

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALÜMİNYUM ALAŞIMLARINA ANODİK OKSİT
FİLMİ İÇERİSİNE GÜMÜŞ KATILMASI YOLU İLE
ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİK KAZANDIRILMASI**

**Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı: Malzeme Mühendisliği**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Alper BALOĞLU**

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN

HAZİRAN 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALÜMİNYUM ALAŞIMLARINA ANODİK OKSİT
FİLMİ İÇERİSİNE GÜMÜŞ KATILMASI YOLU İLE
ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİK KAZANDIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Malz. Müh. Alper BALOĞLU
(506061424)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Kürşat KAZMANLI
Prof.Dr. F. Seniha GÜNER**

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın amacı, alüminyumun anodizasyonu ile yüzeyde oluşturulan poröz oksit tabakasının elektrolitik yöntemle renklendirilmesi ve renklendirme çözeltisine eklenen gümüşün de porlarda birikmesiyle malzemeye antibakteriyel özellik kazandırılmasıdır.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde her zaman büyük desteğini gördüğüm, değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren hocam sayın Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN'e, yürekten teşekkür ederim.

Deneylerimin yapılmasında yardımlarını benden esirgemeyen araştırma görevlisi Dr. Behiye YÜKSEL'e, bakteri testlerinin yapılmasında yardımcı olan araştırma görevlisi Yük.Kim.Müh. Senem DONATAN'a, SEM analizlerinde yardımcı olan teknisyen Hüseyin SEZER'e, deneyde kullanılan malzeme ve çözeltileri temin eden Arma Filtre Sistemleri A.Ş. Genel Müdürü Erdoğan KAYA'ya ve kimyasal çözeltilerin hazırlanmasında emeği geçen Kim.Müh. Seyhan ATİK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Benden maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen canım anneme ve canım babama, ayrıca bulunduğum noktaya gelmemde en ufak etkisi olan ve burada ismini sayamadığım herkese çok teşekkür ederim.

Mayıs, 2008

Alper BALOĞLU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ALÜMİNYUMUN YÜZEYİNDE OLUŞAN ANODİK OKSİT FİLMİ	3
2.1. Giriş	3
2.2. Anodizasyon İşleminin Oluşum Mekanizması	3
2.3. Anodik Oksit Filmin Yapısı ve Bileşimi	6
2.4. Anodik Oksit Filmin Mekanik Özellikleri	9
2.5. Kaplama Kalınlıkları	10
2.6. Anodizasyon Uygulamaları	11
2.7. Koruyucu Oksit Tabakası	11
2.8. Porözite ve Por Oluşumu	14
3. ANODİZASYON YÖNTEMLERİ	17
3.1. Giriş	17
3.2. Sülfürik Asit Yöntemi	18
3.3. Kromik Asit Yöntemi	20
3.4. Okzalik Asit Yöntemi	21
4. ANODİK OKSİT FİLMİN RENKLENDİRİLMESİ	22
4.1. Giriş	22
4.2. Renkli Anodizasyon	22
4.3. Anodizasyondan Sonra Yapılan İşlemler	24
4.3.1. Organik Boya Maddeleriyle Boyama	24
4.3.2. İnorganik Pigmentlerle Boyama	26
4.3.3. Elektrolitik Renklendirme	27
4.3.3.1. Elektrolitik Renklendirmenin Tarihçesi	27
4.3.3.2. Elektrolitik Renklendirme Yöntemleri	28

4.3.3.3. Elektrolitik Renklendirme Uygulamalarında Dikkat Edilmesi Gereken Konular	32
4.3.3.4. Elektrolitik Renklendirmenin Mekanizması ve Renk Oluşumu	33
4.3.3.5. Elektrolitik Renklendirme Uygulanan Kaplamaların Genel Özellikleri	38
5. ANODİK OKSİT FİLMİN KAPAMA İŞLEMİ	39
5.1. Giriş	39
5.2. Kapama Yöntemleri	39
5.3. Kapama İşleminin Oluşum Mekanizması	40
6. OKSİT FİLMİ ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİK KAZANDIRILMASI	44
6.1. Giriş	44
6.2. Gümüşün Antibakteriyel Özelliği	44
6.3. Oksit Filminin Gözeneklerinde Gümüşün Çökmesi	46
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
7.1. Amaç	48
7.2. Deney Koşulları	50
7.2.1. Deney Malzemeleri	50
7.2.2. Kullanılan Cihazlar	51
7.2.3. Deney Düzenekleri	51
7.3. Deneyin Yapılışı	52
7.3.1. Numune Hazırlama	52
7.3.2. Anodizasyon	53
7.3.3. Renklendirme	53
7.3.4. Kapama	54
7.3.5. Bakteri Testi	55
7.3.6. Tuz Püskürtme Testi	56
7.3.7. Karakterizasyon	57
7.4. Deney Sonuçları	58
7.4.1. Anodizasyon ve Renklendirme Sonuçları	58
7.4.2. Bakteri Testlerinin Sonuçları	60
7.4.3. GDOES Analiz Sonuçları	64
7.4.4. Tuz Püskürtme Testi Sonuçları	66
8. SONUÇLAR	68
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	70

KISALTMALAR

ISO	: International Standart Organization
FESEM	: Field Emission Scanning Electron Microscope
TEM	: Transmission Electron Microscope
GDOES	: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Alüminyum oksit kaplamaların kalınlıkları	6
Tablo 2.2. Spooner’a göre anodik filmin bileşim oranları	8
Tablo 2.3. İngiliz standartları 1615:1972’ye göre minimum film kalınlıkları	10
Tablo 2.4. Koruyucu oksit tabakasının ve toplam film kalınlığının çeşitli işlemlere göre değişimi	12
Tablo 3.1. Dekoratif ve koruyucu uygulamalarda kullanılan bazı anodizasyon yöntemleri	17
Tablo 4.1. Kalcolor ve Duradonic-300 yöntemlerinin uygulama koşulları	23
Tablo 4.2. Kalcolor ve Duradonic-300 yöntemleriyle elde edilmiş bazı renkler	23
Tablo 4.3. Fuji yönteminde renklendirmeyeyle ilgili örnekler	29
Tablo 7.1. Deneyde kullanılan numunenin nominal kimyasal bileşimi	50
Tablo 7.2. Uygulanan anodizasyon koşulları	53
Tablo 7.3. Uygulanan renklendirme koşulları	54
Tablo 7.4. Numunelerin kapama dereceleri	55
Tablo 7.5. Numune 1, 3 ve 4 ile yapılan bakteri testi sonuçları	60
Tablo 7.6. Numune 4, 6 ve 10 ile yapılan bakteri testi sonuçları	61
Tablo 7.7. Numune 6, 8 ve 9 ile yapılan bakteri testi sonuçları	62

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : 1.5 A/dm ² ve 20 °C sıcaklıkta sülfürik asit çözeltisinde anodize edilmiş numunenin kalınlığının zamana bağlı değişimi	5
Şekil 2.2 : Koruyucu oksit tabakasının kesit görüntüsü	11
Şekil 2.3 : 20 °C ve 15 V gerilimde saf alüminyumun anodizasyonundaki asit ve birim koruyucu tabaka kalınlığı ilişkisi	14
Şekil 2.4 : Anodik filmin hücresel yapısı	14
Şekil 2.5 : Anodik filmin kesitten alınmış SEM görüntüleri (x 50000)	15
Şekil 3.1 : Soğutma kanallı anodizasyon tankı	20
Şekil 4.1 : Farklı yöntemlerde pigmentlerin birikim yerleri: (a) (organik boyama) ve (b) (elektrolitik renklendirme)	27
Şekil 4.2 : Elektrolitik renklendirilmiş anodik filmin analizi	34
Şekil 4.3 : Kalay-nikel çözeltisinde renklendirilmiş film kesiti (x30 000)	34
Şekil 4.4 : Anodik film kesitinde metal dağılım şeması	35
Şekil 4.5 : 25 mikron kalınlığında farklı çözeltilerde renklendirilmiş anodik film kesitlerinde metal dağılımları: (a) (nikel esaslı); (b) (kobalt esaslı); (c) (kalay esaslı) (x2500)	36
Şekil 4.6 : Renklendirme süresi ve biriken metal miktarı arasındaki ilişki	36
Şekil 5.1 : Kapama işleminin aşamaları	40
Şekil 5.2 : Suda kapama yönteminin genel mekanizması	42
Şekil 5.3 : 24 saat kaynar suda kapama yapılmış yüzey kesiti	43
Şekil 6.1 : E. Coli bakterisi (a) (sağlıklı bakteri) ve (b) (gümüşe maruz kalmış bakteri)	45
Şekil 7.1 : Deneysel çalışma şeması	49
Şekil 7.2 : Deneyde kullanılan Al numunelerin boyutları	50
Şekil 7.3 : Kullanılan deney düzenekleri: (a) Anodizasyon düzeneği ve (b) Renklendirme düzeneği	52
Şekil 7.4 : Anodik oksit filmin kesitinin SEM görüntüsü	58
Şekil 7.5 : Anodik oksit filmin yüzeyinin SEM görüntüsü	58
Şekil 7.6 : Renklendirilmiş numunelerin renk tonu farkları	59
Şekil 7.7 : Renklendirme süresiyle değişen renk tonu farkları: (a) (30s); (b) (1dk) ve (c) (2dk)	59
Şekil 7.8 : Farklı kapama sürelerine sahip numunelerin bakteriyel aktiviteleri	63
Şekil 7.9 : Numune 11'e ait GDOES analizi	64
Şekil 7.10 : Numune 7'ye ait GDOES analizi	65
Şekil 7.11 : Numune 2'ye ait GDOES analizi	65
Şekil 7.12 : 120 saat tuz püskürtme testi sonunda korozyona uğramış numune	66
Şekil 7.13 : Tuz testi sonucu korozyona uğramış numunenin SEM analizi (x500)	67
Şekil 7.14 : Tuz testi sonucu korozyona uğramış numunenin SEM analizi (x5000)	67

Şekil 7.15 : Tuz testi sonucu korozyona uğramış numunenin SEM analizi 67
(x20000)

ALÜMİNYUM ALAŞIMLARINA ANODİK OKSİT FİLMİ İÇERİSİNE GÜMÜŞ KATILMASI YOLU İLE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİK KAZANDIRILMASI

ÖZET

Antibakteriyel maddeler kısaca, bakterilerin üremesini durduran ya da onları yok eden ajanlar olarak tanımlanır ve günümüzde farklı amaçlarla yaygın olarak kullanılırlar. Alüminyum hafifliği, maliyet ve kolay şekillenme avantajları sayesinde, havacılık-uzay sanayisinde, mutfak eşyalarında, medikal aletlerde ve gıda üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak alüminyumun antibakteriyellik özelliğine sahip olmaması, yüzeyinde mikroorganizmaların kolayca üreyebilmesini sağlayabilmektedir. Bu durum özellikle gıda sanayisindeki sağlık kriterlerini karşılamamakta ve insan sağlığına zarar vermekle birlikte, hassas parçaların da korozyona uğramasına neden olmaktadır.

Gümüşün birçok alandaki mikroorganizmaya karşı öldürücü etki yaptığı bilinmektedir. Ayrıca gümüş, diğer antibakteriyel metaller olan kurşun ve cıva gibi insana karşı toksik etki yapmaz. Bu nedenle gümüş temelli bileşikler birçok antibakteriyel uygulamada kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, alüminyumun yüzeyinde antibakteriyel bir tabaka oluşturmaktır. Ayrıca antibakteriyel amaçla kullanılacak alüminyum malzemelerin dekoratif açıdan da kullanışlı olması için, renklendirme işlemiyle birlikte uygulanabilir olması gerekmektedir. Böylece amaç, anodizasyonla oluşturulan poröz oksit tabakasının elektrolitik yöntemle renklendirilmesi ve çözeltiye katılan gümüşün de porlarda birikmesiyle malzemeye antibakteriyel özellik kazandırılmasıdır.

Çalışmanın içinde, farklı koşullarda hazırlanmış numunelerden hangilerinin daha iyi antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunun belirlenmesi de amaçlanmıştır. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlarda gümüş içeren çözeltilerde renklendirilen numunelerdeki ve renklendirmeden sonra farklı sürelerde kapama işlemine maruz kalan numunelerdeki bakteriyel aktiviteler ölçülmüştür. Farklı koşullarda kaplanan numunelere daha sonra tuz püskürtme testi uygulanmıştır.

Bakteri testleri sonucunda, kapama işlemi yapılmamış numunelerde hiç bakteriye rastlanmazken, diğer numunelerde ise yüzeydeki bakteri miktarında %60-90 arası değişen oranda azalma görülmüştür. Kapama işlem süresi azaldıkça antibakteriyel etki artmaktadır. Ayrıca renklendirme çözeltisindeki gümüş konsantrasyonunun artması da antibakteriyel özelliği bir miktar arttırdığı görülmüştür. Yapılan tuz püskürtme testinde ise, 120 saat sonunda kapama yapılmamış numunenin yüzeyinde kısmi renk değişimleri görülmüş, yapılan SEM analizinde, renk değişimi olan kısımda süngerimsi yapı ve çatlaklar olduğu tespit edilmiştir.

ADDITION OF SILVER TO THE ANODIC OXIDE FILM OF ALUMINIUM ALLOYS TO GAIN ANTIBACTERIAL PROPERTIES

SUMMARY

Antibacterial material is defined as an ingredient or substance that destroys or inhibits the growth of bacteria and is widely used throughout the world. Aluminium and its alloys are widely used engineering materials that find applications in fields that require high strength to weight ratios, good atmospheric corrosion resistance such as aviation, food processing, kitchenwares, medical devices. But aluminium itself does not have antibacterial activity and microorganisms easily breed on the aluminium surface. Thus, microorganisms that breed on aluminum may create corrosion and health problems.

Silver's antibacterial properties have been exploited in a number of applications. Unlike other metals such as lead and mercury, silver is not toxic to humans. Consequently, silver based compounds are used by many antibacterial applications.

The purpose of this study is to form an antibacterial layer on the aluminium surface. The approach used in this study is to introduce silver into the porous anodic oxide of aluminum, that is produced with anodizing, through the electrolytic coloring process. To achieve this purpose AA 6063 aluminum alloys are anodized in sulphuric acid solutions and then integrally colored in electrolytes containing sulphate salts of both nickel and silver. The samples are then sealed in hot water solutions for different times in order to be able to see the effect of sealing and degree of sealing both on antibacterial and corrosion protective properties. Antibacterial tests are conducted by using E. Coli bacteria. Results of the bacteria tests showed the clear beneficial effect of the presence of silver in the anodic oxide structure; no bacteria detected on the unsealed specimens, while the bacteria amount on the sealed specimens decreased by 60-90%. As the sealing time decreases, the antibacterial activity of the specimens becomes better. Besides, increasing the silver concentration of the electrolyte, slightly increased the antibacterial activity. In the salt spray test, the unsealed specimen had some change in color after 120 hours. Analysis on SEM showed that the part with color change has a spongy structure and lots of cracks on the surface.

The results of the study has shown that it is possible to create aluminum surface exhibiting anti-bacterial activity by introducing them into the structure of anodic oxide films during the electrolytic coloring process. The quality of sealing played an important role on antibacterial activity due to its effect on the releasing rate of silver ions to the surface.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Alüminyum; hafifliği, düşük maliyeti ve kolay şekillenme avantajları sayesinde, havacılık-uzay sanayisinde, mutfak eşyalarında, medikal aletlerde ve gıda üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Alüminyumun sahip olduğu diğer önemli özelliklerden biri de yüksek korozyon direncidir. Bu durum, alüminyumun havayla temasında yüzeyde oluşan ince oksit film sayesinde gerçekleşir. Ancak doğada kendiliğinden oluşan oksit filmin koruyuculuğu kısıtlıdır ve genellikle anodizasyon işlemiyle film kalınlığı arttırılır. Anodizasyon sonucu alüminyumun yüzeyinde oluşturulan kalın oksit filmin gözenekli yapısı sayesinde, çeşitli renklendirme uygulamaları yapılabilmektedir. Bu işlemlerde organik ya da inorganik pigmentler gözeneklerin içinde birikir ve alüminyumun rengini değiştirirler. Alüminyumun elektrolitik yöntemle renklendirilmesi, maliyet, dayanım, renk çeşitliliği ve uygulanabilirlik yönünden, diğer yöntemlere göre üstün olduğundan endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Diğer taraftan, günümüzde özellikle uzay ve havacılık, gıda işleme sanayisi, mutfak eşyaları ve medikal gibi alanlarda kullanılan birçok malzemede, antibakteriyellik özelliği bir gereksinim olmuştur. Antibakteriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan gümüş temelli bileşiklerin, birçok alandaki mikroorganizmaya karşı öldürücü etkisi vardır. Alüminyumun bu alanda kullanımına yönelik yapılan çalışmalar, yüzeydeki oksit tabakasının gözeneklerinin içinde ince gümüş teller biriktirme esasına dayanmaktadır. Yapılan literatür çalışmasında, yüksek konsantrasyonlu gümüş çözeltileri ile uzun süreli kaplamalar yapılmış olmasına karşın, endüstride kullanılabilecek düşük gümüş konsantrasyonlu renklendirme çözeltilerine ve kısa süreli kaplamalara rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın amacı, alüminyumun yüzeyinde endüstriyel yolla elde edilebilecek antibakteriyel özelliğe sahip renkli bir tabaka oluşturmaktır. Bunun için numunelere önce anodizasyon işlemi uygulanacak, ardından da düşük miktarda gümüş katkılı nikel çözeltilerinde kısa süreli elektrolitik renklendirme yapılacaktır. Deneylerde ayrıca, farklı koşullarda hazırlanmış numunelerden hangilerinin daha iyi antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunun belirlenmesi de amaçlanmıştır. Bu amaçla,

farklı konsantrasyonlarda gümüş içeren nikel esaslı çözeltilerde renklendirilen numuneler ve renklendirmeden sonra farklı sürelerde kapama işlemi yapılmış numunelerdeki bakteriyel aktiviteler ölçülecek ve elde edilecek sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılacaktır. Ayrıca uygulanacak tuz püskürtme testi ile numunelerin korozyon dayanımı da belirlenecektir. Böylece elde edilmek istenen antibakteriyel özelliğe sahip renklendirilmiş alüminyum malzemenin üretiminde kullanılacak uygun gümüş miktarının ve kapama süresinin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

2. ALÜMİNYUMUN YÜZEYİNDE OLUŞAN ANODİK OKSİT FİLMİ

2.1 Giriş

Yeni şekillendirilmiş alüminyum metalinin yüzeyi havayla temas ettiği anda ince bir oksit filmiyle kaplanır ve bu film zarar gördüğünde hızla tekrar yenilenir. Bu oksit filmin yararlı ve önemli bir özelliklerinden biri metalik alüminyuma göre hacminin daha fazla olması ve koruyucu bir nitelikte olmasıdır. Alüminyumun aktif bir metal olmasına karşın bugün bir mühendislik malzemesi olarak kullanılabilmesini sağlayan yüzeyinde kolaylıkla oluşan bu koruyucu oksit filmidir [1].

2.2 Anodizasyon İşleminin Oluşum Mekanizması

Alüminyumun yüzey işleminde önemli rol oynadığı bilinen kimyasal dönüşüm işlemleri (kromatlama vb), endüstride yüzey kalitesi ve çeşitliliği yönünden anodizasyon işlemi ile kıyaslanamaz. Anodizasyon ile elde edilen kaplamalar sadece mükemmel mekanik özellikleriyle değil, aynı zamanda çok daha yüksek korozyon ve aşınma direnci ile öne çıkarlar. Bazı anodik oksit filmlerin poröz yapısı, organik boyaların veya metalik pigmentlerin bu boşluklarda biriktirilmesi ile renklendirilmesine izin verir, dekoratif ve koruyucu yüzeylerin elde edilmesini mümkün kılar [2].

Alüminyumun anot olarak kullanıldığı bir elektrolitten akım geçirildiğinde, negatif yüklü anyon bir ya da daha fazla elektronunu kaybettiği anoda doğru ilerler. Sulu bir çözeltide anyon, alüminyuma kimyasal olarak bağlanan oksijenden oluşur. Reaksiyonun sonucu oluşan oksidin karakteri, elektrolitin tipine, oluşan son reaksiyon ürünlerine ve akım potansiyele, banyo sıcaklığı ve süresi gibi işlem koşullarına bağlıdır. Basit ifadeyle anotta şu oksidasyon reaksiyonları oluşabilir:

1. Reaksiyon ürünleri elektrolit içerisinde neredeyse hiç çözünmeyebilir. Bu ürünler anoda sıkıca yapışık ve yalıtkan bir film oluşturur (koruyucu oksit tabakası). Bu durumda filmin büyümesi, filmin direncinin akımın anoda ulaşmasını engelleyene kadar devam eder. Bu yolla şekillenen filmler son derece ince ve yalıtkan yapıdadır. Bunlar borat ve tartarat gibi elektrolitlerle oluşabilirler. Bu tip yüksek voltajla

şekillendirilen filmler elektrolitik kondansatörlerin üretiminde daha yaygın kullanılırlar.

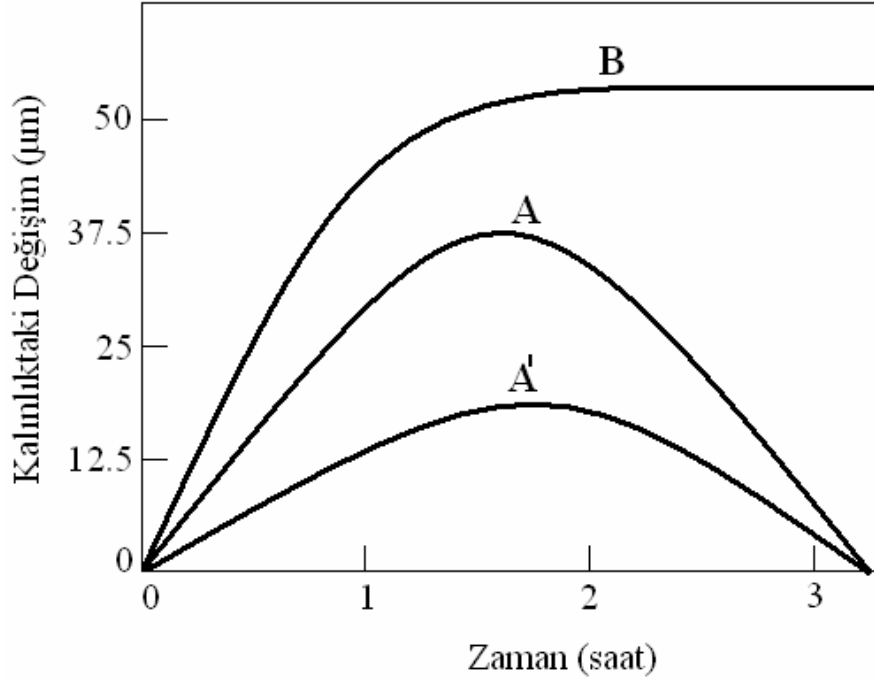
2. Reaksiyon ürünleri elektrolit içinde kısmen çözünür olabilir ve anot üzerinde kuru iken yalıtkan olan güçlü bir şekilde yapışmış bir film oluşturabilirler. Bu durumda filmin büyümesi yine yukarıdaki gibidir ancak bu duruma filmde lokal çözünmeler de eşlik eder. Böylece akımın metalden sürekli olarak geçebilmesine imkan verecek kadar geniş porlar şekillenir. Filmin büyüme hızı kalınlık arttıkça yavaş bir şekilde azalır ve elektriksel direnç artar. Filmin büyüme hızı, filmin elektrolit içinde çözünme hızına eşit olana kadar azaldığında, film kalınlığı sabit hale gelir. Elde edilebilecek maksimum film kalınlığı elektrolit tipine, elektrolitin oksit tabakasının çözebilme kabiliyetine ve işlem koşullarına bağlıdır. Bu faktörler aynı zamanda üretilen anodik kaplamanın özelliklerini de belirler ve film oluşum hızıyla film çözünme hızının arasındaki dengenin anodizasyon teknolojisinin önemli bir parçası olduğunu anlamamızı sağlar.

Bir elektrolitte film oluşumu; yüksek anodizasyon akım yoğunluklarıyla, düşük elektrolit sıcaklıklarıyla ve düşük asit konsantrasyonlarıyla artarken filmin çözünmesi de düşük akım yoğunluklarında, yüksek asit konsantrasyonlarında ve yüksek anodizasyon sıcaklıklarında artar.

Ayrıca şunu da belirtmek gerekir ki, devam eden anodizasyon reaksiyonu boyama veya yüzey kaplama işlemlerindeki gibi dış yüzeyde değil, alüminyum/alüminyum oksit arayüzeyinde, dolayısıyla efektif olarak içeriden büyüyerek gerçekleşir. Bunun anlamı, filmin en dış katmanının tüm anodizasyon süresi boyunca elektrolit ile temas halinde olduğu ve dolayısıyla filmin çözünmesini arttırarak, anodizasyon işlemi sonunda filme önemli miktarda zarar verdiğidir.

