

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Suzan KONUKLU

**ALUMİNYUMUN YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ SÜLFÜRİK ASİT
ANODİZİNG YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALUMİNYUMUN YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ SÜLFÜRİK
ASİT ANODİZİNG YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ**

**Suzan KONUKLU
YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu tez/...../2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği
/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza.....İmza.....İmza.....

Prof.Dr. Mehmet ERBİL	Prof.Dr. Birgül YAZICI	Prof.Dr. Ramazan ESEN
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof.Dr.Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

• Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ALUMİNYUMUN YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ SÜLFÜRİK ASİT
ANODİZİNG YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ**

Suzan KONUKLU

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Yılı: 2007, **Sayfa:** 72

Jüri: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof.Dr. Ramazan ESEN

Sülfürik asit elektrolit içerisinde, farklı anodik oksidasyon koşullarında (potansiyel, elektrolit sıcaklığı, kaplama süresi ve elektrolit derişimi) alüminyum yüzeyinde oluşturulan oksit tabakalarının koruyuculukları, %3,5'luk NaCl ve 0,2 M Na₂SO₄ çözeltileri içerisinde incelenmiştir. En koruyucu oksit tabakaları düşük sıcaklıklarda (15 – 20 °C) ve düşük potansiyellerde elde edilen oksitlerle (15-20 V) sağlanmıştır. Sonuçlar, çözelti içindeki klorür iyonlarının oksit tabakasının koruyuculuğunu azalttığını ortaya koymuştur. Sülfat iyonlarının ise oksit tabakasının koruyuculuğunu arttırdığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Korozyon, Alüminyum, Anodizing.

ABSTRACT

MS THESIS

THE DEVELOPMENT OF ALUMINA FORMED ON ALUMINUM USING SULPHURIC ACID ANODIZING TECHNIQUE

Suzan KONUKLU

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA**

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Year: 2007, **Pages:** 72

Jury: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof.Dr. Ramazan ESEN

Protective effect of oxide layers formed on aluminum in sulphuric acid solutions, in various anodizing conditions (potential, temperature of electrolyte, anodizing time and electrolyte concentration) were investigated in %3,5 NaCl and 0,2 M Na₂SO₄ solutions. The most protective oxide layers were obtained in the temperature range from 15 up to 20 °C and low potentials (15-20 V). Experimental results showed that Cl⁻ ions in solutions decreased the protective effect of the oxide layer and caused pitting corrosion, although sulphate ions increased the protective effect of the oxide layer.

Key Words: Corrosion, Aluminium, Anodizing.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bana büyük emeği geçmiş olan ve çalışmalarım sırasında yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL'E sosuz teşekkür ederim.

Çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim başta Sayın hocam Prof. Dr. Birgül YAZICI olmak üzere, Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a, Öğr. Gör. Dr. Tunç TÜKEN'e, Arş Gör. Ramazan SOLMAZ'a, Arş Gör. Hülya KELEŞ'e, Arş Gör. Süleyman YALÇINKAYA'ya teşekkür ederim.

Daima yanımda olup, beni destekleyen ve cesaret veren aileme ve Eşim Tuğrul BALABAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi.....	1
1.2. Korozyon Hızı ve Zamanla Değişimi.....	2
1.3. Korozyonun Termodinamiği.....	3
1.3.1. Katodik Tepkimenin Termodinamiği.....	5
1.3.2. Anodik Tepkimenin Termodinamiği.....	6
1.4. Korozyonun Kinetiği.....	6
1.4.1. Katodik Tepkimelerin Kinetiği.....	7
1.4.2. Anodik Tepkimenin Kinetiği.....	8
1.5. Aluminyumun Korozyonu.....	11
1.5.1. Aluminyumun Bulunuşu ve Özellikleri.....	11
1.5.2. Aluminyumun Korozyonunun Termodinamiği.....	12
1.5.3. Aluminyumun Korozyonunun Kinetiği.....	16
1.6. Korozyon Türleri.....	17
1.6.1. Homojen Dağılımlı Korozyon.....	17
1.6.2. Galvanik Korozyon.....	18
1.6.3. Oksijen Konsantrasyon Pilleri.....	18
1.6.4. Aralık Korozyonu.....	18
1.6.5. Örgü Arası Korozyon.....	19
1.6.6. Gerilimli Çatlama Korozyonu.....	19
1.6.7. Oyulma Korozyonu.....	19
1.6.8. Sürtünme Korozyonu.....	19

1.6.9. Erozyon (türbülans) Korozyonu.....	20
1.6.10. Seçimli Korozyon.....	20
1.6.11. Çukur Korozyonu.....	20
1.7. Çalışmanın Amacı.....	22
1.8. Alüminyumun Yüzey İşlemleri.....	22
1.8.1. Yüzey Önişlemleri.....	23
1.8.1.1. Yağların Giderilmesi.....	23
1.8.1.1.(1). Organik Çözücülerle Yağdan Kurtarma....	23
1.8.1.1.(2). Bazlı Çözeltilerle Yağdan Kurtarma.....	23
1.8.1.1.(3). Emülsiyonla Yağdan Kurtarma.....	24
1.8.1.1.(4). Oksit Katmanları ve Pasların Giderilmesi ve Gereken Parlak Yüzeyin Eldesi.....	24
1.8.2. Anodik Oksidasyon (Anodizing).....	25
1.8.2.1. Alüminyum Oksidin Oluşumunu Etkileyen Etmenler.....	29
1.8.2.2. Anodizing Çözeltileri.....	30
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	34
3. MATERYAL VE METOD.....	41
3.1. Materyal.....	41
3.2. Metod.....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ	SAYFA
Çizelge 1.1. Alüminyumun korozyonuna bulunduğu ortamın etkisi.....	16
Çizelge 1.2. Çeşitli bazlı temizleyici bileşenleri.....	24
Çizelge 1.3. Çeşitli anodik oksidasyon çözeltileri ve uygulama koşulları...	31
Çizelge 4.1. Farklı elektroliz koşullarında oluşturulan oksit tabakalarının %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen korozyon potansiyelleri ve bazı önemli parametrelerin değerleri.....	64
Çizelge 4.2. Farklı elektroliz koşullarında oluşturulan oksit tabakalarının 0,2M Na ₂ SO ₄ içerisinde ölçülen korozyon potansiyelleri ve bazı önemli parametrelerinin çıplak alüminyumla kıyaslanması.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Pasifleşebilen bir metal için tipik anodik akım-potansiyel eğrisi ve karakteristik akım ve potansiyel değerleri.....	10
Şekil 1.2. 25 °C de alüminyum-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı.....	13
Şekil 1.3. Alüminyum üzerinde oluşan bir çukurun büyümesinin elektrokimyasal mekanizması.....	22
Şekil 1.4. Koruyucu ve poröz tip alümina için şematik diyagram.....	26
Şekil 1.5. Sabit voltajda başlangıç büyümesi(<1h) sırasındaki akım yoğunluğu eğrisinin şematik diyagramı.....	27
Şekil 1.6. Anodizing işleminin başındaki gözenek oluşum mekanizmasının şematik diyagramı.....	28
Şekil 1.7. a) Bölgesel ısınmanın neden olduğu elektriksel bozunmadan sonra poröz oksidin SEM deki görünüşü.(b) Genişletilmiş görünüşü.....	30
Şekil 1.8. Al ₂ O ₃ ve hidratlarının çözünürlüğüne pH ın etkisi.....	33
Şekil 3.1. Elektroliz hücresinin şematik gösterimi.....	42
Şekil 4.1. 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde, a)30 dakika, b)60 dakika, c)90 dakika, d)120 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.....	44
Şekil 4.2. 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde, a)30 dakika, b)60 dakika, c)90 dakika, d)120 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lik NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.....	45
Şekil 4.3. 25 -30°C sıcaklık aralığında, 25V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde, a)30 dakika, b)60 dakika, c)90 dakika, d)120 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.....	46
Şekil 4.4. 25 - 30 ° C sıcaklıkları arasında a)15V, b)20V, c)25V potansiyelde %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 30dakika elektroliz	

süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.....	47
Şekil 4.5. 15V potansiyelde a)35 - 40 ° C, b)25 - 30 ° C, c)15 - 20 ° C, d)0 - 10 ° C, e)0 - (-5)° C sıcaklık aralıklarında %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	49
Şekil 4.6. Çıplak alüminyumun %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.....	50
Şekil 4.7. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.....	51
Şekil 4.8. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a)%3,5'lük NaCl, b)0,2M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	52
Şekil 4.9. Çıplak alüminyumun 0,2M Na ₂ SO ₄ içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.....	53
Şekil 4.10. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra 0,2M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen Nyquist diyagramı.....	53
Şekil 4.11. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.....	54
Şekil 4.12. 15 - 20 ° C sıcaklıkları arasında a)15V, b)20V, c)25V potansiyellerde %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra 0,2 M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	55
Şekil 4.13. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde a)30 dakika, b)60 dakika elektroliz süresinden sonra, 0,2 M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	56

Şekil 4.14. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, 0,2 M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen Nyquist diyagramı.....	57
Şekil 4.15. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra, 0,2 M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen Nyquist diyagramı.....	57
Şekil 4.16. 25 - 30 ° C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde a)%6'lık H ₂ SO ₄ içerisinde b)%4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 30dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	58
Şekil 4.17. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a)%3,5'luk NaCl, b)0,2M Na ₂ SO ₄ içerisinde 21. günün sonunda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	59
Şekil 4.18. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a)1.gün, b)21.gün %3,5'luk NaCl elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	60
Şekil 4.19. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a)1.gün, b)21.gün 0,2 M Na ₂ SO ₄ içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.....	61
Şekil 4.20. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra Na ₂ SO ₄ içerisinde 2., 7., 12., 17. ve 21. günler ölçülen Nyquist diyagramları.....	62
Şekil 4.21. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra NaCl içerisinde 1., 6., 10.,15., 20. günler elde edilen Nyquist diyagramı.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

ΔG	: Serbest Entalpi Değişimi
F	: Faraday sabiti (96500 cloumb)
E	: Potansiyel
E_0	: Standart Elektrot Potansiyeli
pH	: Hidrojen İyonu Derişiminin Eksi Logaritması
T	: Sıcaklık
R	: İdeal Gaz Sabiti
P	: Basınç
a	: Aktivlik Katsayısı
E_{ter}	: Tersinir potansiyel
$E_{ind.}$	: İndirgenme Potansiyeli
$E_{yük.}$	: Yükseltgenme Potansiyeli
i_L	: Difüzyon Sınır Akımı
i_0	: Yük Değişimi Akım Yoğunluğu
E_{cor}	: Korozyon Potansiyeli
η	: Aşırı Gerilim
i_p	: Pasiflik Akımı
i_{pik}	: Birincil Pasifleşme Akımı
$E_{ço}$	: Çukur Oluşma Potansiyeli
E_{pik}	: Birincil Pasifleşme Potansiyeli
E_p	: Pasifleşme Potansiyeli
$E_{kço}$	: Kritik Çukur Oluşma Potansiyeli

1. GİRİŞ

1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi

Korozyon metallerin ve alaşımlarının elektrokimyasal veya kimyasal yolla aşınmasıdır. Metaller doğada oksitleri, sülfürleri vb. bileşikleri halinde bulunurlar ve doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal bileşiklerine, metalürjik işlemler uygulanarak metal haline dönüştürülürler. Bir metali termodinamik bir sistem gibi düşünersek, metal tekrar kararlı bileşiği haline dönüşme eğilimindedir ve bu nedenle korozyon doğal bir olaydır.

Metallerin çevreleri ile etkileşerek oluşturdukları bileşiklere korozyon ürünleri adı verilir. Oluşan korozyon ürünlerinin, korozyonun ilerleyişi üzerinde çok büyük etkileri vardır. Korozyon ürünleri metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir ya da yüzeyde kalabilirler. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması durumunda yüzey açık kalacağından korozyon devam eder. Yüzeyde kalan korozyon ürünleri, genellikle metal oksitler, ince, porözitesi az, koruyucu bir film oluşturarak veya kalın, poröz yapılı, koruyuculuğu az olan tabakalar oluşturarak az yada çok korozyon hızını yavaşlatırlar. Alüminyum yüzeyinde oluşan ince Al_2O_3 filmi alüminyumun çevresi ile ilişkisini keserek korozyon hızını minimuma indirmektedir.

Metallerin sulu ortamda (sulu korozyon) oksijenle verdiği tepkimelerde ilk aşamada korozyon ürünleri hidroksitlerdir ve zamanla su kaybederek oksitlere dönüşürler. Susuz ortamda (kuru korozyon) yüksek sıcaklıkta metalin oksijen ile tepkimesinde doğrudan oksit oluşumu gözlenir.

Korozyon çalışmaları üç açıdan önemlidir. Ekonomik açıdan; korozyonla kaybolarak işe yaramaz hale gelecek metallerin ömrünü uzatarak daha verimli kullanılması sağlanır. Güvenlik açısından; çalışmakta olan sistemlerde meydana gelebilecek dayanım zayıflaması sistemin çökmesine ve önemli kazalara neden olabilir. Özellikle nükleer santrallerde, güç merkezinin ve nükleer atıkların depolanması ve taşınması vb. konularda güvenlik çok önemlidir. Kaynakların korunması açısından; dünya rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle metalik malzemelerin geleceğe ait stoklarının verimsizce kullanılması engellenir.

1.2. Korozyon Hızı ve Zamanla Değişimi

Korozyon hızı, metalin birim zamanda ve birim alandaki çözünme miktarıdır.

Metal yüzeyinin her yerinde çözünme hızı aynı ise; korozyon hızı kütle azalması olarak verilebilir. Birim alan başına birim zamanda kütle azalması aşağıdaki şekilde verilebilir. Uluslararası en çok kullanılan birimler, kütle için gram ya da miligram, yüzey alanı için m² yada dm² ve zaman için yıl yada gündür.

$$\text{Korozyon hızı} = \text{kütle azalması} / \text{metalin yüzey alanı} \times \text{zaman} \quad (1.1)$$

Metal yüzeyinin korozyonu sonucu kalınlığın giderek azalması yada çukur oluşumu sonucu malzemenin delinmesi söz konusu olduğunda korozyon hızını kütle azalması olarak vermek anlamlı değildir. Korozyon hızını derinliğe ilerleme biriminde vermek daha anlamlıdır.

$$V = 8760 \times 10 \Delta P / A d t \quad (1.2)$$

Bağıntıda,

V: korozyon hızı (mm/yıl)

8760: bir yılın saat olarak karşılığı

ΔP : kütle kaybı

A: korozyon ortamındaki metalin toplam yüzey alanı (cm²)

t: metalin korozyon ortamda bırakıldığı zaman (saat)

d: metalin yoğunluğu (gr/cm³)

Kısa sürelerde ölçülen derinlikler cm, mm boyutlarına göre oldukça küçüktür bu nedenle korozyon hızı çoğunlukla mil (10³ mil=1inç=2,54cm) biriminde verilir. Yılda mil olarak korozyon hızı kısaca (mpy) olarak gösterilir.

Korozyon hızının zamana bağlı ilerleyişi, oluşan korozyon ürünlerinin davranışına göre dört farklı şekilde olabilir.

1)Korozyon hızını arttıracak veya azaltacak faktörlerin olmadığı ya da her iki faktörün birbirini dengelediği koşullarda korozyon hızı sabit kalır. Oluşan korozyon

ürünlerinin yüzeyde birikmediği durumlarda yüzey devamlı açık kalacağından korozyon aynı hızla devam edecektir. Ayrıca korozyon ürünleri yüzeyden ayrılmayabilir ancak yüzeyi kapatmaz bu durumda korozyon aynı hızla devam edecektir. Örneğin cıvanın korozyon ürünleri sıvı metal içerisinde malgama oluşturur ve yüzeyi kapatmaz.

2) Korozyon başladıktan sonra zamanla korozyon hızı artabilir. Bunun nedeni korozyon sonucu oluşan ürünlerin davranışı ya da metal içerisindeki safsızlıklar olabilir. Örneğin, demirin deniz suyundaki korozyon ürünleri olan $FeCl_2$, $FeCl_3$ tuzlarının hidrolizi koroziv ortamın asitliğini artırır. Oluşan hidrojen iyonları katodik tepkimede rol alır ve hidrojen iyonları miktarı arttıkça korozyon hızı artar.

3) Metal yüzeyini tam kapatamayan, kalın ve poröz yapılı oksit tabakaları korozyon hızını yavaşlatsa da tam olarak durduramaz. Oluşan poroz tabaka, koroziv ortam ile metal arasında bir engel oluşturduğundan korozyon hızında yavaşlamaya neden olur ancak açık bölgelerde metal hala aktiftir ve korozyon devam eder. Korozyon olayında katodik tepkimeyi oksijen molekülleri üstlendiğinde aynı durum gözlenir. Oksijen indirgenmesi difüzyon denetimlidir ve oksijen metal yüzeyine ulaşabildiği ölçüde indirgenecektir. Korozyon hızı difüzyon sınır akımı büyüklüğündedir.

4) Metalin doğrudan pasifleşmesi sonucu korozyon hızı minimum bir değere düşüp sabit kalabilir. Poröz yapılı olmayan, yüzeyi iyice örten oksitler metal ile ortamın ilişkisini keseceğinden korozyon hızı çok küçük bir değere düşecektir. Korozyon hızı, yüzeydeki oksidin çözünme hızına eşittir. Alüminyum yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakası örnek olarak verilebilir (Erbil, 1985).

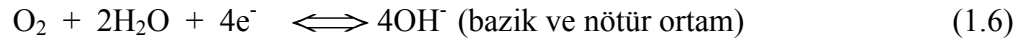
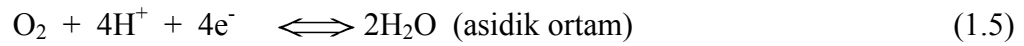
1.3. Korozyonun Termodinamiği

Metal, korozyon hücresinin anodunu oluşturur ve yükseltgenerek iyonları halinde sulu ortama geçer. Korozyon hücresinin katodunda herhangi bir maddenin indirgenmesi gerekir, sulu yada nemli ortamlarda ilk akla gelen hidrojen iyonlarının ve oksijenin indirgenmesidir. Anottaki yükseltgenme tepkimesi sonucu oluşan elektronların katotta aynı hızla harcanması gerekir yani yükseltgenme hızı ile indirgenme hızı birbirine eşit olmalıdır.

Anot:



Katot (sulu ortam için) :



Bir korozyon olayının yürüyebilmesi için aşağıda verilen koşulların bir araya gelmesi gerekir:

- Anot ve katot bölgeleri olmalıdır.
- Anot ve katot arasında bir potansiyel farkı olmalıdır.
- Anot ve katot arasında elektron iletimi için metalik bir bağlantı olmalıdır (Üneri, 1998).

Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest entalpisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Negatif işaretli olduğu koşullarda tepkime yazıldığı yönde kendiliğinden yürüme yönünde, pozitif işaretli olduğu koşullarda tepkimenin tersi kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir. Sıfır olması ise tepkimenin denge konumunda olduğunu gösterir (Erbil, 1985).

Serbest entalpi kavramı termodinamiğin birinci ve ikinci kuramlarının aşağıda verilen ortak ifadesinden kolayca geliştirilir.

$$dG = VdP - SdT - \delta W' \quad (1.7)$$

Korozyon olayının oluştuğu sabit sıcaklık ve basınç koşulu için bu ifade:

$$dG = - \delta W' \quad (1.8)$$

şeklini alır. Elektrokimyasal sistemlerde W' , elektrokimyasal hücre tarafından yapılan iştir.

$$\Delta G = - n F E \quad (1.9)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Bu bağıntıda, E, anot ile katot arasındaki potansiyel farkı, n, transfer edilen elektron sayısı ve F, Faraday sabitidir (96500 C).

$$E = E_{ind} - E_{yük} \quad (1.10)$$

$E_{ind} > E_{yük}$ olduğu koşullarda ($E > 0$, $\Delta G < 0$) tepkime kendiliğinden yürüme eğilimindedir.

Bir tepkimenin ΔG değeri herhangi bir koşuldaki kütlelerin etkisi oranı Q ve standart serbest entalpi değişimi ΔG^0 değeri ile ilişkilidir.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (1.11)$$

ΔG yerine $- n F E$ yazılabilir ve Nernst eşitliği olarak adlandırılan, hücre gerilimi ile tepkenlerin ve ürünlerin derişimleri arasındaki ilişkiyi veren bağıntı bulunur (Doruk,1972).

$$E = E_0 - RT / nF \ln Q \quad (1.12)$$

1.3.1. Katodik Tepkimenin Termodinamiği

Katotda hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle hidrojen gazı çıkışı olur. Eşitlik 1.4'teki yarı tepkimeyi karşılayan potansiyel:

$$E = E_0 - RT/F \ln a_H^+ - RT/2F \ln P_{H_2} \quad (1.13)$$

Hidrojen elektrot için $E = 0,0$ V kabul edilir. Korozyon sırasında hidrojen çıkışı oluyorsa, hidrojen gazı basıncı yaklaşık atmosfer basıncı büyüklüğündedir (1 atm) bağıntının son terimi sıfır olur ve ihmal edilebilir.

$$E = -0,059 \text{ pH} \quad (1.14)$$

Bu durumda potansiyelin pH'la değişimi doğrusaldır ve doğrunun eğimi - 0,059'a eşittir.

Asidik ortamda katotda oksijen, suya indirgenir. Eşitlik 1.5'teki yarı tepkimeyi karşılayan potansiyel:

$$E = 1,23 - 0,059 \text{ pH} + RT/nF \ln P_{O_2} \quad (1.15)$$

Oksijen basıncının atmosfer basıncına eşit olduğu koşullarda potansiyelin pH'la değişimi, eğimi -0,059 olan doğrudur.

1.3.2. Anodik Tepkimenin Termodinamiği

Anodik tepkime metalin iyonları haline yükseltgenmesidir.



bu tepkimeyi karşılayan potansiyel:

$$E_{\text{ter}} = E_0 + RT/nF \ln a_{M^{n+}} \quad (1.17)$$

Bu potansiyel korozyon tepkimesinin $E_{\text{yük}}$ olarak işaretlenen potansiyelini karşılar ve değeri metal iyonlarının derişimine bağlıdır. $E_{\text{ind}} > E_{\text{yük}}$ olduğu süreçte metal korozyona uğrar.

1.4. Korozyonun Kinetiği

Termodinamik veriler korozyonun olup olmayacağı hakkında bilgi verdiği halde, korozyonun olduğu koşullarda korozyon hızı hakkında bilgi vermezler. Korozyonun beklendiği koşullarda, korozyon hızı çok yüksek olabileceği gibi çok küçük de olabilir. Diğer taraftan termodinamik olarak korozyon mümkün iken yüzeyde oluşan oksitler korozyonu durdurabilir yani metali pasifleştirirler. Alüminyum gibi bazı metaller çok aktif oldukları halde, kısa zamanda oluşturdıkları yüzey oksitleri ile pasif hale geçerler ve çözünme hızları çok azalır.

Korozif ortamda bulunan bazı maddeler, metal yüzeyinde adsorplanarak, metalin ortamla ilişkisini kesmek ya da anodik veya katodik tepkimelerden birini ya da ikisini birden yavaşlatarak korozyonun hızını azaltabilir. Böyle durumlarda termodinamik olarak korozyon mümkün iken, korozyon hızı çok küçük değerlerde olabilir.

1.4.1. Katodik Tepkimelerin Kinetiği

Hidrojenin tersinir elektrot potansiyelinde, hidrojen iyonlarının gaz molekülleri haline indirgenme hızı ve gaz moleküllerinin hidrojen iyonlarına yükseltgenme hızı birbirine eşittir.

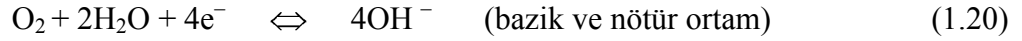
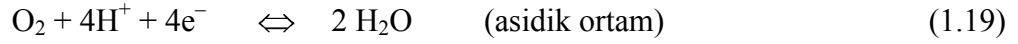


Denge tepkimesinde anodik akım yoğunluğu, katodik akım yoğunluğuna eşittir ve yük değişimi akım yoğunluğu, i_0 , olarak adlandırılır ve değeri korozyona uğrayan metalin cinsine bağlıdır. Tersinir potansiyelinden anodik yönde uzaklaşıldığı zaman yükseltgenme, katodik yönde uzaklaşıldığı zaman indirgenme tepkimelerinin hızları daha büyük olur.

Anodik ya da katodik yöndeki tepkimenin hızının büyük olmasını sağlamak üzere potansiyelin, denge potansiyelinden sapan kısmına aşırı gerilim (η) denir. Anodik yönlü olanına anodik aşırı gerilim, katodik yönlü olanına katodik aşırı gerilim adı verilir. Metal yüzeyinde hidrojen çıkışı için gerekli katodik aşırı gerilim, platin için en küçük, cıva için en büyüktür (Erbil, 1985)

Bir metal yüzeyinde hidrojenin indirgenebilmesi için şu dört basamağın gerçekleşmesi gerekir : (1) hidrojen iyonları metal yüzeyine adsorbe olmalı veya bağlanmalı, (2) elektron aktarımı ile hidrojen iyonunun indirgenmesi, (3) iki hidrojen iyonunun bir hidrojen molekülü oluşturması, (4) oluşan hidrojen molekülünün yüzeyden ayrılması. Bu basamakların en yavaşı indirgenme hızını belirleyen basamaktır, hidrojen iyonlarının indirgenmesi aktivasyon denetimlidir (Üneri, 1998).

