ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rasiha Nefise MUTLU

Al/Al_2O_3ün SÜLFÜRİK ASİT +Na_2MoO_4 İÇERİSİNDE DEĞİŞİK DERİŞİM VE POTANSİYELDE GELİŞTİRİLMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Al/Al_2O_3ün SÜLFÜRİK ASİT +Na_2MoO_4 İÇERİSİNDE DEĞİŞİK DERİŞİM VE POTANSİYELDE GELİŞTİRİLMESİ

Rasiha Nefise Mutlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez …../…../2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

…….....	……	…….....
Prof. Dr. Birgül YAZICI	Prof.Dr.Gülfeza KARDAŞ	Prof. Dr. Melih BAYRAMOĞLU
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2014YL2

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Al/Al_2O_3ün SÜLFÜRİK ASİT +Na_2MoO_4 İÇERİSİNDE DEĞİŞİK DERİŞİM VE POTANSİYELDE GELİŞTİRİLMESİ

Rasiha Nefise MUTLU

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Birgül YAZICI
Yıl: 2014, Sayfa:93
Jüri : Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Melih BAYRAMOĞLU

Bu çalışmada, 7075 aluminyum alaşımının 0,4M sülfürik asit (H_2SO_4) içerisindeki, anodizing işlemine farklı derişimlerde (0,1-0,6 M) sodyum molibdat (Na_2MoO_4) katkısının etkisi incelenmiştir. Sülfürik asit içerisinde, aluminyum elektrotlara değişik (0,5-2 V) potansiyeller uygulandıktan sonra AC İmpedans ve akım-potansiyel eğrileri alınmış ve en uygun potansiyel 2 V olarak belirlenmiştir. Belirlenen potansiyelde, en etkili katkı derişiminin 0,5 M olduğu görülmüştür. Eloksal işlemi sırasında katotta indirgenerek farklı molibden oksitleri, molibdat konsantrasyonuna bağlı olarak oluşmuştur. Düşük molibdat konsantrasyonları için (Mo^{+4}) ve (Mo^{+5}) değerlikleri arasındaki kararsız oksitleri oluşmaktadır. Yüksek molibdat konsantrasyonları için, bu kararsız oksitler oluşmakta fakat çoğunlukla (Mo^{+5}) değerliğine daha yakın kararlı oksiti oluşmaktadır. Bu farklı molibden oksitleri elektrolit/okit arayüzeyinde işbirliği içerisindedir. Yüzeyde oluşan aluminyum oksite (Al/Al_2O_3) ait korozyon davranışları, % 3,5'luk NaCl içerisinde alınan AC İmpedans ve Akım-potansiyel ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Bu ölçümler taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleriyle desteklenmiştir. Elde edilen bulgulara göre, molibdat katkısı yüzeydeki oksit tabakasının kalitesini (homojen,düzgün ve koruyucu) arttırmıştır .

Anahtar Kelimeler: Sodyum molibdat (Na_2MoO_4), aluminyum, korozyon, eloksal

ABSTRACT

MSc THESIS

DEVELOPMENT OF Al/Al_2O_3 AT DİFFERENT CONCENTRATİON AND POTANTİAL İN SULFURİC ACİD (H_2SO_4) + SODİUM MOLYBDATE (Na_2MoO_4)

Rasiha Nefise MUTLU

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Birgül YAZICI

Year: 2014, Pages:93

Jury : Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Melih BAYRAMOĞLU

In this study, The effect of different sodium molybdate (Na_2MoO_4) concentration (0.1-0.6 M) as additives, on anodizing process of 7075 aluminum alloy in sulfuric acid (0.4 M H_2SO_4) has been investigated. After the different potential (0.5-2 V) applied to the aluminum electrodes in sulfuric acid. AC impedance and current -potential curves were taken and optimal potential (2V) was determined. The most effective concentration was observed to be 0.5M at this determined potential. During anodizing process, different molybdenum oxides were formed by reduced at the cathode, depending on the concentrations of molybdate. For low molybdate concentrations, unstable molybdenum oxides with Mo between (Mo^{+4}) and (Mo^{+5}) are principally formed. For high concentrations, these unstable species are also produced but the stable molybdenum oxide with Mo close to (Mo^{+5}) is principally formed. These different molybdenum oxides incorporate at the electrolyte/oxide interface. The corrosion behavior of the aluminum oxide formed on the surface (Al/Al_2O_3) has been evaluated with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and current -potential measurement in 3.5 % NaCl. This measurement has been supported with scanning electron microscope (SEM) images. According to results obtained, addictive has improved the quality (homogeneous, uniform and protective) of the surface oxide layer.

Key Words: Sodium molybdate (Na_2MoO_4), aluminum, corrosion, anodizing process.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren, görüş ve bilgisinden büyük oranda yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Prof. Dr. Birgül YAZICI, Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ, Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER, Prof. Dr. Tunç TÜKEN' e teşekkür ederim.

Tezim süresince benden yardımlarını, sabır ve hoşgörülerini esirgemeyen Arş. Gör. Başak Doğru MERT, Arş. Gör. Gökmen SIĞIRCIK, Dr.Serap TOPRAK DÖŞLÜ ve çalışmalarım sırasındaki dayanışmalarından dolayı, Sevim AKGÜL, Fatih TEZCAN, Ayşen SARI'ya ve laboratuvardaki diğer bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve her konuda desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Sevgi ATEŞ'e teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her aşamasında bana maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan annem Hatice Perihan MUTLU ve babam Ömer MUTLU'ya sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VI
ŞEKİLLER DİZİNİ VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR XII
1. GİRİŞ 1
1.1. Aluminyum Hakkında Genel Bilgi 2
1.2. Aluminyumun Eldesi 3
1.3. Aluminyumun Kullanım Alanları 4
1.4. Aluminyumun Geri Kazanımı 6
1.5. Aluminyumun Alaşımları 9
1.6. Korozyon Davranışları 12
1.6.1. Aluminyumun Korozyonuna Bulunduğu Ortamın Etkisi 12
1.6.2. Çukur Korozyonu 14
1.6.3. Aluminyumun Potansiyel–pH Diagramı 16
1.7. Aluminyumu Korozyondan Koruma (Anodizing)İşlem 19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 25
3. MATERYAL VE METOD 43
3.1. Materyal 43
3.2. Metod 44
3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması 44
3.2.2. Anodizing İşlemi 45
3.2.3. Korozyon Testleri 45
3.2.3.1. Elektrokimyasal Ölçümler 45
3.2.3.2. SEM Görüntüleri 46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 47

4.1. 0,4 M H_2SO_4 İçersinde Çıplak Aluminyumun Elektrokimyasal Davranışları 47
4.1.1. İmpedans Ölçümleri 47
4.1.2. Akım- Potansiyel Eğrilerisi 50
4.2. Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi 54
4.2.1. Anodizing İşleminde Uygun Potansiyelin Belirlenmesi 54
4.2.1.1. AC İmpedans Ölçümleri 54
4.2.1.2. Akım - Potansiyel Eğrileri 56
4.2.2. Anodizing İşleminde 0,4 M H_2SO_4 Elektroliti İçerisinde Yapılacak Olan Na_2MoO_4 Katkısının Derişiminin Belirlenmesi. 59
4.2.2.1. AC İmpedans Ölçümleri 59
4.2.2.2. Akım-Potansiyel Eğrileri 65
4.3. Anodizing İşlem Koşulları Belirlenen Al/Al_2O_3'in Korozyon Davranışları 67
4.3.1. % 3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Ölçümler 68
4.3.1.1. AC İmpedans Ölçümleri 68
4.3.1.2. % 3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım- Potansiyel Ölçümleri 75
4.3.2. Al/Al_2O_3'e Ait SEM Görüntüleri 76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 83
KAYNAKLAR 87
ÖZGEÇMİŞ 93

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Aluminyum alaşımının kimyasal kompozisyonu 44
Çizelge 5.2. Artan molibdat katkısına bağlı olarak polarizasyon direnci , denge potansiyelindeki değişmeler ve katotdaki renk değişimi 84
Çizelge 5.3. %3,5'luk NaCl içerisinde Bode diagramlarındaki poröz tabaka ve bariyer tabakaya ait faz açıları ile 96 saatin sonundaki akım değişimleri ..... .86

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Aluminyumun geri dönüşümü 7

Şekil 1.2. Aluminyum üzerinde oluşan bir çukurun büyümesinin elektrokimyasal mekanizması 15

Şekil 1.3. Yukarıdaki formüller kullanılarak 25 ºC de aluminyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı 17

Şekil 1.4. Aluminyumun oksit katmanı 21

Şekil 1.5. Aluminyum oksit katmanının yakından görünüş 22

Şekil 1.6. Gözenek gelişmesi (a) ve Elektron Mikrografi (b) 22

Şekil 2.1. Elektrolit sıcaklığı a) 10 ºC b) 15 ºC 28

Şekil 2.2. Elektrolit (H_2SO_4) konsantrasyon % 25 28

Şekil 2.3. H2SO4 içerisinde poröz anodik tabakanın yapısı 30

Şekil 2.4. Anodize edilmiş ve anodize uygulanmamış örneğin sertliklerinin karşılaştırırılması 31

Şekil 2.5. Taramalı elektron mikroskobu ile Al–Cu (% 2,7) alaşımının (a) 5mA/cm^{-2} akım yoğunluğunda 0,4 M sülfürik asit elektroliti içerisinde anodize edilmesi sonucu elde edilen görüntüsü, (b) 293 K'de 0,53 M tartarik asit eklenilmiş yapı (c) 293 K'de 0,53 M tartarik asit eklenmemiş. Yapı 33

Şekil 2.6. Taramalı elektron mikroskobu ile Al–Cu (% 2,7) alaşımının (a) tartarik asit ilave edilmeden önce 62 V anodizing potansiyeli uygulayarak 5 mA/cm^{-2} akım yoğunluğunda 293 K 'de anodizasyonu sonucu elde edilen görüntü (b) 62 V anodizing potansiyeli uygulayarak 5 mA/cm^{-2} akım yoğunluğunda 0,53 M tartarik asit electrolitinde 293 K'de anodizing sonucu elde edilen görüntü 34

Şekil 2.7. 1,92 M Maloik asit elektrolit içerisinde farklı kalınlıktaki anodik oksit tabakası (a) 15 µ (b) 80 µ (c) 170 µ ve (d) 370 µ 37

Şekil 2.8. 0,3 M okzalik asit elektrolit içerisinde farklı sıcaklıklarda anodik oksit tabakası 38

Şekil 2.9. İki adımlı sert anodizing işleminin farklı anodizasyon potansiyeleri ile üç farklı yoğunlukta fosforik asit içerisinde gerçekleştirilmesi sonucu oluşan 2,5 μm kalınlığında AAO tabakanın SEM görüntüleri. (a) % 1 ,195 V,(b) % 5 ,175 V,(c) % 10 ,160 V 39
Şekil 4.1. Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı (a) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları ; kabul edilen genel şema(b) önerilen yeni şema 48
Şekil 4.2. Çıplak aluminyum çalışma elektrotu için Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri 49
Şekil 4.3. Korozyon akımının, ikor ,belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, Ekor , ekstrapolasyonu..... 51
Şekil 4.4. Çıplak aluminyum çalışma elektrotu için akım-potansiyel eğrisi 52
Şekil 4.5. Çıplak aluminyum ile farklı potansiyellerde (0,5-2 V) anodizing uygulanan çalışma elektrotları için (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri 54
Şekil 4.6. Çıplak aluminyum ve farklı potansiyellerde (0,5-2 V) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için akım-potansiyel eğrileri 56
Şekil 4.7. Çıplak, farklı derişimlerde (0,1-0,6 M) Na_2MoO_4 katkısı içeren ve içermeyen ortamda işlem gören aluminyum çalışma elektrotlarına ait (a) Nyquist ve (b) bode eğrileri. 60
Şekil 4.8. Çıplak, farklı derişimlerde (0,1-0,6 M) Na_2MoO_4 katkısı içeren ve içermeyen ortamda işlem gören aluminyum çalışma elektrotlarına ait akım-potansiyel eğrileri. 66
Şekil 4.9. Çıplak (□) ile katkısız (■) ve katkılı (Δ) ortamda işlem gören aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri. 68
Şekil 4.10. Eşdeğer devre modeli-1. 69
Şekil 4.11. Eşdeğer devre modeli-2. 70
Şekil 4.12. Çıplak (□) ile katkısız (■) ve katkılı (Δ) ortamda işlem gören aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 24 saat bekleme süresi sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri. 71

Şekil 4.13. Çıplak (□) ile katkısız (■) ve katkılı (Δ) ortamda işlem gören aluminyum.. elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 48 saat bekleme süresi sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri. 72
Şekil 4.14. Çıplak (□) ile katkısız (■) ve katkılı (Δ) ortamda işlem gören aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 72 saat bekleme süresi sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri 73
Şekil 4.15. Çıplak (□) ile katkısız (■) ve katkılı (Δ) ortamda işlem gören aluminyum.. elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 96 saat bekleme süresi sonunda edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri. 74
Şekil 4.16. Çıplak (1) ile katkısız (2) ve katkılı (3) ortamda işlem gören aluminyum... elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 96 saat bekleme süresi sonunda elde... edilen akım-potansiyel eğrileri. 75
Şekil 4.17. Çıplak aluminyuma ait SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm. 76
Şekil 4.18. Katkısız elektolitte anodizing uygulanan çalışma elektrotuna ait SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm..... 77
Şekil 4.19. Katkılı elektrolitte anodizing uygulanan çalışma elektrotuna ait SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm. 77
Şekil 4.20. Çıplak aluminyumun NaCl çözeltisi içerisinde 2 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm. 78
Şekil 4.21. Katkısız elektolitte anodizing uygulanan elektrotun NaCl çözeltisi içerisinde 2 saat bekletildikten sonraki sem görüntüleri. a)100µm b)10µm. 79
Şekil 4.22. Katkılı elektolitte anodizing uygulanan NaCl çözeltisi içerisinde 2 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm. 79
Şekil 4.23. Çıplak aluminyumun NaCl çözeltisi içerisinde 96 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri a)100µm b)10µm..... 80
Şekil 4.24. Katkısız elektolitte anodizing uygulanan elektrotun NaCl çözeltisi içerisinde 96 saat bekletildikten sonraki sem görüntüleri. a)100µm b)10µm 80

Şekil 4.25. Katkılı elektolitte anodizing uygulanan elektrotun NaCl çözeltisi içerisinde 96 saat bekletildikten sonraki sem görüntüleri. a)100µm b)10µm 81

SİMGELER VE KISALTMALAR

M : Mol kütlesi

E : Elektrot potansiyeli (V)

Ecor : Korozyon potansiyeli (V)

Icor : Korozyon akımı (A)

Θ : Faz açısı

Z : Toplam impedans

CPE : Sabit faz elementi

Cdl : İdeal kapasitansı

CPEb : Bariyer tabaka kapasitansı

Qdl : Diferansiyel kapasitans (sabit faz elementi)

Rp : Polarizasyon direnci (Ω)

Rd : Difüz tabaka direnci (Ω)

Rb : Bariyer tabaka direnci (Ω)

Rt : Yük transfer direnci (Ω)

Rpo : Por direncini (Ω)

Rs : Çözelti direnci (Ω)

Ra : Birikintilerin direnci (Ω)

1. GİRİŞ

Aluminyum doğada feldspat, kil, boksit gibi 250 değişik mineral bileşikler halinde bulunur. Yerkabuğundaki yaklaşık olarak % 8 civarındaki içeriğiyle aluminyum, oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan üçüncü elementtir. Aluminyum, günümüzde demir-çelik ten sonra en fazla üretilen metaldir. Hafif bir metal olması yanında, yüksek iletkenliği, korozyon direncine sahip olması, kolayca sıcak ve soğuk şekillendirilebilmesi gibi özellikler, aluminyumun endüstrideki önemini arttırmaktadır. İyi döküm karakteristikleri ve mekanik özellikleri, düşük çekme, yüksek korozyon direnci gibi etmenler en önemli bileşenlerdir. Kullanım ömrünün dolmasının anlamı, özelliklerinin kaybolması anlamına gelmektedir. Ancak hurdaya çıkan aluminyum malzemede, uygun koşullarda yeniden işlenerek, ikincil aluminyum olarak, bu tüm kaybettiği özelliklerini yeniden kazanarak sisteme dahil olmaktadır. Bu nedenle, aluminyum "yenilenebilir" bir malzemedir. Her ne kadar birincil üretimde çok miktarda enerji harcanıyorsa da, son yıllarda yapılan araştırmalar, enerji dengesi açısından, kullanım ömrü dolan aluminyumun birincil üretimin sadece %5'i kadar enerji kullanılarak yeniden kullanıma sunulması, uzun vadede aluminyumun ikame malzemelerden tasarruf yanında çevre atıklarının azalması yönüyle de daha ekonomik ve çevre dostu olduğun göstermektedir.

Gerek yaşam kalitesi gerekse enerji tasarrufu açısından tüketilen aluminyumun oranı yükselmektedir. Aluminyum neredeyse % 100 oranında geri dönüşümü olan bir metaldir. Geri dönenen aluminyumu yeni bir ürüne yöneltmek için hammaddeden üretim için gerekli enerjinin sadece % 5'i kadar bir enerji kullanılmaktadır. Bu sonsuz bir çevrimdir.

Bakırın yerkabuğundaki ortalama konsantrasyonu 55 ppm olup rezervleri hızla tükenmektedir. Buna karşılık, 82.300 ppm ortalama dağılımı ile aluminyum gelecekte ağırlığını giderek daha fazla hissettirecek hafif yoğunluklu bir metaldir.

Demir ile olan rekabet savaşında ise, paslanmaması nedeniyle önemli kaleler zapt edecek gibi görünmektedir. Aluminyumun varoluş alanı yakın bir gelecekte yürüyen araçlardan uçan araçlara birçok alanda hızla gelişecektir.

Bu çalışma ile çevreye dost çözeltilerle aluminyum oksidin eldesini sağlamak, aluminyum profili QUALANOD standartlarında sürekli eloksal kaplama yapmak otomotiv sektörü, elektronik-bilişim sektörü, inşaat sektörü vb sektörlerde uygun aluminyum oksitler üretmek, eloksal kaplanmış profilin daha uzun ömürlü, korozyona dayanıklı olmasını sağlamak, eloksal kaplama havuzlarında kullanılan kimyasalların değiştirilmesiyle verimliliğin arttırılması, eloksal kaplamanın homojen ve fire oranları düşük ürün eldesini sağlamak, işletmede mevcut oksitlenme yöntemini geliştirip, bu ürünlerle yeni bir pazara girmek, sonuç olarak; en rantabil, verimli, çevre dostu aluminyum endüstrisini oluşturmak amaçlanmaktadır.

1.1. Aluminyum Hakkında Genel Bilgi

Aluminyum, yeryüzünde oksijen ve silisyum'dan sonra en çok bulunan üçüncü element olmasına rağmen, endüstriyel çapta üretimi 1886 yılında elektroliz yönteminin kullanılmaya başlanması ile gerçekleşmiştir.

Aluminyum, diğer çok kullanılan metaller olan demir, kurşun ve kalay gibi, doğada bileşikler halinde bulunur. Aluminyumu oksit halindeki bileşiğinden ilk ayıran ve elde eden kişi, 1807 yılında, Sir Humprey Davy olmuştur. Daha sonra, Hans Christian Oersted, Frederick Wöhler ve Henri Sainte-Clairre Deville, aluminyum eldesinde yenilikler getirmişlerdir.

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. Bu, günümüzde halen kullanılan yöntem olduğundan, 1886 yılı aluminyum endüstrisinin başlangıç yılı olarak kabul edilir.

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.

Periyodik cetvelin III A gurubunda bulunan ve atom numarası 13, atom ağırlığı 26,89 olan +3 değerlikli bir element olan aluminyumun $20^{o}C$'taki yoğunluğu $2,7 g/cm^3$, ergime noktası 659,8°C, kaynama noktası 2450°C, ısınma ısısı 0.224Cal/g

(100 ^{o}C'ta), erime ısısı 400Cal/g , 20^{o}C'taki elektriksel iletkenliği bakırın %65'i , ışık yansıtılabilirliği % 90 olup, bu özellikler alaşım elementleri katılarak büyük ölçüde değiştirilebilmektedir.

Aluminyumu diğer metallere göre birçok alanda avantajlı kılan en önemli ana özelliklerini;

1. Hafifliği,
2. Hafifliğine Karşın Alaşımlandırıldığında Yeterli Mukavemeti,
3. Tekrar Defalarca Kullanılabilirliği,
4. Yüksek Korozyon Direnci,
5. Çekilebilirliği,
6. Şekillendirilebilirliği,
7. Dövülebilirliği,
8. İşlenebilirliği,
9. Yüksek Isı ve Elektriksel İletkenliği,
10. Işık ve Isı Yansıtıcılığı olarak sıralayabiliriz.