Bunun yanında alüminyum, anodik filmin şekillenmesi için çözünür ve bu nedenle alüminyum parçanın kalınlığı azalır. Ancak bu azalma daha hacimli yapıda olan oksit tarafından karşılanır ve anodizasyon sonunda parçanın boyutları çok az miktarda artar. Film kalınlığının ve metal kısmın kalınlığının zamana bağlı değişimi şekil 2.1’de verilmiştir. A eğrisi çift taraflı kaplanmış metal levhanın kalınlığındaki artışı, B eğrisi kaplama kalınlığındaki artışı, A’ eğrisi ise tek taraflı kaplanmış metal levhanın kalınlığındaki artışı göstermektedir. Kaplama maksimum kalınlığına iki saatten kısa sürede ulaşır ve bu noktadan sonra her 3 mikron kaplama kalınlığı artışı

için metal yüzeyin 2 mikronluk kayba uğradığı görülür. Böylece dış yüzey 1 mikron ilerlemiş olur [1].



Şekil 2.1: 1.5 A/dm^2 ve 20°C sıcaklıkta sülfürik asit çözeltisinde anodize edilmiş numunenin kalınlığının zamana bağlı değişimi [1].

Bu bölümde verilen sonuçlar sülfürik, kromik veya okzalik asit çözeltisi kullanılarak yapılan endüstriyel anodizasyon işlemine özgüdür.

3. Reaksiyon ürünleri hafif derecede çözünebilir olabilir. Bu koşullarda uygun elektrolit kullanıldığında elektro parlatma işlemi uygulanabilir.

4. Anot reaksiyon ürünleri elektrolit içinde tamamen çözünebilir. Bu durumda metal çözelti doyana kadar çözünür. Bu reaksiyon bazı güçlü inorganik asit ve bazlarda oluşur.

Bütün bu reaksiyonların dışında daha düşük öneme sahip birkaç olasılık daha vardır. Örneğin anodizasyon çözeltisinin kirlendiği durumlarda, süngerimsi veya toz halinde, metale tam olarak tutunmamış bir kaplama oluşabilir. Diğer taraftan ise birkaç molekül kalınlığındaki yüzeyde sürekli ve tam tutunmuş film metali pasif hale getirir.

2.3 Anodik Oksit Filmin Yapısı ve Bileşimi

Düşük sıcaklıklarda hava temasıyla şekillenen film çok çeşitlilik göstermesine karşın, genel olarak dış yüzeydeki hidratlaşmış alüminyum oksitle birlikte amorf yapıda olduğu düşünülür. 450 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kristal γ -Al₂O₃ şekillenir, daha sonra ise α -Al₂O₃ oluşur.

Saf alüminyumda oksit filmin büyüme kinetiği karmaşıktır. Şu anda geçerli olarak kabul gören mekanizmalar Wefers tarafından açıklananlardır. Çevresel sıcaklıklarda bir gün içinde 2-3 nanometre ile sınırlı kalınlıkta bir oksit film tabakası oluşur.

400 °C'ye kadar termal oksidasyon alüminyumun difüzyonu ve oksijen iyonları ile kontrol edilir ve bu sıcaklık aralığında asimptotik olarak azalan bir değer gözlenir. Ancak daha ileri sıcaklıklarda ve 450 °C'nin üzerinde üstel oksidasyon oranı, ağırlık kazanımı ve zaman ile doğrusal bir ilişkide değişir. Bu değişim mekanizması filmin sürekliliğini engelleyen γ -Al₂O₃ 'ün kristalizasyonunu temsil eder. 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tabakanın oluşumu metalurjik ve yüzeysel özellik olarak oksidasyon kinetiğini değiştirir [1].

Tablo 2.1: Alüminyum oksit kaplamaların kalınlıkları [1].

Saf alüminyumdaki veya Al-Mg alaşımındaki doğal oksit film (300 °C'nin altında oluşmuş)	1-3 nm
Saf alüminyumdaki doğal oksit film (300 °C'nin üzerinde oluşmuş)	30 nm'ye kadar
Al-Mg alaşımındaki doğal oksit film (300 °C'nin üzerinde oluşmuş)	3000 nm'ye kadar (3 μ m)
Normal kimyasal oksit kaplamalar (Alrok v.b.)	2.5-5 μ m
Normal koruyucu anodik kaplamalar	5-30 μ m
Sert anodik kaplamalar	25-150 μ m

Tablo 2.1 tipik doğal oksit kaplamaların kalınlığını kimyasal ve anodik oksit kaplamalarla karşılaştırmalı olarak göstermektedir.

Oksit filmin bozulması mekanik kırılmalara veya klorür iyonları gibi anyonların kimyasal saldırısına neden olabilir. Çoğu durumda ortamın nem miktarına bağlı olarak, aşağıda gösterilen oksijen indirgenme reaksiyonu veya hidrojen oluşum reaksiyonuyla birlikte filmin hemen yenilenmesini sağlar.



Birinci katodik reaksiyonda alüminyum oksit oluşur, ikincide ise hidroksit şekillenir. Oksit filmde büyümenin sonucu olarak önceden bulunan kusurlar (boşluklar) filmin bozulması için çekirdeklenme alanları oluştururlar. Bu duruma ait bilgiler elektrokimyasal çalışmalar ve transmisyon elektron mikroskobu görüntüleriyle elde edilmiştir. Çözelti içinde boşlukların sürekli olarak gelişip tekrar pasifleştiği ve saldırgan iyonların da bu pasifleşmeyi engellediği ve çukurlarda çekirdeklenmeler oluşturduğu öngörülmektedir. Bu tip bir işlemde çukur oluşumuna bağlı olarak oluşan elektrokimyasal gürültü bu durumun güçlü bir kanıtıdır. Ancak boşlukların varolmasına rağmen yine de saldırgan iyonlar boşlukların temellerine nüfuz etmelidirler. Bu durum ise kısa süreli oluşan kompleks iyonlar veya $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ gibi tuz adacıklarının gelişimi ile oluşur ve akım olmaksızın çözünmeye neden olur. Buna alternatif olarak kusurun yüzeye yakın yerlerdeki pH değeri, kusurun tabanındaki filmin yok olması ve alüminyumun ortaya çıkmasını sağlayamayacak kadar düşük olabilir. Bu durumda ikinci mekanizma devreye girer. Filmin bozulmasının sonucu korozyondur.

Anodik oksidasyonun mekanizması oldukça karmaşık olup bu konuda üretilen teoriler de oldukça fazladır. Kaplamaların bileşimi büyük ölçüde kullanılan elektrolite bağlı olsa da bazı farklı çalışmalarda çelişkili sonuçlara da ulaşılmıştır.

Bengough ve Sutton kromik asitle anodize edilerek üretilmiş kaplamalarda %0.4-0.7 kromik asit tespit etmişken, Pullen ve Scott ise suyla kapatılmış kaplamaların neredeyse tamamen Al_2O_3 ile kaplandığı ve %0.1'den daha az krom içerdiği sonucuna ulaşmıştır. Aynı zamanda son dönemlerde yapılan araştırmalarda kapatılmış sülfürik asit kaplamaların %13 oranında SO_3 içerdiği, okzalik asit kaplamaların ise yaklaşık olarak %3 $(\text{COOH})_2$ içerdiği bilinmektedir. Scott'a göre sülfürik asit yöntemiyle anodize edilerek kapama işlemi uygulanmış kaplamanın bileşimi Al_2O_3 %72; H_2O %15; SO_3 %13'tür.

Bu ölçümler ana metalden ayrılmış kalın poröz kaplamalarla yapılmıştır ancak Scott aynı özgün değerleri 25 yıl sonra incelediği ince filmlerde de elde etmiştir. Mason'a

göre normal sülfürik kaplamaların sülfat içeriği %13-17 arasında olup, düşük uygulama sıcaklıklarında artmakta ve akım yoğunluğu ile doğru orantılı olmaktadır [13]. Spooner tablo 2.2'deki bileşim oranlarını elde etmiştir:

Tablo 2.2: Spooner'a göre anodik filmin bileşim oranları [1].

	<u>Kapatılmamış Kaplama (%)</u>	<u>Suvla Kapatılmış Kaplama (%)</u>
Al_2O_3	78.9	61.7
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5	7.6
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	20.2	17.9
H_2O	0.4	2.8

Bu veriler sırasıyla %14.2 ve %12.6 SO_3 içeriğine eşittir. Edwards ve Keller iki sülfürik asit anodizasyonu kaplamasının %1 ve %6 su içerdiğini gözlemlemiştir. Bu değerler kaplamanın kısmi hidratasyon olasılığını da belirler. Philips'e göre okzalik asit ile üretilmiş kaplamaların su içeriği $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formülüyle elde edilir.

Radyoaktif izleme metodu olarak ^{35}S izotopunun kullanılması, sülfürik asit yöntemindeki sülfatın çok daha kesin olarak belirlenmesini sağlamıştır. Böylece Brace ve Baker sülfatın, anodizasyonun ilk birkaç saniyesinde %15'e ulaştığını ve anodizasyon devam ettikçe de yavaşça azaldığını, hatta kromik asit anodizasyonunda %1.5'e kadar indiğini tespit etmişlerdir. E. Raub daha yeni bir çalışmada, aynı teknikleri kullanarak oldukça detaylı bir biçimde sülfasalilik asit ve maleik asit temelli ve çok düşük sülfat içerikli elektrolitlerde hazırlanmış kaplamaların sülfat içeriğini incelemiştir. Sonuçta elektrolitler sadece %0.35 ve %0.5 sülfürik asit içermesine rağmen, bu durum işlemin yapılabilmesi için temel oluşturmakta ve kaplama %5-10 arasında sülfat iyonu içermektedir.

Çoğu araştırmacı kaplamanın amorf veya $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ veya $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ veya da $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapıda anhidroz alüminyum oksitten meydana geldiği konusunda hemfikirken, bu farklı yapılar konusunda anlaşamamışlardır. $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ monohidratının 650 °C'ye ısıtılmasıyla üretilen bir yapıyken, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ise iki $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısı arasındaki sıcaklıkta bir geçiş yapısı olarak yer alır. Başka araştırmalarda da okzalik asit, yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit ve borik asit ile üretilen kaplamaların X-ışını difraksiyonunda $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısı bulunmuştur. Bu yapının varolduğuna dair daha ileri bir kanıt ise koruyucu oksit (bariyer) tipi filmlerin oluşumu üzerinde çalışan Verney tarafından elde edilmiştir. Verney, alüminyum oksitten elektrolite doğru olan elektrik iletkenliğinin, tersi yöne göre 10^4 kat daha fazla olduğunu bulmuştur. Ancak empedans ölçümleri, kaplamaların 10^{11} ohm/cm dirence sahip yalıtkan katman ve

10^7 ohm/cm dirence sahip iletken katmandan meydana geldiğini göstermiştir. Akım ileri yönde geçtikçe yalıtkan katmanın özgül direnci de düşer. Porların yönündeki farklılıklardan oluşabilecek optik anizotropinin görüntüsüne rağmen oksit yapının değişik kristal yüzeylerinde çok küçük farklılıklar bulunmuştur.

Trillat ve Tertian, 20 °C’de %20’lik sülfürik asit çözeltisinde 12 Volt ve 1-5 A/dm² ile 1 µm ve 20 µm kalınlıklarda kaplanan %99.99 saflıktaki alüminyumun elektron difraksiyonunu incelemişler ve kristal yapının en dış yüzeyde, monohidratın ve γ-oksidin veya sınıflandırılmamış bir geçiş formunun karışımından oluştuğunu belirlemişlerdir. Her iki kaplamanın da alt tabakaları amorf yapıdadır. Bu bulgularla birlikte unutulmamalıdır ki nemli ortamda amorf yapıdaki oksit kaplama kısmen monohidrata dönüşür. Ancak üzerinde birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen halen bariyer katmanın ve hücre duvarlarının malzemesinin amorf mu, kristal mi veya camsı mı olduğu kesinlik kazanmamıştır.

2.4 Anodik Oksit Filmin Mekanik Özellikleri

Yoğunluk ve Porözite

Anodizasyona bağlı olarak gözeneklerin sayısı ve çapları değiştiğinden yoğunluk ta değişir. Örneğin sülfürik asitle anodize edilen saf alüminyumun kapama işleminden sonraki yoğunluğu 2.5 g/cm³’tür. Gözenek sayısı voltaja, gözenek çapları ise sıcaklık ve elektrolite bağlıdır. Yüksek voltajda gözenek sayısı azalır. Asit içeriği ve sıcaklık yükseldikçe gözenek çapları büyür.

Sertlik ve Eğilebilirlik

Aşındırıcı diskler kullanarak veya korundumla kıyaslanarak sertlik belirlenir. 50-75 µm kalınlıktaki tabakaların aşınma direnci çok iyi ve sertliği 200-500 Vickers sertliğindedir.

Elektriksel ve Isısal Davranış

İyi bir izolasyon maddesidir. Kuru anodik filmin direnci 20 °C’de 4×10^{15} Ωcm’dir. Filmin ısısal genişlemesi Al’nin 1/50’sidir. 80 °C’de çatlak ve çizikler gözlenir. Oksit filmin ısı iletimi Al’nin 1/10’udur.

Korozyon Dayanımı

Atmosferik şartlarda oluşan ince oksit filmin korozyon dayanımı yoktur. Anodizasyonla elde edilen kalın tabakaların korozyon dayanımı yüksektir. Mimari amaçlar için 25 µm oksit filmi kalınlığı yeterli olmaktadır [3].

2.5 Kaplama Kalınlıkları

Anodik oksit tabakaların minimum kalınlıkları İngiliz Standardı 1615:1972’de 7 derece olarak sıralanmıştır (Tablo 2.3).

A.B.D askeri derecelendirmesine göre (MIL-A 8625C (1969)) 3 tip anodik kaplama anodizasyon koşullarıyla birlikte belirlenmiştir. Buna göre kromik asit (Tip I) ve sülfürik asit (Tip II) kaplamaları minimum 336 saat nötr tuz püskürtme işlemine dayanmalıdır. Aynı zamanda Tip I ve II’nin her ikisi için minimum kaplama ağırlığı 2.22 ve 6.66 g/m² olup kalınlık olarak sadece 0.8 ile 2.5 mikrona denktir ve bu kalınlıklar dış mimari tasarımlar ya da tuz püskürtme testi için tatmin edici değildirler.

Tablo 2.3: İngiliz standartları 1615:1972’ye göre minimum film kalınlıkları [1].

Derece	Minimum ortalama kalınlık (µm)	Kullanım alanı
AA25	25	Dış mimari uygulamalar; korozyif ortamlar
AA20	20	
AA15	15	Korozyif olmayan dış ortamlar; iç mekanlar
AA10	10	İç mekanlar
AA5	5	
AA3	3	Reflektörler; kondansatörler
AA1	1	

Daha kalın kaplamaların minimum kaplama ağırlığı 5.55-27.7 g/m² olarak belirlenmiştir. Diğer bir tür film ise sert anodik kaplama (Tip III) olup 50 mikronluk film kalınlığına denktir. Önceki versiyonların aksine bu tipin işlem detayları belirtilmemiştir.

2.6 Anodizasyon Uygulamaları

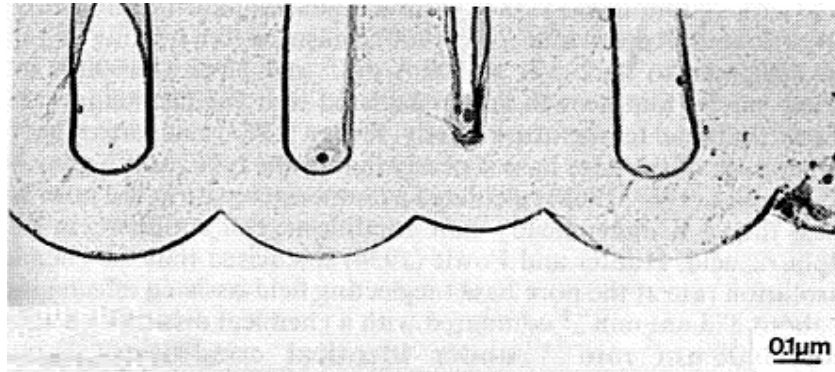
Anodizasyonun ilk uygulandığı elektrolitik kapasitörlerde kullanılmak üzere borik asit yöntemiyle üretilen yalıtkan filmlerle olmuştur. Günümüzdeki anodizasyon uygulamalarının genel olarak sınıflandırması şu şekilde olmaktadır:

1. Koruyucu : a. Korozyona karşı b. Aşınmaya karşı
2. Dekoratif : İşlenmiş ve parlatılmış yüzeylerin korunması veya renk verilmesi
3. Boyalar için astar olarak
4. Elektrokaplama için temel olarak
5. Elektriksel ve termal yalıtkanlar gibi fazla poröz ve absorblayıcı karakterde özel kaplamalarda kullanılırlar.

2.7 Koruyucu Oksit Tabakası (Bariyer Katman)

Anodik oksit filmin 2 katmandan oluştuğu 1932'de Setoh ve Miyata tarafından gözlemlenmiştir. Poröz ve kalın dış katman; ince yoğun ve yalıtkan olan ve koruyucu oksit tabakası olarak adlandırılan daha iç bir katmanın üzerinde oluşur ve büyür. Bu katman oldukça ince olup, elektrolitin bileşimine ve anodizasyon koşullarına bağlı olarak, genellikle bütün film kalınlığının %0.1'i ile %2'si arasında kalınlığını oluşturur.

Anodizasyon sırasında şekillenen koruyucu oksit tabakası, atmosferde oluşan doğal oksit tabakasıyla aynı davranışa sahiptir ancak bu iki katman, kimyasal oksit kaplamalarda ve parlatılmış yüzeylerde ayırt edilebilir.



Şekil 2.2: Koruyucu oksit tabakasının kesit görüntüsü [1].

Anodizasyon sırasında koruyucu oksit tabakası ilk olarak şekillenir ve kalınlığı direkt olarak uygulanan voltaja bağlıdır.

Tablo 2.4: Koruyucu oksit tabakasının ve toplam film kalınlığının çeşitli işlemlere göre değişimi [1].

<u>İşlem</u>	<u>Sıcaklık</u> (°C)	<u>Koruyucu Oksit</u> <u>Tabakası Kalınlığı</u> (Å)	<u>Toplam</u> <u>Kalınlık</u> (µm)	<u>Kaplama Yapısı</u> <u>ve Bileşimi</u>
kuru hava	20	10-40	0.001-0.002	amorfl Al_2O_3
kuru hava	500	20-40	0.04-0.06	amorfl Al_2O_3 + amorfl $\eta-Al_2O_3$
nemli hava	20	4-10	0.05-0.1	böhmit + gıbsit
kaynayan su	100	2-15	0.5-2.0	böhmit
normal anodizasyon	18-25	100-150	5-30	amorfl Al_2O_3 + çözeltil anyonu
sert anodizasyon	6-(-3)	150-300	150-200	amorfl Al_2O_3 + çözeltil anyonu

Koruyucu oksit tabakası poröz değildir ve hem çok ince olması hem de yapısındaki kusurlar nedeniyle elektriği iletir. Dış katman ise mikroporöz yapıda ve yüzeye dik sütunlar şeklindedir. Malzeme elektrolit içindeyken çözünme olmadıkça, koruyucu oksit tabakası volt başına 14 Å kalınlıkta şekillenir. Bu durum çözünmenin olmadığı çözeltilerde teorik olarak ulaşılacak azami değerdir. Holland ve Sutherland, vakum kaplamalı alüminyum aynaların korunmasında kullanılan filmlerin %3 amonyum tartrat çözeltisinde volt başına 13 Å olduğu sonucuna varmışlardır. Ginsberg ve Kaden ise poröz anodik kaplama şartlarında 11.5 Å/V koruyucu oksit tabaka kalınlığı elde etmişlerdir. Tablo 2.4'te koruyucu oksit tabakasının farklı işlemlere göre değişimi görülmektedir.

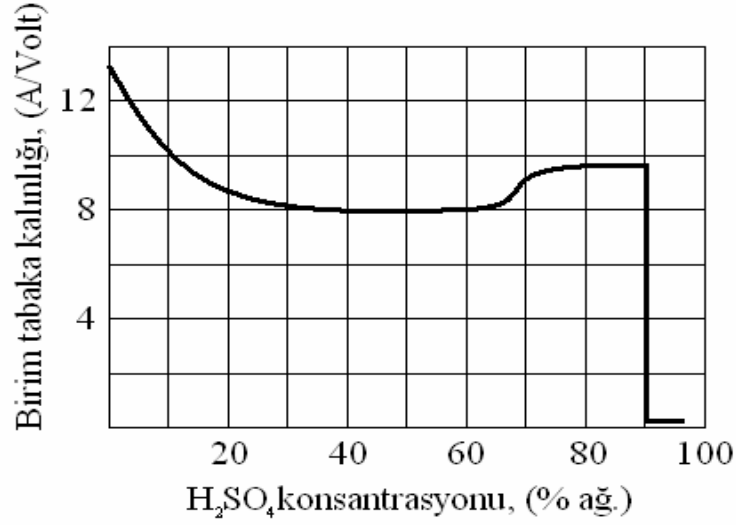
Aluminium Company of America'nın araştırma laboratuvarlarında yapılan araştırmada, koruyucu oksit tabakasının sülfürik asit anodizasyonunda (%15 H_2SO_4) 20 °C sıcaklıktaki oluşumu incelemiş ve film kalınlığının hızla artarak ilk 4.5 saniyede azami değere ulaştığı tespit edilmiştir. Bu noktada elektrolitin çözücü etkisi büyüme hızını aşar. Yaklaşık 25 saniye sonra kalınlıktaki dalgalanmalar sonlanır ve bundan sonraki sürelerde poröz filmin kalınlığı artarken, koruyucu oksit tabakasının kalınlığı anodizasyon boyunca değişmez. Ayrıca sıcak su kapama işlemi uygulanan filmlerde, koruyucu oksit tabakasının kalınlığının her 10 dakikada 4 Å azaldığı görülmüştür.

Koruyucu katmandaki amorf Al_2O_3 , kaynar suda hidratlaşarak böhmite dönüşür ve bu dönüşümün hızı film kalınlığına bağlıdır. Her 1 Å oksidin hidratlaşmasından 2.5 Å böhmite oluşur. Reaksiyonun başlangıcında hidratlaşmadaki gecikmenin nedeni henüz bilinmemektedir. Bu durumun, örneğin, sülfürik asit anodizasyonu uygulanmış alüminyumun koruyucu oksit tabakasını kaplayan poröz filmin varlığının, tabakanın hidratlaşmasını geciktirdiği varsayılmaktadır. Dolayısıyla ticari kalınlıktaki kaplamalarda koruyucu oksit tabakasının kalınlığı sıcak su kapama işleminden etkilenmez.

Lewis ve Plumb tarafından yapılan radyografik incelemeler, hem koruyucu oksit tabakasının hem de poröz oksit filmin büyüme noktasının oksit/çözelti ara yüzeyinin yakınında olduğunu göstermiştir. Buna göre büyüme porların altından gerçekleşir. İkili böylece koruyucu oksit tabakasının içinden oksijen iyonlarının değil, alüminyum iyonlarının geçtiği sonucuna varmışlardır.

Ancak Diggle, Downie ve Goulding tarafından daha yakın zamanda yapılan araştırmada, radyoaktif ^{35}S izotopu, sülfürik asit anodizasyonu sırasında, sülfat iyonlarını takip etmek için kullanılmış ve film oluşumunun koruyucu oksit tabakasıyla poröz katman arasında olduğu, ayrıca geçişin hem alüminyum hem de oksijen iyonlarıyla yapıldığı sonucuna varmışlardır. Bu oluşum mekanizması günümüzde de genel olarak kabul edilmektedir.