Oksijen indirgenmesi ortama bağlı olarak iki ayrı tepkimeyle gerçekleşir.



Sulu ortamlarda hidrojen iyonu çok miktarda bulunur ve su molekülleri üzerinden, hidrojen bağı köprüleri ile kolayca ve hızlı bir şekilde hareket eder. Böylece metal yüzeyinde katodik tepkimeye katılır. Diğer taraftan metal yüzeyinde oksijen indirgenmesi için, gaz halindeki oksijenin sıvı içinde çözünmesi sonra elektron alış-verişinin gerçekleşebildiği tek yer olan elektrot yüzeyine kadar taşınması gerekir. Oksijenin su içindeki çözünürlüğü oldukça azdır ve iyonik yapıda olmadığından elektrot yüzeyine sadece difüzyon ve konveksiyonla taşınır. Durgun ortamlarda sadece difüzyondan söz edilebilir. Oksijenin indirgenmesi olayı metalin türünden bağımsızdır ve sadece difüzyon denetimlidir. Oksijen gazı metal yüzeyine taşınabildiği oranda indirgenir ve difüzyon hızı ile sınırlı olan indirgenme hızına difüzyon sınır akımı ya da katodik sınır akımı, i_L , adı verilir.

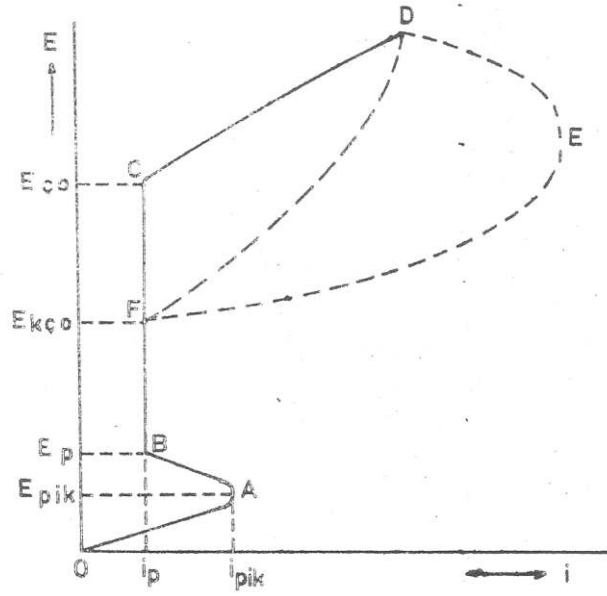
Oksijen indirgenmesi tepkimesi hem çözelti derinliğinden hem de sıcaklıktan etkilenir. Oksijen derişimi, atmosfer ile temas eden sıvı yüzeyinde daha fazla, çözelti içlerinde ise daha azdır. Bu nedenle hidrojen iyonlarının varlığında, çözelti içlerinde oksijen indirgenmesinin katodik tepkime üzerine katkısı sınırlıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda oksijen çözünürlüğü azaldığında difüzyon sınır akımı da küçülür.

1.4.2. Anodik Tepkimenin Kinetiği

Metallerin tersinir potansiyelinden daha pozitif potansiyellere gidildiğinde metalin çözünme tepkimesi hızlanır. Metalin anodik potansiyellere polarizasyonu katodik tepkimeyi üstlenen maddenin tersinir dengesinin etkisiyle gerçekleşir. Değilse, dışardan bir uygulama ile potansiyelin değiştirilmesi söz konusu değildir. Korozyon potansiyelinde bulunan bir metal zaten anodik polarizasyon altındadır. Anodik polarizasyonun dışardan uygulanan bir potansiyelle artırılması çözünmenin daha da hızlanmasına neden olur. Bu uygulama korozyona uğrayan metalin korozyon potansiyeli dolayındaki davranışlarına açıklık getirmek için yapılır. Gerek korozyon

potansiyelinde ve gerekse dış potansiyel uygulanarak hızlandırılmış korozyon sonucu metal yüzeyinde korozyon olur ve korozyon ürünleri oluşur. Korozyon ürünlerinin yüzeyi hızla terk etmesi halinde korozyon hızlı bir şekilde devam eder. Korozyon ürünlerinin yüzeyde yığılması korozyonu belirli ölçüde yavaşlatır. Korozyon ürünlerinin yüzeyi sıkı bir şekilde kapatmaları halinde, korozyon oldukça yavaşlayabilir. Çoğunlukla oksit ve/ya da hidroksitlerce gerçekleştirilen bu olay pasiflik olarak adlandırılır. Pasifleşebilen metallerde (Aluminyum, paslanmaz çelik gibi) oluşan bu pasif tabaka nedeniyle korozyon büyük ölçüde yavaşlar ancak bu kez de çukur korozyonu riski ortaya çıkar (Erbil, 1985).

Pasifleşebilen tipik bir metal için anodik akım-potansiyel eğrisi şekil 1.1'deki gibidir. OA bölgesinde metal aktiftir ve bu bölge aktif potansiyel bölgesidir. Potansiyel arttıkça metal hızla çözünür. A noktasına gelindiğinde metalin çözünmesi ile oluşan iyonlar doygunluğa ulaşır ve çözelti içindeki OH^- iyonları ile metal yüzeyinde hidroksit oluşturarak çöker. Hidroksit zamanla su kaybederek okside dönüşebilir. AB bölgesinde akım azalır ve yüzey yeterince kapatıldığında, B noktasında sabit bir değere ulaşır, pasifleşme başlar. BC bölgesi pasiflik bölgesidir. Pasiflik akımının büyüklüğü, yani korozyon hızı, oksidin çözünürlüğü ve porözitesi ile ilgilidir. Daha yüksek potansiyellerde, C noktasında, klorür iyonlarının varlığında çukur korozyonu ile pasiflik bozulur. Bu potansiyele çukur oluşma potansiyeli denir. Oksit çözünmeye başlar ve akım yoğunluğu artar. Potansiyel değiştirme hızı, çukur oluşma potansiyelini belirler. D noktasından geri dönülürken, Şekil 1.1'deki DC eğrisi düşük hızla potansiyel değiştiriliyorsa, DF ve DEF eğrileri yüksek hızla potansiyel değiştiriliyorsa elde edilir. Geri dönüş sonrasında pasifliğin tekrar sağlandığı nokta, F noktası, kritik çukur oluşma potansiyelidir. Buna göre $E_p - E_{k\text{ço}}$ bölgesi tam pasiflik, $E_{k\text{ço}} - E_{\text{ço}}$ bölgesi tam olmayan pasiflik bölgesidir (Erbil, 1975).



Şekil 1.1. Pasifleşebilen bir metal için tipik anodik akım-potansiyel eğrisi ve karakteristik akım ve potansiyel değerleri, (Erbil, 1975)

Şekil 1.1 de gösterilen her bir işaretin anlamı şöyledir:

i_p = pasiflik akımı

i_{pik} = birincil pasifleşme akımı

$E_{ço}$ = çukur oluşma potansiyeli

E_{pik} = birincil pasifleşme potansiyeli

E_p = pasifleşme potansiyeli

$E_{kço}$ = kritik çukur oluşma potansiyeli

Oksit filminin pasifliği çeşitli nedenlerle bozulabilir. Pasifleşen bir metalin potansiyeli daha çok arttırılır ise transpasif bölgede metalin daha yüksek değerlikli olarak tekrar çözünmeye başladığı görülür. Ortamdaki klorür iyonu gibi aktifleyici iyonlar pasiflik bölgesini daraltırlar ve pasiflik potansiyelinden daha negatif potansiyellerde çukur korozyonu oluşumuna neden olurlar. Ortamda bulun asitler, bazlar oksidin çözünmesine neden olabilir ve bu durumda pasiflik bozulur. Ayrıca pasif oksit filmi çarpma, eğme, çizme, sıyırma gibi çeşitli mekanik etkilerle bozulabilir, bozulan oksit tabakası tekrar kendini tamir edebilir veya etmeyebilir (Üneri, 1998). Pasifliği, kararlı veya kararlı olmayan pasiflik olarak düşünmek gerekir. Örneğin alüminyum yüzeyinde oluşan oksit filmi kimyasal maddelerde

kolay çözünmez, anodik ya da katodik akım uygulanmasıyla indirgenemez yani karardır. Demir derişik HNO_3 de pasifleşir, seyreltik HNO_3 de ise pasiflik bozulur yani pasiflik kararlı değildir (Erbil, 1985).

1.5. Aluminyumun Korozyonu

1.5.1. Aluminyumun Bulunuşu ve Özellikleri

İsmi, yunanca alum mineraline verilen isim olan alumen' den almıştır. İlk olarak 1825'de Hans Christian Örsted tarafından saf olmayan bir halde elde edilmiş, ardından Friedrich Wöhler tarafından 1827'de saf element olarak izole edilmiştir. (www.vikipedi.com.tr).

Aluminyumun endüstriyel çapta üretimi ise, 1886 yılında ABD'de Charles Martin Hall ve Fransa'da Paul T. Heroult'un birbirlerinden habersiz olarak yaptıkları elektroliz yöntemi ile başlamıştır.

1886 yılında Werner von Siemens'in dinamoyu keşfi ve 1892 yılında K.J.Bayer'in boksitten alümina eldesini sağlayan Bayer prosesini bulması ile aluminyumun endüstriyel çapta üretimi çok kolaylaşmış ve bu en genç metal, demir çelikten sonra dünyada en çok kullanılan ikinci metal olmuştur (www.mtt.gazi.edu.tr)

Yerkabuğunda bol miktarda (%7,5 – 8,1) bulunmasına rağmen serbest halde çok nadir bulunur ve bu nedenle bir zamanlar altından bile daha kıymetli görülmüştür.

Aluminyum gümüşümsü renkte bir metaldir. Atom numarası 13 tür. Doğada genellikle boksit cevheri halinde bulunur ve oksidasyona karşı üstün direnci ile tanınır. Bu direncin temelinde pasivasyon özelliği yatar. Endüstrinin pek çok kolunda milyonlarca farklı ürünün yapımında kullanılmakta olup dünya ekonomisi içinde çok önemli bir yeri vardır. Aluminyumdan üretilmiş yapısal bileşenler uzay ve havacılık sanayi için vazgeçilmezdir. Hafiflik ve yüksek dayanım özellikleri gerektiren taşımacılık ve inşaat sanayinde geniş kullanım alanı bulmuştur (www.vikipedi.com.tr).

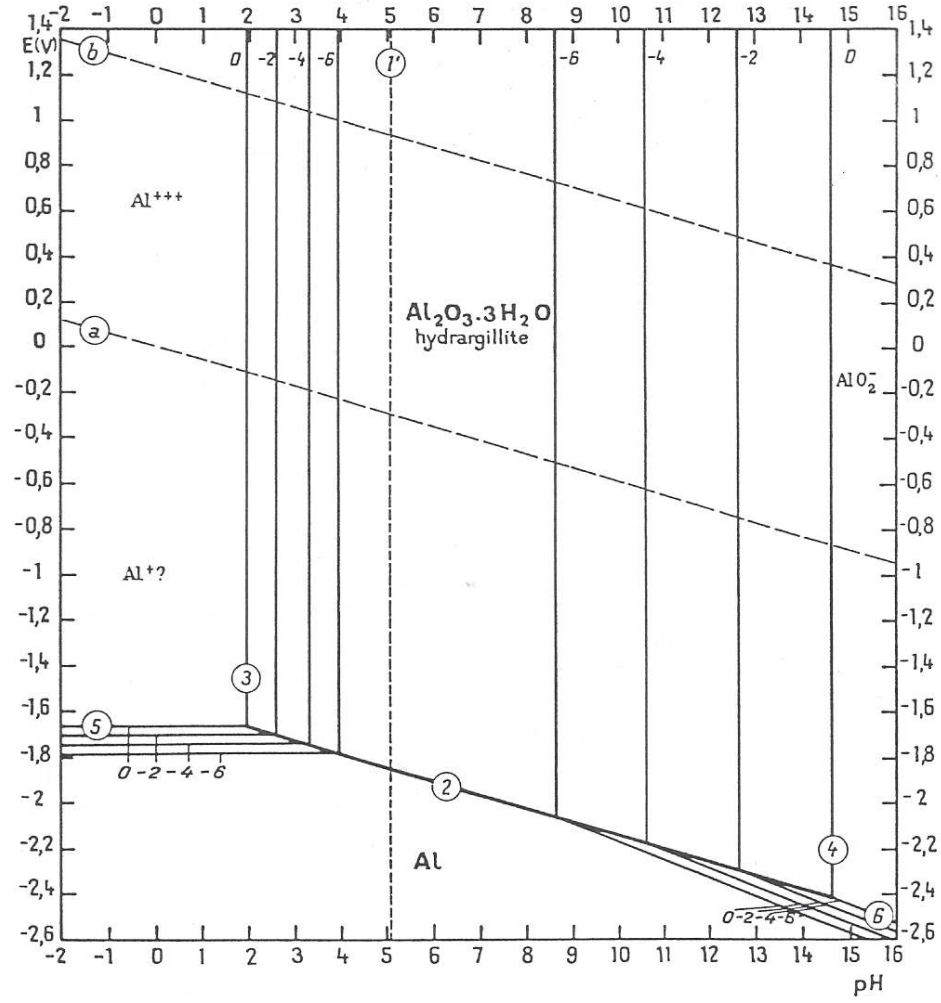
1.5.2. Alüminyumun Korozyonunun Termodinamiği

Nernst bağıntısına göre, iyon aktifliği potansiyeli belirleyen en önemli faktörlerdendir. Korozyonun başlamasıyla birlikte iyon aktifliğinde değişim gözlenir. Başlangıç koşullarında eser miktarda veya hiç bulunmayan metal iyonunun derişimi, korozyonun başlaması ile artmaya başlar ve potansiyelin değişmesine neden olur. Metal iyonları ortamda bulunan diğer iyonlarla etkileşerek bileşikler oluşturabilir. Oluşan yeni bileşik çözünürlüğü az olan bir bileşik olabilir bu durumda iyon aktifliğini bileşiğin çözünürlüğü belirler. Ayrıca metal iyonları ortamda bulunan diğer iyonlarla kompleksler oluşturabilir ve kompleks iyon aktifliği ile potansiyel arasında farklı ilişkiler kurulabilir.

M.Pourbaix, her metal için metal, iyon ve oksitlerin termodinamik kararlılığa sahip oldukları alanları gösteren potansiyel-pH diyagramları geliştirmiştir (Erbil, 1985).

Şekil 1.2’de alüminyum-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı verilmiştir. Sulu ortamda katodik olay hidrojen ya da oksijen tarafından yürütülür. Metal yüzeyinde oksijen indirgenmesi difüzyon kontrollü bir olaydır. Oksijen indirgenmesi difüzyonla denetlendiğinden, yüzeyden çözelti derinliklerine doğru gidildikçe oksijen konsantrasyonu azalır ve katodik olay daha çok hidrojenin kontrolüne geçer. Şekil 1.2’de kesikli çizgilerle gösterilen (a) ve (b) çizgileri sırasıyla suyun hidrojen gazına indirgenmesi ve oksijen gazına yükseltgenmesini göstermektedir. Hidrojen iyonları elektrot potansiyeli sıfırdan daha negatif olan ve oksijen gazı elektrot potansiyeli +1,23V’dan daha negatif olan metallerin korozyonuna neden olur.

Metallerin aktifliği sırasındaki oldukça aktif bölgelerde bulunan alüminyum (Eter = -1,663V) korozyona karşı oldukça dirençlidir.



Şekil 1.2. 25 °C de alüminyum-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı (Pourbaix, 1974)

Sulu ortamda alüminyumun korozyonu incelenirken, öncelikle korozif ortamda bulunabilecek alüminyum türleri ve aralarındaki ilişkiler belirlenmelidir.

Alüminyum Al^{+3} iyonuna yükseltgenebilir,



bu tepkimeyi karşılayan potansiyel

$$E = -1,663 + 0,0197 \log(Al^{+3}) \quad (1.22)$$

şeklindedir. (Şekil 1.2'deki 5. doğru)

Alüminyum için standart elektrot potansiyeli, $E_0 = -1,663V$ ($a_{Al^{+3}} = 1$ için) dur. Bu potansiyelden daha negatif potansiyellerde termodinamik bakımdan korozyon mümkün değildir ve bu bölge bağımsızlık bölgesidir. Bu potansiyelden daha pozitif potansiyellerde alüminyum korozyona uğrar.

$E_0 = -1,663V$ potansiyelde alüminyum iyonlarının aktivitesi 1 dir ve bu durum metalin çok çözünmesi demektir. Bu nedenle 10^{-6} mol / L sınır aktiflik kabul edilmiştir. Bu değerin altındaki derişimlerde korozyonun ihmal edilebilir bir düzeyde olduğu varsayılmıştır. Şekil 1.2 dört ayrı iyon aktifliği (0, -2, -4, -6 sayıları aktiviteğin logaritmasıdır) için çizilmiştir.

Oluşan Al^{+3} iyonu su ile alüminyum oksit oluşturabilir,

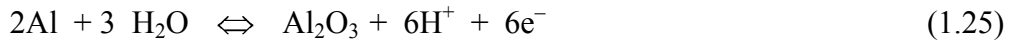


Bu dengeye göre, alüminyum iyon aktifliği ile pH arasındaki bağıntı

$$\log(Al^{+3}) = 5,70 - 3pH \quad (1.24)$$

şeklinde verilebilir, (Şekil 1.2'deki 3.doğru). pH'ın artması hidrojen iyonlarının derişiminin azalması demektir ve bu durum dengenin sağa doğru kaymasına neden olur. Yani yüksek pH'larda yüzeyde koruyucu Al_2O_3 tabakası oluşur.

Alüminyumun su ile tepkimesi doğrudan Al_2O_3 oluşumu ile de sonlanabilir.

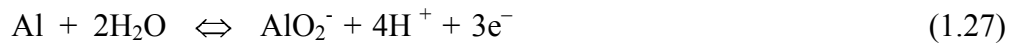


bu tepkimeyi karşılayan potansiyel

$$E = -1,550 - 0,0591pH \quad (1.26)$$

şeklinde verilebilir, (Şekil 1.2'deki 2.doğru). Potansiyel arttığında, denge koruyucu Al_2O_3 tabakası oluşumuna doğru kayar.

Alüminyumun su ile tepkimesi sonucu çözünür kompleksler de oluşabilir,



bu tepkimeyi karşılayan potansiyel

$$E = 1,262 - 0,0788\text{pH} + 0,0197\log (\text{AlO}_2^-) \quad (1.28)$$

şeklinde verilebilir, (Şekil 1.2'deki 6.doğru). Tepkimeden anlaşılabileceği gibi pH arttıkça hidrojen iyonlarının derişimi azalacağından denge kompleks oluşumu yönüne kayar, yüzey açık olacağından korozyon olur.

Oluşan alüminyum oksit yüksek alkalite koşullarında kompleks oluşturarak çözünebilir.



Kompleks konsantrasyonu ile pH arasındaki ilişki,

$$\log(\text{AlO}_2^-) = -14,60 + \text{pH} \quad (1.30)$$

şeklinde verilebilir, (Şekil 1.2'deki 4. doğru). Buna göre pH' ın artması sonucu denge sağa kayacaktır. Kompleks oluşumu ile koruyuculuk bozulacaktır. Koruyuculuğun bozulması sonucu korozyon hızı tekrar artacaktır. (Pourbaix, 1974)

Verilen bu diyagram sadece Al – su sistemi içindir. Ortamda bulunacak başka iyonlar alüminyumun korozyon davranışını değiştirecektir. Alüminyumun korozyonuna bulunduğu ortamın etkisi çizelge 1.1'de verilmektedir (Üneri,1998).

Çizelge 1.1. Alüminyumun korozyonuna bulunduğu ortamın etkisi (Üneri,1998)

	Dayanıklı	Dayanıklı Değil
Asit Çözeltileri	Asetik asit, oda sıcaklığı Sitrik asit, oda sıcaklığı Tartarik asit, oda sıcaklığı Borik asit, oda sıcaklığı $\text{HNO}_3 > \%80, < 50^\circ\text{C}$ Yağ asitleri	HCl, HBr, H_2SO_4 , HF HClO_4 , H_3PO_4 , Formik asit Triklorasetik asit Oksalik asit
Baz Çözeltileri	Ca(OH)_2 (Beton) $\text{NH}_4\text{OH} > \%10, < 50^\circ\text{C}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2SiO_3	LiOH, NaOH, KOH, Ba(OH)_2 , $\text{NH}_4\text{OH} < \%10$ Na_2S , NaCN
Tuz Çözeltileri	NH_4 , Na, K, Ca, Ba, Mg, Mn,Zn, Cd, ve Al' un sülfat, nitrat,fosfat ve asetatları. Na_2SO_3 inhibitörü ile NaClO . Cl^- süz NaClO_4 . KMnO_4 , %1-10, oda sıcaklığı	Hg, Sn, Cu, Ag, Pb, Co, Ni gibi ağır metal tuzları Cl^- içeren NaClO_4 NaClO , $\text{Ca(ClO}_2)$

1.5.3. Alüminyumun Korozyonunun Kinetiği

Şekil 1.2’de görüldüğü gibi, $E_0 = -1,663\text{V}$ potansiyelden daha pozitif potansiyellerde alüminyumun korozyonu termodinamik bakımdan mümkün iken ($\Delta G < 0$) yüzeyde çok hızlı bir biçimde oluşan kararlı oksit filmin, metal ile koroziv ortam arasındaki ilişkiyi kesmesi sonucu korozyon meydana gelmemektedir. Genellikle $\text{pH} = 4,5 - 8,5$ aralığında kararlı olan oksit filmi yaklaşık 25Å^0 kalınlığındadır ve çözünürlüğü oldukça azdır. Bu durumda metal pasif bölgededir (Erbil, 1971). Oluşan oksidin çözünürlüğü oldukça azdır, $\text{pH} = 5,2$ ’de en azdır. Daha

düşük pH'larda alüminyum Al^{+3} iyonları halinde çözünürken, daha yüksek pH'larda oksit tabakasının çözünmesi sonucu kompleks iyonlar oluşur ve metal tekrar korozyon ortamının etkisine girerek korozyona uğrar. Asidik ortamdaki çözünürlük, bazik ortamdaki çözünürlükten daha azdır . Ortamda klorür gibi aktif iyonların bulunması durumunda da koruyucu oksit tabakasının bozulduğu görülmektedir. Yüksek potansiyellere çıkıldığında, iletkenliği düşük olan ince oksit tabakanın klorür iyonu gibi aktif iyon içeren bölgelerinin iletkenliği artar ve bu bölgede metal hızla çözünür.

Koruyucu tabakanın bozulmaya başladığı potansiyelde oksit tabakasının tüm yüzeyi birden parçalanmaz, belli noktalarda çukur oluşumu ile bozulma başlar. Çukurun içi anot olur ve geniş yüzeyli katodun etkisiyle metalin içine doğru ilerler (Erbil, 1975).

Kısaca metalin korozyon davranışı aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

<u>Metalin durumu</u>	<u>Korozyon eğilimi</u>	<u>Korozyon davranışı</u>
Korozyon	mevcut ($\Delta G < 0$)	oluşur
Pasifleşme	mevcut ($\Delta G < 0$)	oluşmaz
Bağışıklık	mevcut değil ($\Delta G > 0$)	oluşamaz

1.6. Korozyon Türleri

1.6.1. Homojen Dağılımlı Korozyon

En yaygın korozyon türüdür ve metal kaybı en fazladır. Anodik ve katodik çevrelerin sürekli yer değiştirmesi sonucu korozyon hızı yüzeyin her yerinde aynıdır. Yüzey kaplamaları, katodik koruma, saldırgan ortama ilave edilecek korozyon hızını sınırlayan maddeler gibi farklı koruma yöntemleri uygulanarak homojen dağılımlı korozyon kolaylıkla engellenebilir (Doruk, 1979).

1.6.2. Galvanik Korozyon

Soylulukları farklı iki metalin bir elektrolit çözeltisi içinde bulunması ve birbirine metalik bir iletkenle bağlanmaları halinde bir potansiyel fark oluşur. Daha az soy metal anot olur ve korozyona uğrar. Galvanik korozyon özellikle küçük anot – büyük katot bağlantılarında çok tehlikelidir. Galvanik korozyonu önlemek için aralarındaki potansiyel farkın küçük olduğu metallerin eşlenmesine dikkat edilmelidir.

1.6.3. Oksijen Konsantrasyon Pilleri

Su içine daldırılmış bir metalin, hava ile temas eden yüzeyine oksijen difüzyonu kolayca gerçekleşir ve katot rolü oynar. Çözelti içerisine oksijen difüzyonu azdır ve metal anot olup çözünür. Yüzeyde oksijen indirgenmesi sonucu oluşan OH^- iyonları katoda doğru hareket eder ve korozyon ürünlerinin çökmesi ile korunma bölgesi oluşur. Bu oluşum katot ve anot bölgelerinin daha keskin bir şekilde ayrılmasını sağlar ve korozyon oksijenin daha az olduğu dip kısımlarda artarak sürer (Erbil, 1985).

1.6.4. Aralık Korozyonu

Aynı ya da farklı metaller arasında oluşan, yaklaşık santimetrenin binde biri genişliklerdeki dar aralıklarda yürür. Çatlak içinde herhangi bir nedenle başlayan korozyon, oksijen difüzyonunun sınırlı olması nedeniyle çatlak içindeki oksijeni bitirecektir. Çatlak içi anot, bol miktarda oksijen içeren açık yüzey katot olarak korozyon devam eder. Çatlak içinde artan pozitif yük Cl^- gibi aktif iyonların göçüne neden olur. Klorür iyonlarının ortamda bulunan metal iyonları ile oluşturduğu tuzların hidrolizi ile olay otokatalitik olarak devam eder (Üneri, 1998).