Demirden üç kat daha hafif olan aluminyum alaşımlandırılmak suretiyle demire yakın mukavemette bir malzemeye dönüşebilmektedir. Bazı aluminyum alaşımlarının akma sınırı değerleri 500 MPa değerini geçmektedir ki bu değer pek çok çelik türünün akma sınırı değerlerinin üzerindedir (TMMOB 2014).

1.2. Aluminyumun Eldesi

Aluminyum, yüzyıldan beri, tüm dünyada aynı yöntemle elde edilmektedir. Aluminyum eldesi, iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, Bayer metodu ile boksit cevherinden alümina elde edilir. İkinci aşamada ise, elektroliz ile alümina'dan aluminyum elde edilir

Alumina tesisleri, genellikle boksit cevherlerinin yanına kurulur. Madenden çıkarılan boksit cevheri, sudkostik eriyiği ile muamele edilerek aluminyum hidroksit eldesi gerçekleşir. Bu işlem sonucunda oluşan erimeyen kalıntılar (kırmızı çamur)

ayrılır ve aluminyum hidroksitin kalsinasyonu ile "alumina" (aluminyum oksit) elde edilir.

Bundan sonraki aşama, "alumina"nın "aluminyum"a dönüstürülmesidir. Beyaz bir toz görünümündeki alümina, elektroliz işleminin yapılacağı hücre adı verilen özel yerlere alınır. Burada amaç, aluminyumu oksijenden ayırmaktır. Elektroliz işlemi için 4-5 V gerilimde doğru akım uygulanır. Dipte biriken aluminyumun alınması ile işlem tamamlanır.

Genel olarak, ağırlıkça 4 birim boksitten 2 birim alumina ve 2 birim aluminadan da 1 birim aluminyum elde edilir.İlk zamanlarda üretilen birincil aluminyumun her tonu için 42.000 kWh olan enerji sarfiyatı, günümüzde ortalama 16.500 kWh değerine düşmüştür. Bu değer, en yeni teknoloji ile çalışıldığında 13.000 kWh/t olmaktadır.

Yukarıda sözedilen işlemler ile elde edilen aluminyum "birincil aluminyum" (primary aluminium) olarak tanımlanır.

Aluminyum, ekstrüzyon, haddeleme ve döküm işlemleri ile çeşitli yarı- ürün ve ürünler haline dönüştürülür. Ekstrüzyon yöntemi ile çeşitli kesitlerde aluminyum profil, çubuk, boru, lamalar ve fılmasin elde edilir. Aluminyum, ekstrüzyon işlemine çok uygun bir metaldir. Böylece, kullanım amacına uygun şekil ve ölçülerde pek çok ürün, başka bir biçimlendirme işlemine gerek kalmadan ekonomik bir şekilde üretilir (TMMOB 2014).

1.3. Aluminyumun Kullanım Alanları

Kullanım alanına göre özelliklerinden kaynaklanan bazı avantajları ve yeni alaşımların getirdiği bazı alanlarda artan oranda çeliğe ikame olanakları nedeniyle, sanayinin tüm alanlarında aluminyum tüketimi diğer metallere göre daha fazla artmaktadır. Teknolojinin gelişme paralelinde aluminyum kendisine yeni kullanım alanları bulmakta, üretim metotları, ürün tasarımı ve kalite kontrol için Ar-Ge çalışmalarına ağırlık verilerek devam edilmektedir.

Aluminyum, kendisine has özellikleri ve hafifliği nedeni ile çok geniş bir uygulama alanına (uzay, uçak, taşıt, elektrik, inşaat, ambalaj, elektronik, ev gereçleri vs.) sahiptir ve çağın metali olarak adlandırılmaktadır.

Aluminyumun sağlamlığı yanında sahip olduğu dekoratif görünüm, anodizing kaplama ile bir bakıma ölümsüzleşir. Gerek natürel veya renkli anodizing kaplama, gerek ise lake kaplama (elektrostatik toz veya sıvı boyama) ile aluminyum; mimar ve mühendislere inşaat sektöründe zengin seçenekler sunar. İnşaat sektöründe; aluminyum ekstrüzyon, yassı-ürünler ve döküm ürünleri kapı/pencere doğramaları, cephe/çatı kaplamaları ve aksesuarların yapımında kullanılır. Aluminyum, en kullanışlı ambalaj malzemelerinden birisidir. Aluminyum, konteyner imalatından ilaç kutularına kadar çok çeşitli ambalaj uygulamalarına mükemmel cevap verir. Banyoda diş macunu tüpünden, marketlerdeki sayısız ürünler (çikolata vb.) mutfakta folyoya sarılı fırın yemekleri ve buzdolabındaki soğuk meşrubatlara kadar, aluminyum pek çok ürünü sarar ve korur. Aluminyum, ulaşım sektöründe taşıt araçlarının üretiminde kullanılan en önemli malzemelerden birisidir. Aluminyum kullanımının yaklaşık % 25'i taşıt araçlarının üretimine aittir. Taşıt araçları ne kadar hafıf olursa, hareket etmeleri için daha az enerjiye gerek duyulur. Günümüzde bir otomobilde 50 kg aluminyum kullanılmaktadır. Bu sayede, yaklaşık 100 kg demir, çelik ve bakır malzeme tasarrufu yapılmaktadır. Yapılan hesaplar ve deneyimler sonucunda, aluminyum kullanılan bir otomobilin, yeterince aluminyum kullanılmamış bir otomobile kıyasla, ekonomik ömrü boyunca 1500 litre daha az yakıt harcadığı anlaşılmıştır. Bu durumun gerek sürücülerin akaryakıt masraflarına sağlayacağı ekonomi ve çevre sağlığı açısından atmosfere yayılan atık egzos gazının düşürülmesi yönünden çok büyük faydası bulunmaktadır. Otobüs ve tren gibi sık sık hareket eden ve duran araçlarda, aracın hafif olması daha da fazla önem kazanmaktadır. Günümüzde otobüs, tren, kamyon gibi büyük kara araçlarında aluminyum kullanımı ile önemli yakıt tasarrufu sağlanmaktadır. Ayrıca karayolları trafık ve yön işaret sistemlerinde, otoyol parafet ve köprülerinde aluminyum kullanımı artmaktadır. Deniz araçlarında, özellikle teknelerde aluminyum süper-yapı sistemleri ile ağırlık merkezi daha aşağıya çekilmekte ve böylece teknenin dengesi artırılmakta ve daha çok kullanım hacmi sağlanmaktadır. Küçük teknelerin ve

yatların yelken direkleri aluminyumdan yapılmaktadır. Bir uçağın ağırlıkça % 70'i aluminyumdan oluşmaktadır. Aluminyum alaşımlarının hafifliği yanı sıra sağlamlığı, uçakların ve dolayısı ile havacılık sektörünün gelişmesine en büyük katkıyı yapmıştır. Duraluminyum (aluminyum-bakır) alaşımlarından sonra gelecekte en önemli uçak malzemesi aluminyum-lityum alaşımları olacaktır. Aluminyum-lityum alaşımlan ile uçakların % 15 hafiflemesi mümkündür. Aluminyum son derece iletken bir metaldir. Bu nedenle, tüm aluminyum kullanımının Avrupa'da % 10'u, ABD'de % 9'u, Japonya'da % 7'si elektrik ve elektronik sektöründe kullanılmaktadır. Aluminyumun bu alanda en çok kullanıldığı yer, elektrik nakil hatlarıdır. Çelik özlü aluminyum iletkenler, yüksek voltajlı elektrik nakil hatlarında tercih edilen tek malzeme olmuştur. Aluminyum, yeraltı kablolarında, elektrik borularında ve motor bobin sarımında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Elektronikte, aluminyum kullanım yerleri arasında, şaseler, yongalar, transistör soğutucular, data kayıt diskleri ve elektronik cihazların kasaları bulunmaktadır. Makina elemanları uygulamalarında, yüksek dayanım/ağırlık oranı, korozyona dayanımı ve işleme kolaylığı, aluminyumun üstün özellikleridir. Hafifliği nedeniyle, büyük ve tek parçaların manüpülasyonu mümkün olur. Hassas toleranslarda işleme kolaylığı sayesinde, standart birimlerden büyük parçaların yapılması mümkün olur. Karmaşık kesitli parçaların üretiminde,aluminyum ekstrüzyonu büyük avantajlar sağlar. Vites kutulan, motor blokları ve silindir kafaları kolaylıkla aluminyum döküm ile yapılır. Son uygulamalarda krank mili yataklarında aluminyum kullanılması, bu parçaların uzun ömürlü olmasını sağlamıştır.Son yıllarda otomotiv piyasasında yanlışlıkla "çelik jant" denilen gösterişli, parlak, boya ve bakım gerektirmeyen "hafif alaşımlı" jantlar "aluminyum"dur (TMMOB 2014).

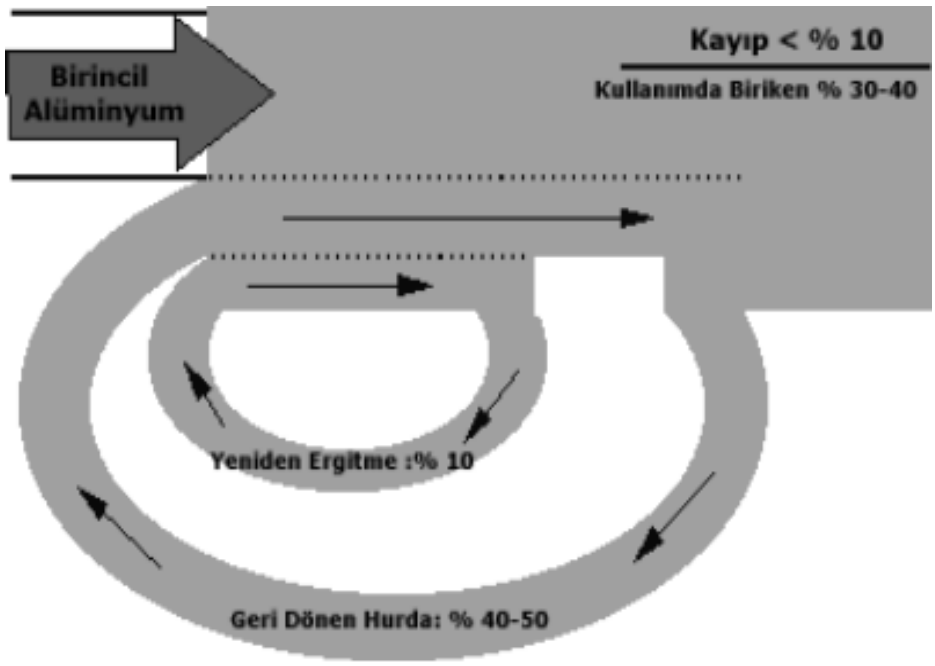
1.4. Aluminyumun Geri Kazanımı

Aluminyum üretiminde bir döngü söz konusudur. İkincil aluminyum üretiminde metal kaynağı olarak aluminyum hurda kullanılmaktadır. Aluminyum hurdaların başlıca iki kaynağı vardır:

- İşlem ve döküm ürünlerinin üretimi sırasında oluşan geri kazanma olasılığı %100 olan yeni hurda,
- Kullanım ömrünü doldurmuş geri kazanma olasılığı yapısı, şekli ve kalınlığına göre %30-95 arasında değişen eski hurda

Bir ülkede değerlendirilen yeni hurda miktarı aluminyum sanayinin kapasitesi ve kapasite kullanım oranı ile; eski hurda miktarı ise ülkenin aluminyum geçmişi ile doğru orantılıdır.

Aluminyumun geri dönüşümü ile ilgili uygulamalar iki kategoride tanımlanmaktadır: Kapalı ve Açık Döngü Geri dönüşüm.



Şekil 1.1. Aluminyumun geri dönüşümü.

Aluminyum üretimi sırasında çıkan hurdaların yani yeni hurdanın tekrar aynı ürünün üretilmesinde değerlendirilmesi veya kullanılmış içecek kutularının tekrar içecek kutusu üretiminde kullanılması kapalı döngü geri dönüşüme, çeşitli aluminyum hurda malzemelerini, alaşım elementlerini hatta birincil aluminyumu bir arada kullanarak döküm alaşımları üretmekse açık döngü geri dönüşüme örneklerdir. Kapalı döngü geri dönüşümde malzemenin özelliğini yitirmesi ihtimali vardır. Kapalı ve açık döngü geri dönüşüm arasında seçim yapılırken, metalin en

yüksek artı değeri kazanması için piyasadaki hurda yeterliliği, geri dönüşümün ekonomikliği gibi hususlar dikkate alınmaktadır.

Aluminyumun geleceği açısından en büyük tehdit bizzat aluminyumun, aluminyum hurdasının, kendisinden gelmektedir. 1980'den itibaren ikincil aluminyum sektöründeki büyüme hızı, birincil aluminyumdan daha büyüktür. Son 20 yılda birincil aluminyum üretimindeki büyüme yaklaşık % 2,5 iken, ikincil sektördeki bu değer % 5'dir. Her iki ürün sınırlı alanlar dışında birbirlerini ikame ettiklerinden hurda toplama ve yeniden değerlendirme yatırımlarının artması birincil aluminyumun aleyhinedir. Toplam aluminyum üretimi içinde ikincil aluminyumun payı artmaktadır.Aluminyum sektörü ile ilgili ileriye dönük trendler hazırlanırken, ikincil üretim konusu da dikkatle incelenmelidir. Geri dönüşüm, aluminyum sektörünün gerek arz, gerek talep cephelerinde etkilidir.Uzun vadede birincil üretimin yarı-mamul aluminyum metali talebinin büyük bölümünü karşılamaya devam edecektir, fakat, ikincil üretimin de önemini giderek arttırması beklenmektedir. Birincil üretim;1975 yılında toplam aluminyum arzının % 81'ini karşılarken, bu oran 2003 yılında % 71'e gerilemiştir. 1975-2003 döneminde birincil aluminyum üretimi ortalama yılda % 2,9 artış gösterirken, aynı dönemde ikincil üretimdeki büyüme yılda ortalama % 5,1 olarak gerçekleşmiştir. Uzun vadede ise; ikincil üretimdeki büyümenin devam etmekle birlikte ivme kaybedeceği ve yılda %3,3 civarında gerçekleşebileceği beklenmektedir. Son yıllarda birincil aluminyum üretimi konusunda söz sahibi olan büyük bazı firmalar birincil aluminyum sahasında büyümeyi daha küçük bağımsız firmalara bırakarak ikincil aluminyum sanayine yatırım yapmaya başlamışlardır. Ekonomik kriterler nedeniyle Birincil aluminyuma olan talep hızında düşme yanında, ekolojik baskıların etken olduğu çevre ile ilgili yaptırımlarında etkili olduğu bir gerçektir. Bu gelişmeler, hurda toplanması ile ilgili bir çok organizasyonlara gidilmesine ve yeni toplama tekniklerinin bulunmasına yol açmıştır.Dünyadaki gelişmelere paralel olarak, ülkemizde de alışveriş merkezlerinde ve yerleşim alanlarından aluminyum kutu toplama merkezleri kurulması, halkın da bu konuda bilinçlendirilmesi faydalı olacaktır. Ayrıca bilinçlendirme faaliyetlerinin daha ilköğretimden başlatılarak çevre sorunlarına duyarlı bir nesil yetiştirilmesi amaçlanmalıdır. Kullanım alanına göre özelliklerinden kaynaklanan bazı avantajları

ve yeni alaşımların getirdiği bazı alanlarda artan oranda çeliğe ikame olanakları nedeniyle, sanayinin tüm alanlarında aluminyum tüketimi diğer metallere göre daha fazla artmaktadır.Otomobillerde, uçaklarda, tren ulaşım sisteminde yük taşıma ve yolcu kompartımanlarının yapımında, gemi sanayisinde gittikçe artan oranlarda aluminyum kullanılmaktadır. Aluminyum kullanılan bir otomobil, aluminyum kullanılmamış bir otomobile kıyasla, ekonomik ömrü boyunca 1500 litre daha az yakıt harcayacağı hesaplanmaktadır. Kullanım ömrü boyunca bir otomobilin 500.000 km yapacağı düşünüldüğü aluminyumdan imal edilen otomobilin 10.000 litre daha az yakıt harcayacağı, CO_2 emisyonunun da 3 ton azalacağı hesaplanmıştır (TMMOB 2014).

1.5. Aluminyumun Alaşımları

Ana metali aluminyum olan alaşımlara “aluminyum alaşımları” denir.Bunlara hafif alaşımlar da denir. Aluminyum alaşımları bakır, çinko, silisyum, magnezyum, manganez, demir, nikel, titan vb. elementleri ilave edilerek oluşturulur. Özellikleri; hafif olmaları, ısı ve elektrik iletkenliklerinin olmaları, ısıl işlemlere elverişli olmaları ve bazı kimyasal etkilere karşı dayanıklı olmalarıdır. Aluminyum alaşımları döküme elverişlidir. Aynı zamanda, dövme, çekme ve haddeleme ile biçimlendirilen aluminyum alaşımları da hazırlanmaktadır. Korozyona dayanıklı olduklarından ve zehirlenme tehlikesi yaratmadıklarından ilaç sanayinde ve gıda maddelerinde koruma maddesi olarak kullanılmaktadır.

- Bakır, aluminyuma; sertlik, dayanım, dökülebilme özelliği ve işlenebilme kolaylıkları sağlar. Bakır % 33 oranında aluminyumla ötektik bileşim verir.
- Silisyum, aluminyumun içinde çok az erir (% 1-1,5). Silisyum % 12 oranında aluminyumla ötektik bileşim yapar ve ergime sıcaklığı 577 ºC’ye düşer. Kristalleri inceltir iyi özellikler kazandırır. Mekanik özellikleri ve sıcak dayanımı yükselir, akıcılığı artar. Silisyum miktarı artınca işlenmeye karşı sertlik meydana gelir.

- Manganez, aluminyum içinde çok az (% 0,3) erir. Ergime derecesini yükseltir, dökülebilirliği artırmak için demir ile birlikte kullanılır. Alaşımların tokluk ve süneklik özelliklerini artırır.
- Magnezyum % 33 oranında aluminyumla ötektik bileşim verir. Özgül ağırlığı az olduğu için girdiği alaşımın özgül ağırlığını düşürür. % 6'dan fazla Mg içeren alaşımlarda çökelme sertleşmesi oluşur.
- Demir, iğneli doku biçiminde kristalleşir. İğneli doku kristallerin oluşması tehlikeli olur. Mekanik dayanımları azaltır.
- Nikel, korozyon dayanımını iyileştirir, parçalara kalıcı parlaklık verir.
- Titanyum, bor ile birlikte aluminyum alaşımlarında tane inceltici olarak kullanılır. Aluminyumda tane inceltme uygulamaları uzun yıllardır bilinmektedir. Sıvı metale bir miktar titanyum ilavesi tane yapısında önemli ölçüde küçülme sağlamakta ve alaşımın dökülebilirliğini artırmaktadır. Tane inceltici olarak kabul gören titanyum (Ti) ve bor (B) elementleri % 0,01 gibi az miktarlarda bile birlikte aluminyuma ilave edildiğinde hızlı bir şekilde ve önemli derecede tane inceltme etkisi göstermektedir. Bu etki herhangi bir şekilde Ti ve B ilave edilmemiş ve bir miktar Ti ve B ilave edilmiş iki aluminyum külçenin kesilmesi ve yüzeylerinin parlatılmasından sonra uygun şekilde dağlanması ile ortaya çıkan tane yapısında net olarak gösterebilmektedir. Tane inceltme özellikle, ikinci faz partiküllerinin dağılımını değiştirdiğinden döküm parçaların mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Aluminyum döküm alaşımlarında tane inceltme işlemi porozite miktarını azaltmakta ve porozite boyutunu küçültmektedir. Aynı zamanda besleme kabiliyetini arttırmakta olduğundan aluminyum alaşımları çoğunlukla tane inceltme işlemine tabi tutulmaktadır (Eker , 2008).