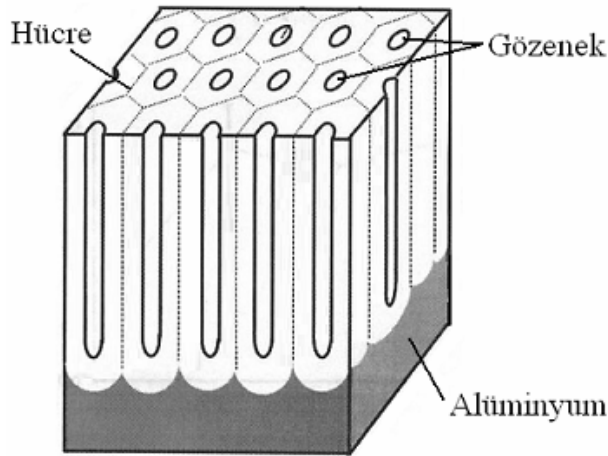
Koruyucu oksit tabakası farklı işlem koşullarından değişik şekillerde etkilenir. Bunlardan ilki elektrolit tipidir. Örneğin %4'lük fosforik asit çözeltisinde 25 °C'de birim koruyucu tabaka kalınlığı 11.9 Å/Volt iken %15'lik sülfürik asit çözeltisinde 10 °C'de bu kalınlık 10 Å/Volt olmaktadır. Elektrolitin sıcaklığı az da olsa filmin kalınlığını ters oranda etkiler. Akım yoğunluğunun da film kalınlığı üzerindeki etkisi yok denecek kadar azdır. Yine daha önce belirtildiği gibi film kalınlığı anodizasyon süresinden bağımsızdır. Koruyucu oksit tabakasının kalınlığını etkileyen en önemli faktör elektrolitin konsantrasyonudur. Düşük konsantrasyonlarda kalınlık en yüksek seviyededir. Ağırlıkça %35-65 arası H_2SO_4 çözeltisinde kalınlık minimuma iner ve daha sonra %90 seviyesine kadar artar. Ancak tam bu seviyede nedeni bilinmeyen keskin bir düşüş olur. Bu durum şekil 2.3'teki grafikte gösterilmektedir.



Şekil 2.3: 20 °C ve 15 V gerilimde saf alüminyumun anodizasyonundaki asit ve birim koruyucu tabaka kalınlığı ilişkisi [1].

2.8 Porözite ve Por Oluşumu

Kalınlıkta olduğu gibi kaplamanın porözitesi de çözünme ve film oluşum hızına, dolayısıyla da kaplama koşullarına ve elektrolit tipine bağlı olarak değişim gösterir. Endüstriyel olarak üretilen en geniş por çapı, fosforik asit çözeltisiyle yapılan kaplamalarda elde edilir. Daha sonra ise alternatif akım uygulanan okzalik asit yöntemi gelmektedir. Fischer ve Kurz, elektron mikroskopuyla yaptıkları incelemede doğru akım sülfürik asit filmlerinin μm^2 başına 800 pora (ortalama por çapı 0.015 μm , porözite %13.4) sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Bu sayı doğru akım okzalik asit çözeltisinde 60 por/ μm^2 'dir (ortalama por çapı 0.075, porözite %8).



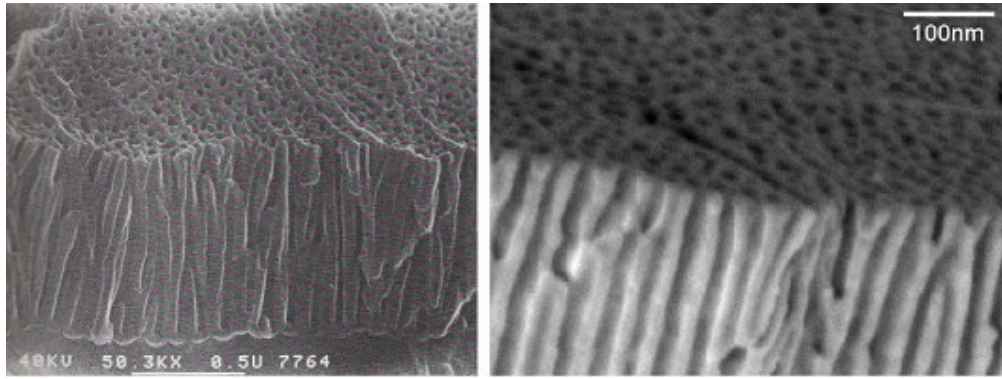
Şekil 2.4: Anodik filmin hücresel yapısı.

Son dönemlerde kabul edilmiş olan görüş por sayısının ve hacminin büyük oranda uygulanan voltaja bağlı olduğudur. Bu durum Bernard ve Cooke tarafından şu şekilde formülleştirilmiştir:

$$i = a \cdot e^{\beta V/s} \quad (2.4)$$

Burada a ve β sıcaklığa bağlı sabitler, i akım yoğunluğu, V voltaj ve s ise koruyucu oksit tabaka kalınlığıdır.

Elektrolitik renklendirmede porların derinliği, renk verici metalin porlardan içeri sızmasında bir noktaya kadar etkilidir. Buna göre sülfürik asit yöntemiyle anodize edilmiş alüminyumda poröz film kalınlığı 18 μm 'ye kadar olan numunelerin renk özellikleri özdeştir. Ancak kalınlığı 18 μm 'yi geçen filmlerin renklendirilmelerinde farklı sonuçlar alınabilmektedir.



Şekil 2.5: Anodik filmin kesitten alınmış SEM görüntüleri (x 50000) [1].

Aluminium Company of America tarafından yapılan araştırmada, anodizasyon sırasında oluşan oksit filmin boyutları incelenmiştir. Elektron mikroskopuyla alınan sonuçlara göre poröz kaplama hekzagonal hücreler şeklindedir ve por tabanında oluşan tek oksit hücresinin çözünme etkisini açıklamaktadır. Bu teoriye göre koruyucu tabakadaki oksidin çözünmesini akımın geçmesi takip eder. Bu durum ise o noktadaki çözeltinin sıcaklığını arttırarak çözünme hızının daha da artmasını sağlar. Böylece por oluşumu sürekli hale gelir. Bu arada, akım tek bir porun içinden geçerken, yarı küresel bir tabana sahip silindirik hücre ve merkezi silindirik bir por, elektriksel alana bağlı olarak gelişir. Kaplamada oluşan hücrelerin dizilimi ilerledikçe hücrelerin şekli, kendilerini çevreleyen diğer 6 silindirik hücreye değecek biçimde değişerek hekzagonal prizma halini alır. Aynı zamanda porlar da altıgen

köşelerinin izdüşümleri şeklinde biçimlenirler. Bu durum kromik, fosforik, okzalik ve sülfürik asit yöntemleriyle yapılan anodizasyon işlemlerinin hepsi için geçerlidir.

Koruyucu tabakanın kalınlığı sabittir ancak voltaja göre değişir. Büyüme, por tabanındaki çözünmeyle değil, poröz tip kaplama dönüşümüyle dengelenir. Böylece sonuçlar kaplamanın özelliğini belirlemede sıcaklığın ve por tabanı ile elektrolit arasındaki konsantrasyon farkının, dolayısıyla da çözeltiyi karıştırmanın önemini gösterir. Voltajın artması hücre boyutunun artmasına ve por sayısının azalmasına neden olur. Hücre boyutu şu bağıntıyla belirlenir:

$$C=W \cdot E + P \quad (2.5)$$

C hücre boyutu, W volt başına birim duvar kalınlığı (Å), E voltaj ve P por çapıdır.

3. ANODİZASYON YÖNTEMLERİ

3.1 Giriş

Anodizasyonda kullanılacak elektrolitler için çok sayıda patent alınmış olmasına rağmen, endüstriyel açıdan önemli elektrolit sayısı sadece birkaç tanedir ve bunlar başta kromik asit, sülfürik asit ya da okzalik asit olmak üzere çeşitli asit çözeltileridirler. Bu işlemlerden en bilinenleri tablo 3.1’de gösterilmektedir. Bu bağlamda operasyon koşulları geniş bir alanda değişebilir ve bu verilen değerler ticari saflıktaki alüminyum için standart prosedürlerdir.

Kromik asit işlemi ilk olarak Bengough-Stuart tarafından 1923 yılında Duralümin deniz uygulamalarının koruması için geliştirilmiştir. Bu işlem karmaşık voltaj ayarının teknik olarak zor olmasına rağmen halen İngiltere savunma sanayisinde kullanılmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri’nde ise daha derişik çözelti ve sabit voltajın kullanıldığı bir işleme dönüştürülmüştür. Bu durum tam otomatik fabrikaların kullanılmasını kolaylaştırmıştır. Bu işleme ait daha ileri bir modifikasyon 2. dünya savaşı sırasında A.B.D’ de Battelle Memorial Institute tarafından uygulanmış ve %5-10’luk kromik asit çözeltisine sülfürik asit katılmıştır.

Tablo 3.1: Dekoratif ve koruyucu uygulamalarda kullanılan bazı anodizasyon yöntemleri [1].

Anodizasyon yöntemi	Ticari isim	Çözelti bileşimi (ağırlıkça)	Gerilim (Volt)	Sıcaklık (°C)	İşlem süresi (dk)	Renk	Film kalınlığı (µm)
Kromik asit	Bengough-Stuart	%2.5 CrO ₃	0→50	40	40	Mat gri	2-15
Sülfürik asit	Eloxal GS	%15-20 H ₂ SO ₄	14-22	18-25	10-60	Renksiz	3-35
	Sert Anodizasyon	%7 H ₂ SO ₄	23-120	(-5)-5	240’a kadar	Gri	250’ye kadar
Okzalik asit	Eloxal GX	%3-5 (COOH) ₂	40-60	18-20	40-60	Sarı	10-65
Fosforik asit	Boeing İşlemi	%10 H ₃ PO ₄	10-12	23-25	20-30	Renksiz	1-2
Borik asit	Kondansatör İşlemi	%9-15 H ₃ BO ₃	50-500	90-95	-	Değişken	0.25-7.5

En yaygın kullanılan anodizasyon yöntemi olan sülfürik asit anodizasyonunun patenti 1927’de C.H.R. Govrer ve S.O. O’Brien tarafından İngiltere’de alınmıştır.

Ancak bu yöntemin endüstriyel gelişimi ilk olarak A.B.D’ de gerçekleşmiştir. Operasyon koşullarının genişliği ile daha spesifik ihtiyaçlar karşılanabilmektedir.

Okzalik asit yöntemi ilk kez Japonya’da Hogin, Rikagu ve Kenkyugo tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Daha sonraları ise Almanya’da da yaygın olarak “eloxal” adıyla sanayide yer bulmuştur.

Eloxal kelimesi “elektrolisch oxidiertes alumininum” un baş harflerinden oluşur ve önde gelen üretim firmalarınca kabul edilip kullanılmıştır. Ancak İngiliz ve Amerikan literatüründe eloxal kelimesi okzalik asit yöntemiyle bağdaştırılmışken, Alman yazarlar sıklıkla sülfürik asit yöntemini de bu kelimeyle açıklarlar (Eloxal GS). Ematal yöntemi de dahil olmak üzere diğer okzalik asit yöntemleri ise 1935 yılında İsviçre’de geliştirilmiş olup okzalik asidin içinde ek olarak titanyum, zirkonyum ya da talyum tuzları katılarak porseleni andıran dış görünüş elde edilir.

3.2 Sülfürik Asit Yöntemi

Sülfürik asit yöntemiyle anodizasyonun patenti ilk olarak 1927’de İngiltere’de alınmış ancak ilk yaygın kullanımı ve geliştirilmesi A.B.D.’de olmuştur. Bu tarihten sonra yöntem bütün dünya tarafından kullanılmaya başlanmış ve gittikçe çeşitlenmiştir.

Kullanılan ilk çözeltiler ağırlıkça yaklaşık %25 sülfürik asit içermekteyken, daha sonraları gereken film özelliklerine bağlı olarak bu oran %10-20’ye düşürülmüştür.

Bütün endüstriyel yöntemlerde doğru akım kullanılmaktadır. Standart yöntemde kullanılan akım yoğunluğu $1-2 \text{ A/dm}^2$ olup, alüminyumun türüne göre 10-22 Volt arası gerilim gerektirmektedir. Anodizasyon çözeltisinin sıcaklığı 15-24 °C arası olup, süre 60 dakikaya kadar çıkabilmektedir.

Çoğu alüminyum alaşımında renksiz ve şeffaf bir anodik kaplama elde edilir. Ancak yüksek mangan ve silisyum içeren alaşımların rengi griye veya kahverengine doğru kayar. Hemen hemen bütün durumlarda film kalınlığı arttıkça kaplamanın şeffaflığı azalır.

Uygulanacak işlem koşulları, yapılacak kaplamada istenen özelliklere göre değiştirilebilir. Bu durum sülfürik asit anodizasyonu için de oldukça geçerlidir. Uygulamadaki çok küçük farklar, özellikle de elektrolit sıcaklığı, film özelliklerini

önemli ölçüde değiştirir. Dolayısıyla sülfürik asit anodizasyonunda koşullar sürekli kontrol altında tutulmalıdır. Seyrek çözelti ve düşük sıcaklık koşullarıyla sert kaplamalar elde edilirken, daha derişik çözeltiler, yüksek sıcaklıklar ve uzun kaplama süreleri ile yüzeyde yumuşak, hatta süngerimsi ve kolayca kopabilen kaplamalar oluşturur. Bunun nedeni kaplamanın elektrolit içerisinde daha çok çözünmesidir. Kaplamanın en dış yüzeyi elektrolitle sürekli temas halinde olduğundan en dayanıksız kısım olur, kaplamanın sertlik ve aşınma direnci yüzeyden derine inildikçe artar. Oksit film oluşumu ile çözünmesi arasında her zaman bir denge mevcuttur. Bu durum belli koşullarda elde edilebilecek kaplama kalınlığının üst limitini belirler.

Anodizasyonu etkileyen parametrelerden birinde yapılacak değişiklik, bu parametreyle ilişkili olan başka değerleri de değiştirebilir. Örneğin aynı akım yoğunluğunu sağlamak için gerekli olan voltaj değeri, alaşımın türüne göre ciddi farklılıklar gösterir. Bu durum anodizasyonu yapan kişi tarafından farklı alaşımları aynı anda anodize etmekte sıkıntı yaratır.

İngiliz Anodizasyon Birlięi, sülfürik asit anodizasyonu ile 25 mikrona kadar olan kaplamalardan iyi sonuç almak için řu tavsiyeleri sunmuştur:

Elektrolit Sıcaklığı: 18-20 °C arası olmalı ve ± 1 °C toleransla kontrol edilmelidir. 21 °C'den yüksek sıcaklıklarda film aşırı korozyona uğrar. 17 °C'nin altı ise film kalitesini etkilemez ancak yüksek voltaj ve soğutma kapasitesi gerektirir.

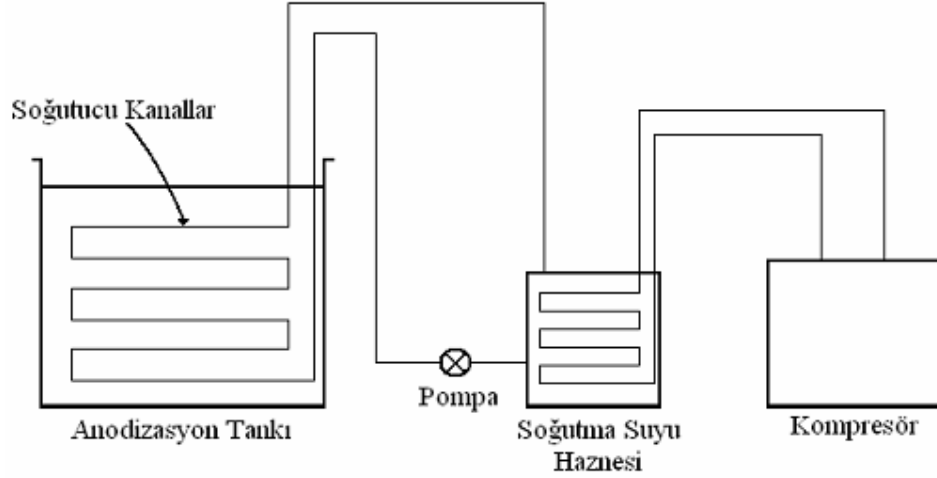
Elektrolit Konsantrasyonu: 160-185 g/l (%8.5-10 hacimce) $H_2SO_4 \pm 10$ g/l aralığında olmalıdır. Yüksek elektrolit konsantrasyonları yüksek sıcaklıkla birlikte filmi aşırı korozyona uğratır. Düşük konsantrasyonlar kalite kaybına neden olmaz ancak yüksek voltaj gerektirir.

Akım Yoğunluğu: 1.4-2.0 A/dm² arasında olmalıdır. Düşük akım yoğunluğu film oluşum hızını düşürerek korozyon sonucu filmin hasarını artırır. Özellikle 15 mikron üzeri film kalınlıklarının üretimi için uygun değildir. Yüksek akım yoğunlukları ise film oluşum hızını artırır ancak yüzeydeki kalınlık farkları artar ve temas problemleri oluşabilir.

Elektrolitin Karıştırılması: Eşit dağılımlı ve verimli olmalıdır. Elektrolitin karıştırılması anodik kaplama yüzeyinden ısının uzaklaştırılması için gereklidir.

Voltaj: İhtiyaca göre 17-21 Volt arası olmalıdır.

Katot malzemesi genellikle kurşun veya alüminyumdur. Anodizasyondan sonra malzeme saf suyla temizlenmelidir. Boyama işlemi parçaların kuruması beklemeden yapılmalıdır. Tipik bir soğutmalı anodizasyon düzeneği şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Soğutma kanallı anodizasyon tankı.

Günümüzde bütün dünyada dekoratif ve koruyucu amaçlı anodizasyon için sülfürik asit yöntemi kullanılmaktadır. Diğer elektrolitler ise sadece özel durumlarda tercih edilmektedirler. Sülfürik asit yöntemi Amerika ve İngiltere’de ticari olarak “Alumilite” olarak adlandırılırken, Almanya ve diğer Avrupa ülkelerinde genellikle “Eloksal GS” şeklinde anılır.

3.3 Kromik Asit Yöntemi

Bu yöntem 1923 yılında İngiltere’de Bengough ve Stuart tarafından geliştirilmiştir ve kısmen değiştirilerek günümüzde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Elektrolit 30-100 g/l arası CrO_3 içermelidir ve elektrolitin sıcaklığı 38-42 °C aralığında olmalıdır. Uygulanacak gerilim ilk 10 dakika için en fazla 5’er Volt arttırılarak 40 Volt’a çıkartılır. 20 dakika boyunca 40 Volt gerilim değerinde tutulduktan sonra, yine dereceli olarak 5 dakika içinde 50 Volt’a yükseltilir ve 5 dakika bu değerde beklenir. 60 dakikalık orijinal Bengough-Stuart çevrimi yerine bu 40 dakikalık çevrim daha çok tercih edilmektedir. 40 dakika boyunca uygulanan ortalama akım yoğunluğu yaklaşık 0.3-0.4 A/dm² olmaktadır.

Katot olarak plaka şeklinde yumuşak ya da paslanmaz çelik kullanılmalıdır. Uygun durumda tankın kendisi de katot olarak kullanılabilir. Anot/katot oranı olarak genellikle 5:1 veya 10:1 uygundur.

Bu yöntemle üretilen kaplamalar 2-5 µm arasındadır ve diğer yöntemlere göre daha yumuşaktır. Bu kalınlıktaki kaplamalara göre korozyon direnci mükemmeldir. Ancak yumuşaklığından dolayı aşınma direnci düşüktür ve film kolayca zarar görür. Anodizasyondan sonra metal koyu gri renk alır. Boyanabilirlik yönünden iyi değildir. Düşük porözitesinden dolayı genellikle kapama işlemi uygulanmaz.

3.4 Okzalik Asit Yöntemi

Yöntem ilk olarak Japonya’da geliştirilmiş ancak yaygın olarak Almanya’da kullanılmıştır.

Elektrolitin derişimi kullanıldığı ülkeye göre farklılıklar göstermektedir. Örneğin Almanya’da “Eloxal GX” ve “Eloxal WX” olarak adlandırılan yöntemlerde ağırlıkça %3-5’lik okzalik asit çözeltisi kullanılırken, İngiltere ve Amerika’da %5-10 içerikli çözeltiler kullanılır. Çözelti derişimi gibi uygulanan gerilim de yine yönteme göre farklılıklar gösterir. Eloxal GX’te 40-60 Volt doğru akım gerilimi uygulanırken Eloxal WX’te 20-60 Volt alternatif akım gerilimi uygulanır.

Diğer yöntemlere göre daha sert kaplamalar elde etmek için kullanılır. Alaşım metale bağlı olarak anodizasyon sonrası altın veya bronz rengini alır. Sülfürik asit yöntemine göre daha pahalıdır ancak özel teknikler kullanılmadan bile 60 µm’ye kadar kalınlıklara ulaşılabilir.

4. ANODİK OKSİT TABAKASININ RENKLENDİRİLMESİ

4.1 Giriş

Anodizasyon sonucu elde edilen oksit tabakasının renklendirilmesi genellikle dekoratif amaçla yapılmaktadır. Son zamanlarda boyalı alüminyumun kullanım alanı özellikle mimari uygulamalarda, ev aletlerinde ve otomotivde oldukça genişlemiştir. 80’li yıllarda İngiltere’de inşaat sektörü için üretilmiş alüminyumun %10’una renklendirme işlemi uygulanmıştır. Bu oran A.B.D.’de Japonya’da ve bazı Avrupa ülkelerinde daha da yüksektir. Renklendirilmiş alüminyum özellikle Almanya ve İtalya’daki anıtsal projelerde yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Renklendirme işlemleri başlıca şu şekilde sıralanmaktadır:

- 1.** Organik asit içeren özel elektrolitler kullanarak yapılan renkli anodizasyon
- 2.** Anodizasyondan sonra yapılan işlemler
 - a.** Organik boya maddeleriyle boyama
 - b.** İnorganik pigmentlerle boyama
 - c.** Elektrolitik renklendirme

4.2 Renkli Anodizasyon

Anodik film renklendirilmesinde çok eskiden beri kullanılan bir yöntemdir. Renklendirme tek kademede ve anodizasyon sırasında oluşur. Bilinen ilk uygulamalar, 1923 yılında Japonya’da oksalik asit içeren çözeltilerde çok sert ve açık sarıdan koyu bronz a kadar değişen renklerde üretilen kaplamalardır. Ancak rengin, kalınlık ve alaşım elementleri gibi parametrelere bağlı olması istenilen sonuçların alınmasını engellemiştir. Günümüzde ise önemli araştırma laboratuvarları ve ticari isimlerde alüminyum üretim şirketleri farklı birçok yöntem geliştirmişlerdir. Kaiser Aluminium and Chemical Corp.’un geliştirdiği “KalcOLOR” yönteminin ve Aluminium Company of America’nın geliştirdiği “Duradonic-300” yönteminin

uygulama koşulları ve elde edilen renk skalası tablo 4.1 ve tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Kalcior ve Duradonic-300 yöntemlerinin uygulama koşulları [1].

Kalcior Yöntemi	
Sülfosalisilik asit (g/l)	70-150
Sülfürik asit (g/l)	3-40
Sıcaklık (°C)	22
Akım yoğunluğu (A/dm ²)	2-3
Gerilim (V)	25-70
Süre (dk)	20-45
Duradonic-300 Yöntemi	
4(5)-sülfotalik asit (g/l)	70-130
Sülfürik asit (g/l)	3-10
Sıcaklık (°C)	15.6-32.2
Akım yoğunluğu (A/dm ²)	1.3-3.9

Tablo 4.2: Kalcior ve Duradonic-300 yöntemleriyle elde edilmiş bazı renkler [1].

Kalcior Yöntemi					
Alaşım türü	Renk	Akım yoğunluğu (A/dm²)	Maksimum gerilim (V)	Maksimum gerilime ulaşma süresi (dk)	Anodizasyon süresi (dk)
5085	Siyah	24	65	25	40
5086	Gri	24	50	15	20
5357	Açık kahve	24	50	20	30
5357	Kahverengi	24	60	30	45
6063-T5	Koyu sarı	24	50	20	30
6063-T5	Açık kahve	24	60	35	45
Duradonic-300 Yöntemi					
Alaşım türü	Alaşım elementleri (%)			Kaplama rengi	
6061-T6	0.6 Si, 0.3 Cu, 1 Mg, 0.25 Cr			Siyah	
6063-T5	0.4 Si, 0.7 Mg			Bronz	
7075-T6	1.6 Cu, 2.5 Mg, 0.3 Cr, 5.6 Zn			Siyah	
8013	0.35 Cr			Altın-bronz	

Renkli anodizasyonda elde edilecek renge etki eden alaşım elemanları şu şekilde olmaktadır:

Magnezyum: Alaşım elemanı olarak %3-4’e kadar anodik oksit tabakasının rengi ve saydamlığını etkilemez, ancak %5’in üzerine çıktığında puslanmalar oluşur.

Çinko: Anodik oksit tabakasında herhangi bir renklendirme oluşturmaz.

Mangan: %0.2’yi geçtiğinde renkli lekeler ve puslanma oluşur.

Demir: %0.4’ün üzerinde bulunduğunda puslanmalara neden olur.

Krom: %0.1'in üzerinde olursa sarıya çalan renkler ortaya çıkar.

Silisyum: %1.2'ye kadar renklendirici etkisi yoktur, bu değerden sonra renk etkisi görülür. Mimari amaçlar için uygulanan gri ton anodizasyonunda %3.5-5.5 silisyum içeren alaşımlar kullanılır.

Bu yöntemde renklendirme işleminin anodizasyonla aynı anda yapılması avantajdır. Ancak yüksek akım ve voltaj gerektirmesi yöntemin eksi tarafıdır [3].