1.6.5. Örgü Arası Korozyon

Paslanmaz krom ve krom-nikel çelikleri ile alüminyum-bakır alaşımlarında görülür. Krom ve krom-nikel çeliklerinde krom karbür (Cr_{23}C_6) çökmesi ile örgü araları önemli ölçüde krom kaybeder ve krom zengini örgü içlerine göre anodik tutuma geçerek hızla çözünür. (Doruk 1972)

1.6.6. Gerilimli Çatlama Korozyonu

Gerilimli çatlama korozyonu daha çok iki yada daha fazla bileşeni olan alaşımlarda görülmektedir. Yüzeyde mevcut çatlaklar veya gerilim yoğunlaşmasına olanak sağlayan diğer geometrik düzensizliklerle başlar. Çatlağın dibi, geniş dış yüzeye göre daha aktiftir ve korozyonla çatlaklar malzeme içine doğru genişler.

1.6.7. Oyulma Korozyonu

Metal yüzeylere çarpan buhar habbecikleri, patlama sırasında yüksek basınç oluşturarak, yüzeydeki koruyucu tabakanın parçalanmasına neden olurlar. Aktif hale gelen yüzey korozyona uğrar. Yüzey koruyucu tabaka ile yenilense bile, aynı yere tekrar buhar habbeciğinin çarpması tekrar koruyucu tabakayı bozar ve olay sürüp gider.

1.6.8. Sürtünme Korozyonu

Biri metalik, en az iki katı malzeme arasındaki sürtünme sonucu meydana gelir. Sürtünme sonucu ara yüzeydeki oksitler kolayca parçalanır ve açılan yüzey korozyona uğrar.

1.6.9. Erozyon (türbülans) Korozyonu

Sıvı akımı ile, korozyon ürünlerin mekanik yıpranması sonucu sürekli aktif kalan yüzeylerde görülür, ortamın akma hızı korozyon hızını belirler. Akım doğrultusunu değişikliğe zorlayan köşelerde, sivri uçlarda ve dönemeçlerde etki çok fazladır. Ortamda katı parçacıkların bulunması oksit tabakalarının uzaklaştırılmasını kolaylaştırır (Erbil,1985).

1.6.10. Seçimli Korozyon

Elektrokimyasal gerilim dizisinde birbirinden çok uzak metallerden oluşan alaşımlar seçimli korozyona uğrar. Daha soy olan bileşen katot, az soy olan bileşen anot olur. Örneğin sarı pirinç içindeki çinkonun çözünerek ayrılması sonucu bakırın kırmızı rengi ile pirincin sarı rengi ayrı ayrı görülür. Bir çok alaşımda alüminyum, demir, kobalt ve vb. elementlerin uzaklaşması sonucu benzer olaylar gözlenir (Üneri, 1998).

1.6.11. Çukur Korozyonu

Alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasında daha çok çukur korozyonu meydana geldiğinden daha detaylı incelemek yararlı olacaktır. Çukur korozyonu pasif metal yüzeylerinde pasif tabakanın bozulduğu noktalarda görülür. Pasif filmin bozulduğu nokta anot olur ve geniş yüzeyli katodun etkisiyle metal içine doğru ilerler. Katotta indirgenecek bir maddenin ve ortamda aktifleştirici iyonların bulunması halinde tepkime otokatalitik olarak hızlanır (Erbil, 1985).

İndirgenebilen metal iyonlarının bulunmadığı ortamlarda katodik olay oksijen indirgenmesidir ve çukur korozyonu artan oksijen miktarı ile hızlanır. $FeCl_3$ ve $CuCl_2$ gibi indirgenebilen metal iyonları içeren klorürlerin bulunduğu ortamlarda ise katodik olay metal iyonlarının indirgenmesidir.

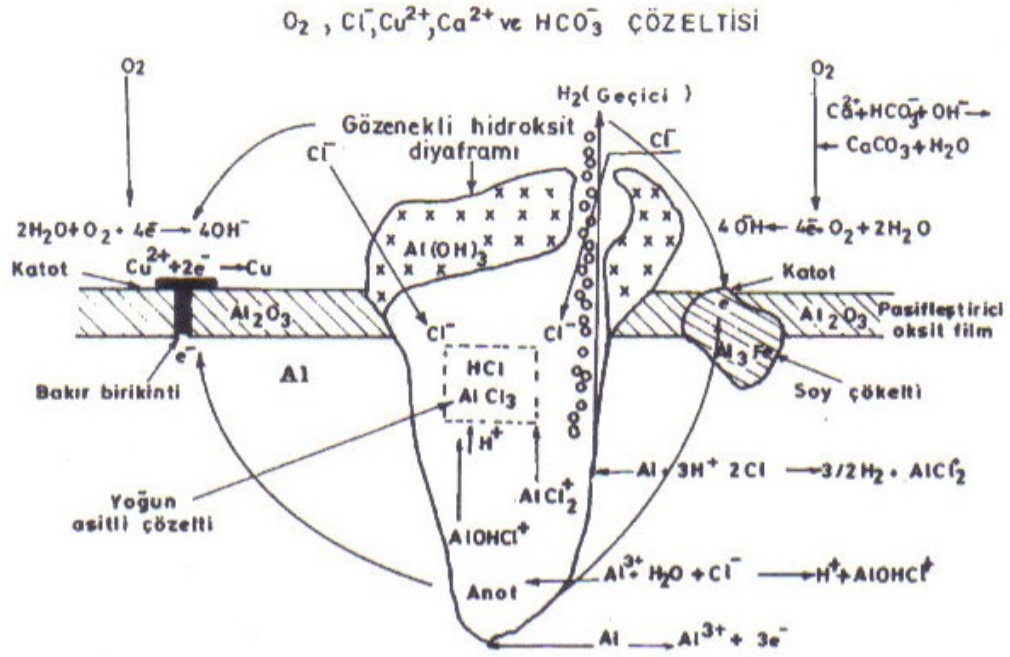
Çukur korozyonu genellikle klorür iyonları içeren nötr ortamlarda oluşur. Ortamın pH değeri çukur korozyonunun etkinliğini belirler. pH değeri küçük ise

çukur korozyonu yerini genel korozyona bırakır. Buna karşılık pH değeri yüksek ise pasif tutumun etkinliğini artırır (Doruk, 1979).

Çukur korozyonunda, korozyonun çukur içinde başlaması kendiliğinden olur ve otokatalitik olarak devam eder. Metalin aktif duruma geçen noktalarında hızla çözünme başlarken, metal yüzeyinde oksijen indirgenir ve yer yer çukurlar oluşur. Hızlı çözünme sonucu çukurların içindeki ortam metal iyonları bakımından zenginleşir. Korozyon olayında ortamın elektrik yükleri bakımından dengelenmesi gerekir bu nedenle metal iyonlarının taşıdığı elektrik yüküne eşdeğer miktarda klorür iyonunun çukurlar içine göçü gerçekleşir. Böylece oluşan metal klorürler aşağıdaki reaksiyon uyarınca hidrolize uğrayarak, hidrojen iyonlarının büyük miktarlarda ortaya çıkmasına olanak sağlar. Çukurun içi hem hidrojen hem de klorür iyonlar bakımından zenginleşir. Derişik çözeltilerde oksijen çözünürlüğü sıfır olduğundan çukur içinde oksijen indirgenemez metal yüzeyinde indirgenerek, metalin geriye kalan kısımlarını katodik olarak korur.



Çukur içindeki ortam asit özelliği kazanacağından, korozyon etkinliği de sürekli artacaktır. Korozyon ürünlerinin (metal hidroksitler) çukur ağzında yığılması, çoğunlukla çukur içi ve dışı arasındaki difüzyon ve konveksiyon olaylarını engelleyeceğinden içteki koşulların değişimi önlenmiş olur. Dış ortamla iç ortam arasında sadece girici iyonların (Cl^- , H^+ gibi) geçişi olabilir. Böylece ağız kısmındaki daralma içteki otokatalitik gelişimin etkinliğini artırır, (Şekil.1.3).



Şekil 1.3. Alüminyum üzerinde oluşan bir çukurun büyümesinin elektrokimyasal mekanizması.(Üneri, 1998)

1.7. Çalışmanın Amacı

Farklı sıcaklık, potansiyel, zaman ve elektrolit konsantrasyonlarında, sülfürik asit çözeltilerinde alüminyum yüzeyinde alüminyumun oksidin geliştirilmesidir. Geliştirilecek oksit tabakalarının kararlılığı, dış etkenlere karşı dayanımı ve porözitesinin değişimine bağlı olarak korozyon direnci test edilecektir.

1.8. Alüminyumun Yüzey İşlemleri

Metallerin yüzeylerindeki yağ ve tuz gibi kirler, oksit katmanları, pas ve diğer korozyon ürünleri gibi maddeler yüzey kaplamalarının yapılmasını engeller. Bu nedenle birçok yüzey işlemi öncesinde, yüzeyi temizlemek amacıyla, yüzey ön işlemleri (yüzey hazırlama) uygulanır.

1.8.1. Yüzey Önışlemleri

Ön işlemler iki amaçla yapılır: 1) Yağ, gres yağı gibi organik maddelerin uzaklaştırılması, 2) Oksit katmanı, pas ve diğer korozyon ürünleri gibi anorganik maddelerin uzaklaştırılması. Bu iki işlem duruma göre birkaç kez tekrarlanabilir.

1.8.1.1. Yağların Giderilmesi**1.8.1.1.(1). Organik Çözücülerle Yağdan Kurtarma**

Metalleri yağlardan temizlemek için kullanılan organik çözücüler genellikle hidrokarbonlar ya da klorlu hidrokarbonlardır. Yağdan kurtarma işlemi üç farklı biçimde yapılabilir, malzeme içinde çözücü bulunan tanka daldırılabilir, malzeme çözücü içinde fırçalanabilir veya daha etkin bir yöntem olarak çözücü malzemeye karşı püskürtülebilir.

Metalleri yağlardan temizlemek için yoğunlaşan buharla temizleme metoduda kullanılabilir. Trikloroetilen paslanmaz çelikten yapılmış bir tank içerisinde kaynatılır, havadan 4,5 kat daha ağır olan buharı soğuk malzeme üzerinde yoğunlaşır ve yağları çözerek alır.

1.8.1.1.(2). Bazlı Çözeltilerle Yağdan Kurtarma

Organik çözücüler çevreye zararlı olduğundan, bazlı temizleyiciler yağlardan kurtulmak için daha çok kullanılır. Bu amaçla hidroksitler, karbonatlar, fosfatlar ve çeşitli sodyum silikatların karışımları kullanılır. Çeşitli temizleyici bileşimleri yüzde olarak çizelge 1.2’de verilmiştir. Verilen karışımlardan 6-12g/l derişiminde çözelti hazırlanır ve malzemenin yüzeyine püskürtülür. Yüzeyin fırça ile fırçalanması ve sıcaklığın arttırılması temizleme işlemini kolaylaştırır.

Çizelge 1.2. Çeşitli bazlı temizleyici bileşenleri (Üneri, 1998)

	Ağır	Hafif	Elektrolitik Çelik Temizleyici	Aluminyum Temizleyici
Sodyum hidroksit	65	-	30	-
Soda (kristal suyu olmayan)	15	15	30	-
Sodyum meta silikat	15	30	25	67
Tri sodyum fosfat	5	55	15	33

1.8.1.1.(3). Emülsiyonla Yağdan Kurtarma

Yukarıdaki iki yöntemin birleştirilmesidir. Temizleyicide temel bileşen organik çözüdür ve potasyum oleat gibi emülsiyon yapıcı bir sabun ile karıştırılır. Malzeme bu karışımın içine daldırılır ve su püskürtülür. Yağ içinde su emülsiyonu oluşur ve yüzeyi temizler.

1.8.1.1.(4). Oksit Katmanları ve Pasların Giderilmesi ve Gereken Parlak Yüzeyin Eldesi

Oksit katmanları ve pas yüzeye çok sıkı yapışmışlardır ve yukarıda verilen yöntemlerle uzaklaştırılmazlar. Çeşitli mekanik işlemler ve ısı işlemler kullanılarak yüzeyden uzaklaştırılırlar ve yüzeye gereken düzlük verilebilir.

Mekanik işlemler şöyle sıralanabilir:

- 1) Çekiçleme, kazıma, tel fırça ile fırçalama yapılabilir.
- 2) Basınçlı hava ile metal yüzeyine ıslak kum yada kuru kum püskürtülebilir.
- 3) Dönen pervaneler ile çelik bilye veya küçük çelik toplar metal yüzeyine fırlatılabilir.
- 4) Döndürme işlemi ile, keskin ve sivri uçlar yuvarlaklaştırılır, uygun taşlama özdeği kullanılarak döner silindirlerle metal yüzeyi parlatılabilir.

Alevle temizleme ve indüksiyonla ısıtma ısı işlemleri kullanılarak da yüzey temizlenebilir. Alevle temizleme yönteminde, özel asetilen-oksijen hamlacının belirli açıyla malzeme yüzeyinde hareket ettirilmesi sonucu yüzeydeki oksit katmanı soyulur ve organik maddeler yanar. Bu işlemten sonra malzeme yüzeyindeki kirler fırça ile temizlenmelidir. İndüksiyonla ısıtma yönteminde elektrik arkı ile çelik borular, çubuklar ve şeritler 175⁰C'ye kadar ısıtılır, sonra soğuk su püskürtülerek soğutulur ve yüzey katmanları soyularak dökülür (Üneri, 1998).

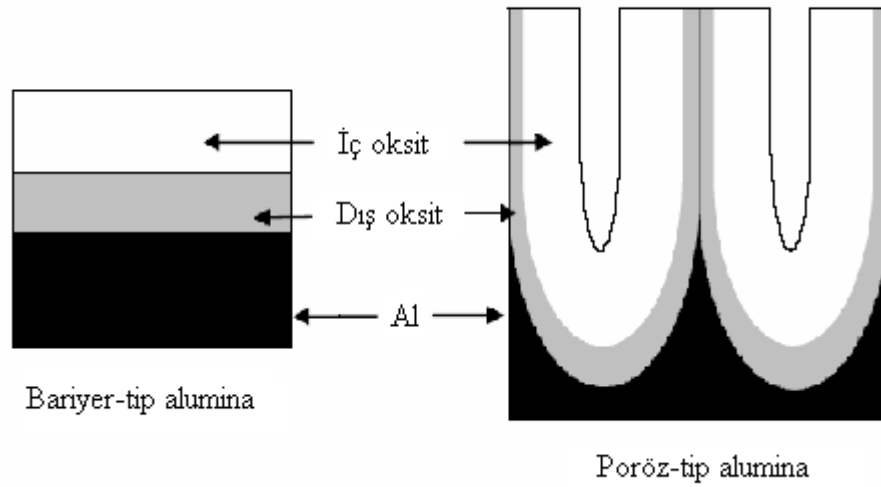
1.8.2. Anodik Oksidasyon (Anodizing)

Aluminyum yüzeyinde oluşan çok sert aluminyum oksit tabakası, aşınmaya karşı çok dayanıklı olduğundan, aluminyuma üstün özellikler kazandırır. Oksit tabakası çeşitli asit ve diğer kimyasallara karşı dayanıklı olduğundan, birçok ortamda aluminyumu korozyona karşı korur. Ancak alkali kimyasallardan olumsuz etkilenir Oksit tabakasının şeffaf yapısı, aluminyumun metalik görünümünü ortaya çıkarır ve bu özellik sayesinde aluminyum yüzeyine parlak veya mat görünüm verecek çeşitli mekanik veya kimyasal işlemler uygulanabilir.

Anodik oksidasyon, aluminyum için çok özel bir yüzey kaplamadır; elektrokimyasal bir proses ile yapılır. Aluminyum ya da alaşımlarının yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit filmi anodik oksidasyon ile biraz daha kalınlaştırılır. Genellikle elektrolit olarak asidik bir çözelti kullanılır. Kaplanacak aluminyum elektroliz işleminin anodudur. Belirli ve kontrol edilen bir akım (genellikle doğru akım DA) yoğunluğu, kaplanacak aluminyum ile uygun bir katot arasında, yine belirli bir süre için geçirilir. Bu süre, oluşacak oksit tabakasının (anodik filmin)

özellik ve kalınlığına göre belirlenir. Asit içinde alüminyum kısmen çözünür ve alüminyum oksitten oluşan bir tabaka oluşur. Elektroliz sırasında ısı ortaya çıkar ve elektrolitin sıcaklığını sabit tutmak için bu ısının işlem ortamından alınması (elektrolitin soğutulması) gerekir (www.angelfire.com).

Birçok faktörlere bağlı olarak, özellikle elektrolite, iki tip anodik film oluşabilir. Koruyucu tip (bariyer tip) filmler nötür borik asit, amonyum borat, tartarat ve etilen glikoldeki amonyum tetraborat gibi tamamen çözünmez elektrolitlerde ($5 < \text{pH} < 7$) oluşur. Poröz tipi filmler sülfürik, fosforik, okzalik ve kromik asit gibi az çözünen elektrolitler içinde oluşur. Her iki tip oksit tabakası da, yüksek saflıktaki alüminadan oluşan bir iç oksit ve birleşmiş anyonlara sahip alüminadan oluşan bir dış oksit tabakasından oluşmaktadır. (Şekil 1.4) İç oksit, oksit/metal ara yüzeyi, dış oksit ise elektrolit/oksit ara yüzeyi ile komşudur.



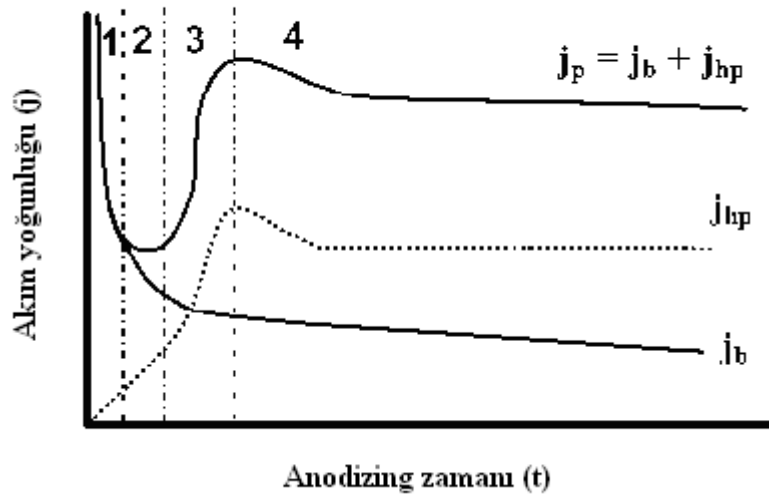
Şekil 1.4. Koruyucu ve poröz tip alumina için şematik diyagram (ECE.NUS.SG.WEB SİTESİ)

Koruyucu tip alüminanın kalınlığı, elektrolit ve sıcaklıkla çok az sapmasına rağmen uygulanan potansiyele bağlıdır. Koruyucu filmin, 500 ~ 700 V potansiyel aralığında elde edilebilen en fazla kalınlığının $1\mu\text{m}$ 'den daha az olduğu belirlenmiştir.

Poröz alumina filmin kalınlığı, koruyucu tip alumina filminden daha fazladır. Anodizing zamanı, akım yoğunluğu ve elektrolitler poröz alüminanın film kalınlığını

belirler. Kalın, sıkı ve sert poröz filmler düşük sıcaklıkta ($0^{\circ}\text{C} < T < 5^{\circ}\text{C}$ hard anodizing koşulları), ince, yumuşak ve koruyucu olmayan filmler yüksek sıcaklıkta ($60^{\circ}\text{C} < T < 75^{\circ}\text{C}$ soft anodizing koşulları) elde edilir. Sıcaklık arttıkça akım yoğunluğu da artar. Bu durum yüksek akım yoğunluğu, film kalınlığını artırır demek değildir, çünkü elektrolit/oksit ara yüzeyinde kompleks çözünme hızı artar. Eğer sıcaklık çok fazla yükselttilirse oksidin çözünme hızı, oksit oluşum hızından daha fazla olur ve film kaybolur.

Poröz film oluşumunda şekil 1.5'deki akım yoğunluğu profili tipik olarak gözlenir. Öncelikle akım yoğunluğu J_p , hızlı şekilde azalır (1.bölge) .Sonra minimum bir değerden geçer (2. bölgede) . Maksimum bir değere ulaşmak için artar (3. bölge). Arkasından tekrar küçük oranda azalır ve en sonunda, sabit bir akım yoğunluğu kalır (4. bölge). Akım yoğunluğu J_p , J_b ve hipotetik akım yoğunluğunun J_{hp} , özeti olarak düşünülebilir ve J_p gözenek oluşturmak için saf akım yoğunluğu anlamına gelir. J_b , uygulanan akım tarafından belirlenmesine karşın, J_{hp} , elektrolite, sıcaklığa ve uygulanan potansiyele bağlıdır.



Şekil 1.5. Sabit voltajda başlangıç büyümesi(<1h) sırasındaki akım yoğunluğu eğrisinin şematik diyagramı. (ECE.NUS.SG.WEB SİTESİ)

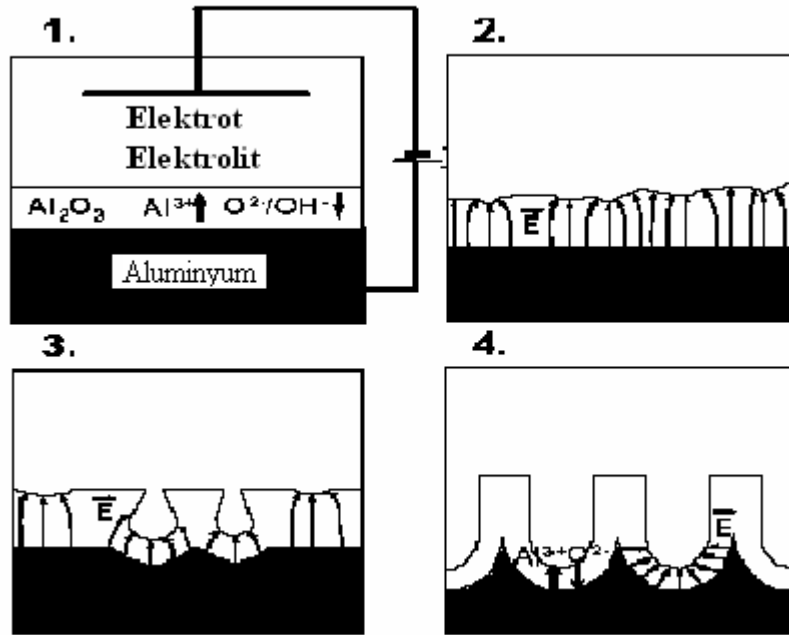
Burada,

J_b = koruyucu film için akım yoğunluğu

J_p = poröz film için akım yoğunluğu

J_{hp} = hipotetik akım yoğunluğunu belirtir genellikle J_p ve J_b arasındaki farktır.

Gözenek oluşum mekanizması Şekil 1.6'da şematik olarak gösterilmiştir. Anodik oksitleme işleminin başında, iletken olmayan oksitten oluşmuş bariyer film bütün alüminyum yüzeyini kaplar (1. bölge). Elektrik alanı yüzey dalgalanması üzerinde bölgesel olarak yoğunlaşır. (2. bölge). Bu durum gözenek büyümesine öncülük eder (3. bölge). Bazı gözenekler, gözenekler arası yarıştan dolayı büyümeyi durdurur. 4.bölgede gösterildiği gibi akım yeniden azalmaya başlar ve son olarak J_p bir denge durumunu sürdürür. Bu evrede, gözenekler kararlı bir biçimde büyür.



Şekil 1.6. Anodizing işleminin başındaki gözenek oluşum mekanizmasının şematik diyagramı. (ECE.NUS.SG.WEB SİTESİ)

1. bölge: tüm alan üzerinde koruyucu oksit oluşumu.
2. bölge: yüzey dalgalanmasından kaynaklanan bölgesel alan dağılımı.
3. bölge: elektriksel alan ve / veya sıcaklık alan çözülmesi tarafından gözenek (por) oluşması.
4. bölge: kararlı por büyümesi.