Alüminyum alaşımları dövme ve döküm alaşımları olarak iki gruba ayrılır. Dövme alaşımlarının, plastik deformasyon kabiliyeti iyi olup kolayca şekillendirilebilirler. Alüminyum dövme ve döküm alaşımlarının büyük bir kısmına ısıl işlem uygulanabilmektedir. Amerikan alüminyum birliğine göre, alüminyum dövme alaşımları dört harfle sınıflandırılmaktadır.Bu sınıflandırma şu şekildedir:

- 1XXX: Saf alüminyum. Genellikle elektrik ve kimya endüstrisinde kullanılmaktadır.
- 2XXX: Al-Cu alaşımları. Esas alaşım elementi bakırdır. Başta magnezyum olmak üzere diğer alaşım elementleri de bulunabilir, yüksek mukavemet istenen havacılık sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.
- 3XXX: Al-Mn alaşımları. Esas alaşım elementi mangandır. Boru, sıvı tankları ve mimari uygulamalarda kullanılmaktadır.
- 4XXX: Al-Si alaşımları. Esas alaşım elementi silisyumdur. Termal genleşme katsayısı düşük, aşınma direnci ve korozyon dayanımı yüksek alaşımlardır. Kaynaklı yapılarda, levha üretiminde, otomobil parçaları üretiminde kullanılmaktadır.
- 5XXX: Al-Mg alaşımları. Esas alaşım elementi magnezyumdur. Magnezyum oranı arttıkça sertlik ve mukavemet artar fakat süneklik azalır. Denizel korozyona karşı direnci yüksek olduğundan, bu ortamda çalışacak yapıların imalatında kullanılmaktadır.
- 6XXX: Al-Mg-Si alaşımları. Esas alaşım elementleri magnezyum ve silisyumdur. Şekillendirilme kabiliyeti yüksek olan bu alaşımlar özellikle ekstrüzyon ile üretilen parçaların imalatında sıklıkla kullanılır.
- 7XXX: Al-Zn alaşımlar. Bakır esas alaşım elementi olup, magnezyum, krom ve zirkonyum ilave alaşım elementleridir. 7XXX serisi, alüminyum alaşımlarının en yüksek mukavemete sahip olanıdır. Uçak parçaları yapımı ve diğer yüksek dayanım istenen yerlerde kullanılır.
- 8XXX: Al-Li alaşımları: Esas alaşım elementi lityum olup, kalay eklentiside yapılabilmektedir. Özellikle uçak ve uzay yapılarında kullanılmaya başlanan bu malzeme, iyi yorulma direnci ve iyi tokluk özelliklerine sahiptir. Fakat diğer Al alaşımları ile karşılaştırıldığında üretim maliyetleri yüksektir (Eker, 2008).

1.6. Korozyon Davranışları

Korozyon metallerin elektrokimyasal veya kimyasal yolla aşınmasıdır.Metal, korozyon hücresinin anodunu oluşturur ve yükseltgenerek iyonları halinde sulu ortama geçer. Korozyon hücresinin katodunda herhangi bir maddenin indirgenmesi gerekir (Üneri, 1998).

Anot: $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ (1.1)

Katot (saf su için)

$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$ (1.2)

$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2\ H_2O$ (asidik ortam) (1.3)

$O_2 + 2\ H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ (bazik ve nötr ortam) (1.4)

1.6.1. Aluminyumun Korozyonuna Bulunduğu Ortamın Etkisi

Alüminyum elektrot potansiyeli hidrojene göre 1,66 V daha aktiftir. Yüksek korozyon eğilimine karşın, aluminyum başta atmosferik hava ve sular olmak üzere birçok ortamda korozyona karşı yeterli dirençlik sergiler.Atmosferik koşullara bırakılan metalin yüzeyinde oluşan oksit filmi (Al_2O_3) korozyona karşı koruyucudur. Saydamlığı, darbelere dayanıklı olması, ayrıca anodik oksitleme yöntemiyle kalınlaştırılabilmesi aluminyum oksit filminin önemli özellikleridir.Nötr ve bazı bazlı ortamlarda kararlıdır. Diğer bazı ortamlarda çözünürse de, yeniden oluşarak kendi kendini onarır ve böylece koruyucu etkisini sürdürür.

Aluminyum pH-değeri 4-11 arasında değişen tatlı sularda güvenle kullanılır. Ancak tuzlu sularda, deniz suyunda çukur korozyonuna duyarlıdır. Çukurcuk oluşumu dar ve tıkanık bölgelerde etkinlik gösteren farklı havalandırma hücreleri ile başlatılır ve sürdürülür. Suda içerilen kirletici maddeler ve sıcaklık korozyon hızını

artıran etkenler arasındadır. Çukurcuk korozyonuna neden olan maddelerden (öncelikle Cl^- vb.) arınmış sularda korozyon genelde homojen dağılımlıdır.Yüksek sıcaklıklarda aluminyumun tabeler arası bozunduğu görülür.Korozyon hızı 315 ^oC' da en yüksek değerine ulaşır.

Aluminyumun soy metallerle eşlenmesi veya bunların ortak olduğu sistemlerde kullanılması korozyon hızının artması ile sonuçlanır. Bakır bu tür metallerden en etkili olanıdır. Bakır iyonları burada indirgenir ve aluminyumun yüzeyi yer yer bakır kaplanır. Bu koşullarda katot olarak çok etkili olarak bakır, aluminyumun çukurcuklaşma veya benzer yerel korozyon türleriyle hasar görmesine yol açabilir. Diğer metallerle eşleşmesi sonucunda ortaya çıkan olumsuz koşullar aluminyum ile teması zorunlu parçalar için malzeme seçiminde dikkatli olunmasını gerektirir. Civatalar, aralık parçaları, aluminyum levhaların bağlandığı taşıyıcı yapılar bu konuda akla gelen örneklerdir. Genellikle yüksek mekanik gerilim altında görev yapan bu tür parçaların dayanıklılığı yüksek bir malzemeden çoğu kez çelikten yapılmaları zorunludur. Bu koşullar altında en uygun tasarım parçaların aluminyuma göre katodik etkileri sınırlı veya anodik tavır üstlenecek metallerle kaplanmasıdır. Örneğin kadmiyum kaplanmış çelik civatalar aluminyum parça ve levhaların montajında yaygınlıkla kullanılırlar. Aynı amaca uygun diğer metaller çinko ve kalaydır. Çelik parçaların yüzey kaplamasız aluminyumla doğrudan temasta olmalarına iletkenliği yeterince sınırlı ortamlarda izin verilebilir. Yüksek iletkenliği ile deniz suyu galvanik korozyonu destekleyen en etkili ortamlardan biridir.

Aluminyum asitli ortamlarda hidrojen tepkimesi ile korozyona uğrar korozyon küçülen pH-değeri ile artar asitlerin önemli bir bölümüne dirençli olmayan bu metalin nitrik asit içinde pasifleşerek korozyona dirençli hale geldiği görülür. Aluminyum, derişimi % 80'nin üstünde olan nitrik asitli ortamlarda güvenle kullanılır. Asetik asit, formik asit ve yağ asitleri aluminyumun dirençli olduğu asitli ortamlar için verilebilecek diğer örneklerdir. Bazlı ortamlara dirençli olmaması aluminyumun ilginç bir özelliğidir. Bunun nedeni Al^{+3} iyonlarının hidroksil iyonları ile tepkimeye girerek suda çözünür AlO_2^- iyonlarına dönüşmeleridir. Bu koşullar koruyucu oksit filminin oluşması ve yüzeyde tutunmasını zorlaştırır. Aluminyumun bazlı ortamlarda korozyonu hidrojen gazının serbestleşmesi ile gerçekleşir.

Aluminyumun ıslak beton gibi hem saldırgan, hem de oksijenin metal yüzeyine ulaşmasını engeller özellikteki malzemelerle teması önlenmelidir. Aynı sakınca ıslak ağaçlar için de geçerlidir. Koruyucu bakır bileşikleri ile işlem görmüş ağaçlar, doğal olarak daha etkilidirler. Civa ve civa bileşikleri, susuz klorlanmış çözücüler (CCl_4 vb.) ve yüksek sıcaklıklarda alkollerin bazı türleri aluminum için saldırgan olan diğer ortamlardır.

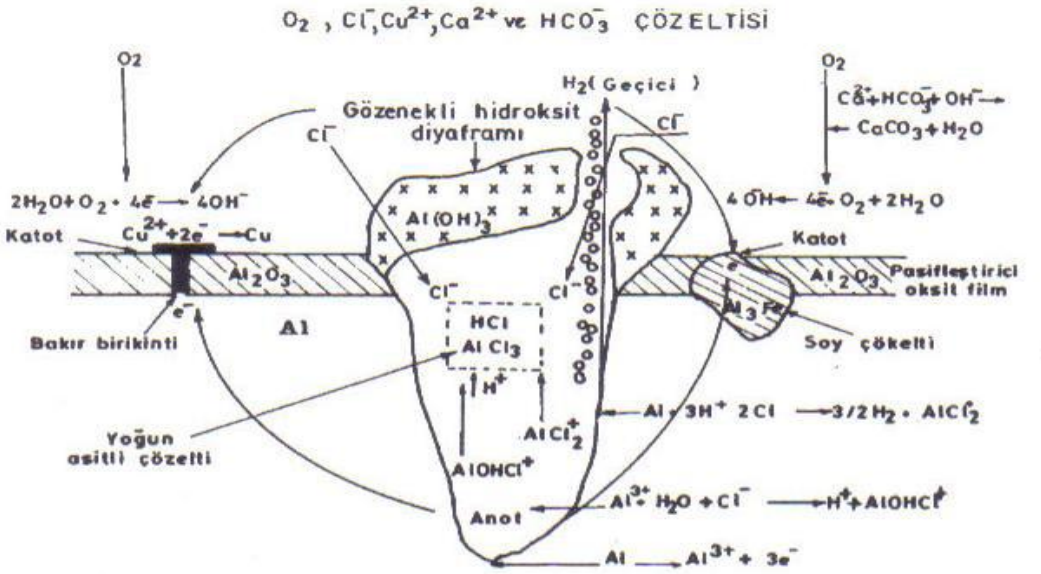
Özet olarak, aluminyum mayalı içki, süt ve diğer gıda sanayilerinde yaygın kullanılan bir metaldir. Kirlenmenin en az düzeyde tutulması zorunlu organiklerin işlemi ve depolanması için gereksinilen kap ve tanklar için uygun bir malzemedir. Bunlara ek olarak, bazı amonyak bileşikleri, hidrojen peroksit, derişik nitrik asit, sıvı oksijen ve kükürt aluminyumun korozyona karşı yeterli derecede dirençli sayıldığı diğer kullanım alanlarıdır (Doruk, 2014).

1.6.2. Çukur Korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içinde dar bir bölge katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur korozyonu çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir.Bu korozyon türünde çukurcukların çapları küçük ya da büyük olabilir, ama genellikle küçüktürler. Bu çukurcuklar birbirine çok yakın olursa pürüzlü bir yüzey görüntüsü verir (Üneri, 1998)

Metal yüzeyinde çukur korozyonunun olabilmesi için metalin çukur oluşturma potansiyeli ya da “pasiflik bozulma potansiyeli” denilen belirli limit bir potansiyele sahip olması gerekir. Söz konusu potansiyel genel olarak transpasivasyon potansiyeli olarak da bilinir. Ancak bu potansiyelden daha küçük potansiyellerde de (kritik çukur oluşma potansiyeli) çukur oluşması gerçekleşebilir. Oksit filmi içinde belirli bir bozuk bölgede adsorplanan klorür (Cl^-) gibi aktifleyici bir iyon çukur korozyonunu başlatır. Çukur oluşma potansiyeline ulaşıldığında, oksit filminin ince

olduğu bölgelerde elektriksel alan çok yüksek olacağından klorür gibi aktifleyici iyonları adsorpsiyonu kolay olur. Adsoprlanan Cl^- iyonu oksit içine kolayca düfüzlenir ve oksit filminin bölgesel çözünmesi başlar. Çukur oluşumunun hemen ardından büyüme otokatalitik olarak sürer (Erbil, 1985).



Şekil 1.2. Aluminyum üzerinde oluşan bir çukurun büyümesinin elektrokimyasal mekanizması (Üneri, 1998).

Çukur içinde metal hızla çözünürken, metal yüzeyinde oksijen indirgenir. Bu olay kendiliğinden başlar ve genişler. Çukurcuk içinde metalin hızla çözünmesiyle çok miktarda artı yüklü iyonlar oluştuğundan elektriksel nötürlük koşulunu korumak için çukurcuk içine klorür iyonları göç eder. Çukurcuk içinde $AlCl_3$ derişimi artınca hidroliz sonucu hidrojen iyonu derişimi artar. Pasifleşme potansiyeli genel olarak yükselir. Hidrojen ve klorür iyonlarının her ikisi de metal ve alaşımlarının çözünmelerini kamçılarlar. Zamanla bütün olay hızlanır. Derişik çözeltilerde oksijenin çözünürlüğü gerçekte çok az olması dışında çukur içine oksijen difüzyonu olmadığından, oksijen çukurcuk içinde değil metal yüzeyinde indirgenir. Çukur içinde ise hidrolizle oluşan hidrojen iyonunun indirgenmesi gerçekleşir. Metal yüzeyinde oksijen indirgenmesi metal yüzeyinin oksitle kaplanmasına neden olur ve korozyonu azaltır, yani metal yüzeyinde oluşan bu çukurcuklar metalin geri kalan kısmını katodik olarak korurlar. Çukurcuğun ağzında, kubbe biçiminde oluşan hidrat

katmanı, çukurcuk içindeki çözeltinin seyrelmesini önler ve böylece çukur içinde korozyonunun devam etmesini sağlar (Üneri, 1998).

Çukur korozyonunda aşağıdaki tepkimeler oluşmaktadır :

$$Al + 3H^{+} + 2Cl^{-} \rightarrow 3/2\ H_2 + AlCl_2^{+} \quad (1.5)$$

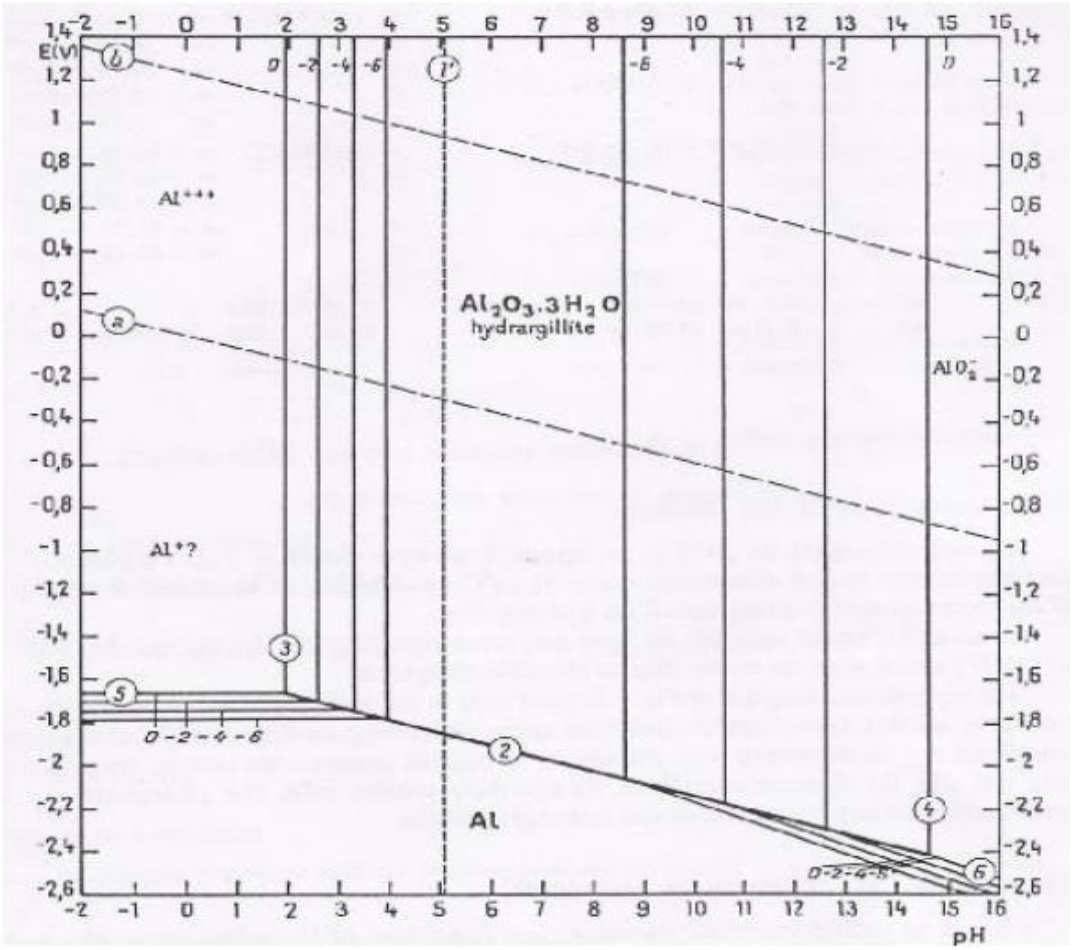
$$Al^{+3} + 3H_2O + Cl^{-} \rightarrow H^{+} + AlOHCl^{+} \quad (1.6)$$

$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3\ e^{-} \quad (1.7)$$

$$2H_2O + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \quad (1.8)$$

1.6.3. Aluminyumun Potansiyel –pH Diyagramı

Termodinamik yöntemlerle bir metalin sulu çözeltiler içinde korozyon bakımından aktif veya pasif halde olduğu çözeltinin pH derecesi ve metalin çözelti içindeki elektrot potansiyeli grafiğe geçirilerek kesin şekilde belirlenebilir. İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulan bu (E - pH) diyagramları “Pourbaix Diyagramları” olarak bilinir. Bütün metaller için özel Pourbaix diyagramları hazırlanmıştır. Bu diyagramlar olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak, her bir bileşenin kararlı halde olduğu bölgeler termodinamik yöntemlerle belirlenerek hazırlanır. Bölgeler arasındaki sınır çizgileri Nernst Denklemi yardımı ile belirlenir.Pourbaix diyagramları, söz konusu olan metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölgeyi kesinlikle ortaya koyar. Metalin korozyona uğramasının mümkün olduğu bölgelerde ise, bazı halde korozyon olayı gözlenmeyebilir. Bu bölgelerde metalin termodinamik olarak stabil halde olmadığı bilinir, ancak korozyona uğrayıp uğramayacağı kesin olarak söylenemez. Korozyon hızı çok yavaş olabilir, veya korozyon reaksiyonunu fiziksel olarak engelleyen (örneğin pasifleşme veya kabuk oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusu ise, korozyon olayının gerçekleşmesi mümkün olamaz. Aluminyum için Pourbaix diyagramı şekil 'de verilmiştir.



Şekil 1.3. Yukarıdaki formüller kullanılarak 25 ºC de aluminyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Deltombe, 1966)

$Al_2O_3.3H_2O$ 'nun oluşumu aluminyumun “pasif” halde kalmasına neden olur. Oluşan oksit tabakasının bileşimi ve yapısı ortam koşullarına bağlıdır. Pourbaix diyagramları yardımı ile hangi reaksiyonların gerçekleşeceğini önceden belirleyebilmek mümkün olmakla beraber, ayrıca korozyon hızının belirlenmesi için reaksiyon kinetiği ile ilgili ek bilgilere de ihtiyaç duyulur. Örneğin çözünmeyen korozyon ürünlerinin stabil olduğu bölge, pasiflik bölgesi olarak tanımlanır. Bu bölgede, pratik olarak korozyonun etkili olarak yürüyüp yürümeyeceği hakkında kesin bir karar verilemez. Korozyon ürünlerinin yüzeye yapışması ve sağlamlığı pasifliğin oluşmasında rol oynar. Pasif bölge korozyonun olmadığı değil, korozyon hızının çok yavaş olduğu bölgedir. Buna karşılık metalin stabil olduğu “bağışıklık” bölgesinde korozyonun olmayacağı kesin olarak söylenebilir (Balbaşı, 2014).

Asit Çözeltileri

Dayanıklı	Dayanıklı Değil
Asetik asit, oda sıc.	HCl, HBr, H_2SO_4,
Sitrik asit, oda sıc.	HF, $HClO_4$, H_3PO_4
Tartarik asit, oda sıc.	Formik asit
Borik asit, oda sıc.	Triklorasetik asit
HNO_3>%80, <50 ^oC	Oksalik asit
yağ asitleri	

Baz Çözeltileri

$Ca(OH)_2$(beton)	LiOH, NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$
NH_4OH>%10<50^oC	NH_4OH<%10, Na_2S, NaCN
$(NH_4)_2S$, Na_2SiO_3	

Tuz Çözeltileri

NH_4, Na, K, Ca, Ba, Mg,	Hg, Sn, Cu, Ag, Pb, Co, Ni
Mn, Zn, Cd ve Al'un sülfat,fosfat,	gibi ağır metal tuzları.
nitrat ve asetatları.	
Na_2SO_3 inhibitörü ile NaClO.	Cl^- içeren $NaClO_4$
Cl^- süz $NaClO_4$,	NaClO, $Ca(ClO_2)$.
$KMnO_4$,%1-10,oda sıc.	