4.3 Anodizasyondan Sonra Yapılan İşlemler

Geleneksel anodizasyon yöntemleriyle oluşturulmuş poröz film, yağa ve boyaya karşı son derece absorblayıcı özellik gösterir. Filmlerin boyanma özellikleri, kullanılan elektrolite ve uygulanan koşullara göre değişiklik gösterir. Pratikte boyanacak alüminyum malzeme sülfürik asit yöntemiyle anodize edilir, ancak kromik ya da okzalik asit yöntemleriyle anodize edilmiş malzemeler de bir dereceye kadar boyanabilirler. Hatta renkli anodizasyon ile renklendirilmiş malzemeler de kısmen boyanabilir özellik taşırlar. Boyanacak anodik filmlerin temel özellikleri şöyle olmalıdır:

1. İstenilen renge göre yeterli kalınlıkta olmalıdır. Örneğin koyu renkler daha kalın kaplama gerektirirler.
2. Yeterli derecede poröz ve absorblayıcı olmalıdır.
3. Kaplamanın kendisi uygun renkte olmalıdır.
4. Çizik ve çukur gibi kusurlar oluşmamalıdır.

Organik veya inorganik boyama işlemlerinden sonra boya malzemesinin ya da pigmentin dışarı sızması için kapama işleminin uygulanması gereklidir.

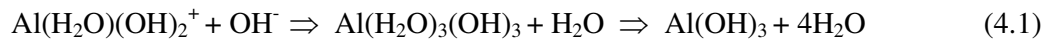
4.3.1 Organik Boya Maddeleriyle Boyama

Boyanacak malzemenin asidik ya da bazik tip boyalara daldırılmasıyla gerçekleştirilir. Alizarin, indigo, diaza, pamuk ve metalik gibi çok çeşitli boya türlerinin yüzeye adsorbsiyonu söz konusudur. Elde edilen renk alümina film ile boyanın yüzeydeki dağılımının bir fonksiyonudur. Yüzeyin adsorbsiyonu büyük oranda boya çözeltisinin pH'ına ve alüminyum oksit kaplamanın porözitesine bağlıdır. Dolayısıyla boyamadan önce yapılan anodizasyonun hedefi görece kalın ve

poröz kaplamalar elde etmektir. Schenkel ve Speiser, sülfürik asit konsantrasyonu 230 g/l'ye kadar arttırıldıkça filmin adsorbsiyon kapasitesinin arttığını göstermişlerdir. Böylece sülfürik asit anodizasyonunda asit konsantrasyonu 200-220 g/l'ye ve anodizasyon sıcaklığı 22-24 °C civarına çıkarılarak boyamaya uygun kaplama elde edilir. Ancak bu durumda kaplamanın dış katmanı yumuşak ve dayanıksız olur; bu ise dış mekan uygulamalarına uygun değildir. Sandoz, mimari uygulamalar için yapılan boyama işleminde, sülfürik asit konsantrasyonunu 195±30 g/l, sıcaklığı 19±2 °C ve anodizasyon akım yoğunluğunu 1.5 A/dm² olarak tavsiye etmiş ve 25 µm kalınlığında anodik film kullanmıştır. Boyama işlemi sırasında yüzeyin boyaya doyması ancak yüksek sıcaklıklarda 20-40 dakika beklenerek sağlanmaktadır. Kullanılan boyalar alizarin ve azo gibi suda çözünebilen maddeler oldukları gibi, kinaldin ve antrokinon gibi solventlerde çözünen maddeler olabilirler.

Organik boyama işlemiyle ilgili farklı teoriler bulunmaktadır. Giles'e göre asit içinde işlem gören alüminyum oksit asit anyonlarıyla kaplanır. Bu anyonlar aynı zamanda hem kovalent bağlarla bağlıdır hem de hidratlaşmış iyon şeklindedirler. Boyama sırasında bu anyonlar boyadaki anyonlarla yer değiştirirler. Alüminyum oksit tarafından absorblanan boya karmaşık yapıdadır ve iyon değişimi gibi hidrojen bağları, kovalent bağlar da içerebilir.

Organik boyama ile ilgili farklı bir teori de Cutroni tarafından ortaya koyulmuştur. Buna göre anodizasyon sırasında karmaşık bir iyon olan $Al(H_2O)(OH)_2^+$ oluşur ve boya taneciklerine bağlanır. Kapama işlemi sırasında ise karmaşık iyon alüminyum hidroksiti oluşturur:



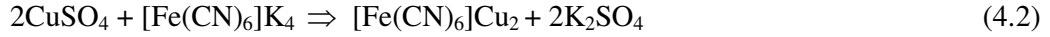
Organik boyamada renk tonu skalası çok geniştir. Ancak boyaların sıcaklığa dayanımı düşüktür ve 180-200 °C'yi aşmamak gerekir.

4.3.2 İnorganik Pigmentlerle Boyama

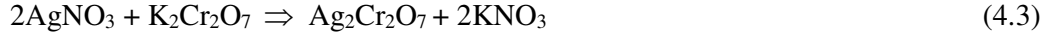
Bu yöntem, elde edilebilen renk çeşitliliğinin organik boyalara göre daha sınırlı olmasından dolayı daha az tercih edilmektedir. Parlak görünüm sağlanamasa da ısı direnci yönünden iyidir. Organik boyalar yaklaşık 100 °C'nin üzerinde renk değişimine uğrarken, çoğu inorganik pigment yöntemiyle boyanmış malzemenin rengi, metalin ergime noktasına kadar aynı kalır.

Renklendirme işlemi iki kademede gerçekleşir. Malzemede ardı ardına yapılan iki farklı çözeltiye daldırma işlemleri sırasında pigment oluşturan reaksiyonlar oluşur. İstenilen renge göre farklı çözelti kombinasyonları kullanılır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmektedir:

Kızıl: Malzeme önce bakır sülfat çözeltisine, ardından potasyum hekzasiyanoferrit II çözeltisine daldırılır.



Açık kahverengi: Gümüş nitrat ve potasyum dikromat veya kromat



Koyu kahverengi: Kurşun asetat ve amonyum sülfat



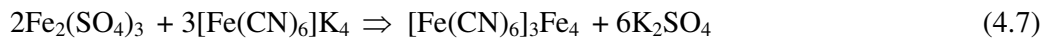
Sarı: Kurşun asetat ve potasyum dikromat veya kromat



Beyaz: Kurşun asetat ve sodyum sülfat



Mavi: Potasyum hekzasiyanoferrit II ve ferik sülfat veya klorür



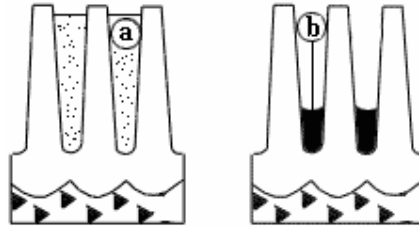
Siyah: Kobalt asetat ve sodyum sülfid



Bunlara ek olarak yöntemde şimdiye dek en çok kullanılan renk, kobalt asetat ve potasyum permanganat çözeltileriyle elde edilen bronz rengidir. Bronz boyalar geçmişte mimari uygulamalarda yaygın biçimde kullanılmıştır. Ancak işlemin karmaşık olması ve istenilen rengin eldesinin zor oluşu nedeniyle günümüzde yerini elektrolitik renklendirmeye bırakmıştır.

4.3.3 Elektrolitik Renklendirme

Alüminyum oksit tabakasının renklendirilmesinde en çok kullanılan yöntemdir. Bu kadar yaygın olmasının başlıca sebepleri, maliyet, dayanım, renk çeşitliliği ve uygulanabilirlik yönünden organik boyalarla karşılaştırılamayacak derecede üstün olmasıdır. Bu yöntemde renklendirme, anodize edilmiş parçayı metalik tuzlar içeren bir çözeltiliye daldırıp, üzerinden alternatif akım geçirmek suretiyle gerçekleştirilir. Uygun koşullarda metalik pigmentler, filmin içindeki poröz yapıda birikir ve kullanılan metal tuzunun çeşidine göre alüminyum renklenir. Bu durum şekil 4.1’de organik boyama ile şematik olarak karşılaştırılarak verilmiştir. Bu yöntemde renk oksit film kalınlığına bağlı değildir.



Şekil 4.1: Farklı yöntemlerde pigmentlerin birikim yerleri: (a) (organik boyama) ve (b) (elektrolitik renklendirme)

4.3.3.1 Elektrolitik Renklendirmenin Tarihçesi

Anodize edilmiş alüminyumun bu yöntemle renklendirilmesi ilk olarak 1936’da İtalya’da Caboni tarafından denenmiştir. Yapılan çalışmalarda bakır, nikel, gümüş gibi alüminyuma göre elektropozitif metallerin sulu çözeltilerinin alüminyumun renklendirilmesinde kullanılabileceği belirlenmiştir. Ancak bu çalışmalarda karşıt elektrot ve alternatif akım kullanılmaması yöntemin başarısını kısıtlamıştır.

1940 yılında Elssner, oksitlenmiş alüminyumun renklendirilmesinde kullanılan bakır, nikel, gümüş tozları ve uygulanan alternatif akımın tatmin edici sonuçlar vermediğinden dolayı, daha homojen ve belirgin renk dağılımı elde etmek için renklendirme çözeltisinde kullanılan metal tuzuyla aynı metalden oluşan karşıt elektrot kullanmıştır. Böylece bakır tuzu çözeltisinde kullanılan bakır elektrot ile uygulama süresine bağlı olarak kırmızı, koyu kırmızı ve siyah renkler elde edilmiştir.

Bu konuda daha sonraki uygulamalar 1943 yılında Almanya’da yapılmış, ancak devam eden savaş yüzünden fazla dikkat çekememiştir. Çalışmalarda demir, kobalt, nikel, mangan ve krom tuzlarının çözeltilerine ek olarak 10 g/l’ye kadar arsenik, antimon, bizmut gibi bileşikler kullanılmış ve alternatif akım uygulanmıştır.

Elektrolitik renklendirmenin kusursuzlaştırılmasına ve büyük parçaların homojen bir şekilde renklendirilip büyük anodizasyon şirketlerinde sorunsuz üretimin sağlanmasına, Fuji Manufacturing Corp.’da kimyager olan Dr. Tahei Asada öncülük etmiştir. Bu şekilde üretilen malzemelerin kullanımına Japonya’da 1960’ların başında rastlanırken, diğer ülkelerde endüstriyel olarak 1967 yılına kadar kullanılmamıştır. Bu tarihten sonra ilk olarak Kanada’da Alcan şirketi tarafından “Analok” adıyla tescillenen yöntemle birlikte, birçok şirket bu pazara girmiş ve birçok farklı yöntem tescillenmiştir.

4.3.3.2 Elektrolitik Renklendirme Yöntemleri

Çoğu yöntem bronzdan siyaha kadar farklı tonlarda renkler elde etmek için nikel, kobalt veya kalay esaslı elektrolitler kullanılarak yapılmaktadır. Renklendirme için gerekli anodik film çeşitli çözeltilerden elde edilebilse de çok büyük bir oranda sülfürik asit anodizasyonu kullanılmaktadır. Normal koşullarda anodize edilmiş malzeme metal tuzu çözeltisine daldırılıp alternatif akım uygulanarak renklendirme sağlanır. Elde edilen renk tonu temel olarak kullanılan metal tuzuna, uygulanan voltaja ve renklendirme süresine bağlıdır. Bu durum tablo 4.3’te görülmektedir. Renklendirmeden sonra numuneye geleneksel yolla kapama işlemi uygulanır.

Tablo 4.3: Fuji yönteminde renklendirmeyeyle ilgili örnekler [1].

Renklendirme banyosu	Süre (dk)	Gerilim (V)	Renk	
sülfürik asit	15 g/l	5	20	kahverengi
gümüş nitrat	1.5			
borik asit	25 g/l	10	15	siyah
kobalt sülfat	20			
amonyum sülfat	15			
borik asit	25 g/l	10	20	mavi
nikel sülfat	20			
amonyum sülfat	15			
sülfürik asit	7 g/l	10	13	kırmızı
bakır sülfat	20			
sülfürik asit	15 g/l	10	20	koyu altın
sodyum tellurit	1.5			

Elektrolitik renklendirmenin avantajlarından başlıcaları; özel alaşımların kullanılma zorunluluğunun olmaması, renklerin büyük ölçüde film kalınlığına bağlı olmaması, diğer yöntemlere göre maliyetin oldukça düşük ve dayanımın yüksek olmasıdır.

Bu metal tuzlarına ek olarak selenyum çözeltisinde kırmızı, manganda sarı ya da altın rengi, çinkoda kahverengi, kadmiyumda koyu kahverengi, kurşunda siyah ve kromda yeşil renkli kaplamalar elde edilebilir. Elektrolitik renklendirme işleminde en yaygın kullanılan yöntemler aşağıda incelenmiştir.

Nikel Esaslı Elektrolitik Renklendirme

Elektrolitik renklendirmenin ilk zamanlarından beri özellikle nikel esaslı elektrolitik renklendirmenin endüstriyel gelişimi üzerinde durulmuştur. Asada koyu renk eldesinde karşılaşılan yüzeyde pullanma sorununun giderilmesinde nikel karşıt elektrot kullanmanın grafitte göre daha iyi sonuç verdiğini ifade etmiştir. Ayrıca nikel elektrot ile elektrolitin pH'ı daha iyi kontrol edilebilmektedir.

Tavsiye edilen elektrolit içeriği şu şekilde olmaktadır:

- Nikel sülfat 30g/l
- Borik asit 30 g/l

- Amonyum sülfat 15 g/l
- pH 3.5-5.5

Bu tip elektrolitte koyu bronz renk 5 dakikalık işlemle elde edilir. Borik asit tampon madde görevindedir ve bütün nikel esaslı çözeltilerde bulunur. Amonyum sülfat ise elektrolitin iletkenliğini arttırmak için eklenir. Pechiney, yapılan deneylerde daha yüksek miktarda nikel sülfat (50-150 g/l) ve borik asit (45-60 g/l) kullanmış ve koyu renklerin eldesinde sorun yaşamamıştır. Diğer yandan, Alcan, iç yüzeylerin ve kör noktaların renklenebilirliğini arttırmak için çözeltilere 2 g/l'den az olacak şekilde magnezyum sülfat eklemeyi önermiştir.

Nikel esaslı çözeltilerde bulunan düşük miktardaki alüminyum renklendirme sırasında sorun teşkil etmektedir. Buna göre Alcan, renklendirme çözeltisinin daha yüksek pH değerinde (4.7'nin üzeri) yapılmasını ve böylece alüminyum çözünme hızının azalmasını tavsiye etmiştir. Bu tip çözeltilerin pH kontrolü zordur ve az miktarda mono-, di- veya tri- etanolamin bu amaçla kullanımı Alusuisse tarafından ortaya çıkarılmıştır. pH kontrolü için diğer bir alternatif yöntem ise ağır metal karbonatları, oksitleri, hidroksitleri veya hidroksikarbonatların kullanımıdır.

Nikel esaslı elektrolitlerde karşılaşılan diğer bir problem ise siyah ya da çok koyu renklerin üretiminin zorluktur. Bu duruma en genel çözüm nikel banyosuna az miktarda bakır tuzu eklemektir. Pechiney 1-7 g/l bakır iyonu ekleyip 0.4 A/dm² akım yoğunluğunda 15 dakika bekletmiş ve kaliteli siyah yüzey elde etmiştir. Alusuisse ise 0.02-0.75 g/l gibi çok daha az miktarda bakır tuzu eklemiş ve hem siyah yüzey hem de daha homojen dağılımlı bronz tonlar elde etmiştir. Pechiney tarafından önerilen başka bir yaklaşım ise nikel sülfamat esaslı elektrolit kullanmaktır. Bu yöntemde alternatif akım yerine, renklendirme süresince devamlı olarak kesilip tekrar açılan doğru akım kaynağı kullanılmıştır. 0.2-1.6 mol/l'lik nikel sülfamat ve 25-50 g/l borik asit içeren çözeltiyle 15-35 °C'lik sıcaklıkta açık bronzdan siyaha kadar renk tonları elde edilmiştir. Akımın sürekli kesilip açılması, doğru akımla renklendirmede karşılaşılan pullanma problemini önler ve renklenme hızını artırır.

Sonuç olarak nikel banyolarının temelini genellikle nikel sülfat ve borik asit çözeltileri oluşturur ve pH değeri 3.5-5.5 olup uygulama sıcaklığı aralığı 15-35 °C'dir. Çok açıktan çok koyuya bronz tonlar ve hatta siyah renk eldesi için gerekli renklendirme gerilimi 10-18 Volt civarında olup geçen akım yoğunluğu 0.1-0.5

A/dm²'dir. Kobalt ve kalay esaslı banyolar gibi diğer pek çok elektrolitle karşılaştırıldığında maliyeti düşüktür ancak alüminyum ve sodyum gibi iyonların bulaşmasına karşı hassas olduğundan uygulaması en zor yöntemdir. Ayrıca siyah renk elde etmek zordur ve yüzeyde pullanma görülebilir. Yine de günümüzde özellikle Japonya'da, nikel esaslı renklendirme yaygın biçimde kullanılmaktadır ve yukarıda bahsedilen problemler, hassas elektrolit hazırlığı ve uygulama koşulları ile elimine edilmiştir.

Kobalt Esaslı Elektrolitler

Bu tip elektrolitler nikel esaslı olanlara benzer yöntemle hazırlanmaktadır. Asada'ya, göre siyah renk elde etmek için 15 g/l borik asit ve 15 g/l kobalt sülfat çözeltisinden oluşur ve pH değeri 5.8'dir. Nikel esaslı elektrolitlerdeki gibi renklendirme etkisini arttırmak için çözeltiye amonyum sülfat ve magnezyum sülfat eklenebilir.

Kobalt esaslı renklendirmeyi nikel esaslı olandan ayıran başlıca etkenler, sodyum ve alüminyuma olan hassasiyetin az olması dolayısıyla daha kolay hazırlanabilmesi, yüzeyde pullanmaya karşı daha güvenilir olması ve koyu tondan siyaha kadar olan renklerin daha kolay elde edilebilmesidir. Nikel esaslı elektrolit ile karşılaştırıldığında bu yöntemin dezavantajı kobalt tuzunun pahalı olmasıdır. Ancak çözeltideki kobalt tuzunun azalması renklendirme işleminden ziyade malzemenin çözeltiye daldırılıp çıkartılması sırasında oluşmaktadır. Böylece çıkarılan malzemenin üzerinde kalan tuzların çözeltiye geri aktarımı bu maliyeti düşürmektedir.

Kalay Esaslı Elektrolitler

Bir diğer yaygın kullanılan renklendirme kalay banyosu ile yapılır. Göhausen tarafından yapılan araştırmalarda bu tip çözeltilerin 8-10 g/l kalay sülfat, 16-22 g/l sülfürik asit içermesi gerektiği ve pH değerinin 1'e yakın olduğu sonucuna varılmıştır. Çözeltiye aynı zamanda fenol sülfonik asit gibi dengeleyiciler de ilave edilebilir. Renklendirme işlemi 20-24 °C sıcaklıklarda ve 10-18 Volt arası gerilim değerlerinde yapılır. Renklendirme süresi istenilen renge göre açık bronz için 10 saniyeden siyah için 15 dakikaya kadar değişir.

Bu elektrolitin diğer elementlere ve kirliliğe hassasiyeti azdır, hazırlama ve uygulama açısından oldukça kolay bir işlemdir. Bu yöntemde karşılaşılan başlıca

problemler çözeltideki kalay sülfatın kolayca okside olarak kullanılamaz hale gelmesi ve düşük pH'dan dolayı anodik filmin zarar görmesidir.

Bakır Esaslı Elektrolitler

Elektrolitik renklendirmede en eski kullanılan tip bakır esaslı elektrolitlerdir. Japonya'da 1960'ların başından beri inşaat sektöründe kullanılmaktadır. Tipik formülü, 25 g/l bakır sülfat ve 5-6 g/l sülfürik asit olup pH değeri 1-1.5'tir. Elde edilebilen renk skalası pembeden kırmızıya ve daha sonra da siyaha doğru değişir ve bu yönüyle elektrolitler arasında tektir. Çevresel sıcaklıklarda ve 10-20 Volt arası gerilimde uygulanır. Kirlenmeye karşı hassasiyeti yoktur.

4.3.3.3 Elektrolitik Renklendirme Uygulamalarında Dikkat Edilmesi Gereken

Konular

Elektrolitik renklendirme hakkında şimdiye kadar anlatılanlara ek olarak, uygulamayı etkileyecek birkaç faktör de bu başlıkta toplanmıştır.

Öncelikle elektrolitik renklendirme işlemi anodizasyonla renklendirmeden farklı olarak çoğu alaşıma uygulanabilmesine rağmen, yine de bazı dezavantajları oluşturmaktadır. Bu yöntem en tatmin edici sonuçlar Al-Mg alaşımları (5000 serisi) ve Al-Mg-Si alaşımları (6000 serisi) ile alınmaktadır. Yüksek silikon içeriğine sahip 4000 serisi gibi alaşımlar ile yüksek bakır içeriğine sahip 2000 serisi alaşımlarda ise ciddi renklendirme problemleri oluşmaktadır. Bunun esas nedeni, bu alaşımlardaki intermetalik parçacıkların koruyucu tabakayı geçerek bu noktalarda yüksek akım geçişine neden olması ve hidrojen oluşturarak renklendirmeyi bozmasıdır.

Renklendirilecek malzemeyi çözeltiye daldırmakta kullanılan tutucunun kullanımı da dikkatle yapılmalıdır. Çoğu elektrolitik renklendirme yönteminde parçanın iç kısmında kalan yüzeylerin ve küçük boşlukların doldurulması, sülfürik asit anodizasyonuna göre daha zordur. Bu tip parçalarda merkezi bir elektrot kullanılabilir. Ayrıca tutucular, homojen renk dağılımı sağlanması için düzgün yerleştirilmelidirler. Tutucular malzemeyi sıkı bir şekilde sabitlemeli ve anodize edilmiş kısımla temas sağlanmalıdır. Anodize edilmiş kısmın elektriksel direnci çok yüksek olduğundan, bu noktadan yapılacak sabitleme sonucu akım düzgün geçmez ve renklendirme ya kısmen olur ya da hiç olmaz.

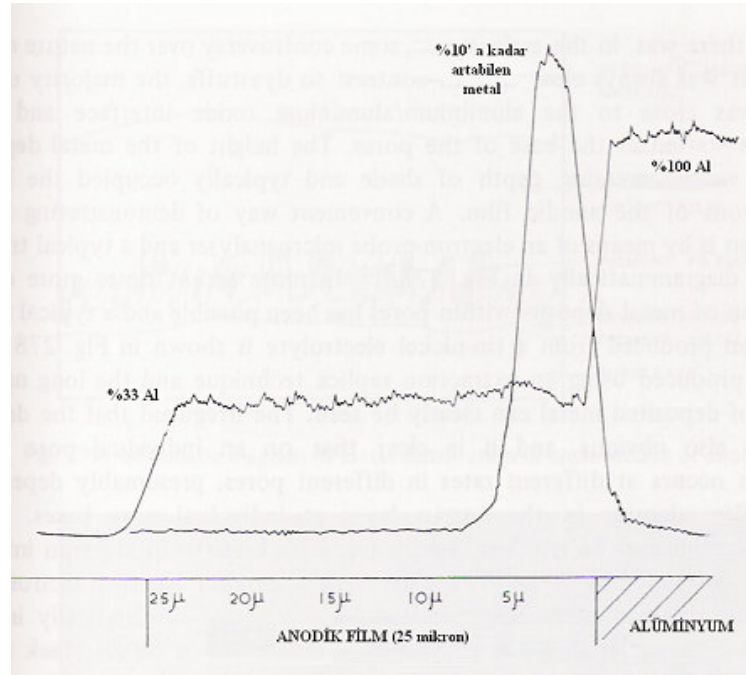
Anodizasyon ve renklendirme arasında malzemeyi durulamak ta diğerk bir önemli konudur. Özellikle 4-6 gibi pH değeri yüksek ve alüminyum miktarına hassas elektrolitler için yüzeydeki alüminyumun temizlenmesi gereklidir.

Elektrolit içindeki kimyasalların iyi karışmış olması gerekir. Sıcaklık kontrolü hassas şekilde yapılmasa da 30 °C'nin üzerindeki uygulamalarda, özellikle koyu renk eldesinde problem yaşanabilmektedir.