1.8.2.1. Alüminyum Oksidin Oluşumunu Etkileyen Etmenler

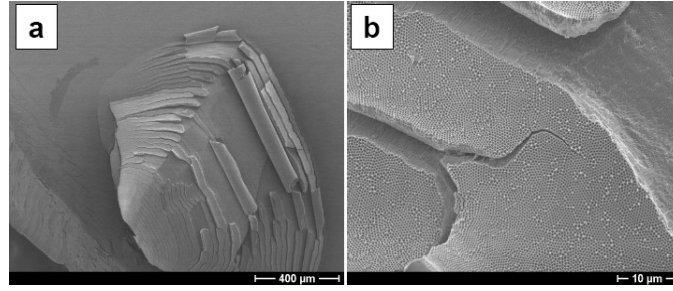
a) Potansiyel: Gözenekler arası uzaklık, D_{int} , uygulanan potansiyelle, U , doğru orantılıdır.

$$D_{int} = k.U \quad (1.32)$$

Burada k , orantı sabitidir, birimi nm/V dur ($2,5 < k < 2,8$). Ayrıca koruyucu tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak gözenekler arası uzaklığın yarısıdır.

b) Elektrolit tipi ve konsantrasyonu: Verilen bir potansiyelde, düzenli gözenek gelişimi sağlamak için elektrolitin tipi ve konsantrasyonu uygun seçilmelidir. Genellikle alüminyum anodizing çalışmaları, sülfürik asit içerisinde düşük potansiyel aralığında (5-40 V) yapılırken, oksalik asit içerisinde orta potansiyel aralığında (30-120V), fosforik asit içerisinde yüksek potansiyel aralığında (80-200V) yapılmaktadır. Bu sınırlama elektrolitin iletkenliği ve pH'ı ile ilgilidir. Örneğin, sülfürik asit içerisinde, yüksek potansiyelde alüminyum anodizing çalışması yapılırsa, sülfürik asidin yüksek iletkenliğinden dolayı, oksit tabakasında bozulmalar görülür. Buna ilaveten gözenek büyüklüğü de elektrolitin pH'ına bağlıdır ve pH değeri düştükçe gözenek büyüklüğü küçülür.

c) Sıcaklık: Asidik elektrolit içerisinde oksidin çözünmesini engellemek için, anodizing boyunca sıcaklığın oda sıcaklığının altında tutulması gerekir. Sıcaklığın mümkün olduğunca düşük tutulması gerekliliğinin ikinci nedeni de, anodizing boyunca gözeneklerin altlarında bölgesel ısınmalardan uzak durmaktır. Bölgesel ısınma, gözenek altlarında homojen olmayan elektrik alan dağılımının oluşmasına neden olur ve bu da oksit tabakasında bozulmaya neden olur (ECE.NUS.SG.WEB SİTESİ).

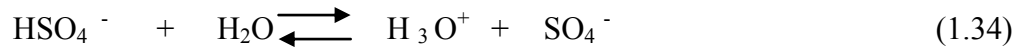
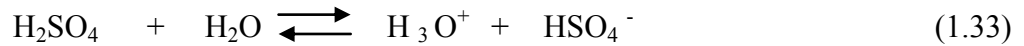


Şekil 1.7. a) Bölgesel ısınmanın neden olduğu elektriksel bozunmadan sonra poröz oksidin SEM deki görünüşü. (b) Genişletilmiş görünüşü. (ECE.NUS.SG.WEB SİTESİ)

1.8.2.2. Anodizing Çözeltileri

Alüminyum üzerine, istenilen özelliklere göre, çeşitli elektrolitler kullanılarak, çeşitli anodik oksidasyon tabakaları oluşturulur. Endüstride kullanılan çeşitli elektrolitler ile elde edilen tabakaların özellikleri çizelge 1.3’de gösterilmiştir (www.angelfire.com).

Sülfürik asit su ile oldukça ısı veren tepkime veren yoğun ($1,83\text{g/cm}^3$), vizkoz bir sıvıdır. Suya karşı ilgilisi çok büyüktür (Miessler ve Tarr, 2002). Sülfürik asidin birinci iyonlaşması kuvvetli asit ($K_{a1} = 10^3$) ikinci iyonlaşması zayıf asit ($K_{a2} = 1,1 \cdot 10^{-2}$) özelliği gösterir. Birinci iyonlaşma basamağında iyonlaşma tamdır ve $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ çözeltilerinin pek çoğunda moleküler H_2SO_4 derişimi 0 dır



Bu durum molekül yapısı incelenerek açıklanabilir. H_2SO_4 de merkez atomuna ikili bağla bağlı oksijen atomlarının asitlik kuvveti üzerine etkisi iki şekilde olabilir, (1) Her okso grubundaki oksijen atomunun elektronegatifliği yüksek olduğundan, elektronları merkez atomdan kendine doğru çeker ve merkez atomun artı yükünü artırır. Bu artı yük aynı zamanda hidrojene bağlı oksijenin elektronlarını da kendine doğru çeker ve O-H bağını zayıflatır. Böylece H^+ verilmesi kolaylaşır, (2). Oksiasidin proton vermesi ile oluşan anyon bir eşlenik bazdır ve anyon

üzerindeki negatif yük, rezonans yoluyla diğer oksijen atomları üzerine de dağılır. Böylece, bütün bu oksijen atomları üzerindeki yük yoğunluğu düşük olur ve proton yakalama eğilimi azalır. HSO_4^- iyonunda negatif yük üç oksijen atomu üzerine dağıldığından, bir oksijen atomuna düşen yük -1 değil, bunun üçte biri kadardır (Petrucci ve Harwood,1995).

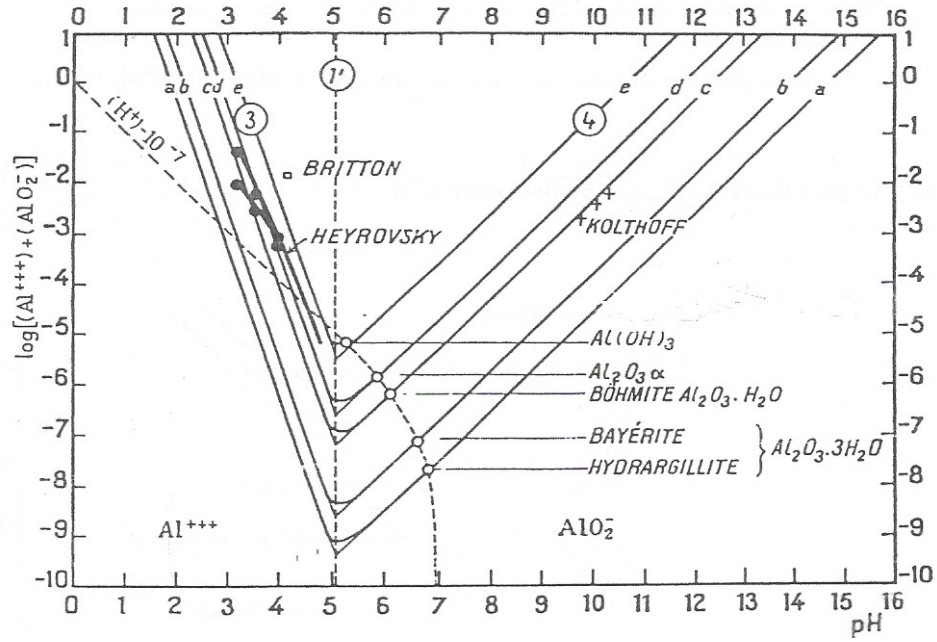
Çizelge 1.3. Çeşitli anodik oksidasyon çözeltileri ve uygulama koşulları (www.angelfire.com)

Elektrolit Asidi	Konsantr. g/l	Sıcaklık,C	Akım Y. A/dm ²	Voltaj, V	Tabaka Kalınlığı mikron
Sülfürik asit	150/200	18/20	1,0/2,0	12/22	5/30
Sülfürik asit	180/400	-5/+5	1,5/3,0	15/70	25/125
Sülfürik/Okzalik	160/180 5/10	10/20	1,2/2,0	12/25	5/35
Kromik asit	30/100	25/55	0,1/1,0	30/70	2/8
Sulfosalisilikasit	60/70	18/25	2,0/3,0	35/75	15/35
Fosforik asit	120/250	20/30	1,0/2,0	30/120	1/30
Borik asit	40/50	70/100	1,0	50/5000	0,5'e kadar
Tartarik asit	20/40	70/80	2,0	120/150	0,16'ya kadar

Çözelti içinde iletkenliği sağlamak amacıyla elektrolit olarak sülfürik asit kullanılır. Elektrokimyasal korozyon hücresinde, anot-elektrolit ara yüzeyinde metal, iyonları halinde çözeltiye geçerken elektronlar metalik bağlantı yoluyla katot-elektrolit ara yüzeyine ulaşarak katodik olayda harcanır. Elektrik akımının metal

içindeki taşıyıcıları elektronlar, elektrolit içindeki taşıyıcıları ise iyonlardır. Anodik ve katodik alanlar metalin tüm kesit alanı ile birbirlerine bağlı olduklarından elektronik direnç çok küçüktür. Elektrolit içinde iletkenlik pozitif yüklü katyonların katoda, negatif yüklü anyonların anoda doğru hareketi ile sağlanır ve elektrolitik direnç korozyon hızını kontrol eder. Elektrolitik direncin küçük olabilmesi için kullanılan asidin çözücü içerisinde tamamen iyonlaşabilmesi gerekir. Bu nedenle kuvvetli bir asit olan sülfürik asit anodizing için uygun bir elektrolittir (Doruk, 1972).

Sülfürik asidin elektrolit olarak kullanılmasının diğer bir nedeni ise alüminyum yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasını çözmesi ve bunun sonucu olarak elektroliz ile yüzey kaplamasını mümkün kılmasıdır. Alüminyum oksit veya alümina farklı özelliklere sahip beş farklı formda bulunabilir; corundum (Al_2O_3), $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve alüminyum hidroksitin kristalleşmesi ile oluşan böhmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bayerite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve hydrargillite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Beş formun çözünürlüğünün pH ile değişimi Al^{+3} iyonu ile alüminyum oksit ve AlO_2^- kompleksi ile alüminyum oksit arasındaki denge formülleri kullanılarak belirlenebilir. Şekil 1.8'de görüldüğü gibi pH 5.1 de tüm oksit formlarının çözünürlüğü minimumdur. Latimer, Kolthoff'un verilerinin amorf hidroksite karşılık olduğunu fakat böhmiteye çok yakın olduğunu saptamıştır. Böhmite, bayerite ve hydrargillite için alkali ortamda çözünürlük çarpanı, Fricke ve Meyring ve Fricke ve Jucaitis tarafından belirlenmiştir. Asidik çözeltide çözünürlük çarpanı Heyrovsky tarafından belirlenmiştir.



Şekil1.8. Al₂O₃ ve hidratlarının çözünürlüğüne pH'n etkisi (Pourbaix, 1974)

Beş oksit formu içinde çok düşük ve yüksek pH'larda çözünürlük maksimumdur. Sülfürik asit çözeltisinin pH'ı yaklaşık 1,2 civarındadır bu nedenle oluşan oksit tabakasını parçalayarak, elektroliz ile oksit filminin oluşumuna olanak sağlar (Pourbaix, 1974).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Erbil, M., Üneri, S., (1974) Aluminyumun farklı pH'larda laktik asit ile potasyum sitrat ve sodyum sitrat çözeltileri içinde korozyon hızı, lineer polarizasyon tekniği ve ağırlık azalması ölçümleri kullanılarak belirlenmiştir. Stern ve Geary denklemi için üretilen $B=0,026V$ sabiti kullanılarak hesaplanan korozyon akımlarının ağırlık azalması ölçümlerine uygun olduğu belirlenmiştir.

Üneri, S., Erbil, M., (1978) Na_2SO_4 veya $Al_2(SO_4)_3$ içerisinde sitrat tuzlarının, Na_2SO_4 içinde sitrik asidin inhibisyon aktiviteleri, Na_2SO_4 çözeltilerinde sitrat tuzlarının ve laktik asidin sinerjik aktiviteleri potentiodynamic metod kullanılarak araştırılmıştır. Aynı pH'da sülfürik, sitrik ve laktik asit çözeltilerinde aluminyumun pasifliği incelenmiştir. Farklı pH'da sülfat çözeltileri içinde, sitrat iyonlarının, test çözeltilerinde oluşturulmuş oksit filmi üzerinde inhibisyon aktivitesine sahip olduğu ve en fazla asidik çözeltilerde etkili olduğu saptanmıştır. Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde sitrat ve laktat iyonlarının sinerjik etkilerinin pasif bölge potansiyel aralığını genişletildiği saptanmıştır. Aynı pH'da sitrik asitin, sülfürik asit ve laktik aside göre daha iyi pasifleştirme özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Üneri, S., Erbil, M., (1978) Aluminyum yüzeyinde oluşan anodik oksit tabakanın özellikleri, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 , bunların ikili karışımları içinde ve sitrat tuzlarının içinde potentiodynamic metod kullanılarak araştırılmıştır. Bu çözeltilerde katodik polarizasyon eğrileri sağlanmıştır. Na_2SO_4 ve $NaCl$ çözeltileri içinde klorür iyonlarının çukur ve kritik çukur potansiyelleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Na_2SO_4 ve sitrat tuzlarında sağlanan katodik polarizasyon ile başlayan polarizasyon eğrileri aluminyum için $-0,8V$ ve $1,3V$ karakteristik potansiyelleri göstermiştir. Klorür iyonu ilave edilmiş Na_2SO_4 ve sitrat tuzu çözeltilerinde çukur ve kritik çukur potansiyelleri pH 4-8 arasında $-0,8V$ bulunmuştur. $1,3V$ bozulma potansiyelidir ve sülfat çözeltilerinde bu potansiyelden sonra kalın anodik poröz oksit oluşumu gözlenmiştir. $-0,8V$ ile $1,3V$ arasında aluminyum yüzeyindeki filmin bariyer tipi olduğu saptanmıştır. Hem anodik akımla çözelti içinde oluşan ince filmin hem de test çözeltilerinde oluşan filmlerin $80\mu A/cm^2$ 'lik pasivasyon akım yoğunluğuna neden olduğu belirlenmiştir. Havada oluşan filimlerin daha sıkı ve

bozulma potansiyelinin altında anodik akımların geçişine izin vermediği belirlenmiştir.

Ono, S., Masuko, N., (2003) Pore-filling tekniği kullanılarak, dört farklı elektrolit (sülfürik asit, oksalik asit, kromik asit ve fosforik asit) içerisinde geliştirilmiş anodik filmlerin porozitesinin artan voltaj ile azaldığı tayin edilmiştir. Potansiyel 10V'un altına düşürüldüğünde, en fazla fosforik asit içinde geliştirilen filmlerde, porozitenin göze çarpan derecede arttığı belirlenmiştir. Potansiyel 5V' un altına düşürüldüğünde, por çapının, en az sülfürik asit içinde geliştirilen filmlerde, arttığının belirlendiği ileri sürülmüştür.

De Graeve, I., Terryn, H., Thompson, G.E., (2003) Aluminyumun anodizing işlemi sırasında ısı açığa çıktığı, makroskopik anodik film kalınlığı değişimleri ve bölgesel yanma etkilerine neden olduğu belirtilmektedir. Kontrollü ısı transfer değişimlerini mümkün kılan wall-jet elektrot reaktörde, sülfürik asit içinde geleneksel anodizing işlemini araştırmışlardır. Artan bölgesel film kalınlığını, artan bölgesel elektrot sıcaklığı ile ilişkilendirip, yerel sıcaklık ne kadar artarsa bölgesel film kalınlığının da o kadar artacağını saptamışlardır. Bu durum yerel anodizing dengesini sürdürmek için, yerel akım yoğunluğunun artışı gerektiren por dibindeki alan-destekli oksit çözünmesi artışı göz önüne alınarak açıklanmıştır. Lokal dönüşümlü voltametri ve kapasite ölçümleri ile anodik aluminyum oksit kaplanmış örneklerde, yapısı değişmemiş bir bariyer oksit filminin bulunduğunu saptamışlardır.

Yang, PX., An, MZ., Zheng, TS., (2005) Elektrolit olarak farklı oranlarda sülfürik asit/oksalik asit karışımları kullanılarak, saf alüminyum yüzeyinde en iyi organize olmuş poröz anodik alümina (PAA) filmi hazırlanmış, ortalama 45nm çapında en düzenli PAA filmi 26V potansiyelde 1:1 sülfürik/oksalik asit karışımı kullanılarak sağlandığı belirlenmiştir. Sülfürik asit içine oksalik asit eklenmesi, anodizing akım yoğunluğunda artmaya neden olduğunu ve PAA film oluşum oranının hızlı olduğu bulunmuştur. 1:1 sülfürik/oksalik asit içinde akım yoğunluğunun en büyük olduğu bulunmuştur. XPS sonuçları, PAA filmin esasen amorf alüminadan ibaret olduğunu, oksalik asit ilavesinden bağımsız olduğunu göstermiştir.

Kasalica, B., Stojadinovic, S., Zekovic, Lj., Belca, I., Nikolic, D., (2005)

Sülfürik asit içinde, alüminyumun anodik oksitlenmesi ile sağlanan ince oksit filmin, luminesens yaratması araştırılmıştır. Yüzey ön işlemlerinin, luminesens yoğunluğunu en az anodizing şartları (akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı ve konsantrasyonu) kadar güçlü etkilediği bulunmuştur. Galvonoluminesens yoğunluğu; organik çözücü ile temizlenmiş örneklerde en fazla, kimyasal olarak temizlenenlerde en az ve elektriksel cilalananlarda ise hiç saptanmamıştır. Ayrıca sülfürik asit içinde, akım yoğunluğu arttıkça, elektrolit sıcaklığı azaldıkça ve elektrolit konsantrasyonu azaldıkça galvonoluminesens yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir.

Vrublevsky, I., Parkoun, V., Schreckenbach, J., Goedel, W. A., (2006)

2mol dm^{-3} sülfürik asit çözeltisine daldırıldıktan sonra, %4 lük fosforik asit içinde alüminyum yüzeyinde oluşturulan poröz oksit filmin bariyer tabakasının kimyasal çözünürlüğü 50°C 'de araştırılmıştır. Bariyer tabaka kalınlığı, çözünmeden önce ve sonra re-anodizing tekniği kullanılarak tayin edilmiştir. Çözünme hızına göre bariyer tabakanın iki ya da üç bölge içerebileceği saptanmıştır. Buna göre, 35V potansiyelde oluşturulan bariyer oksit filmi iki tabakadan oluşmaktadır: yüksek çözünürlük hızına sahip dış tabaka ve düşük çözünürlük hızına sahip iç tabaka. 40V potansiyelde ise üç tabakadan oluşmaktadır: yüksek çözünürlük hızına sahip dış tabaka, yüksek çözünürlük hızına sahip bir ara tabaka ve düşük çözünürlük hızına sahip iç tabaka olduğu belirlenmiştir.

Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, Th., Wang,

Y.M., Kuo H.H.H., Kia, S., (2006) Anodizing boyunca sülfürik asit banyosunda, SEM/EDS ve XRF elektrokimyasal teknikleri kullanılarak, AA 5083 ve AA 6111 alaşımları, saf alüminyum ile kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Alaşım tipinin anodizing kinetiğini etkilediği, ama nitel karakteristikler ve anodizing mekanizmasının alaşımlar ve saf alüminyum için temelde aynı olduğunu göstermişlerdir. AA 6111 alaşımı için, akım sabit değere ulaşmadan önce, anodizing boyunca porların yeniden düzenlenmesi, oksit/metal ara yüzeyinde alaşım elementlerinin zenginliğinden dolayı, başarısız olduğu bulunmuştur. Alaşımlar için, anodizing şartları altında, porların altında dayanıklı film oluşumu anodizing akımında düşme ile sonuçlanmış, bu olayın AA 5083 alaşımı için AA 6111 alaşımına

kıyasla daha hakim olduğu saptanmıştır. AA 6111 alaşımı için, ısıya maruz kalma anodizing kinetiğini etkilemiş ve anodizing etkisini geliştirmiştir.

Ahmadi, A., Norouzi, P., Ganjali, M.R., (2006) Sülfürik asit içinde alüminyum korozyonuna, Quinizarin (1,4-dihydroxy anthraquinone) ile alüminyumun renklendirme şartları dönüşümlü voltametri ve AC impedans ölçüm yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Anodik işlem uygulanmış ve renklendirilmiş kaplamaların impedans ve dönüşümlü voltametri değerlendirilerek, alüminyum kaplamaların korozyon dirençlerindeki değişimler incelenmiştir. Korozyon akımı ve potansiyeli, uygulanan anodizing koşullarına, renklendirme ve kaplama aşamalarına bağlıdır. Alüminyum kaplamaların yüzeyleri scanning electron microscopy (SEM) ile incelenmiş ve renklendirilmemiş yüzeylerin önemli derecede çukurlar içerdiği saptanmıştır. Quinizarin ile renklendirme ve kaynar su ile kaplamanın korozyonu azalttığı belirlenmiştir.

Fratila-Apachitei, L.E., Apachitei, I., Duszczuk, J., (2006) Üç farklı alüminyum örneğinin, hard anodizing işlemini (ağırlıkça % 99,8 Al, ağırlıkça %10 Si-Al, ağırlıkça % 10 Si - % 3,5 Cu – Al) 2,25 M H₂SO₄ ortamında, 0°C de gerçekleştirmişlerdir. Elektrot sıcaklığının gelişimine ortam bileşenlerinin, akım yoğunluğunun ve ısı yayılımının etkisi araştırılmıştır. 6,0 Adm⁻² akım yoğunluğunda, elektrot sıcaklığının alaşımlama ile arttığı buna karşın 30 Adm⁻² akım yoğunluğunda elektrot sıcaklığının 65°C civarında sabit bir değere ulaştığı ve anodik işlem uygulanmış örneklerin yüzeylerinde oksitlerin çözündüğü saptanmıştır. Bu akım yoğunluğunda ağırlıkça %99,8 Al örneği için en yüksek sıcaklık değeri belirlenmiştir. Isı yayılımının, üç örnek için homojen olmayan oksit büyümesi sırasında elektrot sıcaklığını önemli derecede azalttığı ve oksit tabakasının kalınlığını arttırdığı belirlenmiştir.

Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, Th., Kallithrakis-Kontos, N., Wang, Y.M., Kuo, H.H.H., Kia, S., (2006) AA5083 ve AA6111 örneklerinin ve saf alüminyumun, asidik kalay sülfat çözeltilerinde, AC elektrolitik renklendirme prosesini araştırmışlardır. Bu amaçla SEM/EDS ve XRF teknikleri kullanılmıştır. Elektrolitik renklendirmeden önce, örneklerle, farklı koşullar altında sülfürik asit banyolarında anodik işlem uygulanmıştır. Alaşımlar ve saf

aluminyum için elektrolitik renklendirme mekanizmalarının nicel karakteristiklerinin aynı olduğu, ama kalay birikiminin hızlarının alaşım tipinden etkilendiğini saptamışlardır. Standart elektrolitik renklendirme şartları altında, bütün örneklerde kalay biriktirme için akım verimi düşük bulunmuştur. Elektrolitik renklendirme ile AA6111 üzerinde biriktirilen metal miktarında azalma olduğu, yani renklendirme işlemi boyunca oksit yapısının bozulduğunu bulmuşlardır. AA5083 için oksit filminin iletkenliğinin arttığı belirlenmiştir. Anodizing voltajının alaşımlar için saf aluminyuma göre elektrolitik renklendirme işlemi daha az etkilediği belirlenmiştir. Anodizing sıcaklığında ve poröz tabaka kalınlığında artışın elektrolitik renklendirme işlemi kısmen etkilediği saptanmıştır.

Yu, C., Hu, C., Bai A., Yang, Y., (2007) Saf aluminyum levhaların (Al-1050, 99,5%) yüzey pürüzsüzlüğü üzerine, elektrokimyasal parlatma değişkenlerinin, örneğin çalkalama hızının, çözelti sıcaklığı, uygulanan potansiyel, parlatma zamanı ve etanol-perklorik asit çözeltilerinde perklorik asit yüzdesi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çözelti sıcaklığı, uygulanan potansiyel ve elektrokimyasal parlatma zamanının, Al-1050 yüzey pürüzsüzlüğünü etkileyen en önemli faktörler olduğu saptanmıştır. Elektrokimyasal parlatma 4°C gerçekleştirilirken, uygulanan farklı potansiyel ve parlatma zamanlarında, aluminyum levhaların ortalama yüzey pürüzsüzlüğünün 3nm den 30nm ye çıktığı saptandı. Bu parlatılmış levhalardan tekdüze, düzenli anodik aluminyum oksit (AAO), sülfürik ve okzalik asit içeren sulu çözeltide anodizing işleminden geçirilerek oluşturulmuştur. Aluminyum levhaların yüzey pürüzsüzlüğü 3nm den 30nm ye yükselirken, anodik aluminyum oksidin por büyüklüğünün 90nm den 60nm ye düştüğü saptanmıştır.

Sulka, G.D., Parkola, K.G., (2007) %20lik sülfürik asit içerisinde aluminyumun anodizing işlemi sonucu oluşan nano porların hegzagonal dizilimlerinin nano yapı boyutları ve düzenliliği, farklı hücre potansiyelleri ve sıcaklıklarda araştırılmıştır. Nano porların dizilimlerinin düzenliliğinin artan anodizing potansiyeliyle geliştiği, anodizing sıcaklığından ise bağımsız olduğu saptanmıştır. Elde edilen por boyutu ve porlar arası uzaklığın dağılım diyagramları ile por çaplarının ve porlar arası uzaklıkların artan benzerliğinin, nano porların hegzagonal dizilimlerinde düzenliliğinin gelişiminden kaynaklandığı belirlenmiştir.

Aerts, T., Dimogerontakis, Th., De Graeve, I., Fransaeer, J., Terryn, H., (2007) Konveksiyon ve ısı transfer şartlarının kontrol edildiği reaktörlerde, saf alüminyumun sülfürik asit içinde anodizing işlemi ile üretilen anodik oksit tabakaların dayanma dirençleri ve mikro sertlikleri geniş elektrolit sıcaklığı aralığında (5-55⁰C) araştırılmıştır. Ayrıca anodik filmlerin mikro yapısı FE-SEM analizi ile elektrolit sıcaklığı ile yüzey porözitesinin gelişimi görüntü analizi ile araştırılmıştır. Anodik filmlerin mikro sertliğinin artan elektrolit sıcaklığı ile azaldığı, dayanma dirençlerinin 5-25⁰C aralığında sabit kaldığı ve 25⁰C den sonra artan sıcaklık ile azaldığı saptanmıştır. FE-SEM analizi ile metal oksit ara yüzeyinde por çaplarının başlangıçta aynı olduğu ancak oksidin çözünmesi sonucu por genişlemesi ile koni şekilli porların oluştuğu, görüntü analizi ile sıcaklığın artması sonucu porözitenin arttığı saptanmıştır.