Gazlar

Birçok kuru gazlar;	Nemli SO_2,SO_3,Cl_2,HCl,
Br_2,Cl_2<125^oC,F_2<230^oC,	HN_3 ve CCl_4, CH_3Cl, CH_3Br
HCl, HBr, ozon, S_2, SO_2, SO_3,	
H_2S, Co_2, NO, NO_2, NH_3	

Freonlar, çoğu klorlu hidrokarbonlar (Doruk, 2014).

1.7. Aluminyumu Korozyondan Koruma (Anodizing) İşlemi

Anodizing, anlamı itibarı ile doğal veya özel bir ortamın koşulları ile karşı karşıya bırakıldığında, bir metal yüzeyi üzerindeki ileri aşamada oksidasyonu yavaşlatabilecek veya önleyebilecek bir koruyucu oksit filmi veya katmanının bir metal yüzeyi üzerinde oluşturulması için gerçekleştirilen kontrollü bir oksidasyondur.

Anodizing, prosesi genellikle, aluminyum, magnezyum ve titanyum gibi hafif metaller üzerinde gerçekleştirilir. Aluminyum anodizasyonunun büyük ölçüde ticari önemi vardır. Bunun bazı nedenleri aşağıda görülmektedir :

- Bu sayede aluminyum korozyonu ilerleyerek, gelişmesinden korunmaktadır.
- Aluminyum metali üzerinde oluşan aluminyum oksit katmanının dekoratif bir görünümü vardır, boyanabilir ve çeşitli renk serileri oluşturulabilir.
- Anodize aluminyum yüzeyi boyanabilir.
- Anodize aluminyum katmanı mükemmel bir elektriksel yalıtıcı katman oluşturur.
- Fotografik emülsiyonlar aluminyum oksit katmanı tarafından absorbe edilebilir ve bozulma sonrasında yeniden geliştirilebilir.
- Aluminyum oksit katmanı (zımpara bir aluminyum oksit formudur) sert ve aşınmaya karşı direçlidir.
- Aluminyum oksit, özellikle siyah renge boyandığında, üstün bir mor-altı emisyon ve absorbsiyon gösterir.

Aluminyum oksit oluşumu şöyledir;

Anotta oksijen gazı salınımı gerçekleşir. Oksijen anodu kaplar çünkü bu koşullar altında en kolay enerji salınma iz yolu, oksijenin serbest bırakılmasıdır. Salınan (taze ve dolayısı ile aktif!) oksijen, temiz aluminyum yüzey ile tepkileşime geçerek aluminyum oksit (Al_2O_3) oluşturur (çünkü, aluminyum oksijene karşı yüksek alıcılık düzeyine sahiptir). Kaplama oluştuğunda, üzerinde oluştuğu alan için bir elektriksel yalıtkan olarak işlevsellik gösterir. Böylece, yalıtkan filmin oluşma hızı

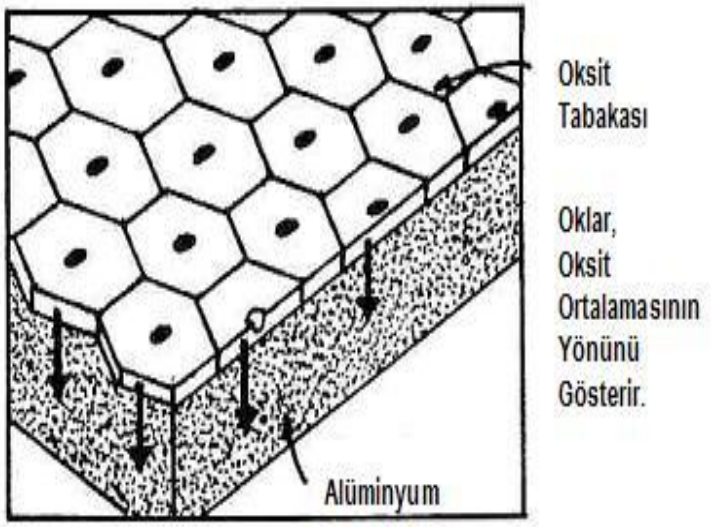
bağlamında değişken olarak, kaplama bütünselleştiğinde sıfıra yaklaşık düzeye düşecek şekilde akım şiddeti azalır.

Ara yüzeyde oluşan bu ilk film tabakası, daha yoğun ve yalıtıcı doğası nedeni ile bariyer film olarak adlandırılır. Genellikle oldukça incedir (0,1 ile 0,3 mikron veya 0,000004 ile 0,000012 inç). Bu incelik nedeni ile, bariyer katman yalnızca sınırlı bir koruma sağlar ve kaplamanın inceliği ve iyi yalıtım özelliklerinin değer taşıdığı radyo kondansatörleri üretimi hariç olmak üzere, ticari uygulaması da oldukça sınırlıdır. Bu oksit katmanının kalınlığını artırmak için, başlangıçtaki bir inçin milyonda bir birkaç basamağından öteye geçecek şekilde film yapılaşma prosesinin sürdürülebilmesi amacı ile, bu bariyer filmin çözündürülmesi veya delinmesi için bir yöntem bulunmasına gereksinim vardır. Diğer bir ifade ile, istenen, bir yandan bir oksit tabakası oluşurken, prosesin devam edebilmesi için bu oksit tabakasının kimyasal olarak yeterince çözünmesini sağlayabilecek bir elektrolitin kullanılmasıdır. Yapılaşma hızı çözünme hızını aştığı müddetçe katman kalınlığı artmayı sürdürecektir. Bu denklemde tam olarak izlenen süreç iki ileri-bir geri düzenindedir. Doğal olarak her durumda proses, kaplama giderek daha kalınlaşarak, korozyona uğraması gereken aluminyuma erişmek daha da zorlaştığından ve iyonların hareket edebilmesi giderek daha da güçleştiğinden, son aşamada durma aşamasına dek varmaktadır.

Her şey elektrolitin tipi bağlamındadır. Borik asit gibi bir elektrolit aluminyum oksidi pek az etkilediğinde sıkı ve son derece ince film. Diğer taraftan, hidroklorik asit gibi aşırı ölçüde agresif bir elektrolit kullanıldığı takdirde aluminyum çözünür ve koruyucu film yeterince hızlı biçimde oluşturulamaz. Bu durumda bir ileri-iki geri döngü sırası yaratılır ve aluminyum yitirilir. Bu iki uç durum arasında kullanılmasına olanak bulunan çok sayıda elektrolit vardır. Çok sayıda patent bulunmasının nedeni de budur.

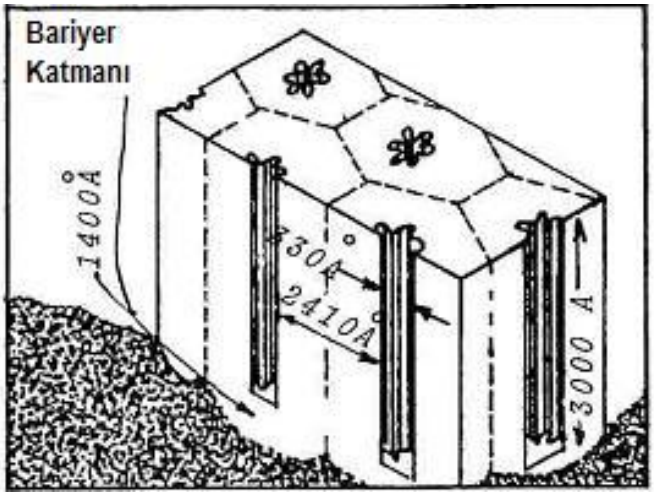
Bu aluminyum oksit tabakasının yapısının büyük bir önemi vardır. Bu tabaka Şekil 1.4'de görüldüğü gibi az veya çok bir bal peteği yapısına sahiptir. Bu düzenlenme, normal bir düzenlenmedir. Al_2O_3 normal olarak kristal biçimli bir materyaldir. Bildiğiniz gibi doğa, yapabildiği takdirde maddeyi mümkün olduğunca serbest enerjisini düşürecek ve aynı zamanda uzayda mümkün olduğunca küçük yer

kaplayacak şekilde etkilemek eğilimini sergiler. Doğa düzeni sever! İşte bu özel düzenlenme bu nedenle oluşmaktadır. Yapısal olarak bu altıgen biçimli tekne bir "alt-taneciği" ve alt-tanecikler de bir taneciği veya bütünsel film katmanı içerisindeki kristali oluşturur.



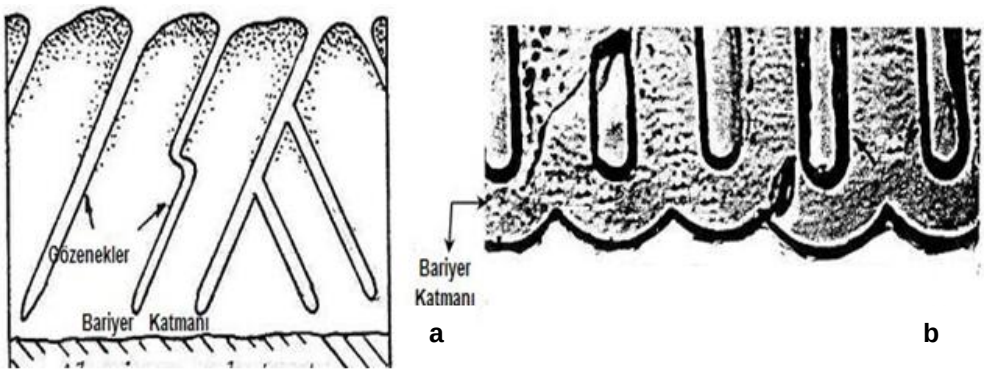
Şekil 1.4. Aluminyumun oksit katmanı.

Bazı gözlemciler film yapısını kristal olmaktan ziyade amorf (biçimsiz) olduğuna inanmaktadır. Siyah noktalar, doğrudan katmanın altına dek açılan delikleri veya "gözenekleri" temsil etmektedir. Tek bir hücre bazı karakteristik boyutları ile daha ayrıntılı olarak Şekil 1.5'de görülmektedir. Yalnızca hücre yüksekliği şeklen orantılı değildir (çünkü yükseklik son derece küçüktür), bunun dışında her şey doğrudur. Bu şekle baktığınızda fark etmeniz gereken bir husus da, aluminyum oksit hücrelerinin aşağıya doğru, aluminyum metalinin içine yönelecek şekilde gelişme gösterdikleridir. Diğer sözcüklerle, kaplama içeriden kalınlaşmakta, dışarıdan kalınlaşmamaktadır.



Şekil 1.5. Aluminyum oksit katmanının yakından görünüşü.

Doğal olarak bir bal peteğinde, her alanda böylesi bir mükemmellik yoktur. Hiçbir şey daima mükemmel değildir : şekildeki gözenekler direkt olarak aşağıya yönelmiş doğrultuda görünebilirler ancak unutulmamalıdır ki, bu bir idealize edilmiş çizimdir. Gerçekte, üzerinde gelişmiş oldukları aluminyum kristali başlangıçta belirli bir açısal konumda bulunduğundan, bu gözeneklerin de izledikleri doğrultu dikeyden farklı bir açı oluşturmaktadır. Gerçekte bazı gözenekler diğer gözeneklerle birleşmektedir. Gözeneklerin daha yakından görünümleri Şekil 1.6.a'deki gibidir. Ancak böylesi bir durum filmin tüm yapısı için söz konusu değildir. Uzun yıllar boyunca bu mikroskopik boyut altı gözeneklerin varlığından kuşku duyulmuşsa da, bu gün için varlıkları her türlü kuşkudan uzak olarak saptanmıştır. Şekil 1.6.b, bir elektron mikroskopu sayesinde alınan görüntüyü yansıtmaktadır.



Şekil 1.6. Gözenek gelişmesi (a) ve Elektron Mikrografi (b)

Şekil, açıklıkla bu gözeneklerin ve üzerinde yer aldıkları bariyer katmanının düzenliliğini göstermektedir. Dantelleşme etkisi, etkileşimin olduğu yerde aşağı doğru inen boru hatları gibi etki gösteren gözeneklerin üstündeki katmanın gelişmesinin sonucudur.

Elektrolit aluminyum iyonize eden elektrik akımı ile birlikte gözenek içerisinden akmaktadır. Etki, dantelleşme biçimi sonucu oluşacak şekilde, çevrenin tam merkezinde en yüksek, çevre sınırlarında da en düşüktür. Hemen yakındaki ara yüzey üzerinde yeni bir bariyer katman oluşmakta ancak elektrolitin kimyasal etkisi, gözenek deliği biraz daha derinleşecek şekilde devam etmekte ve nihayet akım akışı duruncaya dek proses yinelenmektedir. Bunun anlamı, akımı kesseniz de,kesmeseniz de gözeneklerin, akımı kesecek kadar derin ve tıkalı duruma gelmeleridir (Yüzey İşlemleri 2014).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çağımızda, aluminyum ve alaşımlarının eloksal işlemlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla çeşitli elektrolitler kullanılmıştır. Bu elektrolitler arasında kromik asit, sülfürik asit ve okzalik asit en çok kullanılanlardır

Mansfeld ve ark. (1997), bu uygulamayı aluminyum 2024, 6061 ve 7075 alaşımlarında tekrarlamış ve sülfürik asit banyolarına destek elektrolit olarak iki farklı konsantrasyonda nikel asetat, seryum asetat ve iridyum asetat çözeltileri ilave ederek işlemleri iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler ile elde edilen oksit kaplamalar kromat kullanılan işlemler ile elde edilen oksit kaplamalar ile kıyaslanmıştır. Kromatlı çözeltilerde elde edilen oksitin daha poröz yapıda olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın ilerleyen aşamalarında, destek kimyasal olarak seryum ve iridyum tuzlarının çözeltilerinde borik sülfürik asit anodizing yöntemi (BSAA) araştırılmıştır. Ayrıca soğuk nikel florür çözeltisi, saf su ve seyreltik kromat çözeltileriyle hazırlanan banyolarda elde edilen oksit kaplamalar ile BSAA yöntemi uygulanmış 2024, 6061 ve 7075 aluminyum alaşımların, 0,5 N NaCl çözeltisinde, 7 gün boyunca elektrokimyasal impedans ölçümleri elde edilmiştir. Farklı kaplama çözeltileri için korozyon direncinin zamanla değişimi incelenmiştir. Sonuç olarak; seyreltik kromat çözeltisi ile oluşturulan anodik oksit kaplamanın dış tabakasındaki porların açık olduğunu fakat sıcak kaplama uygulamaları ve soğuk nikel florür elektrolitlerinin kullanıldığı koşullarda oluşturulan anodik kaplamada porların oksit/hidroksit tabakasıyla kapandığını belirlemişlerdir. Bu araştırmalar kullanılan aluminyum alaşımının kimyasal bileşiminin de önemli olduğunu ve elde edilen oksit tabakasının morfolojisinin alaşımın kimyasal bileşimine bağlı olarak farklılık gösterdiğini ileri sürmektedir. Bunun üzerine saf aluminyum malzemeler için gerçekleştirilen çalışmalar incelenmiştir.

Shih ve Ark. (1999), 0 -20 g/L arasında nitrik asit-%10 sülfürik asit veya 0 - 20 g/L borik asit % 10 sülfürik asit karışım elektrolitleri içerisinde 10, 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklarında 10 - 60 dk akım uygulayarak aluminyumun anodizing işlemi gerçekleştirmişlerdir. Filmin(Al_2O_3) çözünme testi ((35 ml H_3PO_4 + 20 g CrO_3) / L, sıcaklık 90°C) ile ; iki tabakalı ve anodizasyon çözeltisine göre değişen bileşimlerde

olduğu kanıtlanmıştır. Elektrolit olarak nitrik asit veya borik asit % 10 luk sülfürik asite eklendiğinde oluşan oksitin kalınlık ve dayanıklılığı artmıştır. Anodizing koşulları en uygun voltajın 20 V, yıkama sıcaklığının 20^{o}C ve anodizasyon süresinin 50 dk olduğu görülmüştür. En iyi kalınlık 16 µm dir. 15g/L nitrik asit aynı koşullarda eklendiğinde kalınlığı 35 µmdir ve 15g/L borik asit eklendiğinde kalınlık 27 µm dir.

Mozalev ve ark. (2001), % 99,99 saflıktaki Al elektrotlara 293 K'de 10-400 mA/cm^2 sabit akım yoğunluklarında 0,4 mol/dm^3 $H_2C_2O_4$ elektrolitinde eloksal işlemi uygulamıştır. Oksit yapısı SEM ile aydınlatılmış ve eloksal işlemi uygulamasında elektroliti karıştırmanın etkisi incelenmiştir. Ayrıca elektrolite farklı derişimlerde NH_4F ilave ederek anodizing voltajı üzerine etkileri belirlenmiştir. NH_4F çözünmesiyle oluşan F^- iyonlarının H^+ iyonlarıyla HF molekülü oluşturduğunu ve HF'lerin oksitteki porları tıkadığını belirlemişlerdir. Önerilen mekanizma aşağıda belirtilmiştir;

$$2Al^{+3} + 9\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H_3O^+ \qquad (4.1)$$

$$6F^- + 6\ H_3O^+ \rightarrow 6HF + 6H_2O \qquad (4.2)$$

$$Al^{+3} + nHF \rightarrow n\ H^+ + [AlF_n^-]^{(n-3)-} \qquad n=6,5,4 \qquad (4.3)$$

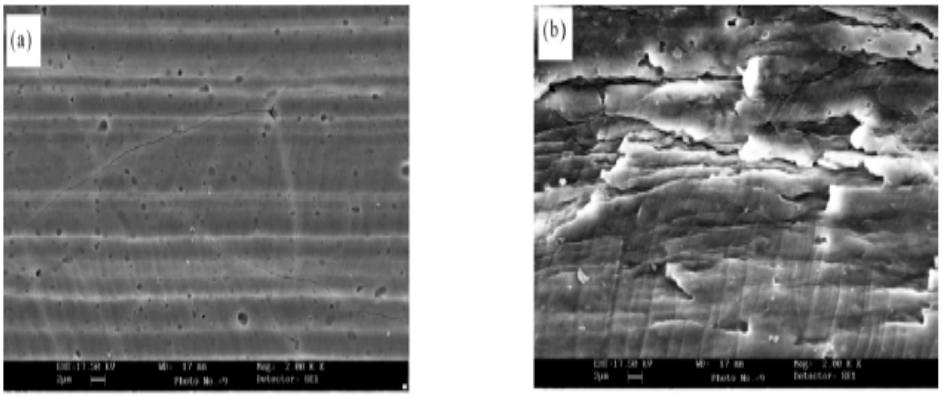
Elde edilen sonuçlardan elektroliti karıştırmanın etkinliği arttırdığını belirlemişlerdir. Ayrıca NH_4F derişimine bağlı olarak oksit oluşum voltajının değişmesine rağmen por yapısının değişmediği ifade edilmiştir. Bu porların ve çukurcukların tıkanması meydana gelen sorunların giderilmesinde önem taşımaktadır. Bu nedenle; A. Timinskas ve ark. , eloksal işlemi uygulanan aluminyum yüzeyindeki oksit porlarına çeşitli metallerin (Co,Cu,Ni,Zn) elektrokaplamasını çalışmışlardır. Oksit yapısının poröz olması için fosforik asitte eloksal işlemi uyguladıktan sonra elektrotlar floroborat çözeltilerinde ($Ni(BF_4)_2$, 0,87 M; $Zn(BF_4)_2$, 0,17 M; NH_4BF_4, 0,38 M) elektro kaplama işlemini alternatif çift potansiyostatik puls yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Porlarda bakır 0 ile –0,4 V

potansiyel aralığında kaplanırken, kobalt –0,7 V ile –0,9 V arasında kaplanmıştır. Elde edilen SEM sonuçlarına göre; oksit porlarındaki Co-Cu kaplamanın meydana geldiği desteklenmiştir.

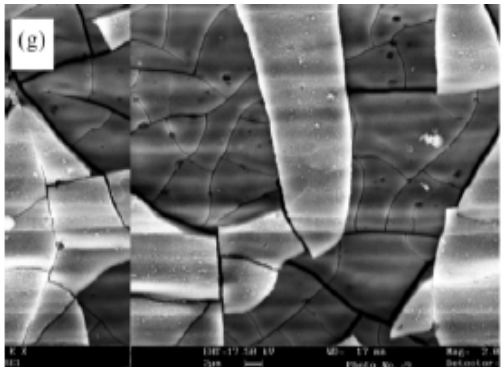
Bocchetta ve ark. (2002), eloksal yöntemiyle 0,15 M okzalik asit çözeltisinde aluminyum oksit membran oluşturmuşlardır. SEM analizleri oksit tabakasının metal ara yüzeyi ile çözelti ara yüzeyinin farklı yapılarda olduğunu göstermiştir. Oksitin bariyer tabakasının fosforik asit çözeltisinde çözünmesinden sonra metal ara yüzeyinde yaklaşık 90 nm'lik dairesel çukurlar tespit etmişlerdir. Por sayısının sıcaklıktan bağımsız olduğunu ve yaklaşık 4. 10^3 por/m^2 olduğunu belirlemişlerdir.