4.3.3.4 Elektrolitik Renklendirmenin Mekanizması ve Renk Oluşumu

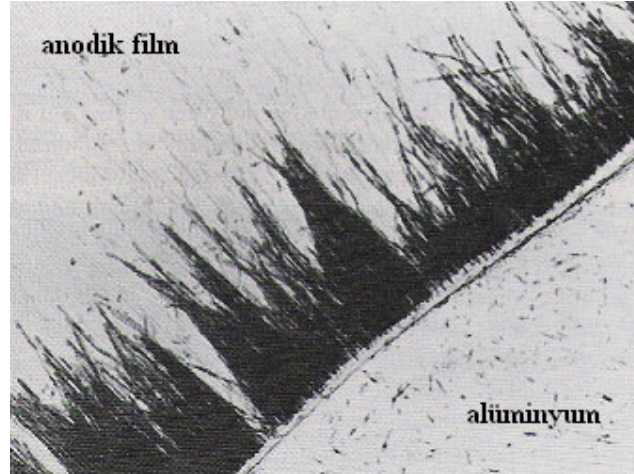
Elektrolitik renklendirme uygulamalarının ilk zamanlarında araştırmacılar, işlemin mekanizması hakkında çok az bilgi sahibiydi. Öncelikle amaç porlarda biriken boya pigmentlerinin metalik mi yoksa bir metal bileşiğı mi olduğunu belirlemek oldu. Ancak bunun belirlenmesinde karşılaşılan en büyük problem boya tabakasının çok ince olmasından kaynaklanmıştır.

Asada ilk patent çalışmalarında, biriken maddenin metal oksit ya da hidroksit fazında olduğunu savunsa da, sonraki çalışmalarda birikimin genel olarak metalik parçacıklardan oluştuğı gözlenmiştir. Laser, kalay ve bakır esaslı elektrolitleri X-ışını yardımıyla incelemiş ve biriken maddenin metalik karakterde olduğunu görmüştür. Sandera, araştırmayı genişleterek; nikel, kobalt, bakır, kalay, gümüş, molibden, demir ve altın banyolarında renklendirilen malzemeleri X-ışını ve spektroskopik yöntemlerle incelemiştir. Elektron spektroskopisi genel olarak oksit varlığını gösterse de diğerk bütün yöntemler birikmelerin büyük oranda metalik olduğu sonucunu vermiştir.



Şekil 4.2: Elektrolitik renklendirilmiş anodik filmin analizi [1].

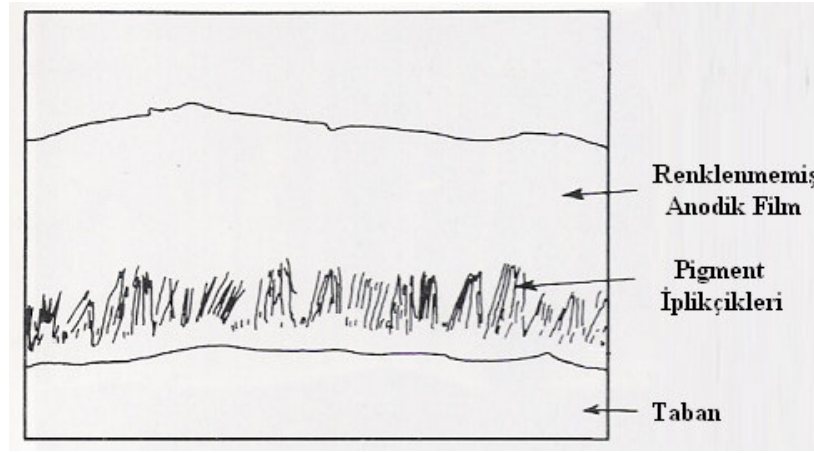
Cohen kalay esaslı elektrolitlerde Mössbauer spektroskopisiyle, Saji bakır esaslı elektrolitlerde, Sato ve Sakai ise nikel esaslı elektrolitlerde yaptıkları incelemelerde porlardaki birikmelerin metalik fazda olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 4.3: Kalay-nikel çözeltisinde renklendirilmiş film kesiti (x30 000) [1].

Porlarda biriken pigmentlerin yapısı tartışılmaktayken, birikmenin alüminyum/alüminyum oksit ara yüzeyine yakın olduğu ve porların tabanından başladığı herkesçe kesin olarak bilinmekteydi. Metal çökeltilerin yüksekliği, renk

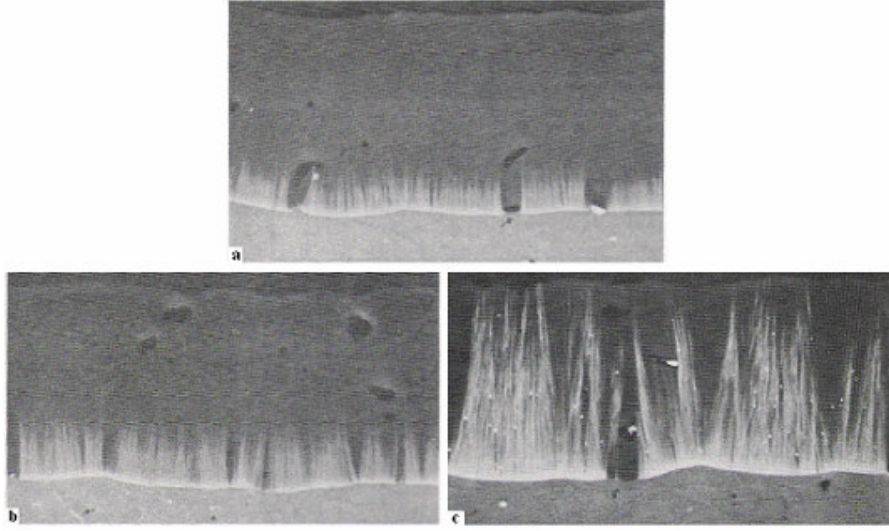
tonu koyulaştıkça artmakta ve genellikle anodik filmin tabanından itibaren 2-10 mikron seviyesinde olmaktadır. Bu duruma uygun inceleme yöntemlerinden biri elektron-prob mikroanaliz yöntemiyle elde edilen grafik şekil 4.2’de görülmektedir. Porlardaki metal çökeltileri de direkt olarak gözlenebilmektedir. Şekil 4.3’te replika çıkarma yöntemiyle elde edilmiş kalay-nikel elektrolitik renklendirmesi yapılmış bir numuneye ait görüntü verilmiştir. Bu görüntüde uzun ve dar metal sütunlar açıkça seçilmektedir. Aynı zamanda çökelti uzunluklarının düzensizliği de oldukça belli olup, çökelti farklı porlarda farklı hızlarda oluşmaktadır. Bu duruma her bir por tabanındaki koruyucu katmanın kusur yoğunluğuna göre değişmesinin neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.4: Anodik film kesitinde metal dağılım şeması [1].

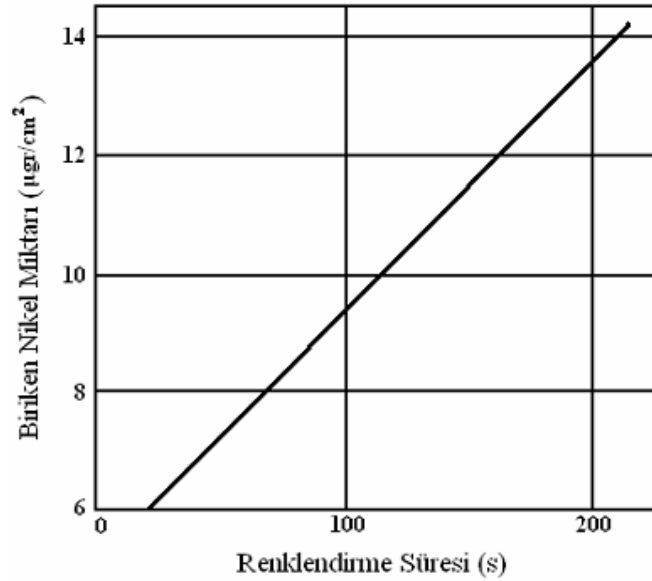
Metal dağılımı ayrıca tarama elektron mikroskobuyla birlikte uygulanan ve Amor tarafından geliştirilen geri saçılımlı elektron görüntüsüyle de görülebilmektedir. Bu teknikle elde edilen sonuçlar şekil 4.4’te şematize edilmiştir. Yine bu teknikle çekilmiş koyu bronz ve siyah renkli filmlerin görüntüleri diğer şekillerde görülmektedir.

Şekillerde rengin koyuluk derecesi arttıkça metal dağılımının da düzensizleştiği görülmektedir. Aynı zamanda şekil 4.5’te gösterilen kalay boyasıyla elde edilmiş siyah yüzeydeki metal birikiminin, aynı şekilde gösterilen kobalt banyosuyla elde edilmiş siyah yüzeydeki metal birikimden çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumla sık sık karşılaşılmasının nedeni kalay ve bakır esaslı elektrolitlerde çökelen metalin yüzeye çıkmak istemesidir. Bu durum korozyon direncinin azalmasına ve kapama işleminde problemlere neden olduğundan, renklendirme sırasında oluşumu engellenmelidir.



Şekil 4.5: 25 mikron kalınlığında farklı çözeltilerde renklendirilmiş anodik film kesitlerinde metal dağılımları: (a) (nikel esaslı); (b) (kobalt esaslı); (c) (kalay esaslı) (x2500) [1].

Çökelmiş metalin kesin ağırlığı tam olarak ölçülememekle birlikte kalay banyosunda renklendirilmiş malzemeler için $5\text{-}20\text{ mg/dm}^2$ 'dir. Hirayama, nikel renklendirmesi için renklendirme süresi ve çökeltme miktarı arasındaki ilişkiyi araştırmış ve şekil 3.6'daki grafiği elde etmiştir. Bu deneylerde kullanılan elektrolitin içeriği 25 g/l nikel sülfat, 25 g/l borik asit, 15 g/l amonyum sülfat ve 10 g/l magnezyum sülfat olup pH değeri 5 ve renklendirme gerilimi 10 Volt'tur. Şekilde görülen çökeltme ağırlığı $6\text{-}14\text{ mg/dm}^2$ 'dir.



Şekil 4.6: Renklendirme süresi ve biriken metal miktarı arasındaki ilişki [1].

Metalin çökmesi sinüsoidal alternatif akım eğrisinin katodik kısmında, porların tabanında oluşur ve koruyucu tabakayı delmez. Bu durumda akım eğrisinin anodik kısmının neden önemli olduğu ve doru akımla renklendirmenin neden zor olduğu sorularına yanıt bulmak gerekir. Thompson ve Wood'a göre alternatif akımın kullanılması, doğru akıma göre koruyucu tabakadaki daha fazla kusuru aktive eder ve bu durum daha yüksek oranda porun metalle dolmasını sağlar. Bir başka deyişle, alternatif akım koşullarında koruyucu oksit tabakası kesintiye uğrayarak, delinerek veya termal genişlemeye maruz kalarak metalin çökmesine yardımcı olur. Akım voltajını ve frekansını arttırmak renklendirme hızını artırır ancak aşırı yüksek değerler filmde dökülmelere yol açar.

Son olarak değinilmesi gereken bir konu da elektrolitik renklendirmede renklerin fiziksel olarak nasıl oluştuğudur. Bu duruma neden olan olaylar kesin olarak bilinemesi de birkaç farklı görüş kabul edilmektedir. Çoğu gözlemciye göre, porlardaki metal parçacıkları ışığı absorbe ederek renk veren boya maddelerinin tersine, ışık saçıcı merkezler olarak davranırlar. Bunun nedeni metal çökeltilerinin ışığın dalga boylarıyla karşılaştırıldığında daha küçük olması, yani büyük oranda dalga boyuna bağlı olan Rayleigh tipi olmasıdır. Böylece spektrumun mavi ucu kırmızı uca göre daha çok saçılır (film içinde daha fazla soğurulur) ve ışık kahverengi veya bronz olarak görünür.

Çökelme sütunları yükseldikçe, sütunların arasında çoklu saçılmadan oluşan ışık kaybı da artar ve daha koyu renkler ortaya çıkar. Böylece saçılma merkezlerinin dizilimi, görünen renkten sorumlu olur ve bu da metallerin neden benzer renk skalasına sahip olduklarını açıklar. Sadece bakır gibi fazla renklenmiş metaller farklı renk skalası oluşturur. Goad ve Moskovits renkleri porların içindeki metal parçacıklarıyla temellendirmiş ancak porlarda biriken ince parçacıkların varlığını direkt tam olarak doğrulayamamıştır. Yine de teoriyi destekleyen nokta anodizasyon renklendirmesiyle benzer renklerin elde edilmesinin, filmdeki serbest alüminyumun varlığı ile ilişkilendirilmesidir. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda, kırmızı, sarı, mavi gibi daha canlı renkler elektrolitik renklendirme yöntemiyle üretilmiş ve renklerin normal ışık saçılımı yerine optik engelleme ile oluştuğu gösterilmiştir.

4.3.3.5 Elektrolitik Renklendirme Uygulanan Kaplamaların Genel Özellikleri

Bu yöntemle renklendirilmiş malzemelerin özellikleri, sülfürik asit anodizasyonu ile oksitlenmiş filmlerle benzerdir. Aşınma ve korozyon direnci ile kapama kalitesi yüksektir, renklendirme işleminden etkilenmez. Nikel, kobalt ve kalay esaslı renklendirmelerde ışığa dayanım oldukça iyidir. Bu durum mimari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmalarına neden olmaktadır. Bakır esaslı elektrolitlerde üretilmiş açık pembe ve açık kırmızı renkler ile gümüş ve selenyumlu elektrolitlerde üretilmiş altın renkli malzemeler renk değişimine ve solmaya daha yatkındırlar, bu nedenle dış uygulamalarda dikkatli kullanılmalıdırlar. Sheasby ve Cooke nikel ve kobalt banyolarında bronz renkle renklendirdikleri malzemeleri 200 saat yoğun morötesi ışına maruz bırakmış ve belirgin bir renk değişimi oluşmadığını görmüşlerdir. Bu durum, bazı boyalı yüzeylerin 24 saat bile dayanamadığı göz önüne alındığında oldukça başarılı bir sonuçtur. İngiltere’de konuyla ilişkin yapılan çalışma, 24 saatlik mor ötesi ışın altında tutulmanın, dış ortamda 8 yıla denk olduğunu göstermiştir.

Nikel ve kobalt banyosunda renklendirilmiş malzemelerin aşınma dirençleri, sülfürik asitle anodize edilmiş yüzeylerle hemen hemen aynıdır. Ancak bakır ve kalay gibi pH değeri çok düşük banyolarda aşınma direnci bir miktar azalır. Bu durum anodizasyon sırasında yüksek akım ve düşük sıcaklık uygulanarak önlenabilir.

Elektrolitik renklendirilmiş malzeme ile sadece anodize edilmiş malzeme arasında her zaman bir miktar korozyon direnci farkı vardır ve siyaha doğru gidildikçe korozyon direnci azalır. Patre ve Colombier nikel, kobalt ve kalay esaslı elektrolitlerde renklendirilmiş malzemeleri 8 yıl boyunca gözlemleyerek bu sonuca varmışlardır. Renklendirilmiş malzemelerin korozyon direncini arttırmak için uzun kapama süreleri uygulanabilir.

Son olarak, elektrolitik yolla elde edilen renkler, diğer yöntemlere oranla ısıya daha dayanıklıdırlar. Cooke ve Sheasby nikel ve kobalt esaslı elektrolitlerde bronz renkle renklendirilmiş malzemeleri incelemiş ve 550 °C’de 1 saat bozulmadan kalabildiğini görmüşlerdir. Bakır ve kalay banyosunda renklendirilmiş malzemelerin ısı dayanımı daha düşüktür, buna rağmen 250-300 °C’ye kadar herhangi bir bozulma olmaz. Bu durum özellikle reflektör uygulamaları gibi yüzey sıcaklığının yüksek olduğu yerlerde önemli avantaj sağlar.

5. ANODİK OKSİT FİLMİN KAPAMA İŞLEMİ

5.1 Giriş

Kapama işlemi, anodize edilmiş malzemenin kullanım performansında en az film kalınlığı kadar önemli olmakla beraber, kısaca yüzeydeki gözeneklerin çeşitli yöntemlerle kapatılmasıdır. Gözeneklerin kapatılmasının amacı, kaplamanın korozyon direncini arttırmak, yüzeydeki boyaların kalıcılığını sağlamak, parmak izi hassasiyetini azaltmak ve kapama yapılmamış yüzeylerde oluşan yapışkanlığı gidermektir.

Anodik oksit filmin gözenekli yapısı bir yandan malzemeye iyi boyanabilme özelliği verirken diğer yandan ise korozif maddelerin gözeneklerden ilerleyerek koruyucu oksit tabakasına ulaşmalarını ve çok ince olan bu yüzeyi de geçerek metale zarar verebilmelerine neden olur. Dolayısıyla çevre şartlarında oksit tabakalarının koruyucu özelliği sınırlıdır ve anodik oksidasyondan sonra gözeneklerin kapatılması gerekir. Bu kapama işlemi yağlama, reçineleme ve boyama ile de sağlanabilir. Ancak yağ ve reçineler yeterince dayanıklı olmadıklarından, boyalar ise metalin dış görünüşünü değiştirdiğinden, gözeneklerin kapatılması daha farklı yollardan sağlanır.

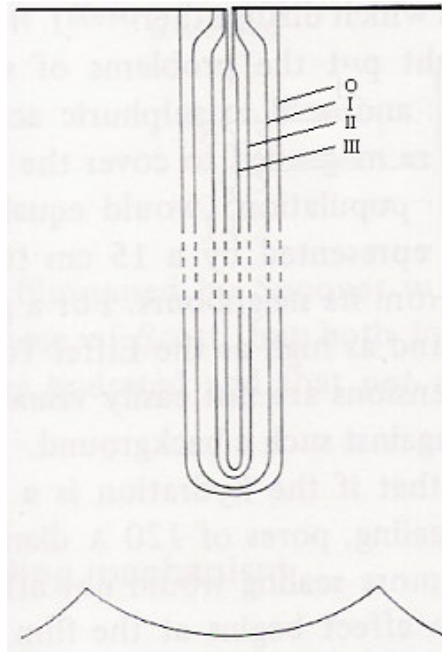
5.2 Kapama Yöntemleri

Günümüzde çoğu tesis kapama işlemini pH değeri 5.5-6.5 olan, 95-100 °C'deki deiyonize su ile 30-60 dakika arasında gerçekleştirir. Düşük pH değeri kapama kalitesini düşürdüğünden Sheasby, tampon madde olarak 1 g/l amonyum asetat ilavesinin, kapama banyosunun kontrolü ve ömrü açısından faydalı olduğunu göstermiştir. Kapama işlemi için gereken yüksek enerji ve dolayısıyla yüksek maliyet, araştırmacıları daha düşük sıcaklıkta ve kısa sürede uygulanabilecek kapama yöntemleri aramalarına neden olmuştur. Özellikle boyanmış malzemeler için kapama banyosuna nikel asetat veya kobalt asetat konarak kaynama noktasının altında (85 °C civarında) kapama işlemi yapılabilir. Ayrıca kapama tankındaki sıvı yüzeyi plastik toplanarak banyodaki buhar çıkışı ve ısı kaybı engellenebilir. Bir diğer alternatif ise oldukça verimli bir yöntem olan buhar ile kapamadır. Bu yöntemde

suyun saflığı da kendiliğinden sağlanmış olur. Ancak buhara katkı maddesi eklenemediğinden yüzeyde iğnesel kristalli böhmitten oluşan bir örtü tabakası meydana gelir. Kalınlığı 1 μm 'yi geçmeyen bu örtü filmi, mekanik özelliklerinin kötü oluşu, boyandığında lekeli bir görünüm alışı ve iğnesel yapısıyla absorblama özelliğinin yüksek oluşu nedeniyle istenmez. Bunu önlemek için malzeme 75-80 °C'de nikel banyosunda bir süre tutulduktan sonra buharla kapama yapılabilir. Bir başka yöntem ise anodize edilmiş parçaların 15 dakika boyunca kaynama sıcaklığında, yüksek konsantrasyonlarda örtü gidericiler içeren çözeltilerde tutulduktan sonra buharla işleme sokmaktır [4].

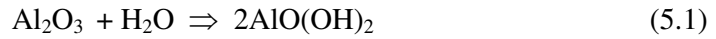
5.3 Kapama İşleminin Oluşum Mekanizması

Kaynama noktasına yakın sıcaklıktaki suyla veya buharla kapama işlemlerinin oluşum mekanizmaları ilk bakışta basit görünmektedir. Alüminyum oksidi böhmite gibi hidratlarından birine dönüştürmek, hacimsel olarak bir artışa neden olur ve bu da poröz yapıyı kapamaya yardımcı olur. Böylece hem sıvı geçirmeyen hem de daha kararlı bir bileşik olduğundan, çoğu kimyasal etkiye karşı daha dirençli bir yapı oluşur. Böyle bir açıklama çok genel anlamda kabul görse de işlemin ara mekanizmaları oldukça karmaşıktır.



Şekil 5.1: Kapama işleminin aşamaları [1].

Endüstriyel anodik filmlerin sıcak suyla kapatılmasında hem koruyucu oksit tabakası hem de poröz tabaka hidratlaşır, yani su alır. Kısa bir süre sonra porların içindeki su sirkülasyonu azalır ve sadece kaplamanın en dış katmanı por kanallarının üst kısmını kapayana kadar hidratlaşır (şekil 5.1). Böylece anodik oksit kaplamanın yapısı fazla değişmemiş gibi görünür. Ancak Ginsberg ve Wefers, elektron mikroskopunda, iğne şeklinde kristallerin oksit kaplama içinde oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu kristaller fiber şeklinde büyür ve γ -AlOOH'tan meydana gelirler. Bir süre sonra kristaller içeriden yüzeye doğru büyüyen yapışık bir tabaka oluşturur. Sıcak su kapama işleminde böhmit oluşumu şu reaksiyonla gerçekleşir:



Oluşan bileşik hidroksit iyonlarının kafesten geçip yüzeye doğru çıkmasını sağlar. Son olarak ise hidrojen iyonları termal olarak difüzyona uğrayıp filmin içinden geçerler.

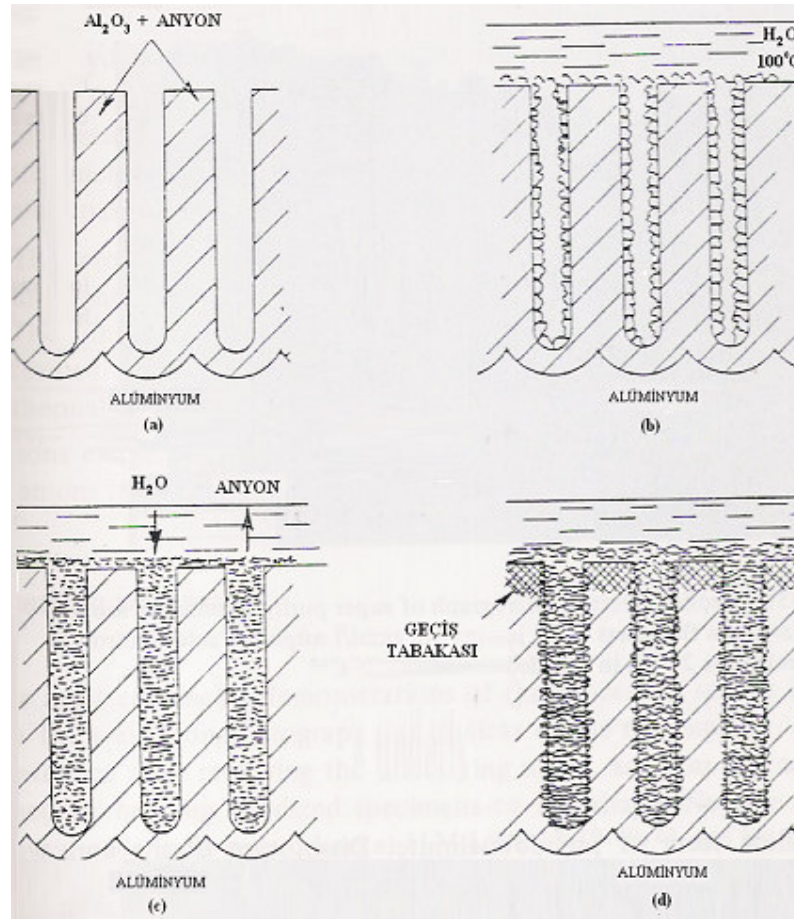
Sülfürik asit anodizasyonu yapılmış film, amorf alüminyum oksit ve bir miktar da alüminyum sülfattan meydana gelir. Su ve böhmit yok denecek kadar azdır. Kapama sırasında yüzeyin gözeneklerinde çok miktarda su ve anyon birikir. B. A. Scott, kapama işlemi uygulanmış sülfürik asit anodizasyonlu filmin bileşiminde %72 Al_2O_3 , %15 H_2O ve %13 SO_3 olduğunu tespit etmiştir.

Haar ve Wood nötr bir elektrolitte alternatif akım uygulayarak yaptıkları empendans ölçümlerinde kapama işlemi yapılmamış 15 mikron kalınlığında kaplamanın 19 °C'de 20-25 ohm/cm² iken, 30 dakikalık kapama işleminden sonra 4000 ohm/cm²'ye çıkmıştır. Ancak kapama işleminin 30 dakikadan 60 dakikaya çıkartılmasında bile korozyon direncinde ciddi bir düşüş olmaktadır.