Garcia-Vergara, S.J., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habakaki, H., (2007) 293K de, 0,4M sülfürik asit elektrolit içerisinde, 5mA/cm² akım yoğunluğunda, alüminyum yüzeyinde oluşan anodik filmlerde porların gelişimi ve alüminyum içine anodizing işleminden önce yerleştirilen ince tungsten tabakanın anodizing boyunca davranışı incelendi. İhmal edilebilir miktarda tungsten elektrolit ortamına geçmesine rağmen, tungsten tabakanın porların altında ve filmin içinden çıkamadığı saptandı. Metaryal akışının bariyer tabakadan, poroz tabakanın altına hücre duvarına doğru olması nedeniyle anodik film kalınlığının arttığı belirlenmiştir. Seçilen anodizing şartlarında anodik film kalınlığının, oksitlenmiş metalin film kalınlığından 1,35 kat daha kalın olduğu bulunmuştur.

Iglesias-Rubianes, L., Garcia-Vergara, S.J., Skeldon, P., Thompson, G.E., Ferguson, J., Beneke, M., (2007) Sülfürik asit ve sülfürik asit-tartarik asit çözeltileri içinde anodik işlem uygulanan Al-2,7at%Cu alaşımı ve AA2024-T3 alüminyum alaşımları üzerindeki poroz alüminanın şekli üzerine bakırın etkisi araştırılmıştır. Film gelişiminin, metal film ara yüzeyinde, anodik alüminanın çekirdek hücrelerinin oluşumunun tekrarını içerdiği saptanmıştır. Hücre oluşumunda, alaşımdaki bakırın zenginleşmesi artırıcı etki yapmıştır. Bakır türlerinin anodik filmin içine girişi, düşük bir miktarının alaşımda kalması, oksijen gazı çıkışı olaylarının por oluşumunun saf alüminyumunkinden farklı olmasını sağladığı tespit

edilmiştir. Ayrıca tartarik asit ilavesinin anodizing oranını 10–20% azalttığı belirlenmiştir.

Garcia-Vergara, S.J., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habazaki, H., (2007)

%3 tungsten içeren alüminyum alaşımlarının yüzeyinde poröz anodik filmin oluşumu, sülfürik asit ve boraks çözeltileri içerisinde araştırılmıştır. Porların sülfürik asit içinde filmin, elektrik alanının etkisiyle, boraks içinde çözünmenin etkisiyle geliştiği saptanmıştır. Sülfürik asit içinde oluşan filmin kalınlığının oksitlenmiş alaşımdan daha kalın olduğu ve tungsten türlerinin film içinde kaldığı saptanmıştır. Boraks içinde oluşan filmin kalınlığı yaklaşık oksitlenmiş alaşımdan aynı olduğu ve tungsten türlerinin elektrolit içinde kaybolduğu saptanmıştır. Sülfürik asit içinde bariyer tabakanın iç bölgelerine tungstenin yerleşmesi ile anodik alümina tabakasının tungsten içerikli bölgeleri elektrolitten ayırdığı, boraks içinde ise film boyunca tungstenin düzensiz dağıldığı belirlenmiştir.

3. MATERYAL ve METOD**3.1. Materyal**

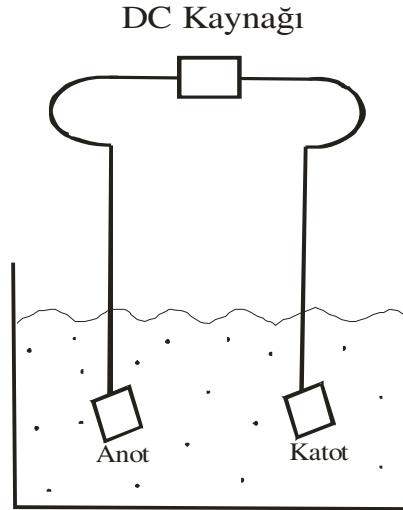
1. Doğru akım kaynağı: Elektroliz işleminde doğru akım kaynağı kullanılacaktır.
2. Termostat: Deneylerin sabit sıcaklıkta yürütmesi termostat ile sağlanacaktır.
3. Magnetik Karıştırıcı: Çözeltilerin karıştırılması için kullanılacaktır.
4. Mekanik Parlaticı: Her deneyden önce alüminyum yüzeyleri 120, 1000 ve 1200 gritlik zımpara kağıtları kullanılarak bir mekanik parlaticıda parlatılarak yüzeylerinin homojen olması sağlanmıştır.
5. Elektrolitler: Analitik saflıktaki sülfürik asit çözeltileri kullanılmıştır.
6. NaCl, Na₂SO₄: Korozyon testleri için çözelti hazırlamada kullanılmışlardır.
7. pH metre: Elektrolit çözeltilerinin ve koroziv ortamların pH'ının belirlenmesinde kullanılmıştır.
8. Çalışma elektrotları: Çalışma elektrotları olarak, 0,5 cm çapında silindirik çıplak alüminyum ve yüzeyi oksit ile kaplanmış alüminyum elektrotlar kullanılmıştır.
9. Doygun Ag/AgCl elektrot: Referans elektrot olarak kullanılmıştır.
10. Platin elektrot: Karşı elektrot olarak kullanılmıştır, (yüzey alanı 1 cm²).
11. Ivium Soft Analyzer: Akım potansiyel ölçümleri ve impedans ölçümleri için kullanılacaktır.

3.2. Metod

Deneyisel çalışmalarda çalışma elektrodu olarak alüminyum örnekleri kullanılmış, ölçümlerde elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Üç elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri, AC impedans ve korozyon potansiyeli E_{kor} belirlenecektir.

Sülfürik asit elektrolit içerisinde, anot olarak alüminyum katot olarak demir kullanılarak, alüminyum (%0,48 Fe, %0,43 Si, %1,98 Cu, %0,14 Mn, %2,63 Mg, %5,51 Zn, %0,001 Ti, %0,18 Cr) yüzeyi oksit ile kaplanacaktır. Kaplı alüminyum elektrotlar yaklaşık aynı pH'da NaCl koroziv ortamında 3 saat ve Na₂SO₄ koroziv

ortamında 2saat bekletilerek, üç elektrot tekniği ile akım-potansiyel ölçümleri yapılacaktır. Karşılaştırma amacıyla, çıplak alüminyum ile de, NaCl ve Na₂SO₄ çözeltilerinde aynı ölçümler tekrarlanacaktır.



Şekil 3.1. Elektroliz hücresinin şematik gösterimi

Elektrolit derişimi, potansiyel, sıcaklık ve kaplama zamanı değiştirilerek, elektroliz işleminin sonucu alüminyum yüzeyinde oluşturulan oksit tabakasının kararlı ve dirençli olduğu koşullar belirlenecektir. Belirlenen kaplama koşullarından birisi seçilerek, 21 gün boyunca NaCl ve Na₂SO₄ ortamlarındaki korozyon davranışı izlenecek ve kaplamanın zamana bağlı olarak kararlılığındaki değişimler test edilecektir. Ayrıca, AC impedans tekniği kullanılarak Nyquist eğrileri çizilecek ve oksitlerin oluşturulma koşullarına bağlı olarak gösterdikleri dirençler izlenecektir. Oksit kararlılığının izlenmesinde, elde edilen bu direnç değerlerinin kıyaslamalarından da yararlanılacaktır. Tüm deneysel çalışmalar sırasında, çözelti bir magnetik karıştırıcı ile karıştırılacaktır. Ölçümler oda sıcaklığında (25⁰C) yapılacak, ölçülen korozyon potansiyelinden başlayarak +10mV, -10mV aralığında, polarizasyon direnci (R_p) belirlenecektir. Ayrıca, -1,8mV ile +1,2mV aralığında log i- E eğrileri elde edilecektir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Aluminyum oksidin yüzey oksidini geliştirmek üzere sülfürik asit içerisinde değişik elektrolit konsantrasyonlarında (%4, %6), değişik potansiyeller altında (15, 20, 25 V), değişik sıcaklık aralıklarında (35-40, 25-30, 15-20, 0-10, 0-(-5) °C) ve değişik sürelerde (30, 60, 90, 120 dakika) anodizing işlemi uygulanmıştır. Değişik koşullarda oluşturulan yüzey oksitlerinin korozyon dayanımlarını belirlemek üzere %3,5'luk NaCl içerisinde ortalama 3 saat süreyle, 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde ortalama 2saat süreyle bekletildikten sonra örneklerin alternatif akım impedansı (EIS) ve polarizasyon dirençleri ölçülmüş ve akım-potansiyel eğrileri çizilmiştir.

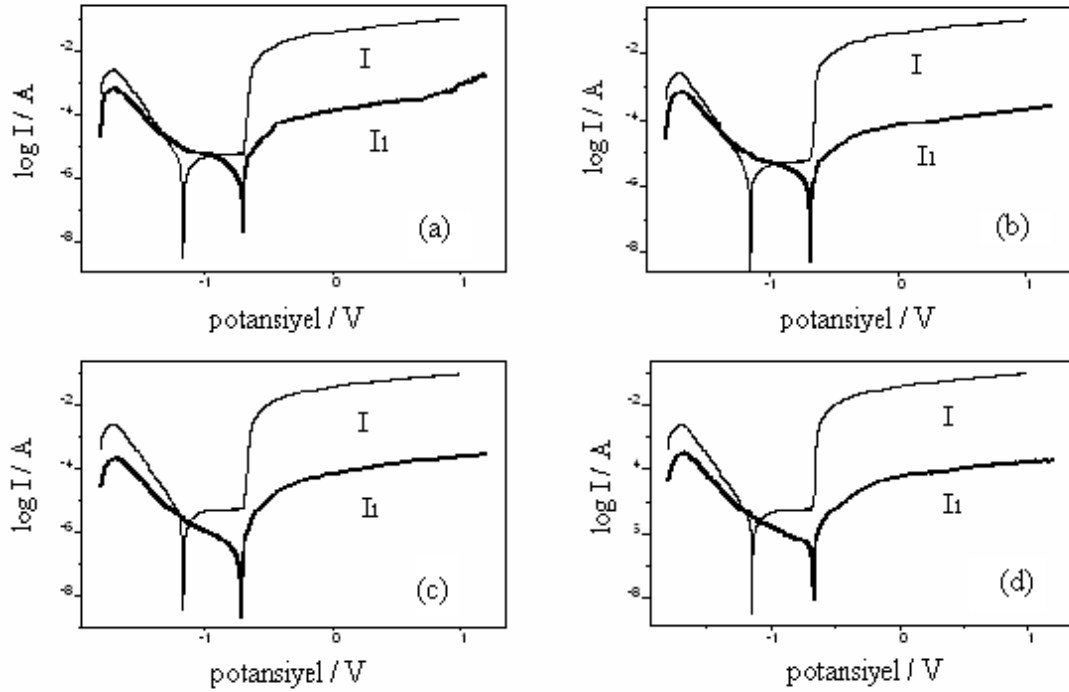
Tüm koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri kıyaslamalı olarak verilmiştir. Her bir koşulda elde edilen eğriler (koyu renkli), anodik kaplama işlemi uygulanmamış koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrisi ile (açık renkli) birlikte verilmiştir.

Şekil 4.1 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde, %4'lük H₂SO₄ içerisinde, farklı sürelerde (sırasıyla 30dakika, 60dakika, 90dakika, 120dakika) elde edilen kaplamaların %3,5'luk NaCl içerisinde ortalama 3saat bekletilmesi sonunda ölçülen akım-potansiyel eğrilerini göstermektedir.

Çıplak aluminyum ile kıyaslandığında, korozyon potansiyeli tüm örnekler için daha pozitif potansiyellere kaymaktadır, hem anodik hem katodik yöndeki akım değerleri azalmaktadır (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,692V, E_{kor} (b) = -0,677V, E_{kor} (c) = -0,706V, E_{kor} (d) = -0,667V). Bu durum, oluşturulan oksit tabakalarının, çıplak aluminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha kararlı olduğunu göstermektedir.

Çıplak aluminyumun yüzeyinde porözitesi az, koruyucu oksit tabakası oluşumu gözlenirken, Şekil 4.1'deki tüm örneklerde kaplama sonucu koruyucu oksit tabakasının oluşumu gözlenmemektedir. Kaplama süresi arttıkça çok düzenli olmasa da poröz tabakanın kararlılığı artmıştır ve oluşan poröz oksitler çıplak aluminyuma oranla, sırasıyla 331, 620, 601, 688 kat daha karardır.

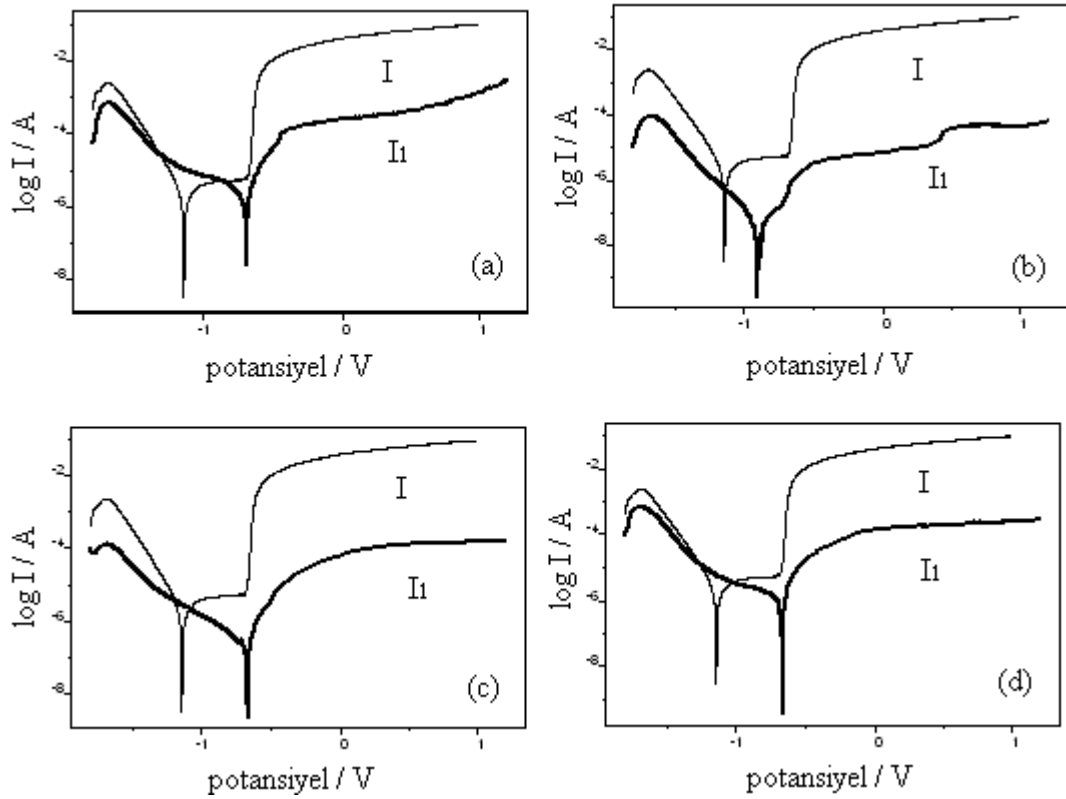
3 saat NaCl içinde bekletilen örneklerin açık devre potansiyeli dengeye gelmediği için Nyquist diyagramları elde edilememiştir.



Şekil 4.1. 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde, %4'lük H_2SO_4 içerisinde, a)30 dakika, b)60 dakika, c)90 dakika, d)120 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.

25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H_2SO_4 içerisinde, farklı sürelerde (sırasıyla 30dakika, 60dakika, 90dakika, 120dakika) elde edilen kaplamaların %3,5'luk NaCl içerisinde ortalama 3saat bekletilmesi sonunda ölçülen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çıplak alüminyum ile mukayese edildiğinde, korozyon potansiyeli tüm örnekler için daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,688V, E_{kor} (b) = -0,905V, E_{kor} (c) = -0,667V, E_{kor} (d) = -0,666V). Oluşturulan oksit tabakaları, çıplak alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha kararlıdır.



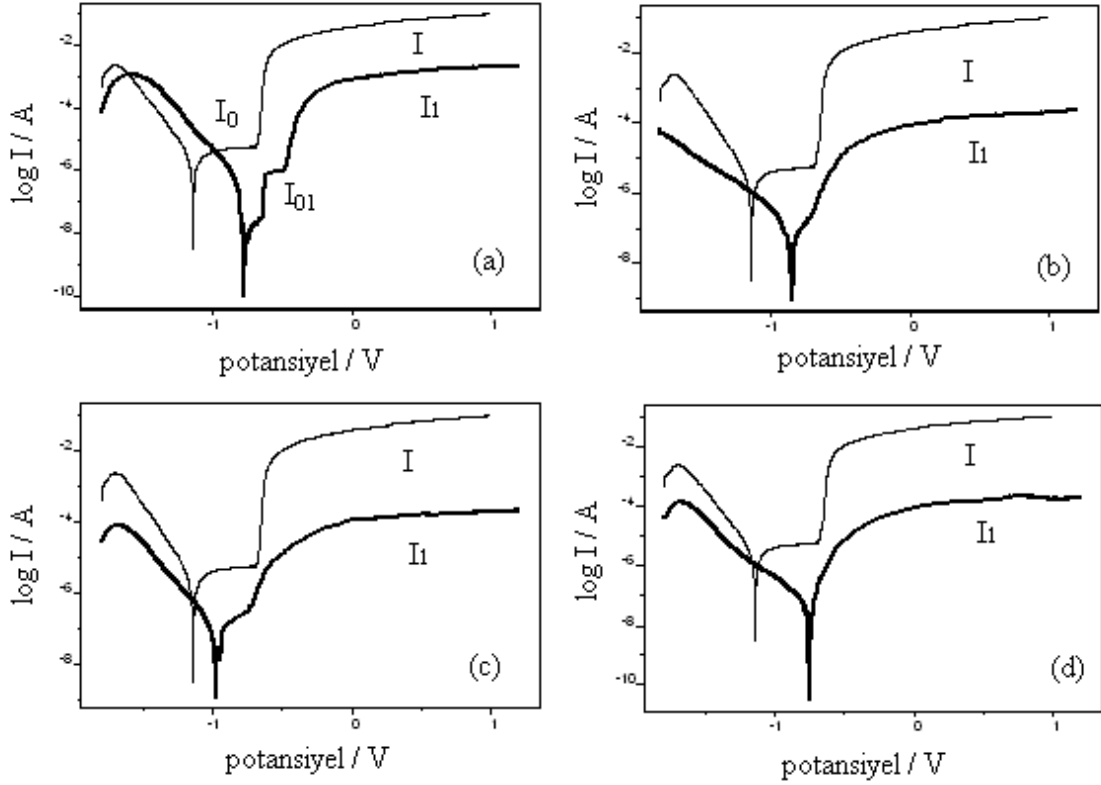
Şekil 4.2. 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H_2SO_4 içerisinde, a)30 dakika, b)60 dakika, c)90 dakika, d)120 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.

Şekil 4.2'deki a, c ve d örneklerinde koruyucu ince oksit tabakasının kaplama ile oluşmadığı ve oluşan poröz oksitlerin çıplak aluminyuma oranla, sırasıyla 169, 613, 301 kat daha kararlı olduğu belirlenmiştir. En kararlı kaplama b örneğinde elde edilmiştir. b örneğinde ince oksit tabakası -0,736V potansiyelde oluşmaktadır ancak kararsız olduğundan çabucak bozulmaktadır. Oluşan poröz oksidin kararlılığının, yaklaşık olarak çıplak aluminyumun daha az poröz olan koruyucu tabakasının kararlılığı ile aynı olduğu görülmektedir. Oluşan poröz oksidin, çıplak aluminyum yüzeyinde oluşan poröz tabakaya göre 5661 kat daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

3 saat süreyle NaCl içinde bekletilen örneklerin açık devre potansiyeli dengeye gelmediği için Nyquist diyagramları elde edilememiştir.

Şekil 4.3, 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 25V potansiyelde, %4'lük H_2SO_4 içerisinde, farklı sürelerde (sırasıyla 30dakika, 60dakika, 90dakika, 120dakika) elde

edilen kaplamaların %3,5'lik NaCl içerisinde ortalama 3saat bekletilmesi sonunda elde edilen akım-potansiyel eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.3. 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 25V potansiyelde, %4'lük H₂SO₄ içerisinde, a)30 dakika, b)60 dakika, c)90 dakika, d)120 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.

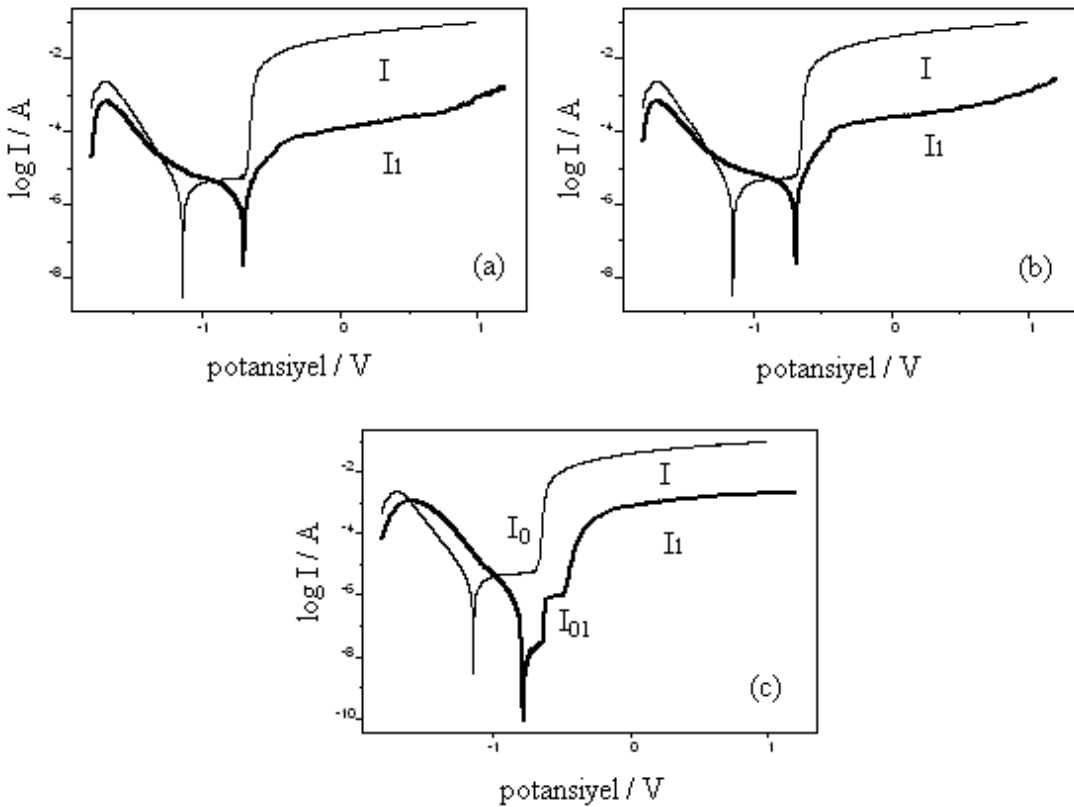
Çıplak alüminyum ile mukayese edildiğinde, tüm örneklerde anodik yöndeki akım azalmaktadır ve korozyon potansiyeli daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,777V, E_{kor} (b) = -0,845V, E_{kor} (c) = -0,976V, E_{kor} (d) = -0,747V). Oluşturulan oksit tabakaları, çıplak alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha kararlıdır.

Şekil 4.3'deki a örneğinde $8,901.10^{-7}$ A akımla kaplama sonucu koruyucu oksit tabakası oluşmaktadır. Oluşan oksit tabakası, çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan koruyucu tabakadan 6,7 kat daha kararlıdır. Kararlı olmayan koruyucu tabaka -0,522V potansiyelden sonra bozulmakta ve poröz tabaka oluşmaktadır. Oluşan

poröz tabaka çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan poröz tabakadan 52 kat daha karardır. d örneğinde koruyucu oksit oluşumu yoktur, oluşan poröz oksit 466 kat çıplak alüminyuma oranla daha karardır. b ve c örneklerinde koruyucu oksit tabakası sırasıyla -0,681V ve -0,730V potansiyellerde oluşmaktadır ancak kararsız olduklarından çabucak bozulmaktadırlar. Oluşan poröz tabakalar sırasıyla, çıplak alüminyuma oranla 467 ve 381 kat daha karardır.

3 saat süreyle NaCl içinde bekletilen örneklerin açık devre potansiyeli dengeye gelmediği için Nyquist diyagramları elde edilememiştir.

25 - 30 ° C sıcaklıkları arasında farklı potansiyellerde (sırasıyla 15V, 20V, 25V) 30dakika elektroliz süresinden sonra, yaklaşık 3saat NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. 25 - 30 ° C sıcaklıkları arasında a)15V, b)20V, c)25V potansiyelde %4'lük H_2SO_4 içerisinde 30dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.

Şekil 4.4'teki a, b, c örneklerinin tümünde korozyon potansiyeli, çıplak alüminyumun korozyon potansiyeline göre daha pozitif değerlere kaymıştır. (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,692V, E_{kor} (b) = -0,688V, E_{kor} (c) = -0,777V). Oluşturulan oksit tabakaları, çıplak alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasından daha kararlıdır.