Luo ve ark. (2002), uzay araçlarını kaplama amacıyla anodik aluminyum oksit oluşumunu gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla aluminyumu sülfürik asit çözeltisinde anodizing işlemine tabi tutmuşlardır. Kaplamanın optik özelliklerinin, film kalınlığına ve çeşitli anodizing işlem basamaklarına (parlatma zamanı, oksidasyon potansiyeli, elektrolit sıcaklığı) bağlı olduğunu belirlemişlerdir. En uygun oksidasyon potansiyelini 10 V; en uygun kaplama sıcaklığını 20 ^oC olarak belirlemişlerdir.

Djozan ve ark. (2003), uzun ve küçük aluminyum tüplerinin iç yüzeyine eloksal işlemi uygulayarak, elde edilen oksit tabakasının oluşumuna etki eden kalınlık, şekil, porozite ve kararlılık gibi parametreleri incelemişlerdir. Oksit filminin üzerinde önemli bir faktör olan eloksal sıcaklığını incelemişlerdir. 10 ºC'den 40 ºC'ye kadar çeşitli sıcaklıklarda çalışılmıştır. 15 ºC'de aluminyum tüb'ünün iç yüzeyinde Al_2O_3 tabakasının epeyce oluştuğu gözlenmiştir. 10 ºC'nin altına düşüldüğünde oksit filminde çatlak yapılar ortaya çıktığı belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile Al_2O_3 tabakasının fiziksel karakteristiği belirlenmiştir.



Şekil 2.1. Elektrolit sıcaklığı a) 10 ºC b) 15 ºC.



Şekil 2.2. Elektrolit (H_2SO_4) konsantrasyon % 25 (Djozan ve ark., 2003)**.**

Her bir aluminyum tüp'ünün iç yüzeyinde oluşan poröz ve kararlı tabakanın kalınlığını 45 µm olarak bulmuşlardır. Aluminyum iç yüzeyinde oksit tabakasının kalınlığı 18 V'dan 35 V'a doğru gidildikçe azalmıştır. %5-25 derişimlerde sülfürik asit elektroliti kullanılmıştır. Buna göre %16 sülfürik asit elektroliti içerisinde eloksal işlemi ile daha iyi sonuç alınmıştır. Eloksal işlemine uygulatılmış tüplerin ekstraksiyon, yoğunluk ve numune temizleme süreçleri gibi analiz basamaklarında oldukça fayda sağladıkları belirtilmiştir.

Moutarlier ve ark. (2003), sülfürik asit anodizing işleminde molibdatın konsantrasyonuna bağlı olarak Al_2O_3 oluşumunu ve korozyon davranışlarını incelemişlerdir. 150 g/L H_2SO_4 çözeltisine farklı konsantrasyonlarda Na_2MoO_4 (0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 M) ilave ederek anodizing çözeltisi oluşturulmuştur. 2024 Al alaşımlar siklik voltametri yöntemiyle anodik oksitle kaplanmıştır. Oluşturulan kaplama kalınlığı SEM ile tespit edilmiştir. Artan molibdat konsantrasyonu ile

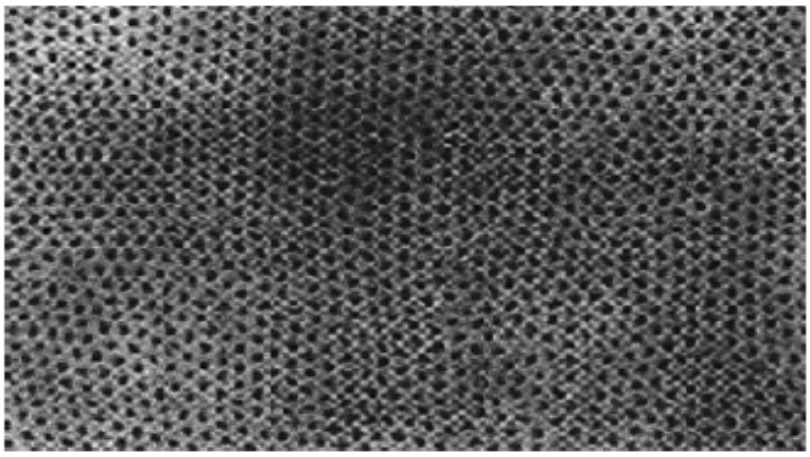
anodik film kalınlığı belirgin bir artış göstermiştir. Anodizing uygulanan aluminyum örneklerin NaCl çözeltisinde akım potansiyel davranışlarını incelemişlerdir. 0,01 M'dan 0,1 M'a kadar molibdat içeren anodizing çözeltisinde oluşturulan örneklerin korozyon potansiyellerinde çok fazla değişim gözlenmezken, 0,2 M ve 0,5 M'lık çözeltilerde aynı işlemlerle oluşturulan anodik oksit kaplamanın korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere ulaştığını belirlemişlerdir. Ayrıca bu örnekler için EIS sonuçları, anodik oksitin bariyer tabaka direnç değerinin molibdat konsantrasyonuna bağlı olarak arttığını göstermiştir. Ayrıca, 2024 Al alaşımın, kromik asit çözeltisindeki anodizing işlemine okzalik asitin etkisini de incelemişlerdir. Ayrıca anodizing işleminde sıcaklığın etkisini belirlemişlerdir. 0,5 M kromik asit çözeltisine farklı derişimlerde (0; 0,01; 0,02; 0,03 M) okzalik asit ilave edilerek hazırlanan çözeltilerde alaşımın açık devre potansiyelinin (Eocp) zamanla değişimini izlemişlerdir. Okzalik asit derişimi arttırıldığında Eocp değeri azalmıştır. Bu durumu kromik asit çözeltisine okzalik asit ilave edildiğinde ortamda bulunan Cr^{+6} iyonlarının Cr^{+3} iyonlarına dönüşmesine bağlamışlardır. Aynı konsantrasyonda, sıcaklığın 20^oC'dan 40^oC'a arttırıldığı anodizing işlem koşullarında Eocp değerinin yaklaşık 10 mV azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca anodizing çözelti bileşimindeki okzalik asit konsantrasyonu arttıkça anodik oksit tabakasının kalınlığının arttığını ve porozitenin azaldığını belirlemişlerdir.

Domingues ve ark. (2003), çalışmalarında Borik, Sülfürik Asit Anotsal Koruma (BSAA) yöntemini uygulamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, aluminyum yüzeyindeki oksit tabakasının fiziksel yapısı yalnızca banyo özelliklerinden değil, aynı zamanda aluminyum alaşımların türünden de etkilenmiştir. Örneklerin korozyon dirençleri geleneksel kromik asit anotsal koruma yöntemiyle elde edilen sonuçlardan farklı bulunmamıştır .

Ren ve ark. (2004), anodizing uygulanmış 2024 aluminyum alaşımın farklı derişimlerdeki NaCl çözeltilerinde, korozyon sonucu oluşan çukurların yapısını ve elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. 2024 aluminyum alaşımı 180 g/L H_2SO_4 çözeltisinde 20^oC'de, $15mA/cm^2$ sabit akım yoğunluğu uygulayarak 30 dk boyunca anodizing işlemine tabi tutmuşlardır. Bu sayede oluşturulan örneklere NaCl çözeltisinde potansiyostatik polarizasyon uygulamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara

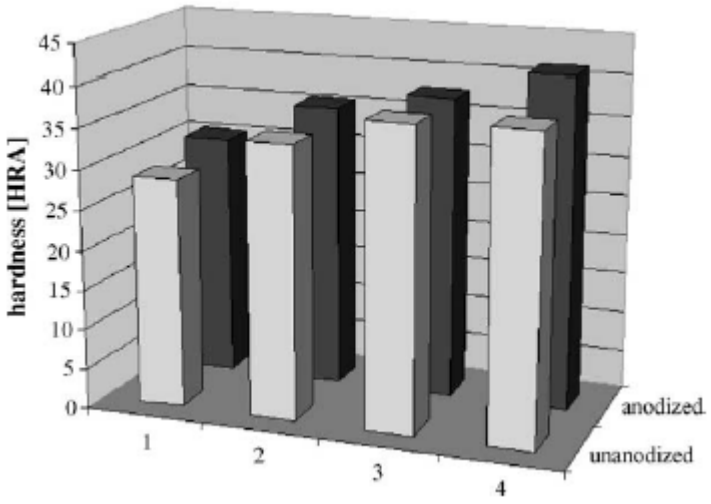
göre 3 evre tespit etmişlerdir. İlk evrede akımın zamanla düştüğünü belirlemişlerdir ve logi=n. logt ile ilişkilendirmişlerdir n sayısını alaşımın pasivasyon eğilimini belirleyen sabit bir katsayı olarak tanımlamışlardır. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça n değeri artmaktadır. İkinci evrede artan klorür iyonu konsantrasyonu ile indüksiyon zamanının doğrusal azaldığını gözlemlemişlerdir. İndüksiyon zamanından sonra çukurların oluştuğunu ve akımın hızla yükseldiğini belirlemişlerdir. Üçüncü evrede akım sabit bir değere ulaştığında, çukurların büyümesinin ohmik düşüş ile kontrol altına alındığını yorumlamışlardır. Çukur oluşumunun gözlendiği potansiyel ile klorür iyon derişimi arasında Ep = A - B. log [Cl^-] olarak ifade edilen bir ilişki kurmuşlardır. 2024 Al alaşımı ile aynı koşullarda anodizing işlemine tabi tutulan %99,99 saflıktaki aluminyum örneklere 0,5 M NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon uyguladıktan sonra her iki örnek için de SEM görüntülerini kıyaslamışlardır. Anodizing uygulanan saf aluminyumun korozyon performansının alaşıma kıyasla daha iyi olduğunu belirlemişlerdir .

Konieczny ve ark. (2004), $AlSi_{12}$ ve $AlSi_9Cu_3$ aluminyum alaşımlarından oluşan eloksal tabakasının yapısına ve kalınlığına etki eden parametreleri ve uygulanan metodları çalışmışlardır. Eloksal işlemi -4 ºC'den 2 ºC sıcaklık aralığında 2 A/dm^2 sabit akım yoğunluğunda 3% $H_2C_2O_4$, 4%H_3PO_4, 4%H_2SO_4, 3% CrO_3 elektrolitleri içerisinde ayrı ayrı gerçekleştirilip sonuçlar karşılaştırılmıştır. H_2SO_4 içerisinde oluşturulan oksit filminin en iyi özellikte eloksal yapısına sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.3. H_2SO_4 içerisinde poröz anodik tabakanın yapısı **(**Konieczny ve ark., 2004**)**.

Eloksal işlemi uygulanmış alaşımlar ile eloksal işlemi uygulanmamış alaşımların sertlikleri karşılaştırılmış. $AlSi_9Cu_3$ alaşımının daha büyük sertliğe sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.4. Anodize edilmiş ve anodize uygulanmamış örneğin sertliklerinin karşılaştırırılması. 1) $AlSi_{12}$ döküm alaşımı, 2) $AlSi_{12}$ yüksek basınç altında döküm alaşımı, 3) $AlSi_9Cu_3$ yüksek basınç altında döküm alaşımı, 4)$AlSi_9Cu_3$ döküm alaşımı **(**Konieczny ve ark., 2004).

Ayrıca eloksal işleminin uygulanması sonucundaki poröz yapının homojenizasyonunun daha iyi olduğu sonuçlanmıştır.

Vrublevsky ve ark. (2005), fosforik asit (% 4) içerisinde 20 ºC'de aluminyum üzerinde oluşturulan poröz alümina filmine, uygulanan eloksal işlemi ile voltajın etkisini incelemişlerdir. 38 V referans alınarak poröz filmindeki meydana gelen değişimler çalışılmıştır. 38 V'dan daha düşük değerlerde oksit filminin yüzeyi negatif yüklü olduğu sonuçlanmıştır. 38 V ' da yükün 0'a eşit olduğu bulunmuştur. 38 V'un üzerinde ise oksit filminin yapısı pozitif yüklü olduğunu ve voltaj büyüklüğüne parelel olarak artış meydana geldiği sonuçlanmıştır .

Chen ve ark. (2006), eloksal işlemi uygulanmış aluminyumda Al-Ti kompozitinin elektriksel özelliklerinde anodizing voltajının etkisini incelemişlerdir. Al-Ti kompozitinin oksit filmi 10-90 V potansiyel aralığında optik emisyon spektroskopisi yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Deneyde hidroliz çökelmesinin sağlanabileceği parametrelerin olduğu Ti^{+4} içeren çözeltiye, daldırılmış 100 µm kalınlığında 2 cm2 alana sahip aluminyum folyo kullanılmıştır . Al-Ti kompozit

oksit filminin kapasitansı 25 ^{o}C de % 15 amonyum adipat çözeltisinde 100 Hz'de aluminyum levha ve karşı elektrot kullanılarak ölçülmüştür. Al-Ti kompozit oksit filminin toplam kalınlığı eloksal işlemindeki potansiyel değeri ile artığı sonucuna varmışlardır. 50 V değerinde Al-Ti kompozit oksit filminin 21 nm derinliğinde, 80 V da bu değerin 38 nm derinliğinde olduğunu rapor etmişlerdir. 85 ^{o}C'de 50 mA/cm^{2} sabit akım yoğunluğunda 70 V potansiyel değerinde eloksal işlemi uygulandığında Al-Ti kompozit oksit filminin yapısında parçalanmalar gözlenmiştir.

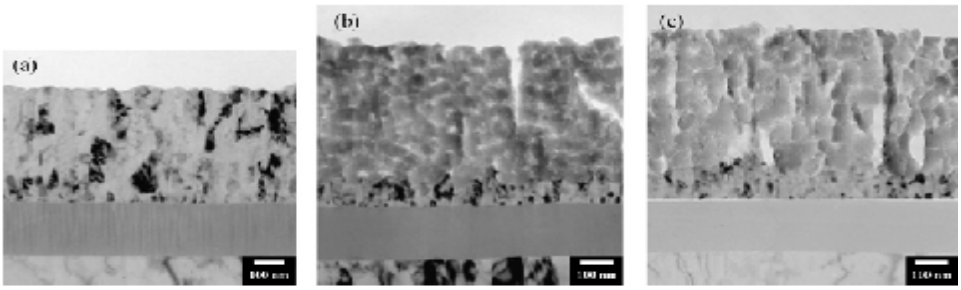
Tsangarakı-Kaplanoglou ve ark. (2006), aluminyumun eloksal işlemi sürecinde alaşım türlerinin etkisini çalışmışlardır. AA5083 ve AA6111 alaşımlarını SEM/EDS ve XRF elektrokimyasal teknikleri kullanılarak sülfürik asit içerisinde saf aluminyumun eloksal yapısı ile karşılaştırmışlardır. AA5083 alaşımında oksit filminin yüksek iletkenliği ve oksit tabakanın artışına rağmen poröz yapının gelişimi büyük ölçüde saf aluminyuma bağlıdır. AA5083 alaşımında saf aluminyumla ilişkili olarak zaman ile akımındaki azalma sonucunda eloksal sıcaklığı artmıştır. AA6111 alaşımında por'ların yeniden düzenlenmesi safhasında devreden akım geçmeden önce por'lar da kayıplar gözlenmiştir. Bunun filmin yapısı ve kompoziyonunun değişiminden kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

Tsangaraki ve ark (2006), sülfürik asit içerisinde AA5083, AA6111 alaşımlara ve saf aluminyuma, 15 V potansiyelde elektrolitik renklendirme işlemi uygulamışlardır ve ısıl işlemlerin etkisini araştırmışlardır. Alaşım türleri, kaplama porlarına depolanmanın hızını etkilemiştir fakat kalitatif özellikleri ve elektrolitik renklendirme mekanizmalarını etkilememiştir. Saf aluminyumun depolama özelliğinin alaşımlara kıyasla daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmada işlem sıcaklığının ve poröz tabaka kalınlığının artışı, elektrolitik renklendirme uygulamasında önemlidir. Eloksal voltajının alaşımlar üzerindeki etkisi saf aluminyuma kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak; voltaj poroziteyi belirler, elektrolitik renklendirme süresince akımın etkisi saf aluminyumda alaşımlara kıyasla daha fazladır .

Jiang ve ark (2007), kromik asit eloksal işlemi (KAE) ilk ticari elektrolit olup, 1923'de patent almıştır. Bunu sülfürik asit eloksal (SAE) işlemi takip etmiş, 1927 de ilk patent alınmıştır. 1950 yılının ortasında okzalik asit, Japon araştırmacılar

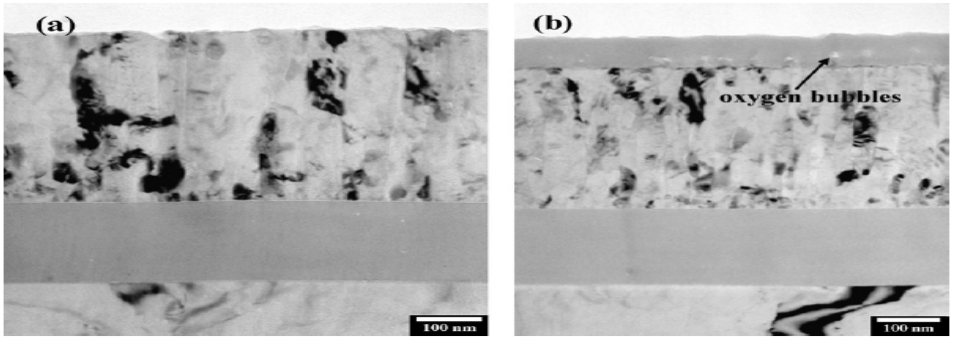
tarafından kullanılmıştır. Günümüzde halen sert kaplamalı eloksal (SKE) işlemlerinde, bu asitler kullanılmaktadır. Bu elektrolitler yanında fosforik ve borik asitlerin kullanıldığı eloksal işlemleri de bulunmaktadır. Bu uygulamalardan biri de; Boeing'in Borik Sülfürik Asit Anotsal Koruma (BSAA) yöntemidir . Bu yöntemde sülfürik asit banyolarına borik asit katkıları yapılmaktadır. Bu asitler kromik asit vb. çevreye zararlı elektrolitlere alternatif oluşturmuştur. Bu karışım asitlerin kullanıldığı çalışmalarda KAE ile elde edilen oksit kalitesinde kaplamalar elde edilebilmektedir. İşlemde kaplama kalitesini etkileyen en önemli etkenlerde biri de uygulama potansiyelidir. Sisteme 15V potansiyel uygulanmaktadır. Elde edilen kaplama sanayide geniş uygulama alanları bulmuştur.

Iglesias ve ark. (2007), 0,4 M Sülfürik asit içerisinde 5 mA/cm2 akım yoğunluğunda 293 K'de 0,53 M tartarik asit ilave edilmeden önce ve 053 M tartarik asit ilevesinden sonra AA 2024-T3 (% 2,7 Cu) aluminyum bakır alaşımını kullanarak anodizing yöntemini uygulamışlardır. Başlangıçta 1,2±0,1 V/s potansiyel değerinden ilerleyerek 40 V'a kadar, 0,53 M tartarik asit eklendikten sonra 49 V potansiyel aralığına kadar anodizing işlemini gerçekleştrilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen verilere göre tartarik asit eklenmeyen ve eklenen elektrolit ile yapılan anodizing işlemi sonucunda sırasıyla anodik film kalınlığı 493±15 nm and 498±15 nm olarak belirlenmiştir. Sülfürik asite eklenen tartarik asidin anodizing işmeindeki sabit voltajı % 10-20 oranında azatlığını vurgulamışlardır.



Şekil 2.5. Taramalı elektron mikroskobu ile Al–Cu (% 2,7) alaşımının (a) 5mA/cm^2 akım yoğunluğunda 0,4 M sülfürik asit elektroliti içerisinde anodize edilmesi sonucu elde edilen görüntüsü (b) 293 K'de 0,53 M tartarik asit eklenilmiş yapı (c) 293 K'de 0,53 M tartarik asit eklenmemiş yapı (Iglesias ve ark., 2007).

Çözelti türünün değişmesinin oksijen miktarını % 31-24 oranında etkilediğini ve bunun akım yoğunluğunu azaltıcı yönde olduğunu belirtmişlerdir. Geriye kalan akımın % 45'i film materyalinin oluşumunu sağlamak için kullanılmaktadır. AA 2024-T3 (% 2,7 Cu) alaşımının anodizing işleminde 40 V üzerinde potansiyel uygulandığında, bakırın olduğu böldege oksijen baloncuklarının oluştuğunu gözlemişlerdir. Oluşan bu oksijen baloncuklarının film direncini artırdığını ileri sürmüşlerdir.