Vedder ve Vermilyea, reaksiyon ürünlerinden yola çıkarak yaptıkları araştırmada kapama sırasında oluşan hidrasyon reaksiyonu ürününün psödoböhmit olduğunu belirlemişlerdir. Çok küçük kristal boyutunda ve hidroksil iyonlarının büyük kısmının böhmitteki gibi sıralandığı psödoböhmitin bileşik hali $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ olup n 1.5 ile 2.5 arasında bir sayıdır.

Wefers, kapama işleminin mekanizması üzerinde uzun süre çalışmalar yapmış, alüminyum oksit filmin hidrasyonunda oluşan kimyasal reaksiyonu tam olarak açıklamıştır. Buna göre, anodik filmi meydana getiren parçacıklar çok küçük

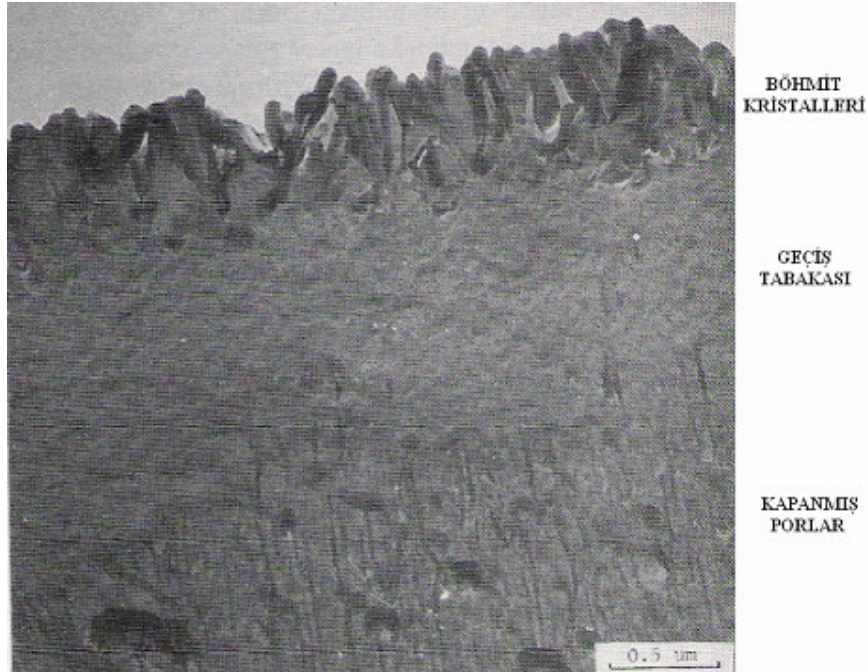
olmalarından dolayı yüksek sıcaklıklarda suyla karşılaştıklarında çözünürler. Bu çözünme, sülfat iyonları gibi birleşmiş asit anyonlarını hareketlendirir ve oksit/sıvı ara yüzeyindeki pH değerini düşürür. Çözeltideki alüminyum konsantrasyonu çözebileceği maksimum değeri aştığında, hidratlaşmış alüminyum oksit, dış film yüzeyindeki por duvarlarında yeniden çöker. Porların içinde oluşan bu reaksiyonun hızı difüzyon kontrollüdür, kapama çözeltisinin pH değerinden ve kimyasal bileşiminden de etkilenir. Film yüzeyindeki konveksiyon akımı, konsantrasyon farkı oluşumunu engeller ve çözünmüş alüminyum hızla çökerek hidroksit jelden oluşan hacimli bir tabaka meydana getirir. pH değerinin artması kristal böhmite oluşumunu kolaylaştırır ve en yüksek değere asit anyonlarının süzülüp hızla yayıldığı katı/sıvı ara yüzeyinde ulaşılır. Böylece kristal böhmite ilk olarak filmin dış yüzeyinde oluşur ve çözeltinin zengin içeriği jel oluşum ürünlerini karşılayarak kristallerin büyümelerini sağlar.



Şekil 5.2: Suda kapama yönteminin genel mekanizması [1].

Bütün bu anlatılanlarla kapama işlemi çok kısaca anyon salınımıyla film ve por duvarlarında başlayan çözünme reaksiyonu ve daha sonra bu maddenin por duvarlarında psödoböhmit oluşturarak yeniden çökmesi, son olarak ta bu jelin film yüzeyinde kristal böhmite dönüşmesi olarak açıklanabilir. Bütün oluşumlar şekil 5.2’de sırasıyla gösterilmektedir. Buradaki ilk yapıda (a), kapama yapılmamış oksit tabakası görülmektedir. Şekil 5.2.b’de jelin por duvarlarında ve filmin dışında çökmesi gösterilmektedir. Sıradaki şekilde, jelin yoğunlaşarak psödoböhmit oluşturduğu; suyun filme ve anyonların çözeltiye geçişiyle kontrollü difüzyon reaksiyonu olduğu gösterilmiştir. Son şekilde de böhmite, yüzeyden başlayarak rekristalizasyonla oluşmaktadır. Geçiş katmanı difüzyonla oluşur. Şekilde gösterilen anodik kaplamanın dış yüzeyinde oluşan geçiş katmanının kalınlığı, kapama işleminin uzunluğuyla orantılıdır. Bu bölgede yüzeyin poröz yapısı tamamen kaybolur. Pratikte uygulanan kapama işlemlerinde bu tabakanın kalınlığı 1 μm ’den azdır.

Yapılan çalışmalar bu tabakanın, renkli anodik filmlerde karşılaşılabilen yanardönerlik özelliğiyle ilgili olabileceğini ortaya koymuştur. Geçiş tabakası şekil 5.3’te açıkça görülmektedir.



Şekil 5.3: 24 saat kaynar suda kapama yapılmış yüzey kesiti [1].

6. OKSİT FİLME ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİK KAZANDIRILMASI

6.1 Giriş

Antibakteriyel maddeler kısaca, bakterilerin üremesini durduran ya da onları yok eden ajanlar olarak tanımlanır ve günümüzde farklı amaçlarla yaygın olarak kullanılırlar.

Alüminyum ise düşük yoğunluk ve dolayısıyla hafiflik avantajı, bu metalin havacılık sanayisinde yaygın olarak kullanımını sağlar. Ancak alüminyumun antibakteriyellik özelliğine sahip olmaması, yüzeyinde mikroorganizmaların kolayca üreyebilmesine neden olur. Bu durumun ise özellikle hassas parçaların korozyona uğramasına neden olduğu belirlenmiştir [5].

Bununla birlikte alüminyum, mutfak eşyalarında, medikal aletlerde ve gıda işleme tesislerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Alüminyum ürünlerin yüzeylerindeki mikroorganizmaların varlığı ve üremeleri, sağlık kriterlerini karşılamamakta ve insan sağlığına zarar vermektedir [6].

Antibakteriyel amaçla kullanılacak alüminyum malzemelerin dekoratif açıdan da kullanışlı olması için, renklendirme işlemiyle birlikte uygulanabilir olması gerekmektedir. Alüminyum oksit tabakasının poröz yapısı içinde biriken metal pigmentleri ile renklenme sağlanırken, renklendirme çözeltisinde bulunan antibakteriyel ajan da bu porlara sızarak istenen antibakteriyellik özelliğini kazandırması beklenmektedir. Dolayısıyla alüminyum ürünlerin antibakteriyel yüzey işlemleri pratikte önemli bir yere sahiptir.

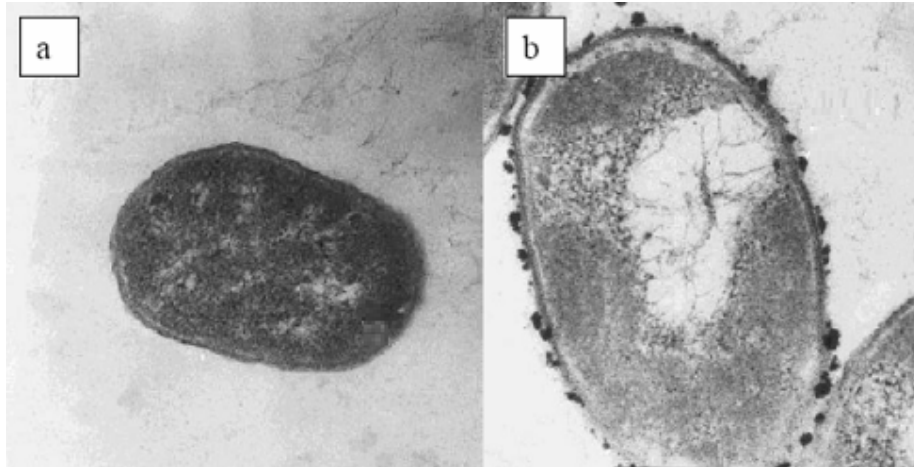
6.2 Gümüşün Antibakteriyel Özelliği

Gümüş parlak, yumuşak beyaz bir metaldir. Doğada element halinde metalik formda bulunur ve diğer elementlerle sülfür, klorür ve nitratlar oluşturur. Saf gümüş parlak metalik beyaz-gri renkte, gümüş nitrat ve gümüş klorür toz olarak beyaz renkte bulunurken, gümüş oksit ve gümüş sülfat griden siyaha kadar renklere sahip olabilirler.

Gümüş saf hava ve suda kararlı olmasına rağmen, yüksek oranda ozon, hidrojen sülfür veya sülfür içeren havayla temas ettiğinde hızlı bir şekilde kararır. Gümüş ayrıca çok yönlü kullanım alanlarından dolayı değerli bir elementtir. Doğadaki gümüş ve gümüş bileşikleri havada ve suda uzun mesafeler kat edebilirler. Gümüşün altından daha ağır olması ve dövülebilmesi, dental dolgularda kullanımını sağlamaktadır. Bununla birlikte görülebilir ışığı mükemmel olarak yansıtan aynalarda çok iyi kaplamalar sağlar [7].

Gümüşün birçok alandaki mikroorganizmaya karşı zehirli etki yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle gümüş temelli bileşikler birçok bakteri uygulamalarında kullanılmaktadır. Genellikle, ağır metallerin bakteri içindeki yüzey proteinlerinde bulunan tiol gruplarıyla reaksiyona giren iyonlar yaydıkları bilinmektedir. Bu proteinler bakteri hücre zarının dışına çıkarlar ve hücre zarı üzerinden besleyicilerin geçişini sağlarlar [8].

Gümüş katılarak anodize edilmiş alüminyumun antibakteriyel özelliği tamamen gümüşe bağlıdır. Gümüşün antibakteriyel mekanizması için iki teori mevcuttur. Birincisi metal gümüş suyla reaksiyona girerek ortama gümüş iyonları salar. Bu gümüş iyonları, seçici enzimlerin sülfidril gruplarıyla ya da bakterideki nükleik asitlerle reaksiyona girerek bakterinin nefes almasını önler ve ölmesine neden olurlar [9]. Bu konudaki bir diğer teori ise, gümüşün sudaki çözünmüş bulunan oksijenle reaksiyona girip aktif oksijen üretmesi ve bakteriyi parçalamasıdır [10].



Şekil 6.1: E. Coli bakterisi (a) (sağlıklı bakteri) ve (b) (gümüşe maruz kalmış bakteri) [8].

Ayrıca gümüş, diğer antibakteriyel metaller olan kurşun ve cıva gibi insana karşı toksik etki yapmaz. Yine bu metaller gibi kansere neden olma ya da sinir sistemine zarar verme gibi etkileri olmadığı bilinmektedir. Günlük yaşamda da kullanılan gümüş paraların, tabakların veya çatal-bıçakların sağlık açısından güvenli olması, gümüşün biyolojik olarak neredeyse tamamen inert olması nedeniyledir ve yutulsa dahi dokular tarafından absorblanmadan vücudu terk eder [6].

Şekil 6.1’de Escherichia coli hücresi ve 12 saat boyunca gümüş nitrat ortamında bulunan E. Coli görülmektedir. Gümüşe maruz kalan bir bakteri hücrelerinde, hücre zarı ile hücre duvarı arasında boşluk oluşur. Daha sonra hücre duvarı granüllerle çevrilir ve bu granüller hücre duvarını yok ederek hücrenin ölmesine neden olurlar. Gümüş kaplı malzemelerin anti-bakteriyel aktivitesi, malzemeden çevreye yayılan gümüş iyonlarının yayılımına bağlıdır. Biyolojik olarak aktif olan tüm gümüş içeren ürünler iyonik gümüş yayarlar. Gümüş katyonu yüksek reaktif bir kimyasal yapıya sahiptir. Gümüş iyon konsantrasyonu ne kadar yüksekse, anti-bakteriyel aktivite o kadar fazla olur. İdeal bir anti-bakteriyel gümüş kaplama, uygun konsantrasyonlarda gümüş iyonlarını suyla birlikte nemlendiğinde vermelidir. Böylece iyonlar filtre edilmiş olurlar ve mikroplara karşı harekete geçerler. Fakat bu durum, kaplama dayanıklılığına zarar verir. Çünkü uzun süre suyla temas ettiğinde, kaplamadaki tüm sınırsız serbest gümüş iyonları çözücüye doğru süzülür. Böyle bir durum kaplamayı daha fazla antibakteriyel faaliyet için yetersiz hale getirir [11].

6.3 Oksit Filmin Gözeneklerinde Gümüşün Çökmesi

Bu işlem elektrolitik renklendirme esasına dayanarak gerçekleştirilir. Dolayısıyla gümüş iyonlarının bulunduğu çözeltiye alüminyum malzeme daldırılarak alternatif akım uygulanır. İşlemden yalnızca gümüş çözeltisi kullanılabileceği gibi, istenilen renklendirme çözeltisine gümüş ekleyerek de çökme sağlanabilir.

S.W. Yao ve arkadaşları, sülfürik asit yöntemiyle farklı gerilimlerde (5V, 15V, 22V) anodize edilmiş saf alüminyum numunelere, 4g/l AgNO₃ ve 20 g/l MgSO₄ içeren çözeltide, 20 °C sıcaklık ve 20 Volt gerilimde 15 dakika boyunca alternatif akım uygulamıştır. Daha sonra porlarda çökelen gümüş miktarını saptamak için alüminyum numune 0.2 mol/l NaOH içeren çözeltide çözündürülmüş ve porlarda biriken gümüş ortaya çıkarılmıştır. Buna göre oksit tabakanın içindeki porlarda ortalama 10-25 nm çapa sahip gümüş nano teller oluştuğu görülmüştür. Anodizasyon

voltajı arttıkça por çapı arttığından, çökelen nano tellerin de çapı artmıştır. Aynı numuneler üzerinde yapılan 4 farklı çeşit bakteri testinde numunelerdeki bakterilerin en az %95'inin öldüğü ve anodizasyon voltajının bu durum üzerinde bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür [6].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Amaç

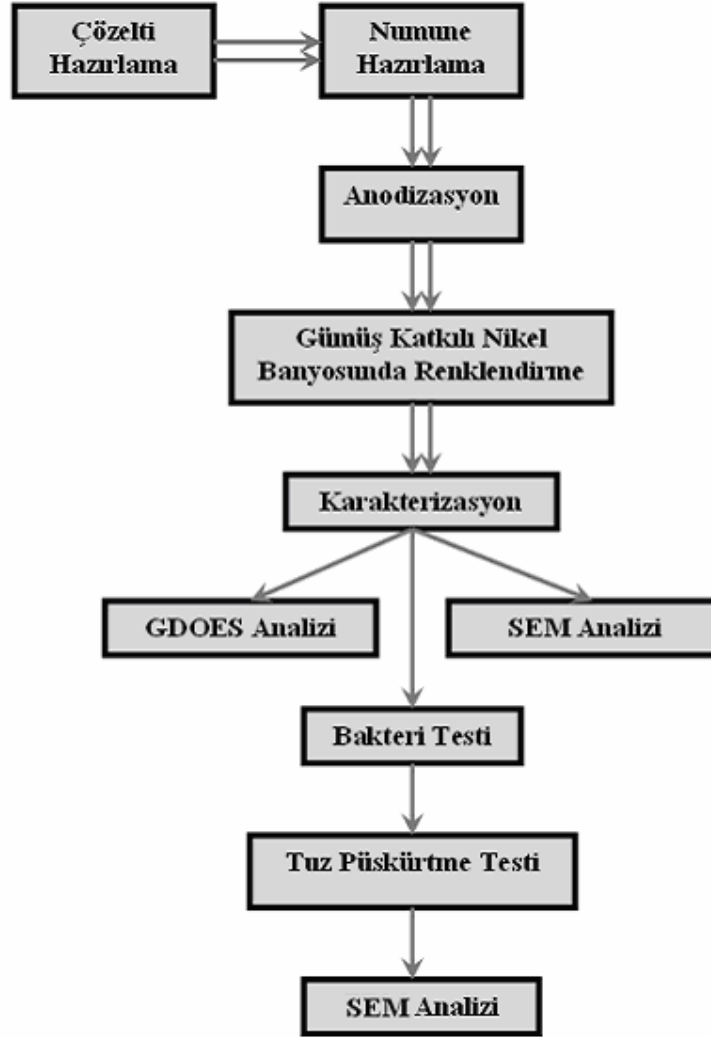
Bu çalışmada, alüminyum malzeme önce anodize edilmiş, daha sonra da renklendirme çözeltisine gümüş katılarak renklendirme sağlanmıştır.

Alüminyumun anodizasyonu sülfürik asit yöntemiyle yapılmış olup, her bir numune 15 dakika anodize edilmiştir.

Renklendirme işlemi ise gümüş katkılı nikel esaslı renklendirme çözeltisinde yapılmıştır ve renklendirme süresine bağlı olarak koyu kahverengi renk elde edilmiştir. Renklendirme çözeltisine gümüş ilavesi malzemeye antibakteriyel özellik kazandırmak için yapılmıştır. Çözeltideki gümüş miktarının antibakteriyellik özelliğine etkisini incelemek için gümüş içerikleri farklı iki ayrı renklendirme çözeltisi kullanılmıştır.

Ayrıca kapama işleminin de antibakteriyel özellik üzerindeki etkisini belirleyebilmek için malzemelere, kapama süresine bağlı olarak üç farklı kapama kalitesi uygulanmıştır.

Böylece çalışmada bu amaca yönelik 12 tür kaplama üretilmiştir. Bunlar; 0.5 g/l gümüş içeren çözeltide renklendirilmiş ve daha sonra kapama kalitesi olarak iyi, orta ve kötü olmak üzere 5 numune; ayrıca 1 g/l gümüş içeren çözeltide renklendirilmiş ve kapama kalitesi iyi, orta ve kötü olan 5 numune şeklindedirler. Bunlara ilave olarak her iki çözeltide de renklendirilmiş ve hiç kapama işlemi yapılmamış 2 numune daha hazırlanmıştır. Daha sonra bu numunelere, bakteri testi, karakterizasyon ve tuz püskürtme testleri uygulanmış ve sonuçlar incelenmiştir. Deneysel çalışmada izlenen yöntem şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1: Deneysel çalışma şeması

Uygulanan tuz püskürtme testi ile gümüş katkılı renklendirme yapıp, farklı kalitelerde kapama işlemi uygulanmış ve hiç uygulanmamış numunelerin korozyon davranışlarını gözlemlemek amaçlanmıştır. Bakteri testleri ise numunelerin antibakteriyel özelliklerinin bu yapıların hangisinde ön plana çıkacağının belirlenmesi için yapılmıştır.

Deneysel çalışmalardan elde edilecek bulgularla korozyon dayancı olumsuz etkilenmeden antibakteriyel özellik gösteren kaplamaların belirlenmesi hedeflenmektedir.

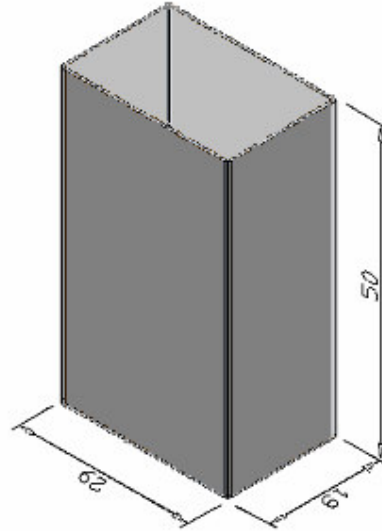
7.2 Deney Koşulları

7.2.1 Deney Malzemeleri

Deneyde kullanılan numune 6063-T5 (AlMg0.5Si) Al boş dikdörtgen prizmadır (şekil 7.2). Numunenin nominal kimyasal bileşimi tablo 7.1’de görülmektedir.

Tablo 7.1: Deneyde kullanılan numunenin nominal kimyasal bileşimi

Si (%)	Mg (%)	Fe (%)	Cr (%)	Cu (%)	Mn (%)	Ti (%)	Diğer
0.20-0.60	0.45-0.90	0.35 en çok	0.10 en çok	0.10 en çok	0.10 en çok	0.10 en çok	0.15 en çok



Şekil 7.2: Deneyde kullanılan Al numunelerin boyutları (mm)

Anodizasyon hücresinde karşıt elektrot olarak Al tankın kendisi, renklendirme hücresinde ise karşıt elektrot olarak 2 adet 302 paslanmaz çelik kullanılmıştır. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler aşağıdaki gibidir:

Kimyasal Temizlemede Kullanılan Çözeltiler:

NaOH çözeltisi %10 (ağırlıkça)

HNO₃ çözeltisi %10 (hacimce)

Anodizasyon Çözeltisi:

H₂SO₄ (150 g/l)

Renklendirme Çözeltisi:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (80.7 g/l) (16.88 g/l nikel denktir)

Ag_2SO_4 (1.446 g/l) (1g/l gümüş denktir)

H_3BO_3 (45 g/l)

$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (41 g/l) (20 g/l MgSO_4)

7.2.2 Kullanılan Cihazlar

Numunelerin kimyasal temizliği için hazırlanan çözeltilerin ısıtılması “Spektral IKA RCT Isıtıcı” ile yapılmıştır.

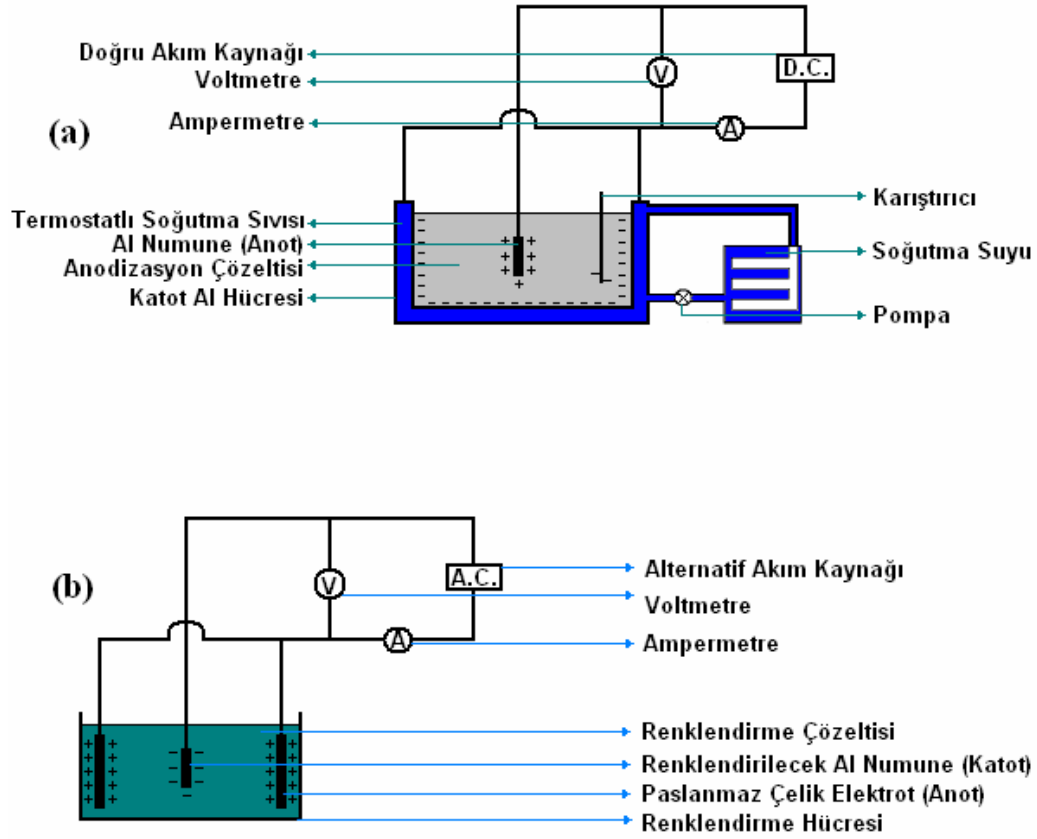
Anodizasyonda doğru akım kaynağı olarak “GW Instek SPS-3610 36V/10A” kullanılmıştır. Ayrıca anodizasyon çözeltisini belirli derecede tutmak için “Thermomix 1442 D, Frigomix 1495 Termostat ve Soğutucu” kullanılmıştır. Yine anodizasyon çözeltisini karıştırılması hava kompresörü ile sağlanmıştır.