Şekil 4.4'teki a ve b örneklerinde koruyucu oksit tabakası gözlenmezken, c örneğinde $8,901 \cdot 10^{-7}$ A akım ile kaplama sonucu koruyucu oksit tabakası oluşmaktadır. Potansiyel arttıkça poröz tabakanın kararlılığı azalmaktadır ve bu değerler çıplak alüminyuma göre a örneği 331 kat, b örneği 169 kat, c örneği 52 kat dolayındadır.

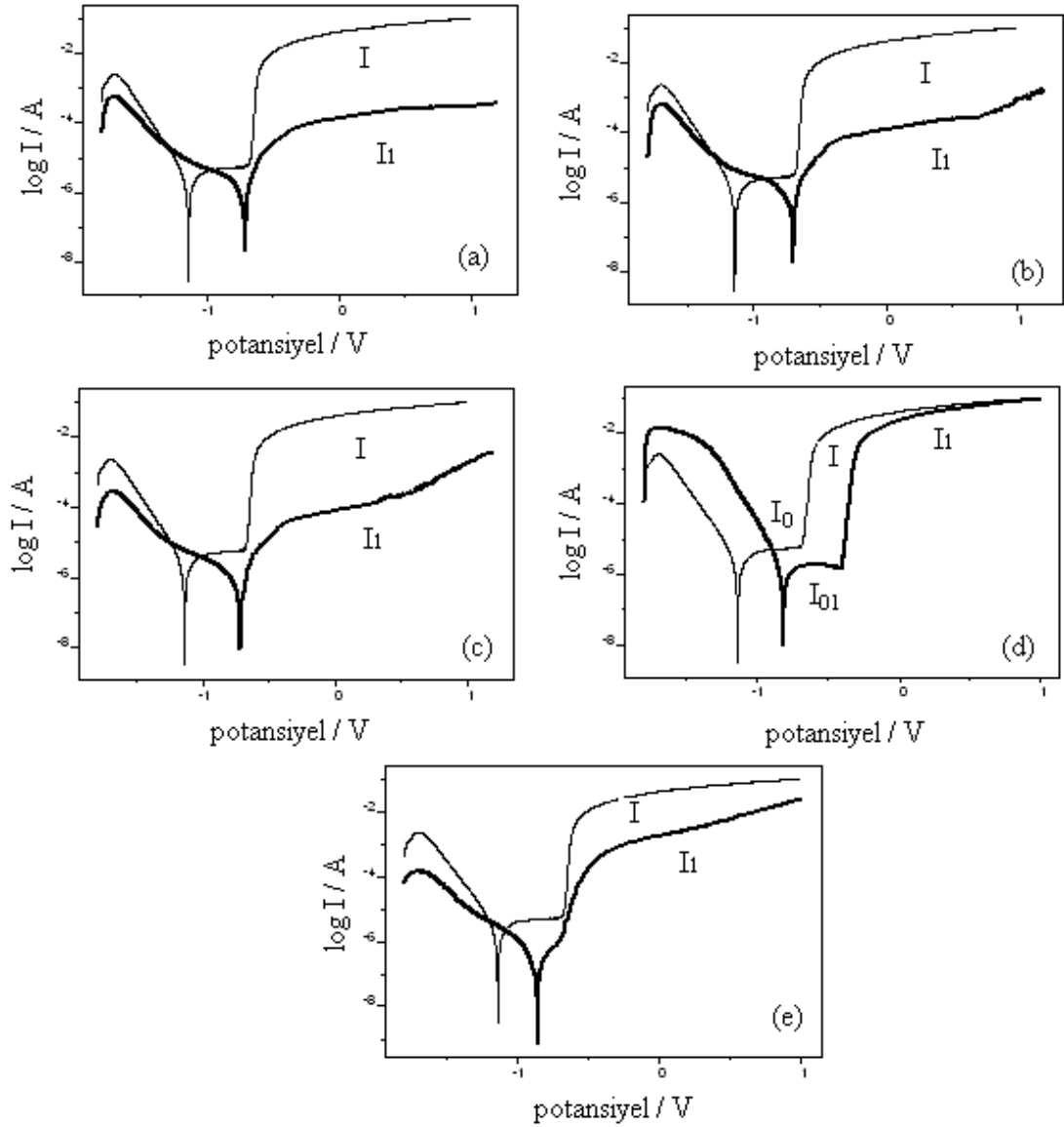
Şekil 4.5. 15V potansiyelde farklı sıcaklıklarda (sırasıyla 35 - 40 °C, 25 - 30 °C, 15 - 20 °C, 0 - 10 °C, 0 - (-5) °C) %4'lük H_2SO_4 içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde yaklaşık 3 saat bekletildikten sonra elde edilen akım-potansiyel eğrilerini göstermektedir.

Çıplak alüminyum ile mukayese edildiğinde, bütün örneklerde anodik yöndeki akım azalmaktadır ve korozyon potansiyeli daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,713V, E_{kor} (b) = -0,692V, E_{kor} (c) = -0,719V, E_{kor} (d) = -0,811V, E_{kor} (e) = -0,862V). Bütün sıcaklık aralıklarında oluşturulan oksit tabakaları, çıplak alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha kararlıdır.

Şekil 4.5'deki a, b, c, e örneklerinde kaplama sonucu koruyucu oksit tabakası gözlenmemektedir. Oluşan poröz tabakalar, çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan poröz tabakadan sırasıyla 302, 331, 517 ve 21,4 kat daha kararlıdır. d örneğinde kaplama sonucu, $1,699 \cdot 10^{-6}$ A akımın geçebildiği koruyucu ince oksit oluşumu gözlenmiştir. Oluşan koruyucu oksit tabakasının, çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan koruyucu tabakadan 3,5 kat daha kapatıcı olduğu bulunmuştur. -0,436V potansiyelden sonra koruyucu tabaka bozulmakta ve poröz tabaka oluşmaktadır. Poröz tabaka, çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan poröz tabakadan 1,8 kat daha koruyucudur ve yüksek potansiyellerde eğriler üst üste çakışmakta ve her iki

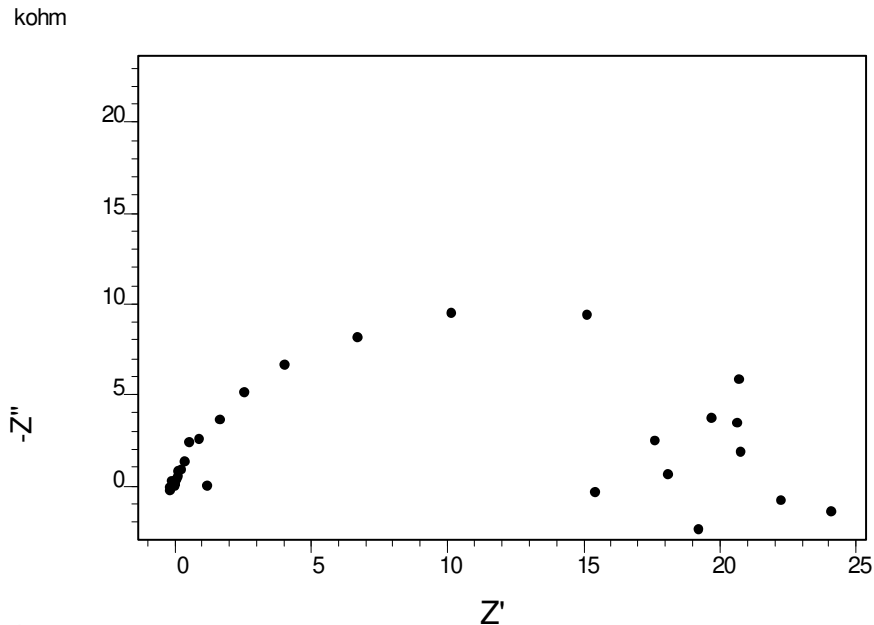
tabakanın kararlılığı yaklaşık aynı olmaktadır. Görüldüğü gibi çok yüksek ve düşük sıcaklıklarda poröz tabakanın kararlılığı azalmaktadır.

15 - 20 ° C sıcaklık aralığında yapılan elektroliz işlemi hariç 3 saat NaCl içinde bekletilen örneklerin açık devre potansiyeli dengeye gelmediği için Nyquist diyagramları elde edilememiştir.

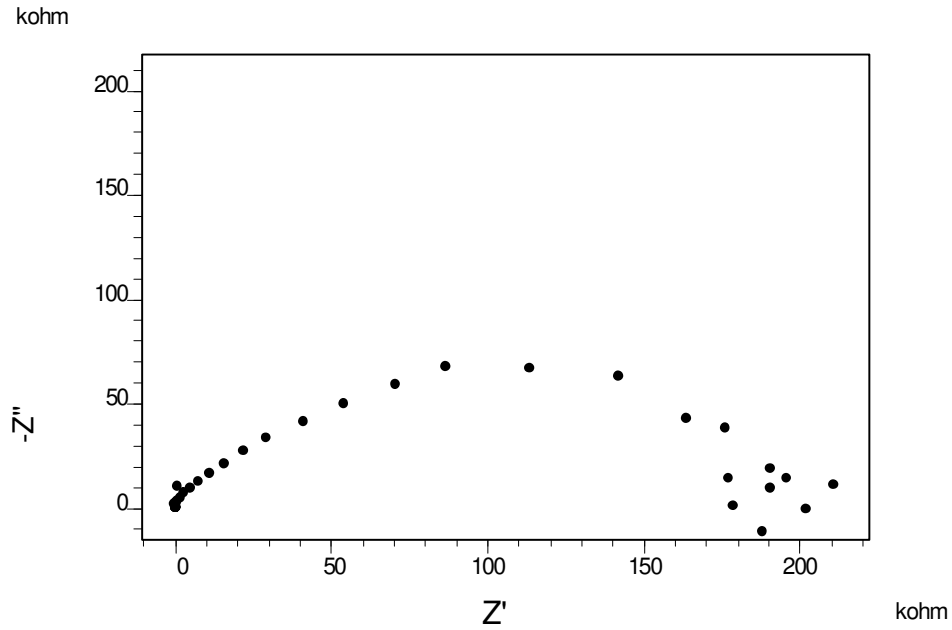


Şekil 4.5. 15V potansiyelde a)35 - 40 ° C, b)25 - 30 ° C, c)15 - 20 ° C, d)0 - 10 ° C, e)0 - (-5) ° C sıcaklık aralıklarında %4'lük H₂SO₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4.6'da çıplak alüminyumun %3,5'lük NaCl içerisinde 2 saat bekletildikten sonra ölçülen Nyquist eğrisi verilmiştir, şekil 4.7 ise 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında %4'lük H₂SO₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen Nyquist eğrisidir. Görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinden başlayan ve orta frekans bölgesinde kapanan basık bir yarım daire oluşmaktadır. Kaplama sonucu eğrinin şeklinde çok fazla değişiklik olmamasına rağmen polarizasyon direnci artmaktadır. Şekil 4.6 ve 4.7'de görüldüğü gibi kaplama sonucu polarizasyon direnci yaklaşık sekiz kat artmaktadır, (direnc 25kohm'dan 200kohm'a çıkmıştır). Bu durum kaplama sonucu yüzeyde, çıplak alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha kararlı bir oksit tabakası oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Çıplak alüminyumun %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.



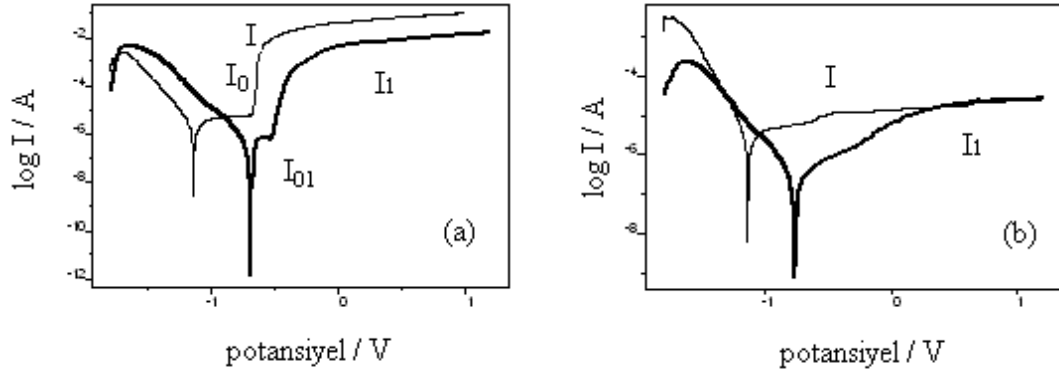
Şekil 4.7. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında %4'lük H_2SO_4 içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.

25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H_2SO_4 içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra farklı korozif ortamlarda, (sırasıyla NaCl ve Na_2SO_4) ölçülen akım-potansiyel eğrileri şekil 4.8'de verilmiştir.

Şekil 4.8'deki a örneğinde korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,691V). Oluşan oksit tabakası, çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasından daha kararlıdır. b örneğinde korozyon potansiyeli daha pozitif bir değere kaymıştır (E_{kor} (çıplak) = -1,133V, E_{kor} (a) = -0,757V) ve oksit oluşumu ile oksit kararlılığı artmıştır.

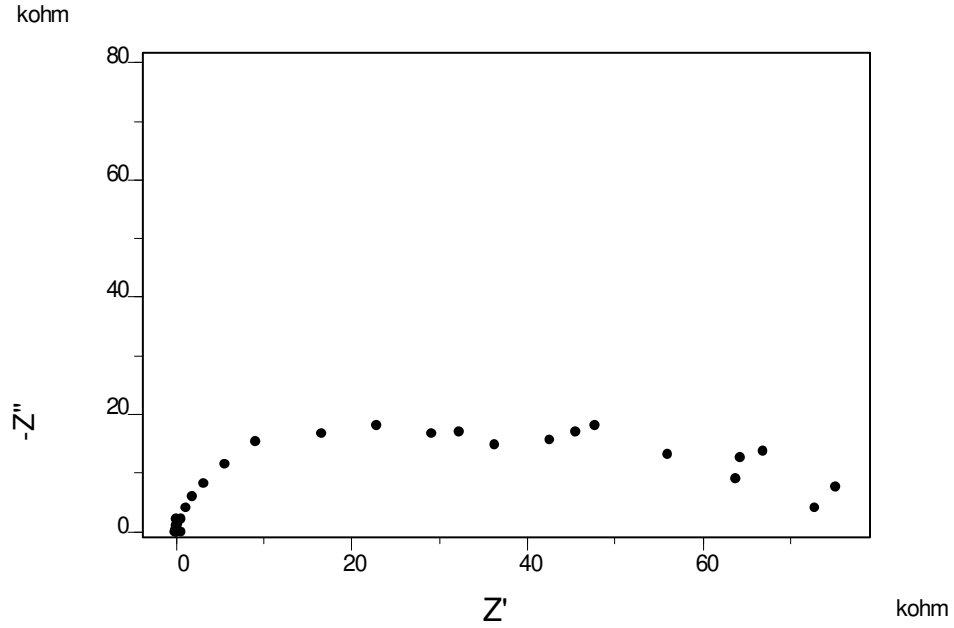
Şekil 4.8'deki a örneğinde, kaplama sonucu, $6,771 \cdot 10^{-7} A$ büyüklüğünde bir akımın geçebildiği koruyucu oksit oluşumu gözlenmiştir. Oluşan koruyucu oksit tabakası, çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasından 8,9 kat daha kararlıdır. -0,530V potansiyelde koruyucu oksidin bozulduğu ve poröz tabakanın oluştuğu görülmektedir. Oluşan poröz tabaka, çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan poröz tabakadan 10,2 kat daha kararlıdır. b örneğinde klorür iyonu kadar saldırgan olmayan sülfat iyonlarının ortamda bulunması sonucu oluşan oksit tabakası, klorürlü ortamdaki porözitesi az koruyucu tabaka ile yaklaşık eşdeğer koruyuculuktur.

Kaplama sonrasında oluşan oksit tabakası, çıplak alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasından 2,3 kat daha kapatıcıdır. Daha yüksek potansiyellerde iki eğri üst üste çakışmaktadır.

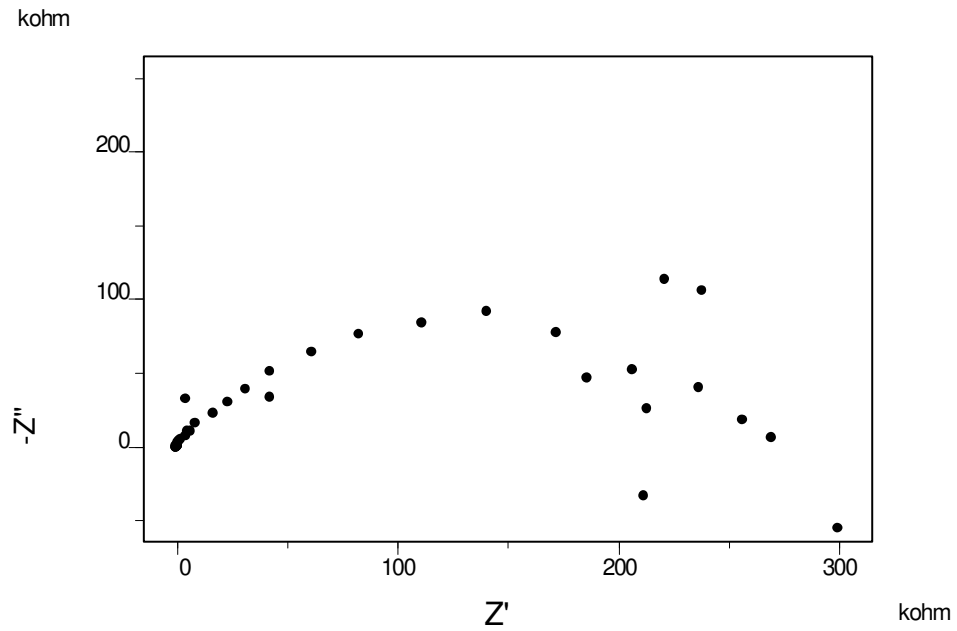


Şekil 4.8. 25V potansiyelde, 15 - 20 °C sıcaklık aralığında, %4'lük H_2SO_4 içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a) %3,5'lük NaCl, b) 0,2M Na_2SO_4 içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4.9'da Çıplak alüminyumun 0,2M Na_2SO_4 içerisinde ölçülen Nyquist eğrisi ve Şekil 4.10'da 25V potansiyelde, 15 - 20 °C sıcaklık aralığında, %4'lük H_2SO_4 içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra 0,2M Na_2SO_4 içerisinde ölçülen Nyquist eğrisi verilmektedir. Şekil 4.9 ve 4.10'da görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinden başlayan ve orta frekans bölgesinde kapanan basık bir yarım daire oluşmaktadır. Kaplama sonucu polarizasyon direnci yaklaşık beş kat artmaktadır, (direnç 60kohm'dan 300kohm'a çıkmıştır). Bu durum kaplama sonucu yüzeyde, çıplak alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha kararlı bir oksit tabakası oluştuğunu göstermektedir.



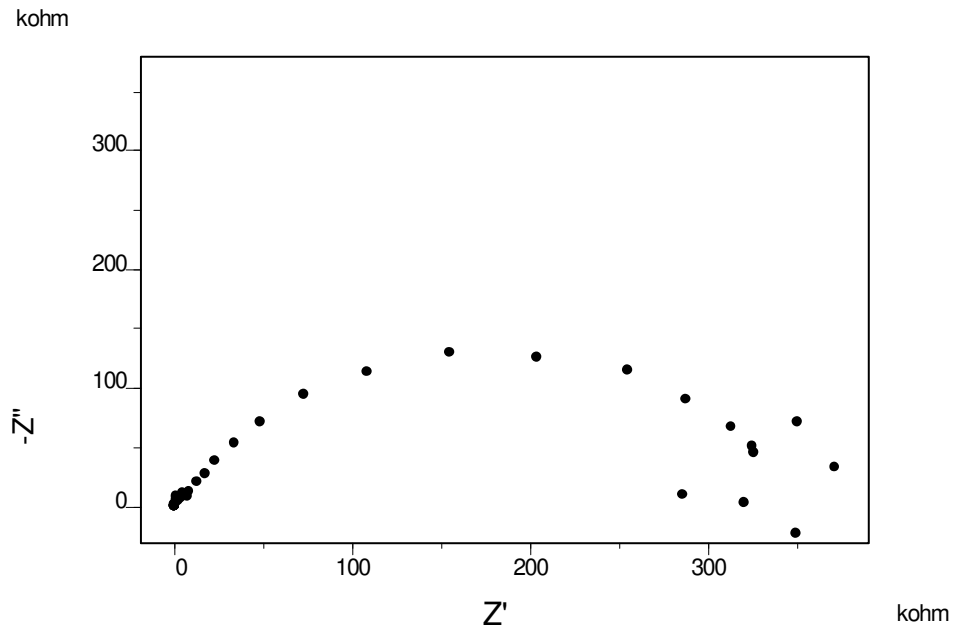
Şekil 4.9. Çıplak alüminyumun 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.



Şekil 4.10. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra 0,2M Na₂SO₄ içerisinde elde edilen Nyquist diyagramı.

Şekil 4.6'da çıplak alüminyumun %3,5'lük NaCl içerisinde 2 saat bekletildikten sonra ölçülen Nyquist eğrisi verilmiştir, şekil 4.11 ise 25 V potansiyelde 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60 dakika

elektroliz süresinden sora, %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen Nyquist eğrisidir. Görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinden başlayan ve orta frekans bölgesinde kapanan basık bir yarım daire oluşmaktadır. Kaplama sonucu eğrinin şeklinde çok fazla değişiklik olmamasına rağmen polarizasyon direnci yaklaşık 12 kat artmaktadır, (direnç 25kohm'dan 300kohm'a çıkmıştır). Bu durum kaplama sonucu yüzeyde, çıplak alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha kararlı bir oksit tabakası oluştuğunu göstermektedir.

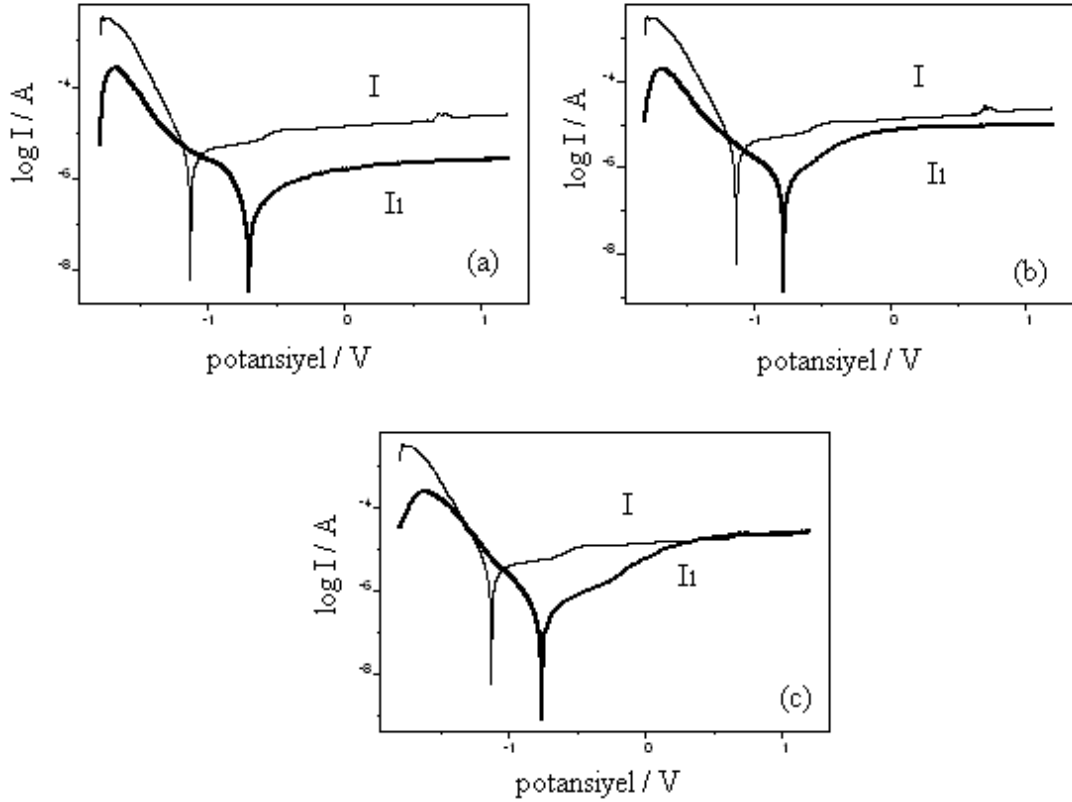


Şekil 4.11. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.

Şekil 4.12'de 15 - 20 ° C sıcaklıkları arasında farklı potansiyellerde (sırasıyla 15V, 20V, 25V) %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra Na₂SO₄ içerisinde ölçülen akım-potansiyel eğrilerini göstermektedir.

Üç farklı potansiyel içinde korozyon potansiyeli, çıplak alüminyum için ölçülen potansiyelden daha pozitif değerlere kaymıştır. (E_{kor} (çıplak) = -1,133V, E_{kor} (a) = -0,702V, E_{kor} (b) = -0,782V, E_{kor} (c) = -0,757V) Bu durum oluşan oksit tabakalarının, kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha kararlı olduğunu gösterir.