Şekil 2.6. Taramalı elektron mikroskobu ile Al–Cu (% 2,7) alaşımının (a) tartarik asit ilave edilmeden önce 62 V anodizing potansiyeli uygulayarak 5 mA/cm akım yoğunluğunda 293 K 'de anodizasyonu sonucu elde edilen görüntü (b) 62 V anodizing potansiyeli uygulayarak 5 mA/cm akım yoğunluğunda 0,53 M tartarik asit elektrolitinde 293 K'de anodizing sonucu elde edilen görüntü (Iglesias ve ark., 2007).

Anodik filmin por yapısı alaşımdaki bakırın zenginliği ile ilişkilendirilmiş olup, bakır ve üretilen oksijen gazının film materyalinin bütünlüğü üzerinde etkilerinin olduğu sonuçlandırılmıştır.

Jagiminas ve ark. (2007), anodizing elektrolitlerinden, sülfürik, okzalik, fosforik, kromik ve borik asitleri kullanarak aluminyumun anodizing işlemi sırasında bu asit çözeltilerine ilave edilen Cu, Ni, Co ve Sn tuzlarının elektrot yüzeyindeki porlara birikimini incelemişlerdir. AC potansiyeli altında oluşturulan poröz Al_2O_3'in özellikleri, metalin bu potansiyelde iyonlaşmasına bağlı olarak değişir. Çözeltinin pH'ı düştükçe oksitteki por sayısı artmaktadır. Voltametrik ve kronopotansiyometrik tekniklerin kullanıldığı çalışmada aluminyum oksit porlarının alt kısmında metal iyonları indirgenmeden önce hidrojen iyonları indirgenerek $H_{2(g)}$ oluşmaktadır. Bu durum çözeltilerin asidik olmasından kaynaklanmaktadır.

Chang ve ark. (2009), gerçekleştirdiği çalışmada ise termal sprey kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem havacılık endüstrisinde, kaplamacılıkta, kimya sanayinde geniş kullanım alanı olan bir yöntemdir. Çalışmada aluminyum yüzeyi termal sprey yöntemi ile oksit ile kaplanmış ve bu kompozit malzeme AISI 1020 çelik yüzeye uygulanmıştır. Kaplamanın korozyon dayanımı ve mikro-makro sertlik, kalınlık vb. mekanik özellikleri test edilmiştir. Yüzey yapısı SEM görüntüleri ile aydınlatılmıştır. Korozyon direnci EIS ölçümleri ile belirlenmiştir. Ayrıca kaplamaya ASTM D6425-99 testi de uygulanmıştır. Tüm bu parametrelerin kaplamanın yapısı ve yüzeyin durumuna bağlı değişiklik gösterdiği saptanmıştır. Bu çalışma termal sprey yöntemi ile eloksal prosesin birlikte uygulandığı bir çalışma olmuştur. Yüksek akım yoğunluğunda elde edilen oksit kaplamanın korozyon dayanımının düşük olmasına rağmen düşük akım yoğunluğunda elde edilen kaplamanın korozyon dayanımının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Goueffon ve ark. (2009), optik aletlerde kullanılmak üzere siyah inorganik eloksal kaplama uygulaması üzerinde çalışmışlardır. Bu kaplama aluminyum yüzeyinde ısıl kontrol ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem 2XXX ve 7XXX serisi malzemelere uygulanır. Bu çalışma ile dört ana işlem basamağının etkileri araştırılmıştır. Bunlar; ön işlemler, sülfürik asit eloksal işlemi, renklendirme ve tavlamadır. Tüm bu parametreler oksit kalitesini etkilemektedir. Bu malzemelerin uzay araçlarında kullanılabilirliğini test etmek önemlidir. Çünkü bu malzemeler üzerinden doğrudan elektromanyetik radyasyon vb. geçmektedir. Kaplamalara termal yaşlandırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ESA ECSS-Q-70-04A testleri uygulanmıştır. Eloksal banyosuna $Co(CH_3COO)_2$ ve $(NH_4)_2S$ katkıları ile CoS oluşturulmuştur. Bu sayede siyah renkli kaplamalar elde edilmiştir. Ayrıca banyoya nikel katkısı da yapılmış ve 5 µm nin altındaki yüzeylerde tespit edilebilmiştir. Hidrotermal tavlama işleminde oksit;

$$Al_2O_3 + (n+1)\ H_2O \text{ ------> } 2\ AlOOH + n\ H_2O \quad (n>1) \qquad (4.4)$$

şeklinde boehmite türevi yapılar meydana gelmiştir. Nikel katkısı kaplamanın korozyon dayanımını arttırmıştır.

Jamaati ve ark. (2010), aluminyum yüzeyinde dört farklı yöntemle oksit tabakası oluşturarak tabakalara tavlama ve yapıştırma yöntemi (continual annealing and roll-bonding, CAR) uygulamışlardır. Gerçekleştirilen bu işlem basamaklarının tekrar sayısı arttıkça elde edilen kompozit kaplamanın mekanik dayanımı artmıştır. Uzun eloksal işlem süresinin oksitin kalınlığını ve sertliğini oldukça arttırdığı tespit edilmiştir .

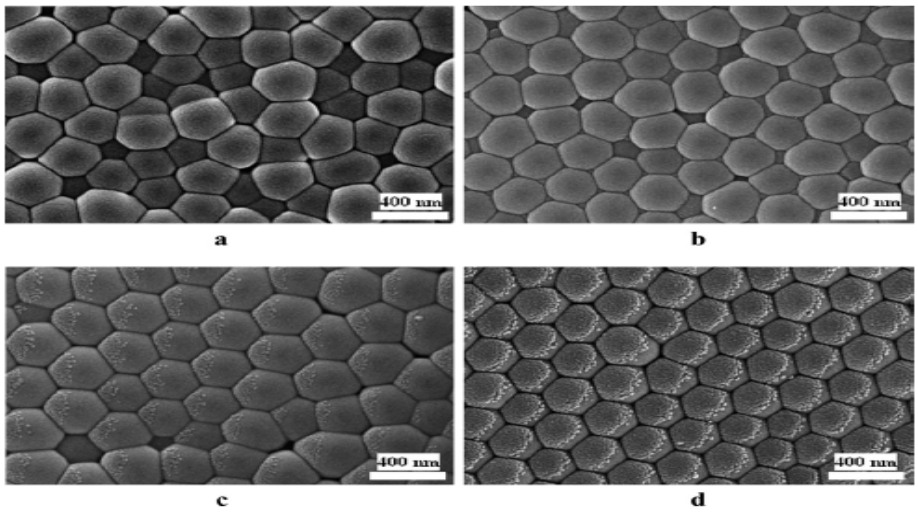
Eloksal işlemlerinde meydana gelen oksit tabakasının dayanımını arttırmak amacıyla gerçekleştirilen çalışmalara ek olarak tabakaların renklendirilmesi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur.

Aerts ve Ark. (2010), 145 g\L H_2SO_4+5g\L $Al_2(SO_4)_3$. 18 H_2O elektrolit içerisinde, sıcaklık kontrollü elektrot sistemi ile sağlanan elektrot ve elektrolit sıcaklığı değiştirilerek(Tal ve TH_2SO_4 5, 25, 45 ve 65 ◦C) uygulanan anodizing işleminin oluşan oksit yüzeyine etkisini incelemişlerdir. Anodizing hücresindeki 3 elektrot sistemi olarak; 99,5 % Al yaprak (0,3 mm) elektrot, karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot kullanılmışdır. Akım yoğunluğu 1 A/dm^2, yük yoğunluğu 512 C/dm^2, anodizing süresi 512 s olarak belirlenmişdir. Sonuç olarak; soğuk elektrot kullanarak yüksek elektrolit sıcaklığında anodik filmde normal oksit tabakası oluştururken , soğuk elektrolit kullanılarak yüksek elektrot sıcaklığında, dayanıksız poröz yapı ile karşılaşılmıştır. Dahası elektrot sıcaklığı, oksitin oluşum oranına elektrolit sıcaklığından daha çok etki etmiştir.

Beck ve ark. (2012), yılında gerçekleştirdiği çalışmada aluminyum tüpleri içinde, anodik aluminyumda nanopor çaplarının değişimini incelemiştir. Anodik aluminyum, anodizing işlemi uygulanarak aluminyum tüplerinde oluşturulmuştur. Nanopor çapları alümina yapısında “katmanlandırılmış” olarak (15±7) nm ve (30±10) nm iki boyut arasında şekillendirilmiştir. Anodizing sürecinde saatte bir akım ölçümü yapılmış buradan frekans, dalgaboyu hesaplanmıştır. Bu frekansın tabaka kalınlığı ile uyumlu olarak porların büyüklüğünü etkilediğini belirtmiştir. Böylelikle aluminyum ve alumina arasındaki sınırın anodizasyon sürecinde artmasından sonuçlanan por çaplarının değişimini tahmin etmiştir.

Ren ve Ark. (2012), aluminyumun, maloik asit çözeltisindeki (0,48 M, 1,92 M ve 3,84 M, 14 ◦C) anodik filmin morfolojisini ve davranışını incelemişlerdir.

Maloik asit çözeltisinde aluminyumun anodizing işlemi için voltaj-zaman cevabı ölçülmüş, fakat oluşma voltajı çok yüksek bulunmuştur (70-100 V). Artan elektrolit konsantrasyonu ile elektrolit viskozitesi artmış ve yüksek viskozite filmin oluşum hızını azaltmıştır. Malonik asit konsantrasyon artışı ile kritik akım yoğunluğu azalmıştır (10 mA cm^{-2}). Malonik asit için anodizasyon işlemi soucu oluşan oksit yüzeyi nispeten zayıftır, porların çekirdeklenmesi çok zordur ve buda daha büyük bariyer kalınlığı ve daha büyük hücreli yapı demektir .

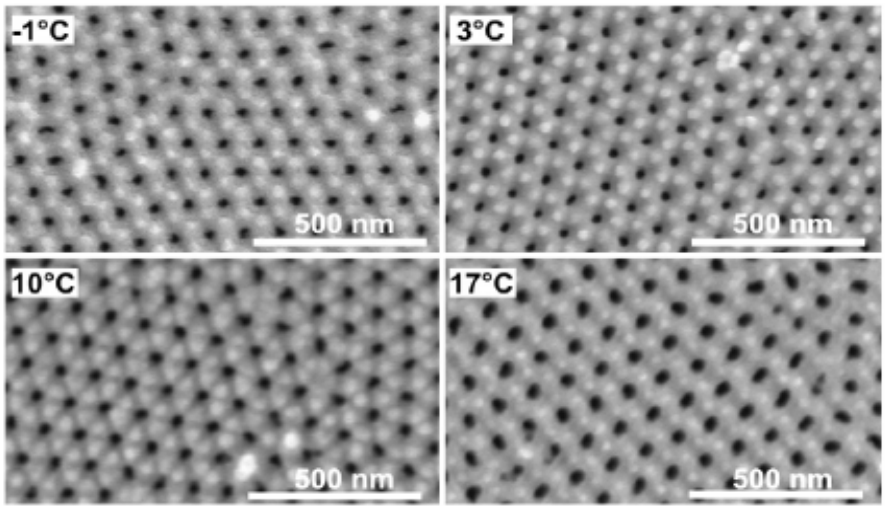


Şekil 2.7. 1,92 M Maloik asit elektrolit içerisinde farklı kalınlıktaki anodik oksit tabakası (a) 15 µ (b) 80 µ (c) 170 µ ve (d)370 µ (Ren ve Ark., 2012).

Spathis ve ark. (2012), anodize edilmiş 1050 Al-alaşımının 3 M NaCl çözeltisinde içinde gerilim çukur korozyonuna eğilimini incelenmiştir. Anodik kaplamalar 25 ºC'de, 4 M H2SO4 içerisine 0,015 M oksalik asit, malonoik asit, tartarik asit, maloik veya sitrik asit ilave edilip/edilmeksizin gerçekleştirilmiştir. Korozyonun belirlenmesi için SCC (*Stres Corrosion Craking*) testi kullanılmıştır. Kaplamanın kalınlığı ve dayanımı ölçülmüştür. Elde edilen bulgular neticesinde anodizing işleminde karboksilik asidin eklenmesi sonucu daha az poröz yapının oluşmasına ve daha etkili oksit tabakası ve kaplamanın antikorozif özelliklerinin artmasına yol açmıştır. Hata artışı en az oksalik ve tartarik asitte gözlenirken, en fazla maleik asit içinde gözlenmiştir (gerilim düzeyine parelel olarak bu artış söz konusudur). En iyi oksit kalınlığı 4 M H_2SO_4 içerisinde sağlanmış, yoğunluk en fazla

maleik asit içersinde tespit edilmiştir. Kararsız, çözünür klorür komplekslerinin çeşitlerinin oluşumuna klorit iyonlarının varlığı yol açmıştır. Bununla birlikte $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^{+2}$ gibi aluminyum katyonları ile çukur oluşumu ve yayılması gerçekleşmiştir. Daha yoğun oksit tabakasının, klorid adsorpsiyonu engelleyici, çatlak yayılması ve çukur oluşumu önlediği belirlenmiştir.

Zaraska ve Ark. (2013), 0,3M okzalik asit içerisindeki aluminyumun çeşitli koşullarda (-1,3,10 ve 17 ^oC ve 30,40,50 ve 60 V) iki aşamalı anodizasyonunu incelenmişlerdir. 0,3 M okzalik asitle 8 saat anodizasyon sonrasında oksit yüzeyi ,%6 H_3PO_4 ve 1:8 H_2CrO_4 ile 45^oC de 12 saat temizlendikten sonra tekrar ilk anodizasyon koşuluyla oksidasyon sağlanmıştır. Artan sıcaklıkla porözite arttımış ve kalınlık azaldığı görülmüştür. Anodizasyon 30 V de yapıldığında en iyi nanoporöz aluminyum oksit gözlenmiştir.

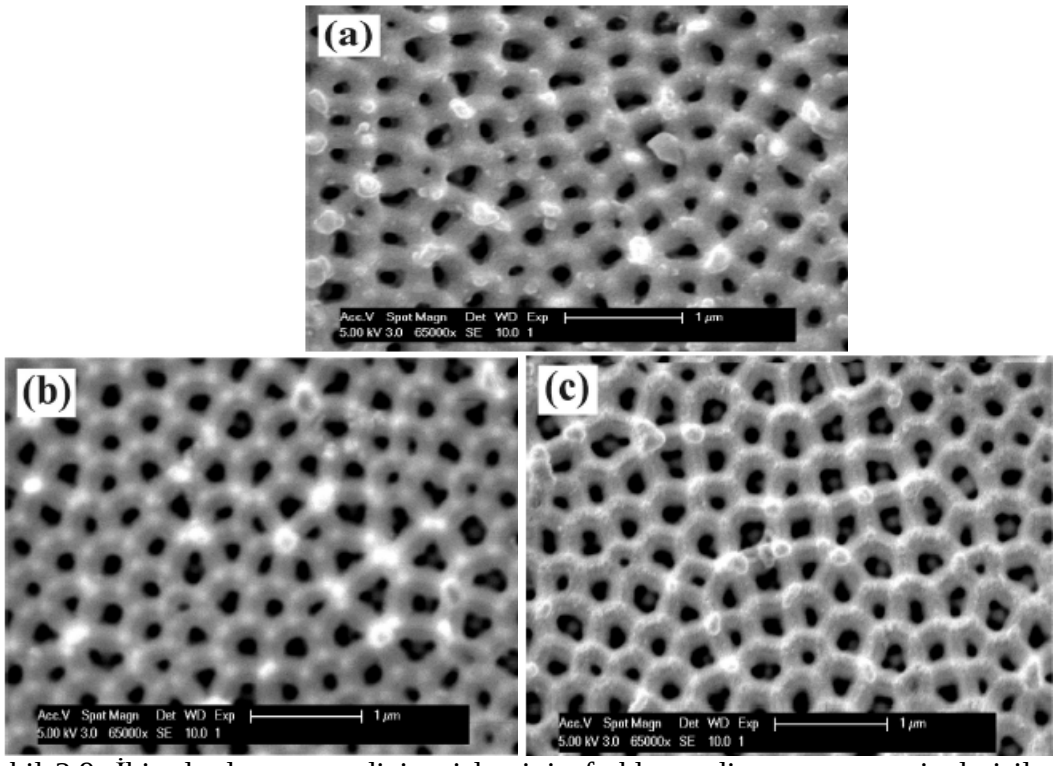


Şekil 2.8. 0,3 M okzalik asit elektrolit içerisinde farklı sıcaklıklarda anodik oksit tabakası (Zaraska ve Ark., 2013**)**.

Patermarakis ve ark. (2013), yılında yapılan çalışma ile poröz anodik alumina filminin normal ve anormal geliştirilmesinde kontrol mekanizmaları, parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Al 25 V da 90 min 0-35 ^oC değerlerinde 0. 25-1. 53 M H_2SO_4 çözeltisi içinde anodize edilmiştir. Anodizing de kronoampermetri metodu izlenmiştir. Geniş aluminyum yüzeyinin anodizingi

esnasında normal filmin gelişmesi bütün aluminyum yüzeyinde homojen olarak gerçekleştirilebilmiştir .

Buıjnsters ve ark. (2013), Anodize edilmiş aluminyum oksit'in makroporöz yapısının yüzeyini ve bu poröz yapının büyüklüğü üzerinde çalışmışlardır. Üç farklı yoğunlukta aluminyum alaşımı kullanılarak fosforik asit içerisinde yüksek alan anodizing uygulanmış, iki adımda oksit filmi incelenmiştir. SEM'den alınan sonuca göre ilk anodizing adımında aluminyum oksit film tabakasının kalınlığı 2,5 µm iken, ikinci anodizing adımında 7,9 µm olarak bulunmuştur. Aşağıdaki şekilde, üç farklı yoğunlukta (% 1,5 , 10) ve üç farklı potansiyel'de(195 V , 175 V, 160 V) anodizing işlemi sonucu oluşan 2,5 µm kalınlığındaki oksit tabakasının SEM görünütüsü gösterilmiştir.



Şekil 2.9. İki adımlı sert anodizing işleminin farklı anodizasyon potansiyeleri ile 3 farklı yoğunlukta fosforik asit içerisinde gerçekleştirilmesi sonucu oluşan 2,5 µm kalınlığında AAO tabakanın SEM görüntüleri. (a) % 1 , 195 V, (b) % 5 , 175 V (c) % 10 , 160 V (Buıjnsters ve ark. 2013).

Elde edilen sonuçlara göre elektrolit yoğunluğunun artışı ile aluminyum oksit tabakasının kalınlığı sırasıyla 140 , 150 ve 190 nm olarak porların çaplarının değiştiği sonucuna varılmıştır.

Kumita ve ark. (2013), su buharı emilimi için anodizing uygulanmış aluminyum oksit ve kalsiyum klorit hazırlamışlardır. Aluminyum'un anodik oksidasyon mekanizması şu şekildedir:

$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-} \quad (4.5)$$

$$2H_2O \rightarrow 2\,O^{-2} + 4H^{+} \quad (4.6)$$

$$2Al^{+3} + 3O^{-2} \rightarrow Al_2O_3 \quad (4.7)$$

Por çapları 6 nm'den 22 nm'ye ve kalınlığı 8 µm-100 µm değerleri arasında,sülfürik asitten oluşmuş elektrolit içerisinde anodik aluminyum filmleri hazırlanmıştır. Anodizing uygulanmış aluminyum çok düşük oranlarda su buharı adsorplarken, $CaCl_2$ ile hazırlanan anodize aluminyum kompoziti düşük basınçta su buharı adsorpsiyonuna karşı daha aktif olduğu sonuçlanmıştır. Bu nedenle su akışının kullanıldığı sıcak ve soğuk pompalama işlemlerinin yer aldığı çalışmalarda adsorpsiyon için kompozit yapının kullanılması gerektiği önerilmiştir.

Nasırpouri ve ark. (2013), AFM ile anodik aluminyum oksit yapısının yüzeyinde meydana gelen değişimleri incelemiştir. Anodizing zamanı, voltajı ve elektroliti içeren birbirinden farklı koşullarda iki adımlı anodizing uygulayarak anodik aluminyum oksit filmini üretmişler, AFM ile görüntülemişlerdir. İlk adımı çözünme olan iki adımlı anodizing yöntemi sonucunda anodik oksit film yapısında artış oluşmuştur. Bu artışın sebebini; orantılı olarak zaman ve voltaja bağlı olunabileceği görüşünü ileri sürmüşlerdir .

