmi gözeneklerinde akımsız ve elektrolitik olarak metal biriktirme işlemi uygulanmıştır.

Akımsız olarak nikel ve kobalt gözeneklere depolanmıştır. Kalınlığı 5 mikron olan oksit filmine 45 dakika süreyle 75 ^{0}C sıcaklıkta uygulanan işlemden sonra zinkat çözeltisine 60 sn daldırılan bölgede 30 sn daldırılan bögeye göre daha çok gözenek içerisinde birikme gözlenmiştir. Biriken metalin boyu 3 mikron kadar kalınlığı ise 100-110 nm civarındadır.

Elektrolitik kaplama işlemi ise $NiSO_4$-H_3BO_3 banyosundan gözeneklere nikel biriktirmek amacıyla 2 A/dm² ve 0.2 A/dm² akım yoğunluklarında yapılmıştır. 2 A/dm² akım yoğunluğu altında 10 dakikada 5 mikron kalınlığındaki gözenekler metalle dolmuş, bazı bölgelerde oksit filmiminin dışına taşmış ve yarı küre şeklinde gözenek ağzında birikmiştir. 0.2 A/dm² akım yoğunluğunda çalışıldığında ise gözenekler içerisinde biriken metal boyutu 2 mikron civarında olup numune kesiti boyunca yükseklik değişmemektedir. Akım yoğunluğu yüksek iken daha fazla gözenekte birikme gözlenmiştir. Düşük akım yoğunluğunda metalin gözeneklerde eşit yükseklikte birikmesi durumu bariyer tabakasının giderildiğinin belirtisidir.

Anodik oksit filmlerinin alkali zinkat çözeltisine daldırılarak bariyer tabakanın çözülmesi ve gözenek çaplarının genişletilmesi sağlanmıştır. Zinkatlama işlemi uygulanmış numunelerin gözeneklerinde akımsız veya doğru akımla metal biriktirme deneyleri yapılmış ve mikroyapıları incelenmiştir. Yüzey filmlerine göre zinkatlama işlemi sayesinde oksit filminin gözenek çapı 30-35nm'den 100nm'ye kadar genişletilmişir. Kesit filmlerine göre zinkatlama işlemi sayesinde bariyer film kısmi olarak da olsa çözülmüş ve çözülen bölgelerde akımsız veya doğru akımla metal birikimi sağlanabilmiştir. Zinkat daldırma tekniğinin bariyer tabaka çözme işleminde hızlı ve sonuç alınabilen bir teknik olduğu kanıtlanmıştır.

Zinkat daldırma işleminin daha efektif bir şekilde kullanlılması amacıyla iki kademeli anodizasyon işlemi uygulanarak düzenli gözenek yapıları oluşturmak düşünülebilir. Böyle bir yapıda gözenek çapı, bariyer tabaka kalınlığı, hücre duvarı boyutu gibi özellikler daha uniform olduğundan zinkat penetrasyonu kolay ve etkili şekilde gerçekleşecektir.

KAYNAKLAR

[1] **Osika, A. A. V.**, 2000. The electrical properties of electrochemically fabricated nickel nanowires, *M.Sc. Thesis*, University of Toronto, Toronto.

[2] **Van Horn, K.R.**, 1967. Aluminum, Vol. 3. Fabrication and Finishing, American Society for Metals, Materials Park, Ohio.

[3] **Larson, P.**, 2005. Fabrication and characterization of ordered arrays of nanostructures, *PhD Thesis*, The University of Oklahoma, Norman, Oklahoma.

[4] **Masuda, H. and Fukuda, K.**, 1995. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, *Science,* **268,** 1466–1468.

[5] **Hanaoka, T. A., Heilmann, A., Kröll, M., Kormann, H.P., Sawitowski, T., Schmid, G., Jutzi, P., Klipp, A., Kreibig, U. and Neuendorf, R.**, 1998. Alumina membranes-templates for novel nanocomposites, *Applied Organometallic Chemistry,* **12,** 367-373.

[6] **Rabin, O., Herz, P.R., Lin, Y.M., Akinwande, A.I., Cronin, S.B. and Dresselhaus, M.S.**, 2003. Formation of Thick Porous Anodic Alumina Films and Nanowire Arrays on Silicon Wafers and Glass, *Advanced Functional Materials,* **13,** 631-638.