Şekil 4.12'deki a, b, c örneklerinde oluşan oksit tabakalarının, çıplak alüminyumdan sırasıyla 8,9 kat, 1,8 kat ve 2,3 kat daha kararlıdır. Oksit tabakasının kararlılığı yüksek potansiyelerde azalmaktadır. c örneği için yüksek potansiyelerde çıplak ve kaplı alüminyumun eğrileri üst üste çakışmaktadır.



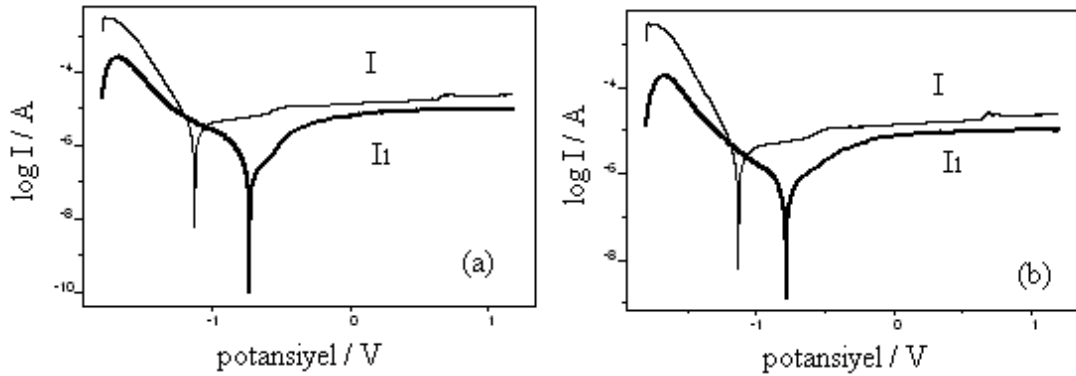
Şekil 4.12. 15 - 20 ° C sıcaklıkları arasında a)15V, b)20V, c)25V potansiyellerde %4'lük H_2SO_4 içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra 0,2 M Na_2SO_4 içerisinde elde edilen akım- potansiyel eğrileri.

15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H_2SO_4 içerisinde farklı elektroliz sürelerinde (sırasıyla 30 dakika ve 60 dakika) Na_2SO_4 içerisinde 2 saat bekletilmesi sonunda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.13'de gösterilmektedir.

Şekil 4.13'deki a ve b örnekleri için korozyon potansiyeli, çıplak alüminyumun korozyon potansiyelinden daha pozitif potansiyele kaymıştır ve anodik yöndeki akım azalmıştır. (E_{kor} (çıplak) = -1,133V, E_{kor} (a) = -0,721V, E_{kor} (b) = -

0,782V). Her iki koşulda da oluşturulan oksit filmi çıplak aluminyuma kıyasla daha kararlıdır.

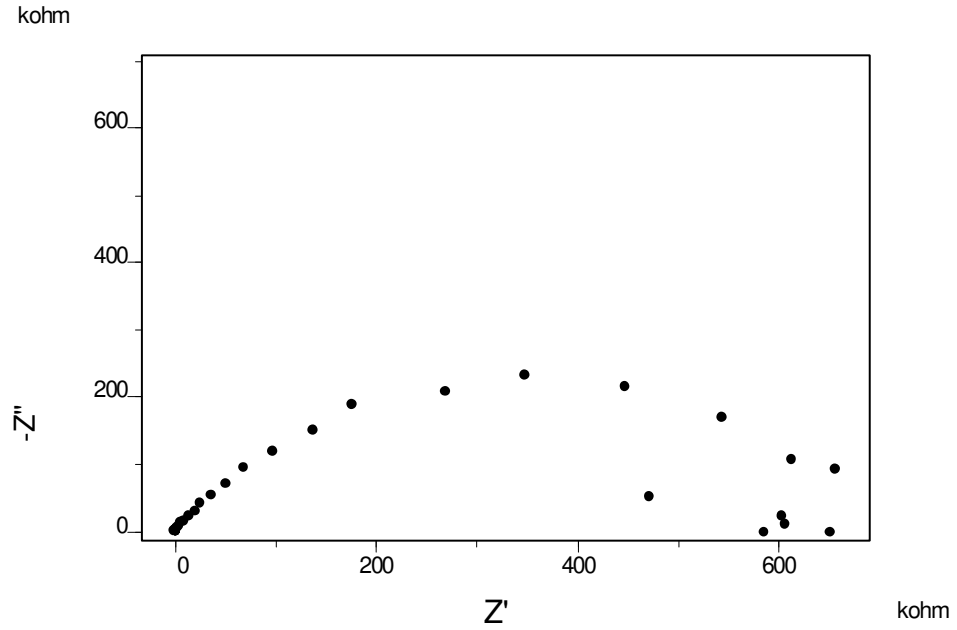
Şekil 4.13'deki a ve b örnekleri yüzeyinde oluşturulan oksit tabakaları, çıplak aluminyumdan sırayla 2,2 ve 1,8 kat daha kararlıdır. Elektroliz süresi arttıkça oluşan oksit tabakasının kararlılığı azalmaktadır.



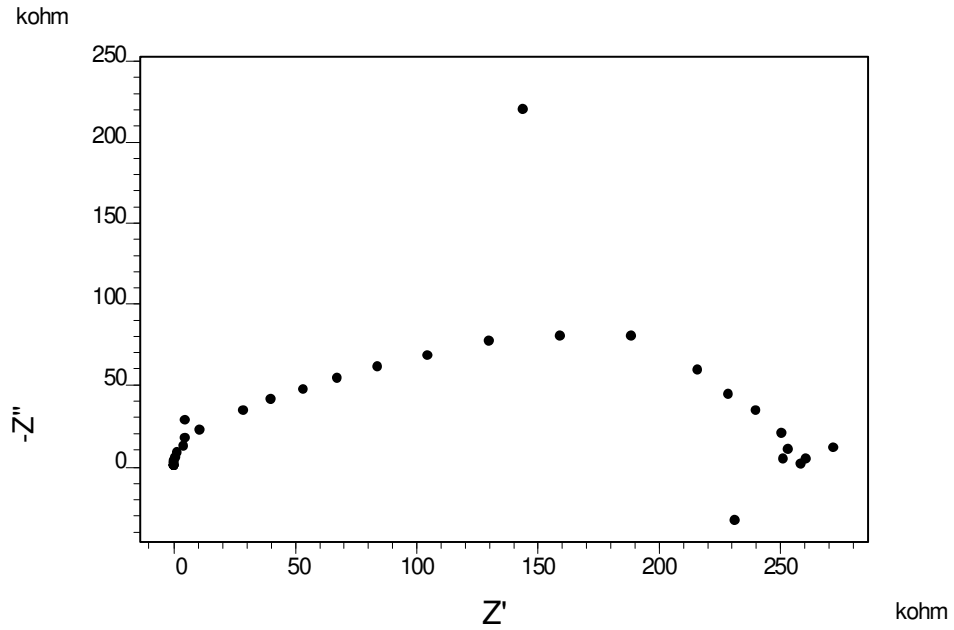
Şekil 4.13. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H₂SO₄ içerisinde a)30 dakika, b)60 dakika elektroliz süresinden sonra, 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4.14'de 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, Na₂SO₄ içerisinde ölçülen Nyquist eğrisini, Şekil 4.15. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra, Na₂SO₄ içerisinde elde edilen Nyquist eğrisini göstermektedir.

Şekil 4.9'da verilen çıplak aluminyumun 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde ölçülen Nyquist grafiği ile mukayese edildiğinde kaplama sonucu eğrilerin şeklinde çok fazla değişiklik olmadığı ancak her iki koşul için polarizasyon direncinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Polarizasyon direnci sırasıyla yaklaşık 10 kat (direnc 60kohm'dan 600kohm'a çıkmıştır) ve 4 kat (direnc 60kohm'dan 250kohm'a çıkmıştır) artmaktadır. Bu durum kaplama sonucu yüzeyde, çıplak aluminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha kapatıcı bir oksit tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca kaplama süresi arttıkça oluşturulan koruyucu oksit tabakasının kararlılığının azaldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.14. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde elde edilen Nyquist diyagramı.



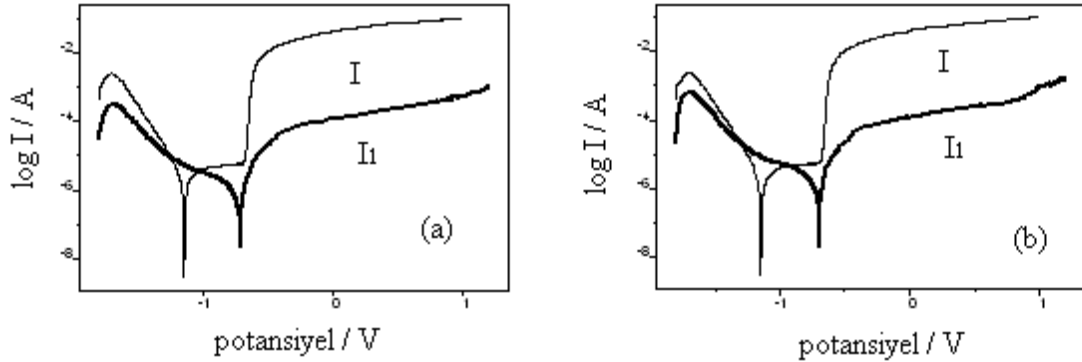
Şekil 4.15. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra, 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde elde edilen Nyquist diyagramı.

Şekil 4.16'da 25 - 30 ° C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde, farklı H₂SO₄ derişimlerinde (sırayla %6 ve %4'lük) 30dakika elektroliz süresinden sonra, NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.

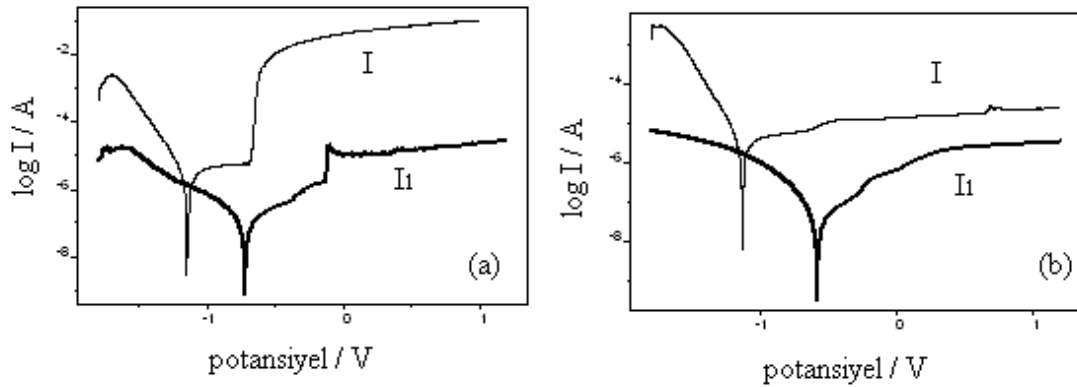
Çıplak alüminyum ile kıyaslandığında, korozyon potansiyeli Şekil 4.16'daki a ve b örnekleri için daha pozitif potansiyellere kaymaktadır ve anodik yöndeki akım değerleri azalmaktadır ($E_{kor}(\text{çıplak}) = -1,144\text{V}$, $E_{kor}(a) = -0,705\text{V}$, $E_{kor}(b) = -0,692$). Oksit tabakaları, çıplak alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha koruyucudur.

Şekil 4.16'daki a ve b örneklerinde, kaplama sonucu koruyucu oksit tabakasının oluşumu gözlenmemektedir. Elektrolit derişiminin artmasının alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının kararlılığı üzerine çok fazla etkisinin olmadığı görülmektedir. a ve b örneklerinin poröz tabakaları, çıplak alüminyumun poröz tabakasından sırayla 356 ve 331 kat daha karardır.

3 saat NaCl içinde bekletilen örneklerin açık devre potansiyeli dengeye gelmediği için Nyquist diyagramları elde edilememiştir.



Şekil 4.16. 25 - 30 ° C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde a)%6' lık H₂SO₄ içerisinde b)%4'lük H₂SO₄ içerisinde 30dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

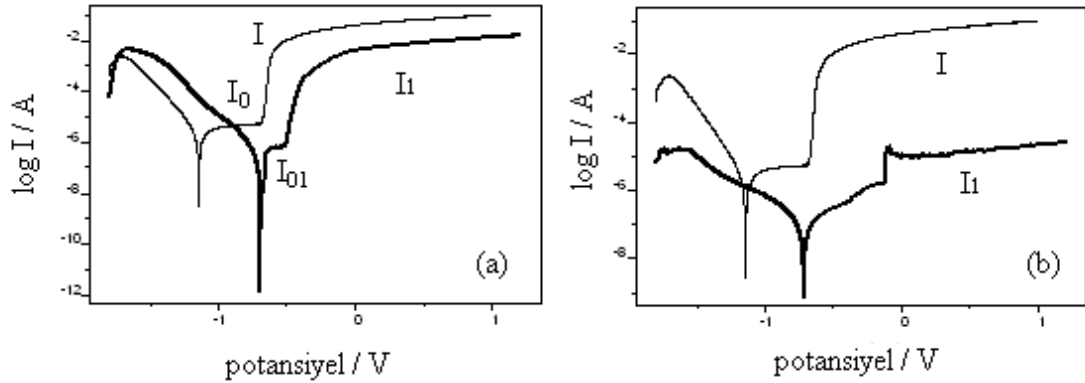


Şekil 4.17. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H_2SO_4 içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a) %3,5' luk NaCl, b) 0,2 M Na_2SO_4 içerisinde 21. günün sonunda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H_2SO_4 içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra farklı korozif ortamlarda (sırasıyla NaCl ve Na_2SO_4) 21 gün bekletildikten sonra elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.17'de verilmiştir.

Şekil 4.17'deki a ve b örneklerinin korozyon potansiyelinin daha pozitif potansiyellere kaydığı görülmektedir. (NaCl için E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,715V, Na_2SO_4 için E_{kor} (çıplak) = -1,133V, E_{kor} (b) = -0,576V). Her iki ortamda oluşan oksit tabakaları çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasından daha kararlıdır.

Şekil 4.17'de a örneğinde -0,126V potansiyelde porözitesi az koruyucu oksit tabakası oluşmuş ve çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan poröz tabakadan 4065 kat daha kararlı bir yapı göstermiştir. Bu koşullar altında geliştirilen oksit tabakasının zaman geçtikçe kararlılığının arttığı görülmektedir. b örneğinde oluşan oksit tabakası çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasından 21,7 kat daha kararlıdır ayrıca oluşan oksidin kararlılığı a'daki porözitesi az koruyucu oksit tabakasıyla yaklaşık olarak aynıdır.

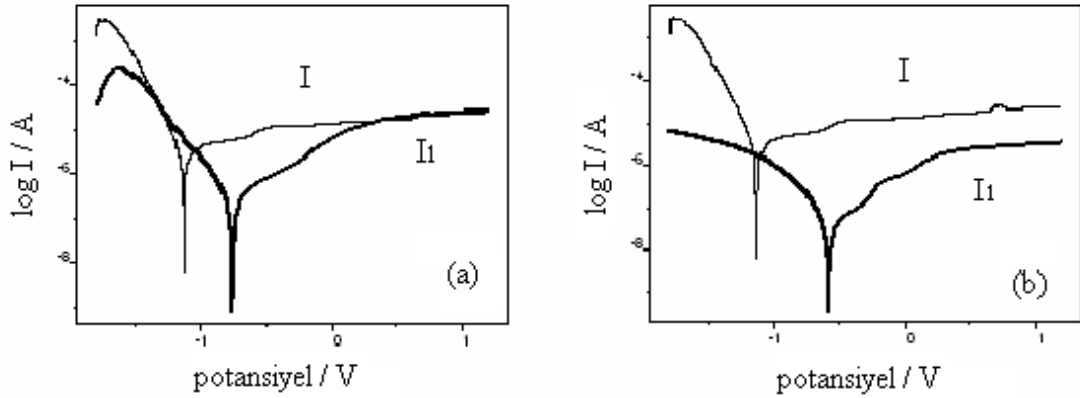


Şekil 4.18. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a)1.gün, b)21.gün %3,5'luk NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra %3,5'luk NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.18 a'da ve aynı sıcaklık, potansiyel, elektrolit derişimi ve elektroliz süresinde elde edilen kaplamanın %3,5'luk NaCl içerisinde 21 gün bekletildikten sonra elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.18 b'de verilmiştir.

Şekil 4.18'deki a ve b örneklerinin her ikisinde de korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,691V, E_{kor} (b) = -0,715V). Oluşan oksit tabakalarının her ikisi de çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasından daha kararlıdır.

Şekil 4.18'deki a örneğinde $6,771 \cdot 10^{-7}$ A akımın geçtiği ince oksit kaplı çıplak alüminyum yüzeyindeki tabakadan 8,9 kat daha kararl olan koruyucu oksit tabakası oluşmuştur. -0,530V potansiyelde koruyucu oksidin bozulduğu ve poröz tabakanın oluştuğu görülmektedir. Oluşan poröz tabaka, çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan poröz tabakadan 10,2 kat daha kararlıdır. b örneğinde ise, $1,707 \cdot 10^{-6}$ A akım geçen bir kaplama oluşumu başlamış, ancak çok kararsız olduğu için hemen bozulmuştur ve daha az koruyucu bir tabaka oluştuğu görülmektedir. Oluşan poröz tabaka çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan poröz tabakadan 4065 kat daha kararlıdır. Bu koşullar altında geliştirilen oksit tabakasının zaman geçtikçe kararlılığının arttığı görülmektedir.

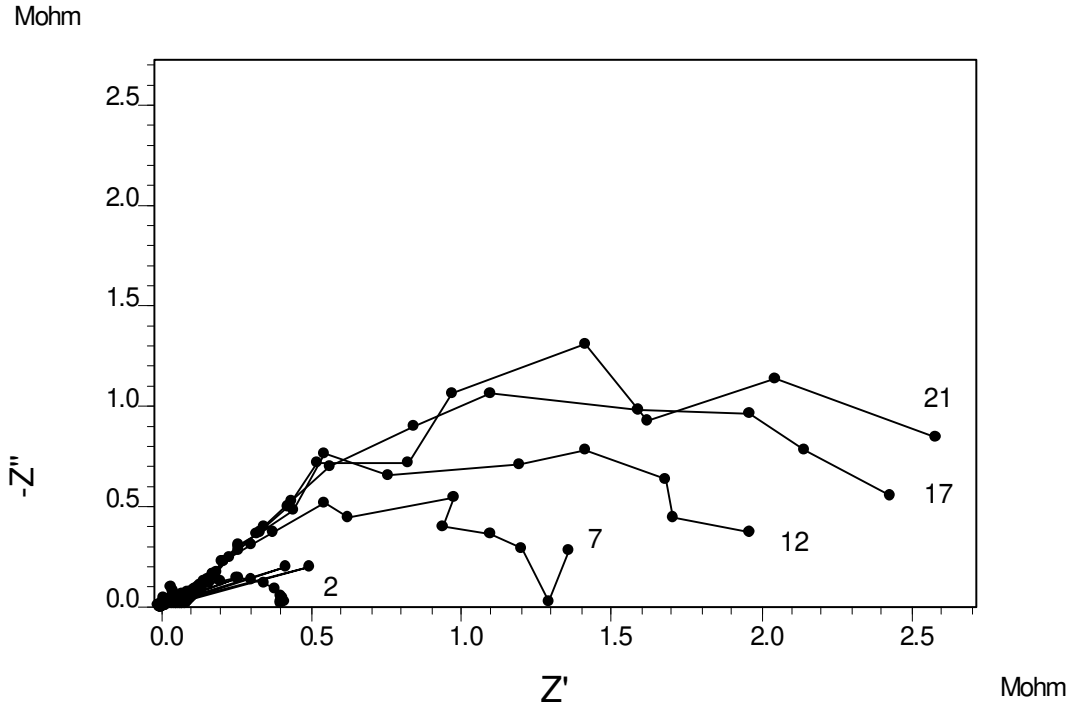


Şekil 4.19. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a)1.gün, b)21.gün 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.

25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafiği şekil 4.19 a'da ve aynı sıcaklık, potansiyel, elektrolit derişimi ve elektroliz süresinde elde edilen kaplamanın 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde 21gün bekletildikten sonra elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.19 b'de verilmiştir.

Şekil 4.19'daki a ve b örneklerinin her ikisinde de korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. (E_{kor} (çıplak) = -1,133V, E_{kor} (a) = -0,757V, E_{kor} (b) = -0,576V). Oluşan oksit tabakalarının her ikisi de çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasından daha kararlıdır.

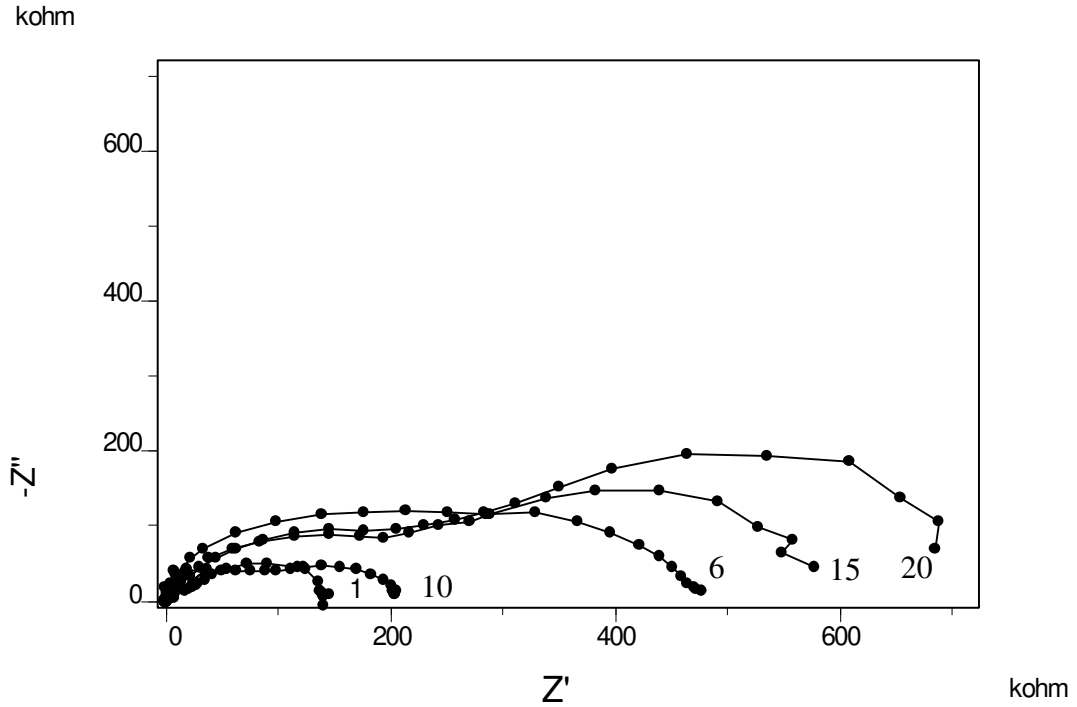
Şekil 4.19'daki a örneğinde kaplama sonrasında oluşan oksit tabakası, çıplak alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasından 2,3 kat, b örneğinde oluşan oksit tabakası ise çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasından 21,7 kat daha kararlıdır. Zaman geçtikçe, uygulanan koşullar altında, oksit tabasının kararlılığı artmaktadır.



Şekil 4.20. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H_2SO_4 içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra Na_2SO_4 içerisinde 2., 7., 12., 17. ve 21. günler ölçülen Nyquist diyagramları.

Şekil 4.20'de 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H_2SO_4 içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra 0,2 M Na_2SO_4 içerisinde 21 günlük deneme süresince, 2., 7., 12., 17., ve 21. günler alınan Nyquist eğrileri verilmektedir.

Alınan Nyquist eğrilerinin yarım daire şekli bozulmasına karşın, Şekil 4.20'deki Nyquist diyagramına göre polarizasyon direncinin zamanla arttığı görülmektedir. Polarizasyon direncindeki bu değişimden, zamanla porözitenin azaldığı ve korozyon hızının yavaşladığı anlaşılmaktadır. Bu durum korozif ortamda bulunan sülfat iyonlarının metal yüzeyine fiziksel adsorpsiyonundan kaynaklanıyor olmalıdır.



Şekil 4.21. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H_2SO_4 içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra NaCl içerisinde 1., 6., 10., 15., 20. günler elde edilen Nyquist diyagramı.

Şekil 4.21'de 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H_2SO_4 içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra NaCl içerisinde 21 gün boyunca 1., 6., 10., 15., 20. günler alınan Nyquist diyagramları verilmektedir.

Alınan Nyquist eğrilerinin basık yarım daire şeklinin bozulmamasına rağmen Şekil 4.21'deki Nyquist diyagramından görüleceği gibi 7.günden itibaren Nyquist eğrileri iki loba bölünmüştür. İlk on gün boyunca direnç yaklaşık 150kohm'dan 600kohm'a kadar artmakta ve 10.gün oksit tabakasının bozulması sonucu direnç 200kohm'a kadar gerilemektedir. Ardından oksit tabakasının kendisini onarması ile direnç 600kohm'a kadar tekrar yükselmiş ve bu sabit değerde sabit kalmıştır.

Çizelge 4.1. Farklı elektroliz koşullarında oluşturulan oksit tabakalarının %3,5'lik NaCl içerisinde ölçülen korozyon potansiyelleri ve bazı önemli parametrelerin değerleri.