Michalska ve ark. (2013), düşük saflıkta ki aluminyum ile yüksek saflıkta aluminyum kullanarak sülfürik asit (0,3 M) ve glikol (3:2,v/v) karışımı içerisinde, çeşitli voltajlarda (15, 20, 25, 30, 35 V), -1 ºC'de iki adımlı anodizing yöntemiyle oluşturulan nanoporöz anodik aluminyum oksit yapısı üzerinde çalışmışlardır.

Oluşturulan bu anodik aluminyum oksit yapılarının kaliteleri karşılaştırılmıştır. 0,3 M H_2SO_4 ve glikol karışımında Düşük saflıkta ki aluminyum ile yüksek saflıkta aluminyumdan elde edilen aluminyum oksit tabakasının por çaplarının 30,3-51,5 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Sadece H_2SO_4 içeren elektrolit olması durumunda por çaplarının genelde 20 nm'den daha az olduğu belirlenmiştir. Düşük saflıkta ki aluminyum ile yüksek saflıkta aluminyum yapraklarından hazırlanan aluminyum oksit tabakalarının por kaliteleri arasında farklı özellikler olmadığı tespit edilmiştir.

Sherıf ve ark. (2014), doğal deniz suyunda üretilen nanokristal Al'nin korozyon davranışında bakır ve titanyumun etkisini araştırmışlardır. Deneyde kullanılan aluminyum alaşımları, Al-% 10 Cu ile Al-% 10, % 5 Cu-Ti mekanik alaşımlama (MA) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu materyallerin korozyon davranışı oda sıcaklığında Basra körfezinden alınan deniz suyunda Döngüsel potansiyodinamik polarizasyon (CPP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Cu, Al-% 10 Cu alaşım varlığında, oldukça, korozyon akım hızının düşmesine, daha pozitif değerlere doğru korozyon potansiyelinin kaymasına ve korozyon direncini artırmak suretiyle aluminyum korozyonunu azalttığı belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal:

Kimyasallar: Sodyum molibdat dihidrat ($Na_2MoO_4.2H_2O$), Sodyum klorür (NaCl), Sülfürik asit (H_2SO_4),

Çözeltiler:

i. Anodizing işlemi ve AC impedans ile akım-potansiyel ölçümleri için 0,4 M H_2SO_4 çözeltisi hazırlanmıştır.
ii. Anodizing işlemi için 0,4M H_2SO_4 + X M $Na_2MoO_4.2H_2O$ (X;0,1-0,5) çözeltisi hazırlanmıştır.
iii. Korozyon testlerinde kullanılmak üzere; % 3,5 'luk NaCl çözeltisi hazırlanmıştır.

Referans Elektrot : Gümüş-gümüş klorür elektrot ($Ag,AgCl/Cl^-$) karşılaştırma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Karşı Elektrot : 1x1 cm^2 yüzey alanına sahip parlak platin elektrot, karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotları :

1. Elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan polimerle kaplanmış, yüzeyi 0,5 cm yarıçapında açık aluminyum silindir elektrotlar kullanılmıştır.
2. Elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan silindir aluminyum elektrotlar
   i. Çıplak aluminyum(ÇAl)
   ii. Yüzeyi oksit ile kaplı aluminyum(Al/Al_2O_3)

Elektrokimyasal analiz cihazı: Anodizing işlemi ve AC impedans eğrileri ile akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi CHI 604d Electrochemical Analyzer cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

Metal parlatıcı : Elektrot yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM):Yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde kullanılır.

3.2. Metod:

3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Alınan ölçümler aluminyum 7075 alaşımına aittir.Sonuçlar kullanılan aluminyum alaşımına göre farklılık gösterecektir.

Alaşım	%Si	%Cu	%Mn	%Zn	%Fe	%Ti	%Mg	%Cr
7075	0,40	1,60	0,30	5,60	0,50	0,20	2,5	0,30

Çizelge 3.1. Aluminyum alaşımının kimyasal kompozisyonu.

Çalışma elektrotlarını hazırlamak amacıyla; 1 cm çapında silindirik alüminyum çubuklar, 5 cm uzunluğunda kesilerek, taban alanlarından bir tanesi delinmiş ve iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece çalışma yüzeyi açıkta kalacak şekilde polyester ile ile kaplanmıştır. Çalışma elektrotlarının yüzey alanı 0,785 cm^2dir.

3.2.2. Anodizing İşlemi

Alüminyum çalışma elektrotlarının yüzeyine mekanik parlatma işlemi uygulanmıştır. CHI 604d Elektrokimyasal Analiz cihazında aluminyum elektrotlar anot, platin katot olacak şekilde bağlanmış ve gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag, $AgCl/Cl^-$) referans olarak kullanılmıştır.

i.Uygun potansiyeli belirlemek için; oda sıcaklığında, atmosfere açık koşullarda 0,4M H_2SO_4 elektroliti içerisinde farklı potansiyeller (0.5, 1, 1.5, 2 V) 30 dakika boyunca uygulanarak anodizing işlemi uygulanmıştır.

ii.Uygun katkı derişimini belirlemek için; aynı koşullarda belirlenen 2 V potansiyelde 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine farklı derişimlerde (0,1-0,5 M) Na_2MoO_4 katkısı yapılarak anodizing işlemi uygulanmıştır.

3.2.3. Korozyon Testleri

3.2.3.1. Elektrokimyasal Ölçümler

Bu ölçümler üç elektrot tekniğinden yararlanılarak, atmosfere açık koşullarda ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sistemde çalışma elektrotu olarak anodizing işlemi uygulanmış (Al/Al_2O_3) ve uygulanmamış (ÇAL) olan aluminyum elektrotlar kullanılmıştır. Karşı elektrot Pt, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrotdur ($Ag,AgCl/Cl^-$). % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde bekletilen anodizing uygulanmamış, katkısız ortamda ve katkılı ortamda anodizing uygulanmış elektrotlar 2-96 saat boyunca bekletildikten sonra 2,48,72 ve 96 saatler sonunda açık devre potansiyelleri değerinde 10^5 – 10^{-3} Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak elektrolit karıştırılmadan, AC impedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.Polarizasyon dirençleri (Rp) belirlendikten sonra 96 saatin sonunda -1,8 V ile açık devre potansiyeli aralığında 5 mV tarama hızı ile akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

3.2.3.2. SEM Görüntüleri

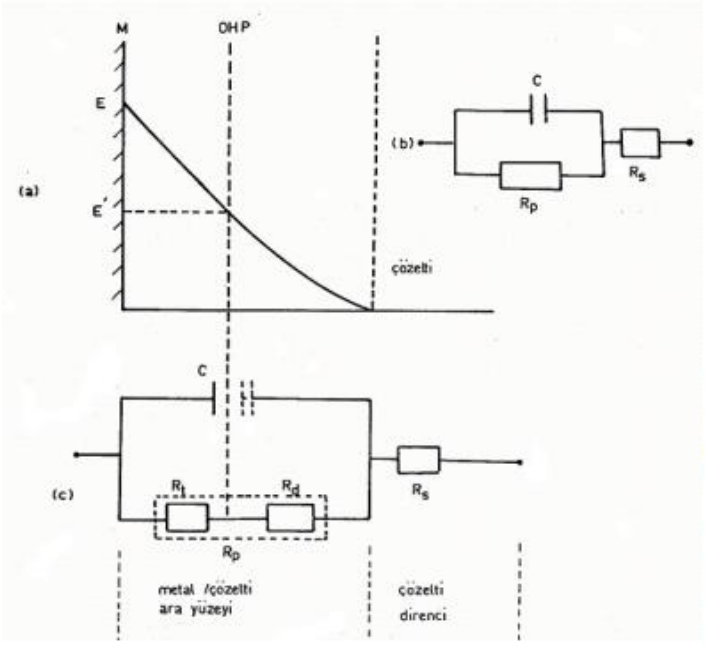
Anodizing uygulanmamış, katkısız ortamda ve katkılı ortamda anodizing uygulanmış elektrotlara ait sem görüntüleri alınmıştır. Ayrıca aynı koşullarda oluşturulan elektrotların 2 saat ve 96 saat % 3,5 luk NaCl çözeltisi içerisinde bekletildikten sonraki sem görüntüleri alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 0,4 M H_2SO_4 İçersinde Çıplak Aluminyumun Elektrokimyasal Davranışları

4.1.1. İmpedans Ölçümleri

Metal / çözelti ara yüzeyi Şekil 1.1' de görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür (Erbil, 1987). Metal / çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} –10^{-8} m uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alış verişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips yada daire oluşturmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci (Rt) ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini (Rd), birikintilerin direnci (Ra) ve çözelti direncini (Rs) içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Rp = Rt + Rd + Ra + Rs olmalıdır. Burada yük transfer direnci (Rt) polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır. AC impedans yöntemiyle değişik ortamlarda elde edilen kompleks diyagramlar incelendiğinde, genel olarak yarım daireden sapan koniklerin elde edildiği görülür. Sapma daha çok düşey eksen boyunca gösterilen kompleks üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapay elektronik bir eşdeğer devre yardımıyla elde edilen kompleks diyagramlar teoriden beklenen yarım daire biçimine tam uymakta, aluminyum ile elde edilen diyagramlar ise yarım daireye çok yaklaşmaktadır. Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta ve aluminyum yüzeyinde oluşan ince oksit filmi gerçek bir kondansatöre yakın özellik göstermektedir (Doğru, 2007).

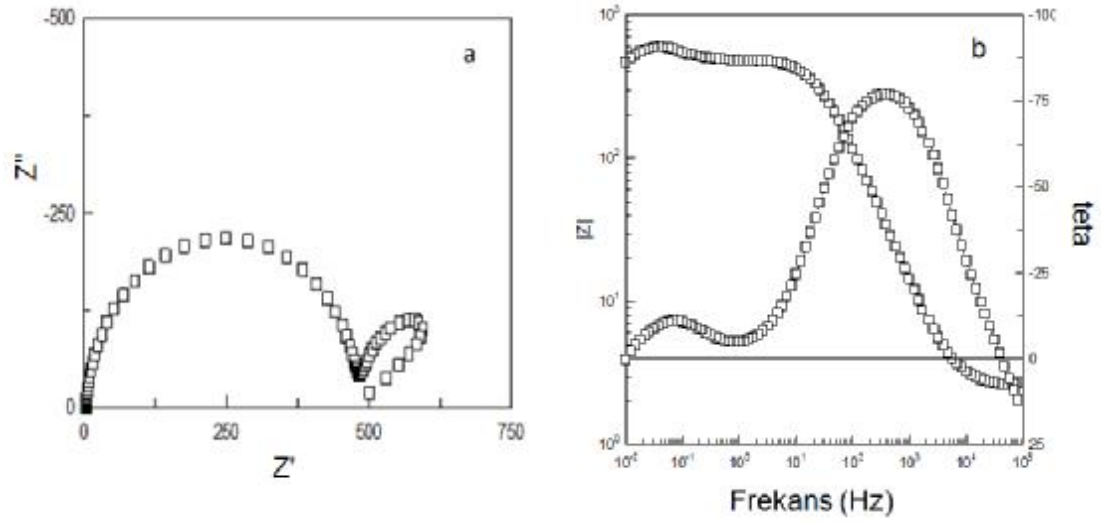


M: Metal,
E: Metalin elektrolit içindeki potansiyeli,
E': Zeta potansiyeli,
OHP: Dış Helmholtz tabakası,
C: Çift tabakanın kapasite değeri,
Rt: Yük transfer direnci,
Rd: Difüz tabaka direnci,
Rp: polarizasyon direnci

ŞEKİL 4.1. Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı (a) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları ; kabul edilen genel şema (b) önerilen yeni şema (Erbil, 1987).

AC impedans yöntemi ile metal yüzeyinde uygulanan küçük genlikli alternatif akım ile yüzey yapısı fazla değişmeden, metalin yüzeyinde oluşan direnç ve yapı hakkında bilgi sahibi olma olasılığı vardır. Bu yöntem ile belirlenen direnç, polarizasyon direnci olup, yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili dirençlerin toplamı hakkında bilgi edinilebilmektedir (Erbil, 1987). Alternatif akım yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrileri, eşdeğer devre modelleri ve devre elemanları anodizing uygulanan aluminyumun dayanımlarının açıklanmasında yol göstericidir (Scully, 1993).

Şekil 4.1.a'da 0,4 M H_2SO_4 içerisinde 5 dakika bekletilen çıplak aluminyumun Nyquist ve Bode eğrileri, sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak 10^5 – 10^{-3} Hz frekans aralığında elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Çıplak aluminyum çalışma elektrotu için Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri.

Şekil 4.2.a'da görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan ikinci lup görülmektedir. Her iki lupda yarım daire şeklindedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~514,5Ω olup,bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktasını karşılayan değer ~2,67Ω dur ve bu çözelti direncidir. Düşük frekans bölgesinde oluşan ikinci yarı lup metal üzerindeki örtüye aittir ve korozyon ürünlerinin metal yüzeyinde bir film oluşturduğu söylenebilir. Örtünün sıkı ve koruyucu olması ölçüsünde oluşan kuyruk dik bir konum alır (Erbil, 2012). Şekilde görülen yarım daire şeklindeki lup ardından oluşan ikinci lup geriye döndüğü için metal üzerinde oluşan korumanın dayanıklı olmadığını göstermektedir.

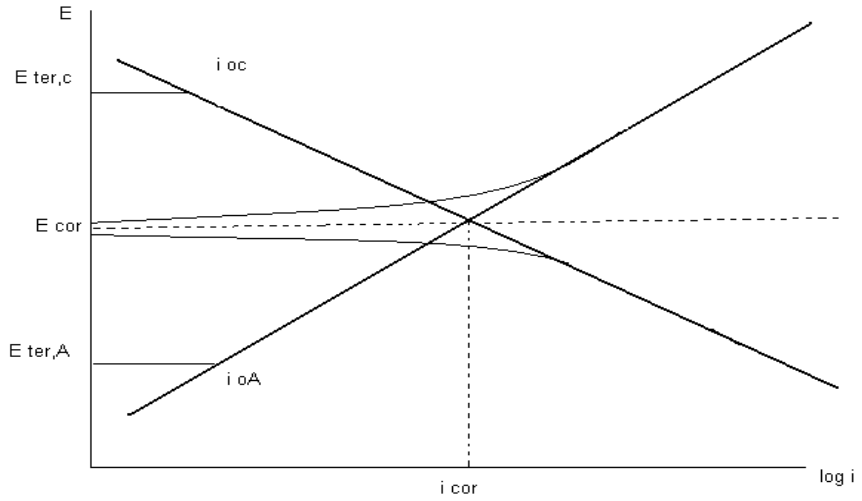
Şekil.4.2.b'de Yüksek frekans bölgesi, yüzeye kadar ulaşabilen çözeltinin etkisini belirlemek için önemli iken,toplam polarizasyon direncinin belirlenmesi için düşük frekans bölgesinde ulaşılan direnç değerinin de mutlaka doğrulukla belirlenmesi gerekir. Nyquist diyagramlarının tüm frekans aralığındaki değişimi ve özellikle yüksek ve düşük frekans bölgelerinde , öncelikli olarak değerlendirilmek üzere,toplam impedans (Z) ile faz açısının (Θ) frekansla değişimini gösteren Bode diyagramlarıdan da yaralanılır. Frekansın sıfır ve sonsuz olduğu koşullarda faz açısı sıfır olmalıdır. Ara frekans değerlerinde faz açısının bir maksimum değere kadar

değiştiği görülmektedir. Faz açısının maksimum olduğu frekanslar Nyquist diyagramının maksimum noktasına karşılıktır (Erbil, 2012). Bode eğrisinde görülen bölge (10^{5}-10^{-2}Hz) aralığında,doğal oksit tabakasının direnci ve yüzeydeki porlarda oluşan yük transfer direncinin etkilerinin göstermektedir.

Şekil'den de görüldüğü gibi faz açısının maksimum olduğu frekans değeri ($1{,}4.10^{3}$ Hz), Nyquist diyagramının maksimum noktasına karşılıktır. Düşük frekans bölgesinde görülen yarı eliptik lup'un faz açısının maksimum olduğu nokta (-$1{,}33.10^{-2}$ Hz) belirlenerek, böylece faz açısının düşük frekanslarda da artacağı söylenebilir.

4.1.2. Akım- Potansiyel Eğrilerisi

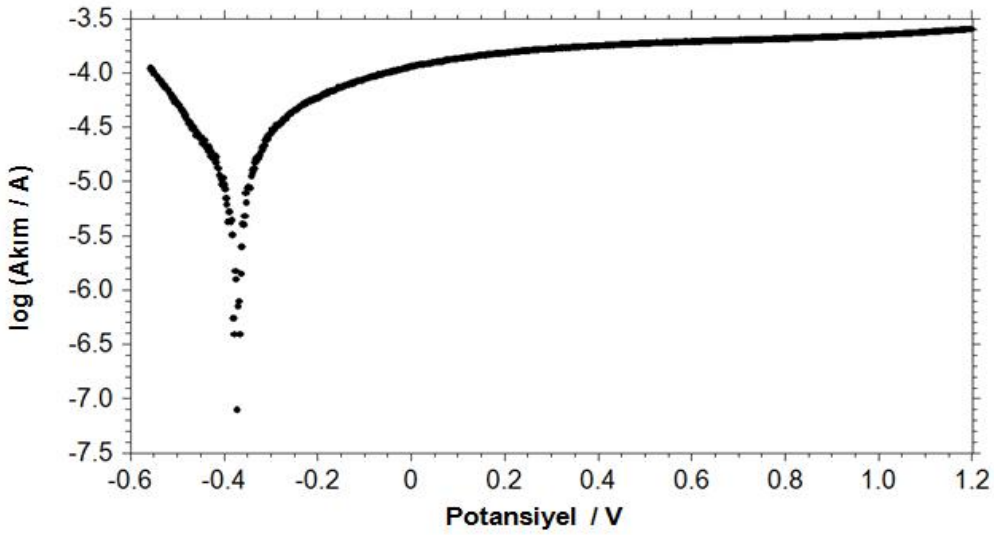
Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım, korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir (Şekil 4.3.). Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkısını en aza indirmek içindir (Doğru, 2007).



Şekil 4.3. Korozyon akımının, ikor ,belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, Ekor , ekstrapolasyonu (Erbil, 2012).

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir (Erbil, 2012).

Bu çalışmada, çıplak aluminyum elektrotun, 0,4 M H_2SO_4 içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, -0,552 ile 1,2 V'luk potansiyel aralığında, 5 mV/s tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.4.'de görülmektedir



Şekil 4.4. Çıplak aluminyum çalışma elektrotu için akım-potansiyel eğrisi.

Şekil 4.4.'de Anodik ve katodik bölgede görülen eğrilerin extrapole edilerek kesiştiği noktadaki potansiyel - 0,371 V dur. Bu potansiyelde geçen akım - $3{,}468 \times 10^{-3}$ mA dir . Bu potansiyelinden itibaren (- 0,371 V) soy potansiyele gidildikçe akım önce hızlıca artmaktadır daha pozitif potansiyellerde ise daha yavaş artarak bir sınır değere yaklaştığı görülmektedir. Aluminyumun anodik çözünmesi ve tersinir elektrot potansiyeli:

$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e- \qquad (4.5)$$

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

$$\mu_o\, Al^{+3} + R \times T \times \ln a\, Al^{+3} - \mu_o\, Al - R \times T \times \ln a\, Al - 3 \times F \times E = 0$$

$$E_{Al/Al+3} = [(\mu_o\, Al^{+3} / 3 \times F) \times 4{,}18 + (2{,}303 \times R \times T \times \log Al^{+3}) / 3 \times F]$$

$$E_{Al/Al+3} = (115000 / 3 \times 96500) \times 4{,}18 + 0{,}0197 \times \log Al^{+3}$$

$$E_{Al/Al+3} = 1{,}663 + 0{,}0197 \times \log a\, Al^{+3}$$

Bu anodik bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmektedir. Şekil 4.4.'de eğride görüldüğü gibi çözünmeden kaynaklanan akım artışı -0,371 V 'dan 0,4020 V'a kadar devam etmektedir. 0,4020 V akım değeri; $1{,}76 \times 10^{-4}$ mA iken 1,19 V potansiyelde $2{,}51 \times 10^{-4}$ mA'dir. Böylece akım değerinin çok fazla değişmediği

görülmektedir. Bu potansiyeller arasında aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik ($Al_2O_{3(k)}$) oluşturması olasıdır. Bu olayı aşağıdaki tepkime ile gösterebiliriz.

$$2Al^{+3}{}_{(aq)} + 3H_2O_{(s)} <---> Al_2O_{3\,(k)} + 6H^+_{(aq)} \quad (4.6)$$

Buna karşın katodik tepkime genellikle oksijen ve/veya hidrojen indirgenmeleri olur . Bu olayların tersinir elektrot potansiyelleri;

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)}\ (P_{H2}=1atm) \quad (4.7)$$

$E_{H+/H2} = R \times T / F \ln aH^+$

$E_{H+/H2} = -0{,}0592\ pH$

$$1/2\,O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\,OH^-\ (P_{O2}=1atm) \quad (4.8)$$

$E_{O2/OH-} = -0{,}40 + R \times T / F \times \ln pO_{2(g)}{}^{1/2} / a^2OH^-$

$E_{O2/OH-} = -0{,}40 - 0{,}059 \times pOH$

$pOH + pH = 14$

$E = 1{,}23 - 0{,}059 \times pH$

olarak hesaplanır. Görüldüğü gibi O_2 indirgenmesi hidrojenden 1,23 V daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmektedir. İndirgenmek üzere kullanılan oksijen çözeltide bulunan oksijendir. Oksijenin çözünürlüğü çözelti içerisindeki belirli miktarda olduğundan sınır akımına gider. Hemen hidrojen indirgenmeye başlar.