Renklendirme işlemi için gerekli alternatif akım kaynağı olarak “Kardeş 220V/12A Varyak” kullanılmıştır. Anodizasyon ve renklendirme gerilim ve akım değerlerinin ölçümünde de ampermetre ve voltmetre kullanılmıştır. Elde edilen oksit tabakalarının kalınlıkları “Fischer Permascope EC” ile ölçülmüştür.

7.2.3 Deney Düzenekleri

Numunelerin hazırlanışı, anodizasyon ve renklendirme olmak üzere iki kademedен oluşmaktadır. Birinci kademede anodizasyon işlemi ile alüminyum numune üzerinde poröz oksit tabakası oluşturulmakta, ikini kademede ise oksit tabakasına renklendirme işlemi uygulanmaktadır.

Anodizasyon ve renklendirme işlemlerinde kullanılan düzenekler şekil 7.3’te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 7.3: Kullanılan deney düzenekleri: (a) Anodizasyon düzeneği ve (b) Renklendirme düzeneği

7.3 Deneyin Yapılışı

7.3.1 Numune Hazırlama

Deneyde kullanılan 5x2.9x1.9 cm boyutlarındaki içi boş alüminyum prizma numuneler, anodizasyon ve renklendirme işleminde kolaylık sağlaması ve telden numuneye elektrik akımının geçmesi için, tepelerinden alüminyum tel ile sıkıca sarıldı. Daha sonra numuneler kimyasal temizleme işlemine tabi tutuldu. Kimyasal temizleme ardı ardına iki kademe yapıldı:

1. Malzemeler 0.1 N NaOH içeren 80-85 °C sıcaklıktaki çözeltiye 1.5-2 dakika daldırıldı. Daha sonra saf suyla durulandı.
2. Oda sıcaklığında %10 HNO₃ içeren çözeltide yaklaşık olarak 20 sn tutuldu ve tekrar distile su ile durulandı. Böylece numuneler anodizasyona hazır hale getirildi.

7.3.2 Anodizasyon

Hazırlanan numunelerin oksitlenmesine fırsat verilmeden anodizasyon işlemi uygulandı. Anodizasyon şartları tablo 6.2'deki gibi hazırlandı.

Tablo 7.2: Uygulanan anodizasyon koşulları

Anodizasyon çözeltisi:	150 g/l H ₂ SO ₄
Anodizasyon çözeltisinin pH'ı:	0.7
Anodizasyon çözeltisinin sıcaklığı:	18 °C
Uygulanan akım yoğunluğu:	2 A/dm ² (sabit)
Gerilim:	17 Volt D.C.
Anodizasyon süresi:	15 dk.

Akım yoğunluğunun 2 A/dm²'de sabit kalması için her bir numunenin toplam yüzey alanı hesaplanarak uygun akım şiddeti bulundu. Buna göre her numunenin toplam yüzey alanı 96 cm² olup gereken akım miktarı 1.92 A olduğu hesaplandı. Böylece numuneler sabit sıcaklık ve akım şiddetinde 15 dakika boyunca anodize edildi. Anodizasyondan sonra numune bol suyla durulandı. Oksit filmi kalınlıkları ölçüldü. Bu koşullarda 15 dakika sonunda 7-10 µm kalınlıkta ve mat gri renkli oksit tabakaları elde edildi.

7.3.3 Renklendirme

Numuneler, anodizasyon işleminden sonra, oksit film tabakasında açık halde bulunan gözeneklerin tıkanmaması için bekletilmeden renklendirme işlemine tabi tutuldu. Anodizasyonun aksine sabit akım yoğunluğu yerine sabit gerilim uygulandı. Yine anodizasyondan farklı olarak işlemin kısa sürmesi ve fazla ısı oluşmaması nedeniyle soğutucu uygulanmadı. Ancak çözelti içindeki gümüşün mevcut sıcaklıkta çökmesini önlemek için işlem öncesi karıştırma yapıldı. Renklendirme koşulları Tablo 7.3'te verildiği gibidir.

Tablo 7.3: Uygulanan renklendirme koşulları

Renklendirme çözeltisi:	NiSO ₄ . 7 H ₂ O (80.7 g/l) MgSO ₄ . 7 H ₂ O (41 g/l) H ₃ BO ₃ (45 g/l) Ag ₂ SO ₄ (1.446 g/l) (1 g/l Ag için) Ag ₂ SO ₄ (0.723 g/l) (0.5 g/l Ag için)
Renklendirme çözeltisinin pH'ı:	3.7
Sıcaklık:	19 °C
Uygulanan gerilim:	14 Volt A.C. (sabit)
Geçen akım yoğunluğu:	0.4-1.2 A/dm ²
Renklendirme süresi:	30 s.
Elde edilen renk:	Kahverengi

5 adet numune 0.5 g/l Ag içeren nikel çözeltisinde, diğer 5 numune ise 1 g/l Ag içeren nikel çözeltisinde renklendirildi. Renklendirme işlemi sonunda numuneler bol suyla durulandı ve kurutuldu. Ayrıca kapama işlemi uygulanmayacak numunelerden 2 tanesi (0 ve 11 numara) 1 dakikalık renklendirmeye tabi tutuldu.

7.3.4 Kapama

Kapama işlemi “Arma Filtre Sistemleri San. Tic. A.Ş.” tarafından özel bir kapama çözeltisinde ve 3 farklı süreye göre tamamlandı. Bu işlem kapama süresinin gümüş yayınımına, dolayısıyla da antibakteriyel özelliğe etkisini incelemek amacıyla yapıldı. Buna göre 0.5 g/l Ag içeren nikel çözeltisinde renklendirilmiş 6 numunenin ve 1 g/l Ag içeren nikel çözeltisinde renklendirilmiş diğer 6 numunenin kapama kaliteleri Tablo 7.4’te verilmiştir.

Tablo 7.4: Numunelerin kapama dereceleri

Numune No	g/l Ag	Kapama Derecesi	Kapama Süresi (dk)	Renklendirme Süresi (s)
0	1	Kapama yapılmadı	0	60
1	1	İyi	12	30
2	1	Orta	8	30
3	1	Kötü	4	30
4	1	İyi	12	30
5	1	Orta	8	30
6	0.5	Kötü	4	30
7	0.5	İyi	12	30
8	0.5	Orta	8	30
9	0.5	İyi	12	30
10	0.5	Kötü	4	30
11	0.5	Kapama yapılmadı	0	60

Kapama süresi arttıkça kapama derecesi de artmaktadır. Böylece numunelerin gözenekleri daha fazla kapanmakta ve gümüş iyonlarının yüzeye çıkışı zorlaşmaktadır. Bu durumda kapama yapılmamış numunelerin, kapama yapılmış numunelere göre daha fazla antibakteriyel özelliğe sahip olabileceği düşünülmüştür.

7.3.5 Bakteri Testi

Bakteri testlerinde, BL21 *Escherichia coli* (*E. coli*) bakteri hücreleri kullanılmıştır. Bakteri stoku önce katı besiyerine ekilip gece boyunca 37 °C’de bekletilmiştir. Katı besiyerinden toplanan koloniler 50 ml sıvı besiyerine ekilerek yine gece boyunca 37 °C’de çalkalanmaya bırakılmıştır. Ertesi gün, sıvı besiyerinden 100 µl bakteri süspansiyonu alınarak 10 ml %0.9 NaCl çözeltisi ile seyreltilmiştir. Her numunenin üzerine 10⁻⁵ oranında seyreltilmiş 1 ml bakteri süspansiyonu eklenmiştir. Numuneler 12 saat oda sıcaklığında %100 nispi nem ortamında bekletilmiştir. 3, 6 ve 12 saatin sonunda her numune yüzeyinden 100 µl bakteri süspansiyonu alınmış ve katı besiyerine ekilmiştir. Bu işlem her numune için 2 kez tekrarlanmıştır. Katı besiyerleri 37 °C’de gece boyunca bekletilmiştir. Sonrasında oluşan kolonilerin sayısı, hiçbir yüzeyle etkileşmeden ekilen bakterilerden oluşan kolonilerle karşılaştırılmış ve koloni miktarındaki azalma yüzdeleri hesaplanmıştır.

Bakteri testinde kullanılan malzemeler şunlardır:

Bakteri stoku: BL21 *E.coli* bakteri hücresi

Katı besiyeri: LB (Luria Broth) Agar

2.5 g. Yeast extract, 5 g. Tryptone ve 2.5 g. NaCl ve 7.5 g. Agar 500 ml. distile su içinde çözdürülür. Çözelti otoklavda 4 dakika sterilizasyon işlemine tabii tutulur.

Sıvı besiyeri: LB (Luria Broth)

2.5 g. Yeast extract, 5 g. Tryptone ve 2.5 g. NaCl 500 ml. distile su içinde çözdürülür. Çözelti otoklavda 4 dakika sterilizasyon işlemine tabii tutulur.

Tuzlu su çözeltisi: 9 g. NaCl 1 litre distile su içinde çözdürülür. Çözelti otoklavda 4 dakika sterilizasyon işlemine tabii tutulur.

7.3.6 Tuz Püskürtme Testi

Tuz püskürtme testi, malzemelerin korozyona karşı dirençlerini belirlemek için yapılan bir testtir. Tuz püskürtme deneyleri, belirli metalikler, anodik oksitler ve kaplamalar içindeki porlar ve diğer hatalar gibi süreksizliklerin belirlenmesinde kullanılır.

Nötral tuz püskürtme testleri şu malzemelere uygulanır:

- metaller ve alaşımları
- belirli metalik kaplamalar (anodik ve katodik)
- belirli dönüşüm kaplamaları
- belirli anodik oksit kaplamalar
- metalik malzemeler üzerindeki organik kaplamalar

Asetik asit tuz püskürtme testi bakır + nikel + krom veya nikel + krom kaplı dekoratif kaplamaların testinde kullanılır. Ayrıca alüminyum üzerindeki anodik oksit kaplamaların testinde de kullanılabilir.

Bakır ilaveli asetik asit tuz püskürtme testi bakır + nikel + krom veya nikel + krom dekoratif kaplamaların testinde kullanılır. Ayrıca alüminyum üzerindeki anodik kaplamaların testinde de kullanılabilir [10].

Bu çalışmada ISO 9227 standardında verilen yönteme uygun şekilde numuneler

35°C’de 48 saat süre ile nötral tuz püskürtme testine tabii tutulmuşlardır. 12. saatte kabin açılarak numuneler kontrol edilmiştir. Herhangi bir yüzey problemi görülmemiştir. Daha sonra teste devam edilmiş ve 120 saat sonunda kapama işlemi uygulanmamış numunede renk farklılaşması görülmüştür. Kapama işlemi yapılmış diğer numunelerde ise yine bir fark görülmemiştir. 120 saat sonra numuneler kabinden alınarak saf su ile temizlenmiştir. Renk farklılaşması görülen numunenin yüzey kesiti elektron mikroskopunda incelenmiştir ve diğer numunelerin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

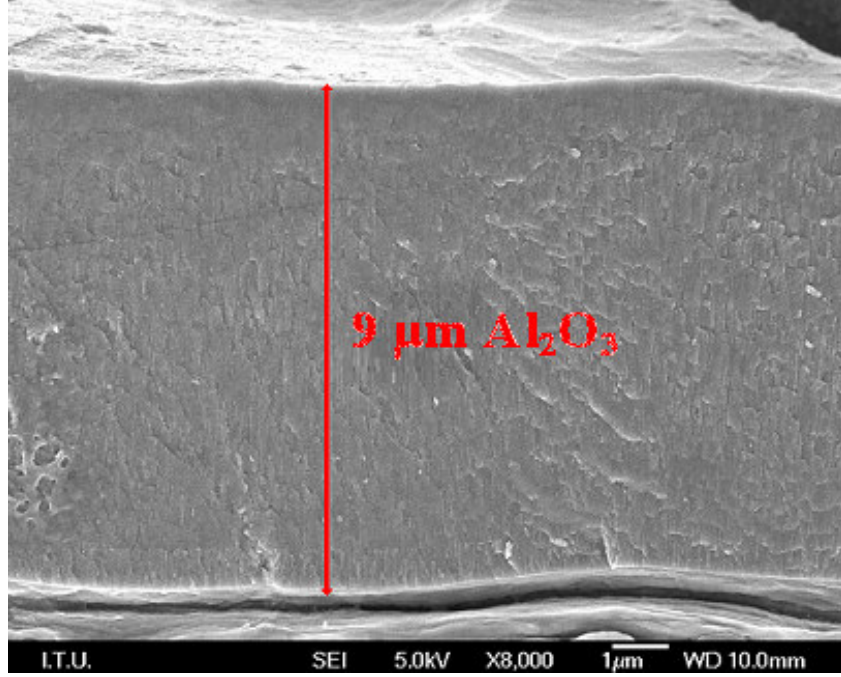
7.3.7 Karakterizasyon

Anodize edilen ve renklendirilen numunelerin yüzey incelemesi tuz püskürtme testinden önce ve sonra olmak üzere Jeol JSM-5410 taramalı elektron mikroskopuyla, numune kesitinin incelenmesi ise Jeol JSM-7000F “Field Emission SEM” serisi mikroskobu ile yapılmıştır. Yapılan tuz testinde renk farklılığı görülen kapama yapılmamış numunenin kesiti de tekrar incelenmiştir. Kesit görüntüsü alabilmek için numunelerden şerit şeklinde küçük parçalar kesilmiş ve bu parçalar daha sonra ortadan kırılarak kırık kesit incelenmiştir.

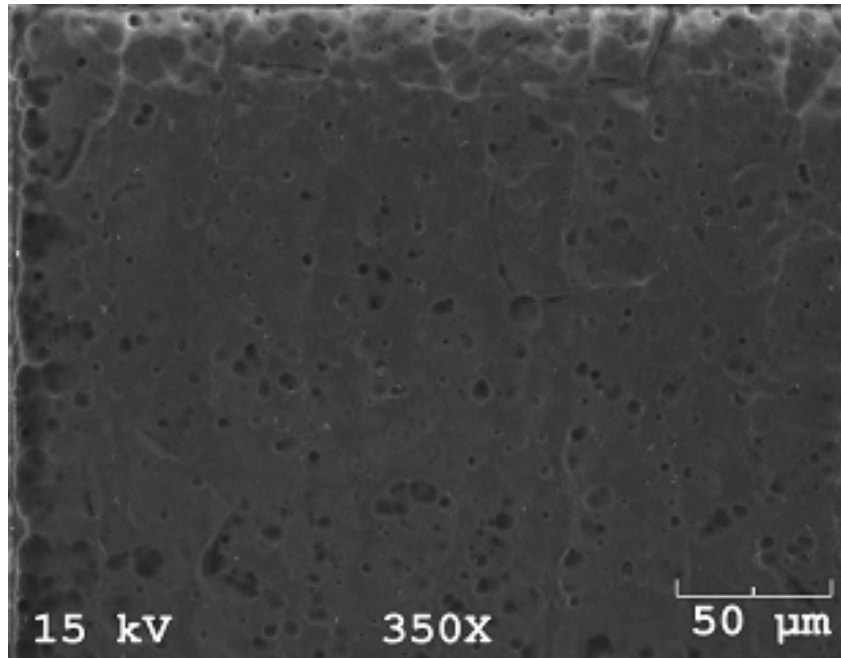
Ayrıca farklı gümüş içerikli çözeltilerde renklendirmiş numuneler JY5000 RF serisi GDOES ile incelenmiş ve bu şekilde numunenin yüzeyden başlayarak içine doğru elemental analiz yapılmıştır. Bu sayede metalik gümüşün ve nikelin, oksit tabakasındaki yerinin tespiti hedeflenmiştir. Ayrıca farklı gümüş içerikli kaplamaların analiz sonuçlarında bir değişiklik meydana getirip getirmediği araştırılmıştır.

7.4 Deney Sonuçları

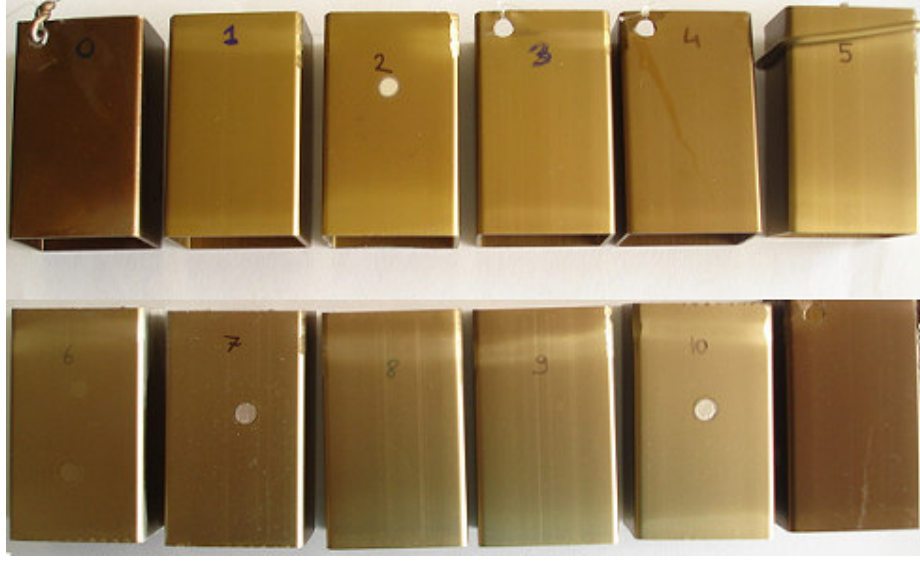
7.4.1 Anodizasyon ve Renklendirme Sonuçları



Şekil 7.4: Anodik oksit filmin kesitinin SEM görüntüsü

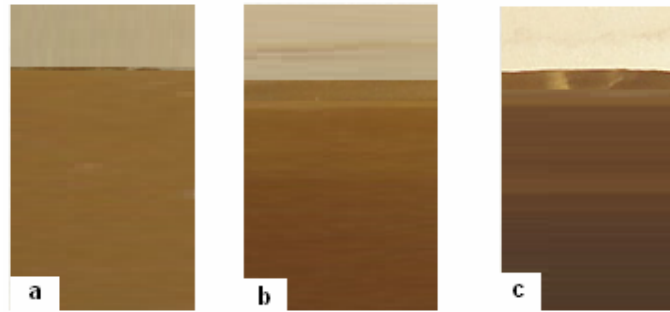


Şekil 7.5: Anodik oksit filmin yüzeyinin SEM görüntüsü



Şekil 7.6: Renklendirilmiş numunelerin renk tonu farkları

Eşit süre boyunca anodize edilen ve renklendirilen numunelerin renk tonlarının, renklendirme çözeltilerindeki farklı gümüş içerikleri nedeniyle bir miktar farklılık gösterdiği görülmüştür. Gümüş içeriği 1g/l olan nikel banyosunda renklendirilmiş numuneler, gümüş içeriği 0.5 g/l'lik banyoda renklendirilenlere göre daha sarımsı bir renk almışlardır. Ayrıca 1 dakika renklendirilen 0 ve 11 no'lu numuneler, 30 saniye renklendirilen diğer numunelere göre daha koyu renge ulaşmışlardır. Bu durum şekil 7.6'da görülmektedir. Şekil 7.7'de ise 2 dakika, 1 dakika ve 30 saniye renklendirme işlemlerinin sonundaki ton farklılıkları gösterilmektedir. Son olarak ise, gümüşlü nikel banyosunda elde edilen renklerin, gümüş içermeyen nikel banyosunda elde edilenlere göre daha sarımtırak bir tona ulaştığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.7: Renklendirme süresiyle değişen renk tonu farkları: (a) (30s); (b) (1dk) ve (c) (2dk)

7.4.2 Bakteri Testlerinin Sonuçları

Farklı miktarlarda gümüş içeren çözeltilerde renklendirilen ve farklı kapama dereceleri uygulanmış numuneler üzerinde yapılan bakteri testlerinin sonuçları tablo 7.5, 7.6 ve 7.7’de verilmiştir.

Tablo 7.5: Numune 1, 3 ve 4 ile yapılan bakteri testi sonuçları

Numune No	Koloni Sayısı	Ortalama Sayı	% Azalma Miktarı
3 Saat			
Referans	12x10 ²	12x10 ²	
Numune 1	8.8x10 ²	8.8x10 ²	28
Numune 3	9.4x10 ²	9.4x10 ²	23
Numune 4	10x10 ²	10x10 ²	20
6 Saat			
Referans a	11x10 ²	12x10 ²	
Referans b	13x10 ²		
Numune 1a	7.5x10 ²	6.6x10 ²	46
Numune 1b	5.7x10 ²		
Numune 3a	6.7x10 ²	6.6x10 ²	45
Numune 3b	6.5x10 ²		
Numune 4a	7.6x10 ²	8x10 ²	34
Numune 4b	8.4x10 ²		
12 Saat			
Referans a	19x10 ²	18x10 ²	
Referans b	18x10 ²		
Numune 1a	4.5x10 ²	4x10 ²	78
Numune 1b	3.5x10 ²		
Numune 3a	3x10 ²	3.5x10 ²	81
Numune 3b	4x10 ²		
Numune 4a	6.5x10 ²	5.7x10 ²	69
Numune 4b	4.9x10 ²		

Buna göre kapama yapılmamış olan 0 ve 11 numaralı numunelerin yüzeyinde 3, 6 ve 12 saat sonunda hiç bakteriye rastlanmamıştır. Tablo 7.5’teki sonuçlara göre, 1 g/l gümüş içeren nikel banyosunda renklendirilmiş olan numunelerin antibakteriyel özellikleri, beklenildiği gibi kapama derecesiyle ters orantılı sıralanmıştır. Buna göre kapama işlem kalitesinin düşük olduğu 3 no’lu numunede 12 saat sonunda E. Coli bakterilerinin %81’i ölürken, iyi kapama yapılmış olan 1 ve 4 numaralı numunelerde bu oran %78 ve %69 olmuştur. Tablo 7.6’ya göre ise kısa süreli kapama işlemi

uygulanmış ve 0.5 g/l'lik gümüşlü çözeltilerde renklendirilmiş 6 ve 10 no'lu numunelerde 12 saat sonunda bakterilerin %89'u ve %57'si ölürken, 1 g/l'lik gümüşlü çözeltilerde renklendirilerek uzun süreli kapama yapılmış 4 no'lu numunede 12 saat sonunda bu oran %70 olmuştur.

Tablo 7.6: Numune 4, 6 ve 10 ile yapılan bakteri testi sonuçları

Numune No	Koloni Sayısı	Ortalama Sayı	% Azalma Miktarı
3 Saat			
Referans a	4.5x10 ²	4.4x10 ²	
Referans b	4.4x10 ²		
Numune 4a	1.7x10 ²	1.9x10 ²	56
Numune 4b	2.2x10 ²		
Numune 6a	3.3x10 ²	3.3x10 ²	25
Numune 6b	3.4x10 ²		
Numune 10a	3.1x10 ²	3x10 ²	34
Numune 10b	2.7x10 ²		
Numune 0 a	0	0	100
Numune 0 b	0		
6 Saat			
Referans a	4.8x10 ²	4.3x10 ²	
Referans b	4x10 ²		
Numune 4a	3.2x10 ²	3.2x10 ²	26
Numune 4b	3.2x10 ²		
Numune 6a	3.3x10 ²	3.1x10 ²	27
Numune 6b	3x10 ²		
Numune 10a	2.1x10 ²	2.4x10 ²	45
Numune 10b	2.6x10 ²		
Numune 0 a	0	0	100
Numune 0 b	0		
12 Saat			
Referans a	3.5x10 ²	3.5x10 ²	
Referans b	3.6x10 ²		
Numune 4a	9.2x10 ¹	1x10 ²	70
Numune 4b	1.2x10 ²		
Numune 6a	3.6x10 ¹	3.9x10 ¹	89
Numune 6b	4.2x10 ¹		
Numune 10a	1.6x10 ²	1.5x10 ²	57
Numune 10b	1.5x10 ²		
Numune 0 a	0	0	100
Numune 0 b	0		

Üçüncü deneyin sonunda oluşan tablo 7.7 de ise 0.5 g/l gümüş içeren çözeltilerde renklendirilmiş numuneler, kapama kalitesi yönünden karşılaştırılmış ve birbirine benzer sonuçlar ortaya çıkmıştır. Kısa ve orta kısa süreli kapama yapılan 6 ve 8 no'lu

numunelerde bakteri sayısındaki azalma %78 ve %74 iken, uzun süreli kapama işlemi uygulanan 9 no'lu numunede bu oran %71 olmuştur.