V	T (°C)	t	E _{Kor} (V)	I ₁ (A)	I ₀₁ (A)	I /I ₁	I ₀ /I ₀₁
15 V	35-40	30dak	-0,713	1,348.10 ⁻⁴	-	302	-
	25-30	30dak	-0,692	1,230.10 ⁻⁴	-	331	-
		60dak	-0,677	6,566.10 ⁻⁵	-	620	-
		90dak	-0,706	6,776.10 ⁻⁵	-	601	-
		120dak	-0,667	5,919.10 ⁻⁵	-	688	-
	15-20	30dak	-0,719	7,870.10 ⁻⁵	-	517	-
0-10	30dak	-0,811	2,250.10 ⁻²	1,699.10 ⁻⁶	1,8	3,5	
	60dak	-0,836	2,483.10 ⁻²	2,216.10 ⁻⁶	1,6	2,7	
0-(-5)	30dak	-0,862	1,897.10 ⁻³	-	21,4	-	
20 V	25-30	30dak	-0,688	2,407.10 ⁻⁴	-	169	-
		60dak	-0,905	7,194.10 ⁻⁶	-	5661	-
		90dak	-0,667	6,642.10 ⁻⁵	-	613	-
		120dak	-0,666	1,352.10 ⁻⁴	-	301	-
0-10	30dak	-0,866	2,501.10 ⁻²	2,948.10 ⁻⁶	1,6	2	
25 V	25-30	30dak	-0,777	7,771.10 ⁻⁴	8,901.10 ⁻⁷	52	6,7
		60dak	-0,845	8,706.10 ⁻⁵	-	467	-
		90dak	-0,976	1,068.10 ⁻⁴	-	381	-
		120dak	-0,747	8,732.10 ⁻⁵	-	466	-
	15-20	60dak	-0,691	4,004.10 ⁻³	6,771.10 ⁻⁷	10,2	8,9
15 V %6 (H ₂ SO ₄)	25-30	30dak	-0,705	1,144.10 ⁻⁴	-	356	-

NaCl içerisinde bekletilen çıplak alüminyum için $E_{kor} = -1,144V$, $I = 4,073.10^{-2} A$, $I_0 = 6,000.10^{-6} A$, bulunmuştur. 15V potansiyelde, 25 – 30 °C sıcaklık aralığında 30 dakika elektroliz süresinden daha fazla sürelerde oksit koruyuculuğunun yaklaşık aynı olduğu görülmektedir, farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde en koruyucu film 15 - 20 °C sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Daha yüksek potansiyellerde koruyuculuk azalmıştır ancak 20V potansiyelde, 25 – 30 °C sıcaklık aralığında 60dakika elektroliz sonucu en koruyucu oksit filmi elde edilmiştir. 15V potansiyelde 0 - 10 °C sıcaklık aralığında 30 dakika ve 60 dakika elektroliz sürelerinde, 20V potansiyelde 0 - 10 °C sıcaklık aralığında 30 dakika elektroliz süresinde, 25V potansiyelde 25 – 30 °C sıcaklık aralığında 30 dakika elektroliz süresinde ve 15 - 20 °C sıcaklık aralığında 60 dakika elektroliz süresinde elde edilen kaplamalarda iki oksit filminin olduğu görülmektedir. Oluşan porözitesi az kararlı oksit filmi ortamda bulunan klorür iyonları nedeniyle çukur korozyonuna uğrar ve daha poröz, daha az koruyucu oksit filmi oluşur.

Çizelge 4.2. Farklı elektroliz koşullarında oluşturulan oksit tabakalarının 0,2M Na₂SO₄ içerisinde ölçülen korozyon potansiyelleri ve bazı önemli parametrelerinin çıplak alüminyumla kıyaslanması.

V	T(°C)	t	E_{Kor} (V)	I	I /I ₁
15 V	15-20	60dak	-0,702	$1,526.10^{-6}$	8,9
	0-(-5)	30dak	-0,649	$4,282.10^{-6}$	3,2
20 V	15-20	30dak	-0,721	$6,053.10^{-6}$	2,2
		60dak	-0,782	$7,335.10^{-6}$	1,8
25 V	15-20	60dak	-0,757	$5,988. 10^{-6}$	2,3

Klorür iyonlarının çukur korozyonuna neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle klorür iyonlarının oksidin koruyuculuğu üzerine etkileri Na₂SO₄ çözeltisinde incelenmiştir. Na₂SO₄ içerisinde çıplak alüminyum için $E_{kor} = -1,133V$ ve $I =$

$1,361.10^{-5}$ A bulunmuştur. Na_2SO_4 içerisinde alınan ölçümlerde iki oksit tabakasının oluşunu gözlenmemektedir bu durum sülfat iyonlarının korozyona neden olmamasından aksine yüzeye adsorplanarak yüzeyi kapatmasından kaynaklanır. Çizelge 4.2 incelendiğinde, 15V potansiyelde 15 - 20 $^{\circ}C$ sıcaklık aralığında yapılan kaplama sonucu en koruyucu tabaka oluşmuştur, uygulanan potansiyelin artması oksit koruyuculuğu azaltmıştır. 20V potansiyelde 15 - 20 $^{\circ}C$ sıcaklık aralığında farklı sürelerde yapılan kaplamalarda, kaplama sresinin artması koruyuculuğu azaltmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sülfürik asit içerisinde, anodik oksidasyonla, alüminyum yüzeyindeki oksit tabakasının geliştirilmesine çalışılmıştır. Alüminyum yüzeyinde atmosferik koşullarda kendiliğinden oluşan oksit tabakasının koruyuculuğu, metal yüzeyine yapışık iç ince oksit filminin koruyuculuğu kadardır. Korozyona karşı daha koruyucu bir oksit tabakasının oluşturulması için önce yüzeydeki ince oksit tabakasının kısmen ya da tamamen çözünmesi gerekir. Bunun için anodizing çözeltisinin uygun seçilmesi gereklidir. Alüminyum oksidin çözünürlüğü asitli koşullarda oldukça yüksektir. Bu nedenle anodizing çözeltisi olarak sülfürik asit seçilmiştir. Sülfürik asit çözeltisi içinde, değişik sıcaklık ve farklı anodik potansiyeller uygulanarak anodik oksit kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama süreleri de farklılaştırılarak, değişik koşulların kaplama kalitesi üzerine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen oksit kaplamaların kalitesi ile ilgili bilgi edinmek üzere, kaplanmış ve kaplama işlemi uygulanmamış alüminyum elektrotların NaCl ve Na₂SO₄ çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bu amaçla, akım-potansiyel eğrileri çizilmiş, EIS tekniği ile polarizasyon dirençleri ölçülmüş ve elde edilen değerler kıyaslanarak, oksit kaplamaların, kaplama işlemi uygulanmamış metallere göre korozyon davranışları kıyaslamalı olarak irdelenmiştir. Elde edilen sonuçları aşağıdaki şekilde özetlemek olanaklıdır.

1. Sülfürik asit içerisinde oluşturulan anodik oksit tabakasının korozyona karşı direncini belirleyen en önemli faktör sıcaklıktır. Aynı potansiyel, kaplama zamanı ve elektrolit derişiminde çok yüksek ve çok düşük sıcaklıklarda oluşan oksit tabakalarının koruyuculuğu düşük bulunmuştur. 15-20°C sıcaklık aralığında yapılan kaplamadan en iyi sonuçlar elde edilmiştir.
2. Çok düzenli olmasa da, aynı kaplama süresi, elektrolit derişimi ve sıcaklıkta potansiyel arttıkça koruyuculuk azalmaktadır. 25V potansiyelden daha büyük potansiyellerde alüminyumun sülfürik asit içerisinde anodik potansiyellerde çözündüğü belirlenmiştir.
3. Kaplama süreleri ile koruyuculuğun derişimi arasında belirgin bir ilişki bulunamamıştır.

4. Elektrolit derişimi oluşan oksit tabakasının koruyuculuğu üzerinde çok etkili değildir.
5. Klorür iyonlarının oluşan oksit tabakasının koruyuculuğu üzerine etkisi çok fazladır. Yaklaşık aynı koşullarda oksit tabakasının koruyuculuğu, sodyum sülfat içerisinde, sodyum klorüre oranla daha iyidir. Bu sonuç, klorür iyonlarının oksit tabakasını kolayca bozarak çukur korozyonuna neden olması olarak bilinen genel bilgilerle uyumludur.
6. Oluşturulan oksit tabakasının koruyuculuğunun zamanla değişimi incelendiğinde de, sodyum sülfat içerisinde kaplamanın koruyuculuğunun zamanla arttığı görülmüştür. Diğer taraftan, sodyum klorür içerisinde kaplamanın koruyuculuğu zaman zaman azalmakta ama daha sonra oksidin kendini tamir etmesi ile koruyuculuğunu tekrar sağlamaktadır. Zamana bağlı gözlemler de klorür iyonunun beklenen etkisini doğrulamaktadır.

KAYNAKLAR

- AERTS, T., DIMOGERONTAKIS, TH., DE GRAEVE, I., FRANSAER, J.,
TERRY, H., 2007. Influence of the Anodizing Temperature on the Porosity
and the Mechanical Properties of the Porous Anodic Oxide Film. Surface and
Coatings Technology, Volume 201, Issues 16-17, Pages 7310-7317.
- AHMADI, A., NOROUZI, P., GANJALI, M.R., 2006. Study of Corrosion
Resistance of Colored Anodized Aluminum with Quinizarin Using Cyclic
Voltammetry and Impedance Measurement Methods. Progress in Organic
Coatings, Volume 56, Issues 2-3, Pages 227-233.
- ANGELFIRE WEB SİTESİ, www.angelfire.com/a14/eloksal
- DE GRAEVE, I., TERRY, H., THOMPSON, G.E., 2003. Influence of Heat
Transfer on DC-Anodizing of Aluminium in Sulphuric Acid. Transactions of
the Institute of Metal Finishing 81: 48-54, part 2.
- DORUK, M., 1972. Korozyon Olayının Elektrokimyasal İlkeleri. Güzel İstanbul
Matbaası, Ankara, 1-47.
- _____, 1979. Genel Korozyon. Segem, Ankara, 1-53.
- ECE.NUS.SG WEB SİTESİ, www.ece.nus.edu.sg/stfpage/eleaao/EE4413/t2.pdf.
- ERBİL, M., 1971. Alüminyumun, Laktik Asit Çözeltisi İçinde, Korozyon Hızının
Tayini (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Fizikokimya
Kürsüsü, 75s.
- _____, 1974. The Linear Polarization Measurements for Aluminum in Organic
Acid Media. Chimica Acta Turcica, Volume 2, Pages 29-41.
- _____, 1975. Alüminyumun, Çeşitli Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu (Doktora
Tezi). Ankara Üniversitesi. Fen Fakültesi. Fizikokimya Kürsüsü, 102s.
- _____, 1985. Korozyon I, Segem, Adana, 1-235
- FRATILA-APACHITEI, L.E., APACHITEI, I., DUSZCZYK, J., 2006. Thermal
Effects Associated with Hard Anodizing of Cast Aluminum Alloys. Journal
of Applied Electrochemistry 36(4): 481-486.
- GARCIA-VERGARA, S.J., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., HABAZAKI, H.,

- 2007a. Pore Development in Anodic Alumina in Sulphuric Acid and Borax Electrolytes. *Corrosion Science*, Volume 49, Issue 9, Pages 3696-3704.
- _____, 2007b. Stress Generated Porosity in Anodic Alumina Formed in Sulphuric Acid Electrolyte. *Corrosion Science*, In Press, Corrected Prof.
- IGLESIAS-RUBIANES, L., GARCIA-VERGARA, S.J., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., FERGUSON, J., BENEKE, M., 2007. Cyclic Oxidation Processes During Anodizing of Al-Cu Alloys. *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 24, Pages 7148-7157.
- KASALICA, B., STOJADINOVIC, S., ZEKOVIC, LJ., BELCA, I., NIKOLIC, D., 2005. The Influence of Aluminum Treatment and Anodizing Conditions on the Galvanoluminescence Properties of Porous Oxide Films Formed in Sulfuric Acid Solution. *Electrochemistry Communications*, Volume 7, Issue 7, Pages 735-739.
- MIESSLER, G.L., TARR, D.A., 2002. Temel Grup Elementleri Kimyası (N.KARACAN, P. GÜRKAN editör). *İnorganik Kimya*, 2.baskı, Palme Yayınları, Ankara, 264.
- ONO, S., MASUKO, N., 2003. Evaluation of Pore Diameter of Anodic Porous films Formed on Aluminum. *Surface and Coatings Technology*, Volumes 169-170, Pages 139-142.
- PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S, 1995. Asitler ve Bazlar (T. UYAR editör). *Genel Kimya*, 6.baskı, Palme Yayınları, Ankara, 609-617.
- POURBAIX, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 644s.
- SULKA, G.D., PARKOLA, K.G., 2007. Temperature Influence on Well-Ordered Nanopore Structures Grown by Anodization of Aluminium in Sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 5, Pages 1880-1888.
- TSANGARAKI-KAPLANOGLU, I., THEOHARI, S., DIMOGERONTAKIS, TH., WANG, Y.M., KUO, H.H.H., KIA, S., 2006a. Effect of Alloy Types on the Anodizing Process of Aluminum. *Surface and Coatings Technology*, Volume 200, Issue 8, Pages 2634-2641.

- _____, 2006b. Effect of Alloy Types on the Electrolytic Coloring Process of Aluminum. Surface and Coatings Technology, Volume 200, Issues 12-13, Pages 3969-3979.
- ÜNERİ, S., 1978a. Investigation of the Inhibitive Action of Citrate and Lactate Ions in Sulphate Solutions on Aluminum by the Potentiodynamic Method. Chim. Acta Turc., Volume 6, No. 3, Pages 199-208.
- _____, 1978b. Investigation of the Properties of Oxide Layers Formed on Aluminum by the Potentiodynamic Method. Chim. Acta Turc., Volume 6, No.2, 143-160.
- _____,1998. Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği, Ankara, 413s.
www.mtt.gazi.edu.tr/Ders_notlari/Karisik/Aluminyum.htm
- VİKİPEDİ WEB SİTESİ, www.wikipedia.com.tr.
- VRUBLEVSKY, I., PARKOUN, V., SCHRECKENBACH, J., GOEDEL, W. A.,
2006. Dissolution Behaviour of the Barrier Layer of Porous Oxide Films on Aluminum Formed in Phosphoric Acid Studied by a Re-Anodizing technique. Applied Surface Science, Volume 252, Issue 14, 15, Pages 5100-5108.
- YANG, PX., AN, MZ., ZHENG, TS. (2005). Preparation of Porous Anodic Alumina Templates Using a Sulfuric/Oxalic Acid Mixture as Electrolyte. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 21(12): 1907-1911.
- YU, C., HU, C., BAI A., YANG, Y., 2007. Pore-Size Dependence of AAO Films on Surface Roughness of Al-1050 Sheets Controlled by Electropolishing Coupled with Fractional Factorial Design. Surface and Coatings Technology , Volume 201, Issues 16-17, Pages 7259-7265.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ALUMİNYUMUN YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ SÜLFÜRİK ASİT
ANODİZİNG YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ**

Suzan KONUKLU

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Yılı: 2007, **Sayfa:** 72

Jüri: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof.Dr. Ramazan ESEN

Sülfürik asit elektrolit içerisinde, farklı anodik oksidasyon koşullarında (potansiyel, elektrolit sıcaklığı, kaplama süresi ve elektrolit derişimi) alüminyum yüzeyinde oluşturulan oksit tabakalarının koruyuculukları, %3,5'luk NaCl ve 0,2 M Na₂SO₄ çözeltileri içerisinde incelenmiştir. En koruyucu oksit tabakaları düşük sıcaklıklarda (15 – 20 °C) ve düşük potansiyellerde elde edilen oksitlerle (15-20 V) sağlanmıştır. Sonuçlar, çözelti içindeki klorür iyonlarının oksit tabakasının koruyuculuğunu azalttığını ortaya koymuştur. Sülfat iyonlarının ise oksit tabakasının koruyuculuğunu arttırdığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Korozyon, Alüminyum, Anodizing.

ABSTRACT

MS THESIS

THE DEVELOPMENT OF ALUMINA FORMED ON ALUMINUM USING SULPHURIC ACID ANODIZING TECHNIQUE

Suzan KONUKLU

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA**

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Year: 2007, **Pages:** 72

Jury: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof.Dr. Ramazan ESEN

Protective effect of oxide layers formed on aluminum in sulphuric acid solutions, in various anodizing conditions (potential, temperature of electrolyte, anodizing time and electrolyte concentration) were investigated in %3,5 NaCl and 0,2 M Na₂SO₄ solutions. The most protective oxide layers were obtained in the temperature range from 15 up to 20 °C and low potentials (15-20 V). Experimental results showed that Cl⁻ ions in solutions decreased the protective effect of the oxide layer and caused pitting corrosion, although sulphate ions increased the protective effect of the oxide layer.

Key Words: Corrosion, Aluminium, Anodizing.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bana büyük emeği geçmiş olan ve çalışmalarım sırasında yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL'E sosuz teşekkür ederim.

Çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim başta Sayın hocam Prof. Dr. Birgül YAZICI olmak üzere, Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a, Öğr. Gör. Dr. Tunç TÜKEN'e, Arş Gör. Ramazan SOLMAZ'a, Arş Gör. Hülya KELEŞ'e, Arş Gör. Süleyman YALÇINKAYA'ya teşekkür ederim.

Daima yanımda olup, beni destekleyen ve cesaret veren aileme ve Eşim Tuğrul BALABAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi.....	1
1.2. Korozyon Hızı ve Zamanla Değişimi.....	2
1.3. Korozyonun Termodinamiği.....	3
1.3.1. Katodik Tepkimenin Termodinamiği.....	5
1.3.2. Anodik Tepkimenin Termodinamiği.....	6
1.4. Korozyonun Kinetiği.....	6
1.4.1. Katodik Tepkimelerin Kinetiği.....	7
1.4.2. Anodik Tepkimenin Kinetiği.....	8
1.5. Aluminyumun Korozyonu.....	11
1.5.1. Aluminyumun Bulunuşu ve Özellikleri.....	11
1.5.2. Aluminyumun Korozyonunun Termodinamiği.....	12
1.5.3. Aluminyumun Korozyonunun Kinetiği.....	16
1.6. Korozyon Türleri.....	17
1.6.1. Homojen Dağılımlı Korozyon.....	17
1.6.2. Galvanik Korozyon.....	18
1.6.3. Oksijen Konsantrasyon Pilleri.....	18
1.6.4. Aralık Korozyonu.....	18
1.6.5. Örgü Arası Korozyon.....	19
1.6.6. Gerilimli Çatlama Korozyonu.....	19
1.6.7. Oyulma Korozyonu.....	19
1.6.8. Sürtünme Korozyonu.....	19

1.6.9. Erozyon (türbülans) Korozyonu.....	20
1.6.10. Seçimli Korozyon.....	20
1.6.11. Çukur Korozyonu.....	20
1.7. Çalışmanın Amacı.....	22
1.8. Alüminyumun Yüzey İşlemleri.....	22
1.8.1. Yüzey Önişlemleri.....	23
1.8.1.1. Yağların Giderilmesi.....	23
1.8.1.1.(1). Organik Çözücülerle Yağdan Kurtarma....	23
1.8.1.1.(2). Bazlı Çözeltilerle Yağdan Kurtarma.....	23
1.8.1.1.(3). Emülsiyonla Yağdan Kurtarma.....	24
1.8.1.1.(4). Oksit Katmanları ve Pasların Giderilmesi ve Gereken Parlak Yüzeyin Eldesi.....	24
1.8.2. Anodik Oksidasyon (Anodizing).....	25
1.8.2.1. Alüminyum Oksidin Oluşumunu Etkileyen Etmenler.....	29
1.8.2.2. Anodizing Çözeltileri.....	30
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	34
3. MATERYAL VE METOD.....	41
3.1. Materyal.....	41
3.2. Metod.....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ	SAYFA
Çizelge 1.1. Alüminyumun korozyonuna bulunduğu ortamın etkisi.....	16
Çizelge 1.2. Çeşitli bazlı temizleyici bileşenleri.....	24
Çizelge 1.3. Çeşitli anodik oksidasyon çözeltileri ve uygulama koşulları...	31
Çizelge 4.1. Farklı elektroliz koşullarında oluşturulan oksit tabakalarının %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen korozyon potansiyelleri ve bazı önemli parametrelerin değerleri.....	64
Çizelge 4.2. Farklı elektroliz koşullarında oluşturulan oksit tabakalarının 0,2M Na ₂ SO ₄ içerisinde ölçülen korozyon potansiyelleri ve bazı önemli parametrelerinin çıplak alüminyumla kıyaslanması.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Pasifleşebilen bir metal için tipik anodik akım-potansiyel eğrisi ve karakteristik akım ve potansiyel değerleri.....	10
Şekil 1.2. 25 °C de alüminyum-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı.....	13
Şekil 1.3. Alüminyum üzerinde oluşan bir çukurun büyümesinin elektrokimyasal mekanizması.....	22
Şekil 1.4. Koruyucu ve poröz tip alümina için şematik diyagram.....	26
Şekil 1.5. Sabit voltajda başlangıç büyümesi(<1h) sırasındaki akım yoğunluğu eğrisinin şematik diyagramı.....	27
Şekil 1.6. Anodizing işleminin başındaki gözenek oluşum mekanizmasının şematik diyagramı.....	28
Şekil 1.7. a) Bölgesel ısınmanın neden olduğu elektriksel bozunmadan sonra poröz oksidin SEM deki görünüşü.(b) Genişletilmiş görünüşü.....	30
Şekil 1.8. Al ₂ O ₃ ve hidratlarının çözünürlüğüne pH ın etkisi.....	33
Şekil 3.1. Elektroliz hücresinin şematik gösterimi.....	42
Şekil 4.1. 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde, a)30 dakika, b)60 dakika, c)90 dakika, d)120 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.....	44
Şekil 4.2. 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde, a)30 dakika, b)60 dakika, c)90 dakika, d)120 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lik NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.....	45
Şekil 4.3. 25 -30°C sıcaklık aralığında, 25V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde, a)30 dakika, b)60 dakika, c)90 dakika, d)120 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.....	46
Şekil 4.4. 25 - 30 ° C sıcaklıkları arasında a)15V, b)20V, c)25V potansiyelde %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 30dakika elektroliz	

süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.....	47
Şekil 4.5. 15V potansiyelde a)35 - 40 ° C, b)25 - 30 ° C, c)15 - 20 ° C, d)0 - 10 ° C, e)0 - (-5)° C sıcaklık aralıklarında %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	49
Şekil 4.6. Çıplak alüminyumun %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.....	50
Şekil 4.7. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.....	51
Şekil 4.8. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a)%3,5'lük NaCl, b)0,2M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	52
Şekil 4.9. Çıplak alüminyumun 0,2M Na ₂ SO ₄ içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.....	53
Şekil 4.10. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra 0,2M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen Nyquist diyagramı.....	53
Şekil 4.11. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen Nyquist diyagramı.....	54
Şekil 4.12. 15 - 20 ° C sıcaklıkları arasında a)15V, b)20V, c)25V potansiyellerde %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra 0,2 M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	55
Şekil 4.13. 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde a)30 dakika, b)60 dakika elektroliz süresinden sonra, 0,2 M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	56

Şekil 4.14.	15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, 0,2 M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen Nyquist diyagramı.....	57
Şekil 4.15.	15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, 20V potansiyelde, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra, 0,2 M Na ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen Nyquist diyagramı.....	57
Şekil 4.16.	25 - 30 ° C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde a)%6'lık H ₂ SO ₄ içerisinde b)%4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 30dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	58
Şekil 4.17.	25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a)%3,5'luk NaCl, b)0,2M Na ₂ SO ₄ içerisinde 21. günün sonunda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	59
Şekil 4.18.	25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a)1.gün, b)21.gün %3,5'luk NaCl elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	60
Şekil 4.19.	25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra a)1.gün, b)21.gün 0,2 M Na ₂ SO ₄ içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri.....	61
Şekil 4.20.	25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra Na ₂ SO ₄ içerisinde 2., 7., 12., 17. ve 21. günler ölçülen Nyquist diyagramları.....	62
Şekil 4.21.	25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H ₂ SO ₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra NaCl içerisinde 1., 6., 10.,15., 20. günler elde edilen Nyquist diyagramı.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

ΔG	: Serbest Entalpi Değişimi
F	: Faraday sabiti (96500 cloumb)
E	: Potansiyel
E_0	: Standart Elektrot Potansiyeli
pH	: Hidrojen İyonu Derişiminin Eksi Logaritması
T	: Sıcaklık
R	: İdeal Gaz Sabiti
P	: Basınç
a	: Aktivlik Katsayısı
E_{ter}	: Tersinir potansiyel
$E_{ind.}$	: İndirgenme Potansiyeli
$E_{yük.}$	: Yükseltgenme Potansiyeli
i_L	: Difüzyon Sınır Akımı
i_0	: Yük Değişimi Akım Yoğunluğu
E_{cor}	: Korozyon Potansiyeli
η	: Aşırı Gerilim
i_p	: Pasiflik Akımı
i_{pik}	: Birincil Pasifleşme Akımı
$E_{ço}$	: Çukur Oluşma Potansiyeli
E_{pik}	: Birincil Pasifleşme Potansiyeli
E_p	: Pasifleşme Potansiyeli
$E_{kço}$	: Kritik Çukur Oluşma Potansiyeli