[7] **Wernick, S., Pinner, R. and Sheasby, P.G.**, 1987. The Surface Tratment and Finishing of Aluminium and its alloys 5. Ed, Publications LTD., Teddington, Middlesex.

[8] **Thompson, G. E.**, 1997. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, *Thin Solid Films,* **297,** 192-201.

[9] **Knaack, S. A., Redden, M. and Onellion, M.**, 2004. A practical entrée to nanostructures, *Am. J. Phys.,***72,** 856-859.

[10] **Schmid, G.**, 2002. Materials in nanoporous alumina, *Journal of Materials Chemistry,* **12,** 1231-1238.

[11] **Shawaqfeh, A. T.**, 1997. Fabrication and characterization of novel anodic alumina membranes, *PhD Thesis*, Clarkson University, Potsdam, New York.

[12] **Feiyue, L.**, 1998. Nanostructure of anodic porous alumina films of interest in magnetic recording, *PhD Thesis*, The University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama.

[13] **Abdel Rehim, S.S., Hassan, H.H. and Amin, M.A.**, 2002. Galvanostatic anodization of pure Al in some aqueous acid solutions Part I Growth kinetics, composition and morphological structure of porous and barrier-type anodic alumina films, *Journal of Applied Electrochemistry,* **32,** 1257-1264.

[14] **Schneider, J. J., Engstler, J., Budna, K. P., Teichert, C. and Franzka, S.**, 2005. Freestanding, Highly Flexible, Large Area, Nanoporous Alumina Membranes with Complete Through-Hole Pore Morphology, *European Journal of Inorganic Chemistry,* **2005,** 2352-2359.

[15] **Parkhutik, V.P. and Shershulsky, V.I.**, 1992. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, *Journal of Physics D: Applied Physics,* **25,** 1258-1263.

[16] **Jessensky, O., Muller, F. and Gosele, U.**, 1998. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Appl. Phys. Lett.,* **72,** 1173-1175.

[17] **Ono, S., Saito, M., Ishiguro, M. and Asoh, H.**, 2004. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina**,** *Journal of The Electrochemical Society*, **151,** B473-B478.

[18] **Li, A. P., Muller, F., Birner, A., Nielsch, K. and Gosele, U.**, 1999. Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminum, *J. Vac. Sci. Technol.,* **A 17,** 1428-1431.

[19] **Asoh, H., Nishio, K., Nakao, M., Tamamura, T. and Masudaa, H.**, 2001. Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic PorousAlumina Using Pretextured Al, *Journal of The Electrochemical Society*, **148,** B152-B156.

[20] **Masuda, H., Asoh, H., Watanabe, M., Nishio, K., Nakao, M. and Tamamura, T.**, 2001. Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina, *Advanced Materials,* **13,** 189-192.

[21] **Shingubara, S.**, 2003. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates, *Journal of Nanoparticle Research,* **5,** 17-30.

[22] **Sharma, G.**, 2005. Fabrication, characerization and applications of magnetic nanowire arrays, *PhD Thesis,* The Pennsylvania State University, University Park, PA.

[23] **Pirota, K.R., Navas, D., Hernandez-Velez, M., Nielsch, K. and Vazquez, M.**, 2004. Novel magnetic materials prepared by electrodeposition techniques: arrays of nanowires and multi-layered microwires, *Journal of Alloys and Compounds,* **369,** 18-26.

[24] **Gazapo, J. L. and Gea, J.,** 1994. TALAT Lecture 5203: Anodizing of Aluminium, European Aluminium Association

[25] **Hao, L. and Cheng, B. R.**, 2000. Sealing Processes of Anodic Coatings--Past, Present, and Future, *Metal Finishing,* **98,** 8-18.

[26] **Peng, X. and Chen, A.**, 2004. Electrochemical fabrication of novel nanostructures based on anodic alumina , *Nanotechnology,* **15,** 743-748.

ÖZGEÇMİŞ

1981 Bursa doğumludur. 1999 yılında Sedat Karan Anadolu Lisesi'nden mezun olarak aynı yıl İTU Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendislği Bölümü'nde lisans öğrenimine başlamıştır. 2004 yılında lisans öğrenimini tamamlayarak aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.