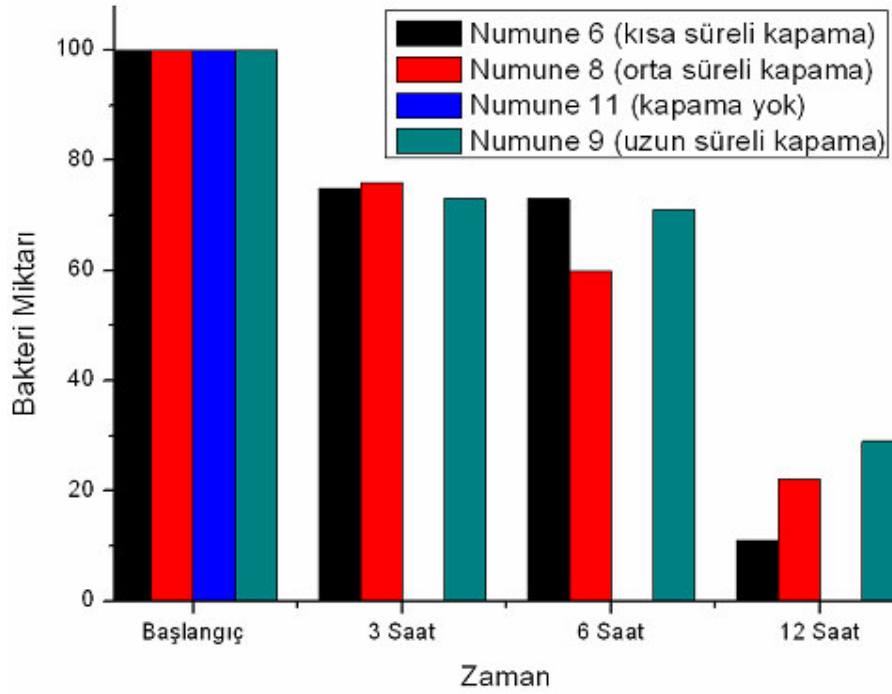
Tablo 7.7: Numune 6, 8 ve 9 ile yapılan bakteri testi sonuçları

Numune No	Koloni Sayısı	Ortalama Sayı	% Azalma Miktarı
3 Saat			
Referans a	15x10 ²	14x10 ²	
Referans b	13x10 ²		
Numune 6a	13x10 ²	12x10 ²	11
Numune 6b	12x10 ²		
Numune 8a	10x10 ²	10x10 ²	24
Numune 8b	11x10 ²		
Numune 9a	8.7x10 ²	10x10 ²	27
Numune 9b	12x10 ²		
Numune 11 a	0	0	100
Numune 11 b	0		
6 Saat			
Referans a	13x10 ²	13x10 ²	
Referans b	12x10 ²		
Numune 6a	9.3x10 ²	8x10 ²	39
Numune 6b	6.8x10 ²		
Numune 8a	9.7x10 ²	8x10 ²	40
Numune 8b	6.3x10 ²		
Numune 9a	8.5x10 ²	9x10 ²	29
Numune 9b	10x10 ²		
Numune 11 a	0	0	100
Numune 11 b	0		
12 Saat			
Referans a	22x10 ²	19x10 ²	
Referans b	15x10 ²		
Numune 6a	3.9x10 ²	4.8x10 ²	74
Numune 6b	5.8x10 ²		
Numune 8a	4.2x10 ²	4x10 ²	78
Numune 8b	4x10 ²		
Numune 9a	5.5x10 ²	5.5x10 ²	71
Numune 9b	5.6x10 ²		
Numune 11 a	0	0	100
Numune 11 b	0		

Üç deneydeki verilerin istenilen parametrelerini birbirleriyle karşılaştırmak da mümkündür. Örneğin 1g/l'lik gümüş içeren nikel banyosunda renklendirilmiş ve kısa süreli kapama uygulanmış 3 no'lu numunedeki bakteri azalma miktarı %81 iken, 0.5 g/l'lik gümüş içeren nikel banyosunda renklendirilmiş ve yine kısa süreli kapama

uygulanmış 6 no'lu numunede bu oran %74 olarak bulunmuştur. Benzer bir karşılaştırma 1 ve 9 no'lu numunelerle yapıldığında ise, oranlar, yine fazla gümüş içeren çözeltide renklendirilmiş numunenin lehinde %78 ve %71 olduğu görülmektedir. Sonuçta renklendirme çözeltisindeki gümüş konsantrasyonunun antibakteriyellik özelliği ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Ancak her iki deney için, iki konsantrasyon arasındaki %50'lik farkın sonucunda, 12 saat sonunda %7'lik bir gelişme söz konusudur.

Kapama süresinin antibakteriyel özelliğe etkisini görebilmek için, aynı miktarda gümüş içeren çözeltelerde renklendirilmiş fakat farklı süre kapama işlemine tabi tutulmuş numuneler şekil 7.8'deki grafikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



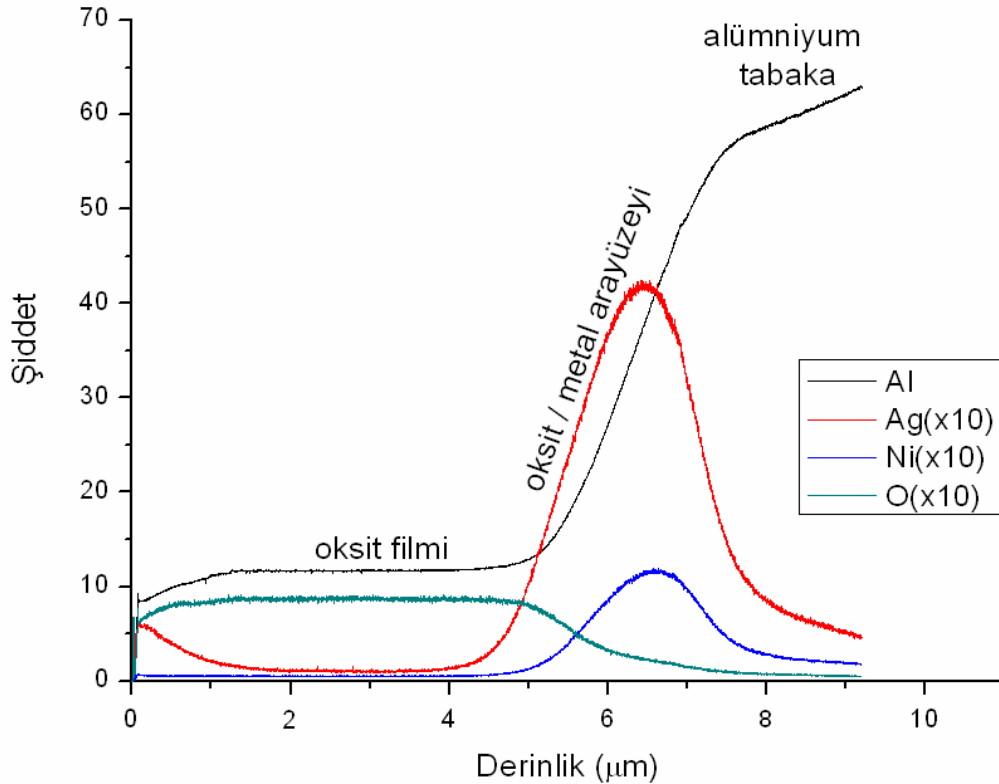
Şekil 7.8: Farklı kapama sürelerine sahip numunelerin bakteriyel aktiviteleri

Buna göre, farklı sürelerde kapama yapılmış numunelerde 3. ve 6. saatlerde fazla bir fark gözlenmezken, 6 no'lu en kısa süre kapama yapılmış numunenin yüzeyinde 12 saat sonunda, en az sayıda bakterinin yaşadığı görülmüştür. Bununla birlikte kapama yapılmamış olan 11 no'lu numunede 3. saatten itibaren hiç canlı bakteri kalmamıştır. 12 saat sonundaki verilere göre kapama işleminin süresi arttıkça antibakteriyel özelliğin azaldığı sonucu çıkmaktadır.

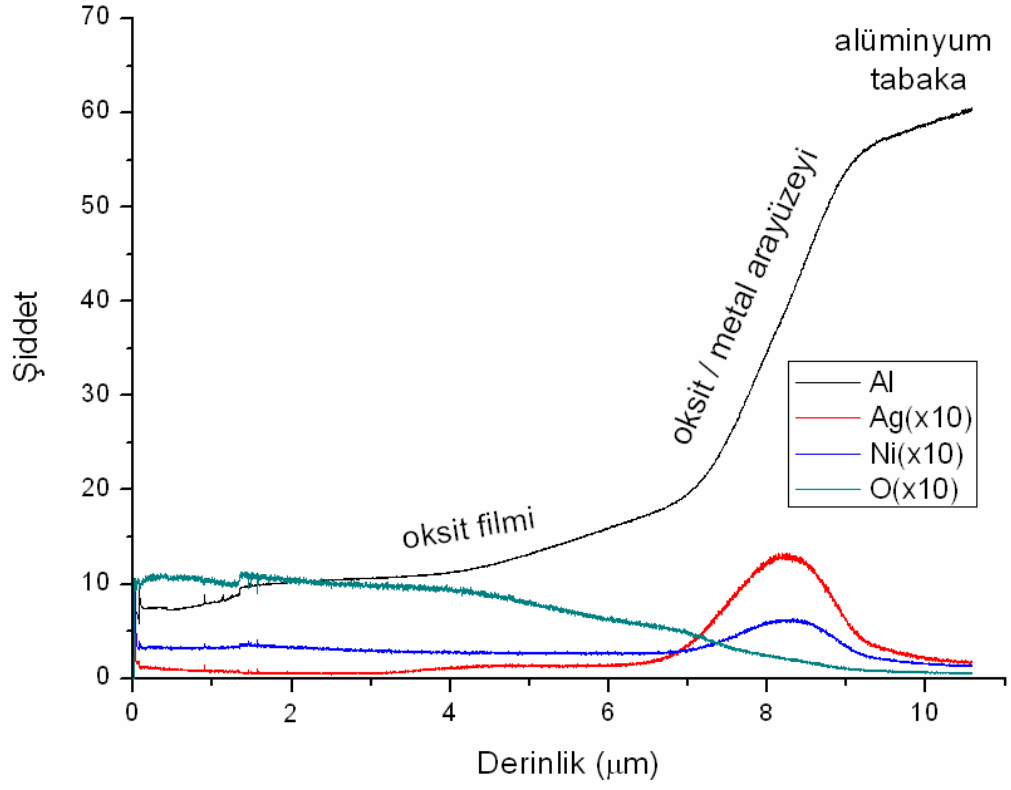
7.4.3 GDOES Analiz Sonuçları

Üç farklı numunenin GDOES analizi yapılmıştır. Buna göre; 1g/l'lik çözeltide 1 dakika renklendirilmiş 11 no'lu numune, aynı çözeltide 30 saniye renklendirilmiş 7 no'lu numune ve 0.5 g/l'lik çözeltide 30 saniye süreyle renklendirilmiş 2 no'lu numunelerin analiz sonuçları şekil 7.9, 7.10 ve 7.11'de verilmiştir.

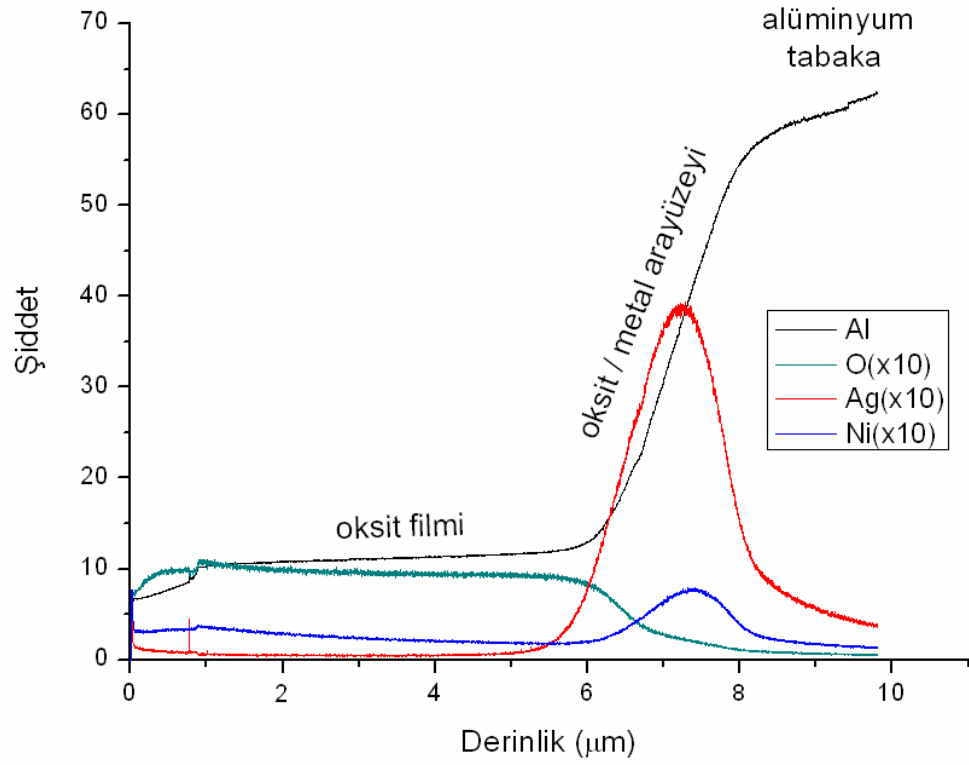
Bu sonuçlara göre, oksit tabakası boyunca malzemelerin yüzeyinden derine doğru inildikçe, alüminyum ve oksijen oranı sabit seyretmektedir. Oksit tabakasının sonuna yaklaşıldığında alüminyum miktarı ani biçimde yükselmekte ve oksijen miktarı sıfıra yaklaşmaktadır. Ayrıca kaplamada renklendirici pigment olarak bulunan metalik nikel ile antibakteriyel özellik kazandırmakla görevli gümüşün, beklenildiği gibi anodik oksit filmin bitimine yakın yerlerde biriktiği görülmektedir. Her iki metal de oksit tabakasının bitimine yakın yerlerde pik değere ulaşmaktadır.



Şekil 7.9: Numune 11'e ait GDOES analizi (0.5 g/l, 60s)



Şekil 7.10: Numune 7'ye ait GDOES analizi (0.5 g/l, 30s)



Şekil 7.11: Numune 2'ye ait GDOES analizi (1 g/l, 30s)

Aynı zamanda 0.5 g/l gümüşlü çözeltide renklendirilmiş 7 no'lu numunedeki birikmiş gümüş miktarı, 1 g/l'lik çözeltide renklendirilmiş 2 no'lu numunedeki biriken gümüş miktarına göre daha az olmuştur.

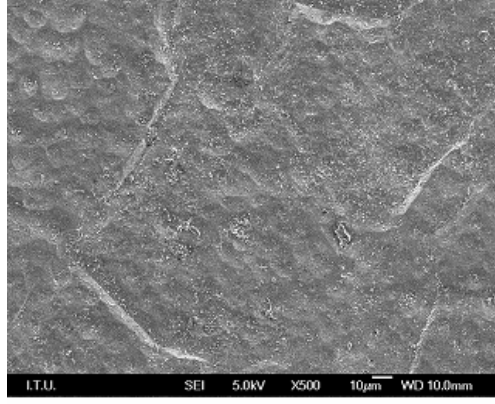
Ancak 0.5 g/l'lik çözeltide 1 dakika renklendirilmiş olan 11 no'lu numune ile 1 g/l'lik çözeltide 30 saniye renklendirilmiş 2 no'lu numune karşılaştırıldığında, gümüş pik değerleri birbirine eşit olmaktadır. 11 no'lu numunede biriken nikel miktarı ise beklenildiği gibi 2 no'lu numuneden fazladır. Buna göre, her iki çözeltideki gümüş miktarlarından doğan gümüşün poröz tabakadaki birikim farkı, renklendirme süresi ile dengelenebilmektedir. Ancak süre arttıkça biriken metalik nikel miktarı da arttığından, renk koyulaşmaktadır.

7.4.4 Tuz Püskürtme Testi Sonuçları

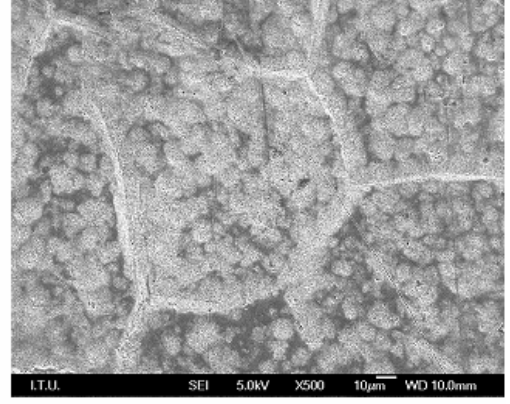
Renklendirilmiş anodik oksit filmin kapama sürelerinin korozyon direnci üzerindeki etkisini ölçmek amacıyla 0, 3, 4 ve 5 no'lu numunelere tuz püskürtme testi uygulanmıştır. 12. ve 48. saatlerde kabin açılarak numuneler kontrol edilmiş ve herhangi bir korozyon etkisi görülmemiştir. 120. saate kadar numuneler 24 saatte bir kontrol edilmiştir. 120 saat sonunda kısa, orta ve uzun süreli kapama yapılmış numunelerde herhangi bir değişim gözlenmezken, hiç kapama işlemi yapılmamış olan 0 no'lu numunenin yüzeyinde bölgesel renk değişimi görülmüştür. Bu durum şekil 7.11'de gösterilmiştir. Renk değişimi olan ve olmayan bölgelerden kesit alınarak SEM analizi yapılmıştır. Kesitlerin SEM görüntüleri şekil 7.13, 7.14 ve 7.15'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Renk değişimi olan kısımda süngerimsi yüzey ve çatlaklar oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7.12: 120 saat tuz püskürtme testi sonunda korozyona uğramış numune

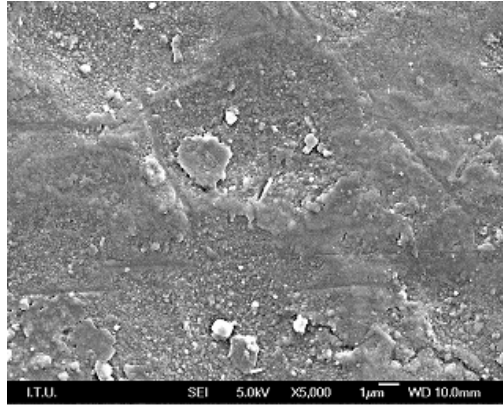


a) Renk değişimi olmayan kısım

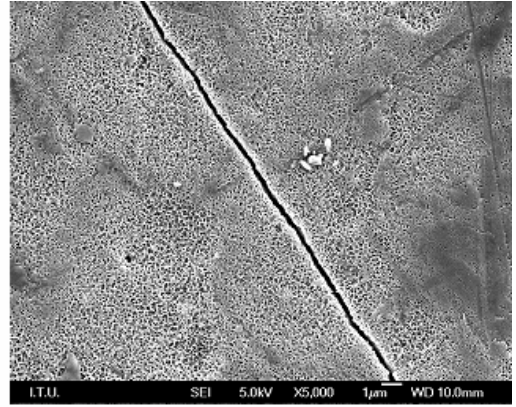


b) Renk değişimi olan kısım

Şekil 7.13: Tuz testinde korozyona uğramış 0 no'lu numunenin SEM analizi (x500)

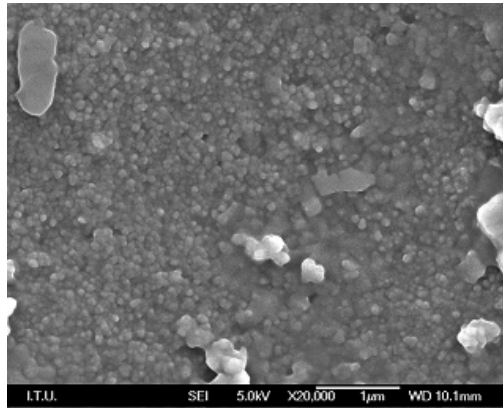


a) Renk değişimi olmayan kısım

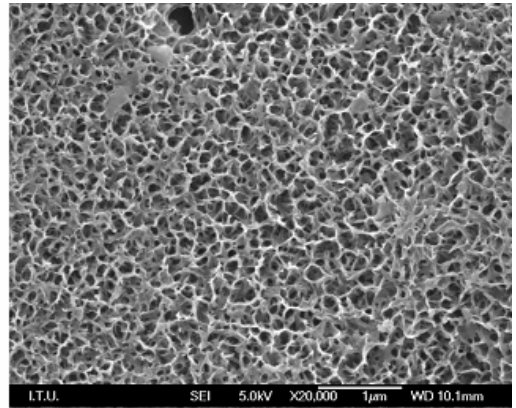


b) Renk değişimi olan kısım

Şekil 7.14: Tuz testinde korozyona uğramış 0 no'lu numunenin SEM analizi (x5000)



a) Renk değişimi olmayan kısım



b) Renk değişimi olan kısım

Şekil 7.15: Tuz testinde korozyona uğramış 0 no'lu numunenin SEM analizi (x20000)

8. SONUÇLAR

1. 6063 alüminyum malzemeye, sülfürik asit anodizasyonu uygulanmış ve ardından gümüş katkılı nikel çözeltisinde renklendirme yapılmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında, yüksek konsantrasyonda gümüş ile uzun süreli renklendirme yapılmış olmasına rağmen, bu deneydeki gibi kısa süreli ve düşük konsantrasyonda gümüş ilaveli nikel renklendirmesine rastlanmamıştır.
2. Yapılan renklendirmelerde, çözeltiye gümüş ilavesinin, katkısız nikel çözeltisinde elde edilen renk tonlarını sarıya doğru kaydırdığı görülmüştür. Ayrıca renklendirme işleminin, yüzeydeki porlar çevresel etkilerle kapanmadan önce, anodizasyonun hemen ardından yapılması gerektiği anlaşılmıştır.
3. Bakteri testi sonucunda 3, 6 ve 12 saat sonunda kapama yapılmamış numunelerin E. Coli bakterilerini en çok öldüren, yani antibakteriyel etkisi en fazla olan kaplama olduğu saptanmıştır. Bunu takiben kapama süresi uzadıkça antibakteriyel etkinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca aynı süre kapama işlemine tabi tutulmuş ancak farklı gümüş içeren çözeltilerde renklendirilmiş numuneler karşılaştırıldığında, görece az bir farkla, daha yüksek gümüş içeren çözeltide renklendirilmiş numuneler daha iyi antibakteriyel özellik göstermişlerdir.
4. Yapılan tuz püskürtme testi sonucunda kısa ya da uzun süreli kapama işlemi uygulanmış numunelerin yüzeyinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ancak 120 saatlik test sonunda, hiç kapama işlemi yapılmamış numunenin yüzeyinde renk değişimi görülmüştür. Yapılan SEM analizinde, renk değişimi olan kısmın yüzeyinin süngerimsi yapıda olduğu ve yüzeyde çatlaklar oluştuğu görülmüştür.
5. Kaplamaların GDOES analizinde, metalik nikel ve gümüş birikiminin, anodik oksit tabakanın en altında ve oksit/metal arayüzeyine yakın yerde olduğu gözlemlenmiştir. Birikme miktarlarının, çözelti konsantrasyonu ve renklendirme süresiyle orantılı olarak arttığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Wernick, S., Pinner, R. and Sheasby, P.G.**, 1987. The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys, Finishing Publications, Trowbridge.
- [2] <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-a02-anodizing.htm>
- [3] **Ay, Süleyman**, 1980. Alüminyum Oksit Tabakasının Elektrolitik Renklendirilmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- [4] **Uluhan, Necmettin**, 1972. Alüminyum Anodik Filmin Renklendirilmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- [5] **M. Hiramatsu, S. Fukuzaki, Hyomen Gijutsu** 52 (2001) 58.
- [6] **Chi, G.J., Yao, S.W., Zhang, W.G., Wang, H.Z. and Fan, J.**, 2002. Antibacterial activity of anodized aluminium with deposited silver, Tianjin University, PR China.
- [7] <http://www.dartmouth.edu/~toxmetal/TXQAag.shtml>
- [8] <http://www.eng.auburn.edu/users/hurstkm/nanosilver.pdf>
- [9] **Z.W. Zhang**, Rare Metal Mater. Eng. 1 (1996) 49.
- [10] **J.A. Ritchie, C.L. Jones**, Lett. Appl. Microbiol. 11 (1990) 152.
- [11] **Demir, Fatih**, 2007. Antibacterial Activity of Ag and AgPd Added CrN Coatings, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

ÖZGEÇMİŞ

Alper BALOĞLU 10 Kasım 1980’de İstanbul’da doğdu. Orta ve lise öğrenimini Üsküdar Anadolu Lisesi’nde tamamladı. Üniversite öğrenimine 1999 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde başladı. 2005 yılında mezun olduğu bu okuldan sonra 2006’da İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisansa başladı.