Çıplak aluminyum için -0,371 V/ -0,557 V potansiyel aralığında gerçekleşen katodik olaylar;

$$\mathbf{½O_{2(g)}} + 2\,H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow H_2O \quad (4.9)$$

$$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e \rightarrow H_{2(g)} \quad (4.10)$$

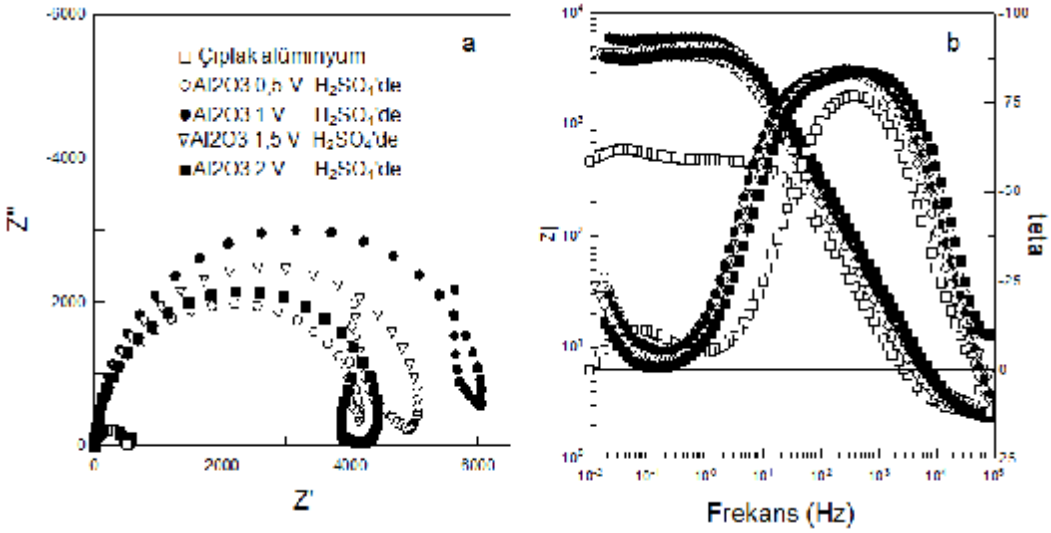
olmaktadır.

4.2. Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi

4.2.1. Anodizing İşleminde Uygun Potansiyelin Belirlenmesi

4.2.1.1. AC İmpedans Ölçümleri

Şekil 4.5.'de çıplak ve farklı potansiyellerde (0,5; 1; 1,5; 2 V) 0,4 M H_2SO_4 içerisinde 30 dakika anodizing işlemi uygulanan aluminyumun, sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak 10^5 – 10^{-3} Hz frekans aralığında,0,4 M H_2SO_4 içerisinde 5 dakika bekletilerek alınan Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.5. Çıplak aluminyum ile farklı potansiyellerde (0,5-2 V) anodizing uygulanan çalışma elektrotları için (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.

Anodizing işlemi metal yüzeyinde oksit oluşumunu sağlayarak, aluminyumun dayanıklılığını artırmıştır. Bu işlem aluminyumun metalik görünüşünün korunduğu tek yüzey işlemidir. Anodik kaplamalar küçük ve muntazam gözeneklidir. Gözenek boyutu genelde anodizasyon voltajına bağlıdır. Tipik olarak 1 nm/V mertebesindedir. Değişik elektrolitler kullanarak 10 ~ 250 nm çapında gözenek elde etmeyi mümkün kılınabilir (Sheasby, 1993).

Şekil 4.5.a.' da görüldüğü gibi sülfürik asit içerisindeki 0,5 V (○) potansiyel değerinde 30 dakika boyunca anodizing uygulanan aluminyum elektrota ait Nyquist ve Bode eğrisi incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra tekrar açılan ikinci lup görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~4205 Ω olup bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar ve bu değer ~2,778 Ω dur.

1 V (●) potansiyelde anodizinge tabi tutulan elektrotlara ait eğriye bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde açılan ikinci lup görülmektedir. Elde edilen polarizasyon direnç değeri ~6105 Ωdur . Çözelti direnci ise ~2,876 Ω dur.

1,5 V (▽) anodizing potansiyeli ile elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra tekrar açılan ikinci lup görülmektedir. Polarizasyon direnci ~4893 Ω olup, çözelti direnci ise ~2,931 Ω dur.

2 V (■) anodizing işlem potansiyeli ile elde edilen eğriye bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra tekrar açılan ikinci lup görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 4302 Ω olup bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar ve bu değer ~2,395 Ω dur.

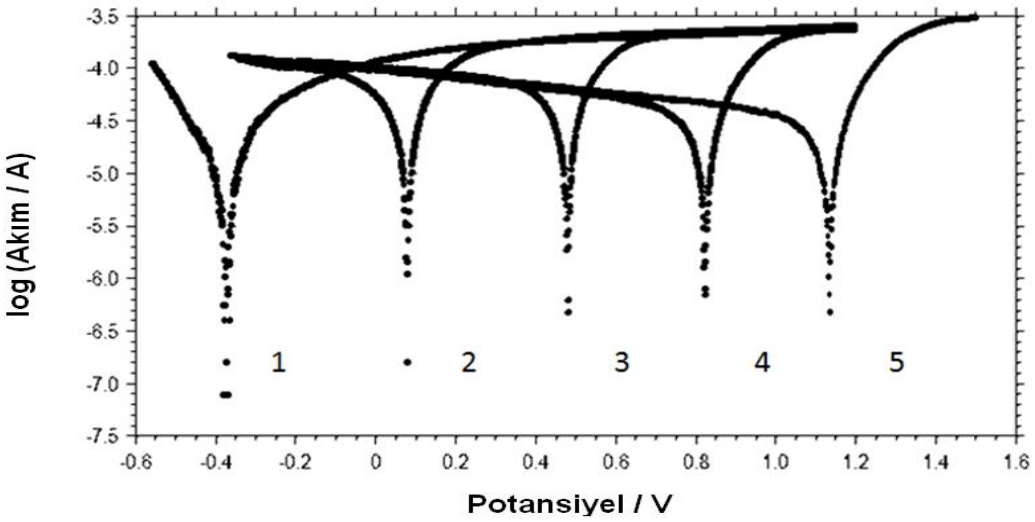
Düşük frekans bölgesinde 10^{-1} ile 10^{-2} Hz değerleri arasındaki bölgede indüktif etkinin varlığı görülmektedir . Düşük frekans bölgesinde oluşan indüktif etki, yeniden oluşan aktif bölgelerin relaksa (durulması) olması (Barsoukov ve ark, 2005, Amstrong ve ark, 1972) ve aktif bölgelerde elektroaktif türlerin yeniden oluşması ile ilgilidir (Amstrong ve ark, 1972). Şekil 4.5.'den görüldüğü gibi bu bölgede (10^{-1} ile 10^{-2} Hz) meydana gelen indüktif etkinin etkisiyle; bariyer tabakanın çözünmeye başladığı söylenebilir.

Şekil 4.5.b.'den de görüldüğü gibi faz açısının (80^{o}) maksimum olduğu frekans değeri (˜4.10^{3} Hz), Nyquist diyagramının maksimum noktasına karşılıktır. Faz açısı çıplak aluminyumda 75^{o} iken anodizing uygulan aluminyumda 80^{o} e

artmıştır. Böylece Bode diyagramlarından elde edilen eğrilere göre anodizing işlemi sonucu oluşan polarizasyon dirençleriyle orantılı olarak faz açısılarının (Ɵ) arttığı ve yarım daire şeklideki lupların oluşumuyla frekans aralığının'da genişlediği görülmektedir. Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesi, aluminyum yüzeyindeki poröz tabakanın davranışını, düşük frekans bölgesi ise bariyer tabakanın davranışını belirlemektedir (Moutarlier, 2003).

4.2.1.2. Akım - Potansiyel Eğrileri

Şekil 2.1.2'de çıplak ve farklı potansiyellerde (0,5; 1; 1,5; 2 V) 0,4 M H_2SO_4 içerisinde 30 dakika anodizing işlemi uygulanan aluminyumun, sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, açık devre potansiyeli ile 1,5 V'luk potansiyel aralığında, 5 mV/s tarama hızıyla 0,4 M H_2SO_4 içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.6. Çıplak aluminyum ve farklı potansiyellerde (0,5-2 V) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için akım-potansiyel eğrileri. **1.** Çıplak aluminyum, **2.** 0,5 V'da **3.** 1 V'da, **4.** 1,5 V'da, **5.** 2 V 'da

Şekil 4.6. incelendiğinde, çıplak aluminyum için akım-potansiyel davranışları 4.1.2'de açıklanmıştır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi farklı potansiyellerde (0,5; 1; 1,5; 2 V) anodizing uygulaması aluminyum'un (1) denge potansiyelini daha pozitif

potansiyellere kaydırmıştır. Bu değer çıplak aluminyum için -0,371 V iken, 0,5 V (2) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için 0,0809 V olmaktadır. Bu potansiyelde geçen akım $1,6x10^{-4}$ mA dir. 0,0809 V'dan itibaren soy potansiyele gidildikçe akım önce artmakta,daha pozitif potansiyellerde ise daha yavaş artarak bir sınır değere yaklaştığı görülmektedir. Aluminyumun anodik çözünmesi ve tersinir elektrot potansiyeli (4.5) numaralı denklemde verilmiştir. Bu anodik bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmektedir. Şekil 4.6'da eğride görüldüğü gibi çözünmeden kaynaklanan akım artışı 0,0809 V'dan 0,3978 V'a kadar devam etmektedir. 0,3978 V akım değeri; $1,82x10^{-4}$ mA iken 1,19 V potansiyelde $2,51x10^{-4}$ mA'dir. Böylece akım değerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Bu potansiyeller arasında aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik ($Al_2O_{3(k)}$) oluşturması olasıdır. Bu olay (4.6) numaralı tepkime ile gösterilmektedir. Buna karşın katodik tepkime genellikle oksijen ve/veya hidrojen indirgenmeleri olur. 0,0809 V/ -0,337 V potansiyel aralığında gerçekleşen katodik olaylar (4.9), (4.10) numaralı tepkimelerle verilmektedir.

1 V (3)'da anodizing işlemi uygulanan aluminyum için denge potansiyeli 0,4810 V olmaktadır. Bu potansiyelde geçen akım $4,7x10^{-4}$ mA dir. 0,4810 V'dan itibaren soy potansiyele gidildikçe akım önce artmakta,daha pozitif potansiyellerde ise daha yavaş artarak bir sınır değere yaklaştığı görülmektedir. Aluminyumun anodik çözünmesi ve tersinir elektrot potansiyeli (4.5) numaralı denklemde verilmiştir. Bu anodik bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmektedir. Şekil 4.6'da eğride görüldüğü gibi çözünmeden kaynaklanan akım artışı 0,4810 V'dan 0,737 V'a kadar devam etmektedir. 0,737 V'da akım değeri; $2,06x10^{-4}$ mA iken 1,19 V potansiyelde $2,51x10^{-4}$ mA'dir. 1 V'da anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumun denge potansiyelinden daha soy potansiyellerdeki akım-potansiyel davranışı incelendiğinde; ~ 0,737 V ile ~ 1,19 V potansiyeller arasında pasif davranış göstererek akım değerlerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu potansiyeller arasında aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik ($Al_2O_{3(k)}$)oluşturması olasıdır. Bu olay (4.6) numaralı tepkime ile gösterilmektedir. Buna karşın katodik tepkime genellikle oksijen ve/veya hidrojen indirgenmeleri olur.

0,4810 V /-0,319 V potansiyel aralığında gerçekleşen katodik olaylar (4.7), (4.8) numaralı tepkimelerle verilmektedir.

1,5 V(4)'da anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için denge potansiyeli 0,8241 V olmaktadır. Bu potansiyelde geçen akım $7x10^{-4}$ mA dir. 0,8241 V'dan itibaren soy potansiyele gidildikçe akım önce artmakta, daha pozitif potansiyellerde ise daha yavaş artarak bir sınır değere yaklaştığı görülmektedir. Aluminyumun anodik çözünmesi ve tersinir elektrot potansiyeli (4.5) numaralı denklemde verilmiştir. Anodik bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmektedir. Şekil 4.6'daki eğride görüldüğü gibi çözünmeden kaynaklanan akım artışı 0,8241 V'dan 1,1447 V'a kadar devam etmektedir. 1,1447 V'da akım değeri; $2,32x10^{-4}$ mA iken 1,19 V potansiyelde $2,51x10^{-4}$ mA'dir. 1,5 V'da anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumun denge potansiyelinden daha soy potansiyellerdeki akım-potansiyel davranışı incelendiğinde; ~ 0,8241 V ile ~ 1,19 V potansiyeller arasında pasif davranış göstererek akım değerlerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu potansiyeller arasında aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik ($Al_2O_{3(k)}$) oluşturması olasıdır. Bu olay (4.6) numaralı tepkime ile gösterilmektedir. Buna karşın katodik tepkime genellikle oksijen ve/veya hidrojen indirgenmeleri olur. 0,8241 V /-0,34 V potansiyel aralığında gerçekleşen katodik olaylar (4.7), (4.8) numaralı tepkimelerle verilmektedir.

2 V (5) anodizing işlemi uygulanan aluminyum'da denge potansiyeli çıplak aluminyuma kıyasla daha pozitif potansiyele kayarak 1,134 V olduğu görülmektedir. Bu potansiyelde geçen akım $3,16x10^{-6}$ mA dir. 1,134 V'dan itibaren soy potansiyele gidildikçe akım önce artmakta,daha pozitif potansiyellerde ise daha yavaş artarak bir sınır değere yaklaştığı görülmektedir. Aluminyumun anodik çözünmesi ve tersinir elektrot potansiyeli (4.5) numaralı denklemde verilmiştir. Bu anodik bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmektedir. Şekil 4.6'daki eğride görüldüğü gibi çözünmeden kaynaklanan akım artışı 1,134 V'dan 1,382 V'a kadar devam etmektedir. 1,382 V'da akım değeri; $2,69x10^{-4}$ mA iken 1,49 V potansiyelde $3,01x10^{-4}$ mA'dir. 2 V'da anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumun denge potansiyelinden daha soy potansiyellerdeki akım-potansiyel davranışı incelendiğinde; ~ 1,382 V ile ~ 1,49 V potansiyeller arasında pasif davranış

göstererek akım değerlerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu potansiyeller arasında aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik ($Al_2O_{3(k)}$)oluşturması olasıdır. Bu olay (4.6) numaralı tepkime ile gösterilmektedir. Buna karşın katodik tepkime genellikle oksijen ve/veya hidrojen indirgenmeleri olur. 1,134 V /-0,365 V potansiyel aralığında gerçekleşen katodik olaylar (4.7), (4.8) numaralı tepkimelerle verilmektedir.

En uygun potansiyeli seçmek için Nyquist ve Bode diagramları ile akım-potansiyel eğrileri birlikte incelendiğinde; impedans ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre farklı potansiyellerde (0,5;1;1,5;2 V) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için gözlenen en yüksek film direncinin 1 V anodizing potansiyel değerinde oluştuğu gözlenmiştir.

Akım-potansiyel eğrilerinde ise diğer potansiyellere kıyasla (0,5;1;1,5 V) en düşük akım değerinin 2 V anodizing potansiyeline ait olduğu belirlenmiştir. Bu potansiyel değeri (2 V) ile oluşturulan oksit tabakasının anodik karakter özellikte olması sebebiyle soy potansiyellerde aluminyumun çıplak koşullara göre daha iyi korunabileceği söylenebilir.

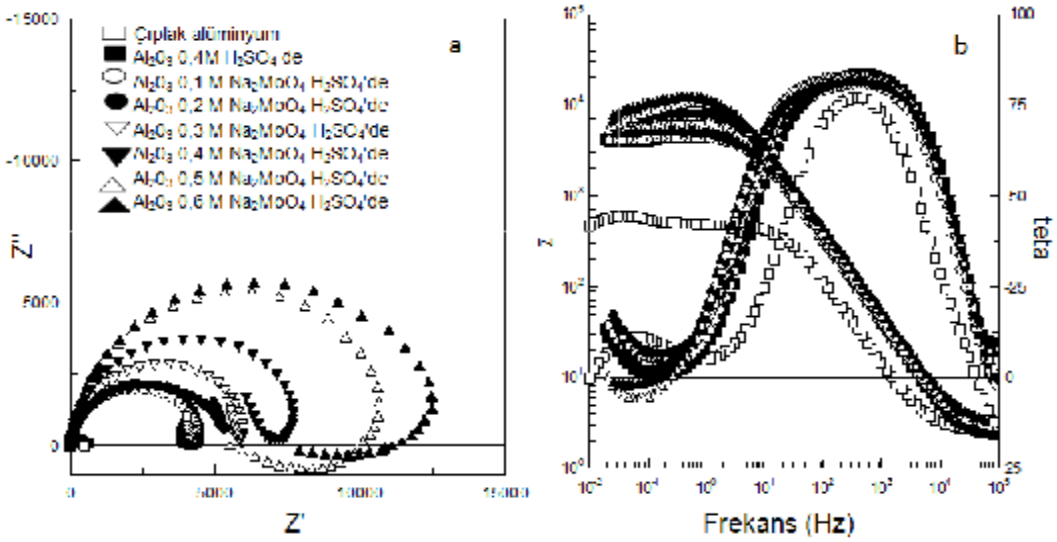
Elde edilen bulgulara göre: akım-potansiyel eğrilerinde Nyquist ve Bode diyagramlarında görüldüğü gibi daha kararlı bir oksit oluşturduğu için, en uygun anodizing potansiyeli 2 V olarak belirlenmiştir.

4.2.2. Anodizing İşleminde 0,4 M H_2SO_4 Elektroliti İçerisinde Yapılacak Olan Na_2MoO_4 Katkısının Derişiminin Belirlenmesi.

4.2.2.1. AC İmpedans Ölçümleri

Anodizing işlemi sırasında kullanılan 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine yapılacak olan Na_2MoO_4 katkısının etkili olduğu en uygun derişiminin belirlenmesi için 2 V potansiyelde 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine farklı derişimlerde (0,1-0,6 M) Na_2MoO_4 katkısı ilave edildikten sonra 30 dakika boyunca anodizing işlemi uygulandı. Bu koşullarda anot yüzeyinde oluşan Al_2O_3'ün değerlendirilmesi için 0,4 M H_2SO_4 içerisinde 5 dakika bekletilip, sabit sıcaklıkta (295 ^oK), atmosfere açık

koşullarda, karıştırılmadan, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak 10^5 – 10^{-3} Hz frekans aralığında alınan Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.7'de görülmektedir. Bu eğrilerde çıplak aluminyum ve 0,4 M H_2SO_4 elektrolitinde 2 V potansiyel uygulanan elektrotlara ait eğrilerle bulunan sonuçlar kıyaslanmaktadır.



Şekil 4.7. Çıplak, farklı derişimlerde (0,1-0,6 M) Na_2MoO_4 katkısı içeren ve içermeyen ortamda işlem gören aluminyum çalışma elektrotlarına ait (a) Nyquist ve (b) bode eğrileri.

Sülfürik asit içersine Na_2MoO_4 katkısı eklenmesiyle oluşan çözelti ortam asidik olduğundan (pH<4) renksizdir. Bu pH da molibdat iyonları monomer formda $[MoO_4]^{-2}$ bulunmaz. Çözelti muhtemelen birkaç polimerik iyonun karışımı halindedir. Bunlar $[Mo_7O_{24}]^{-6}$, $[Mo_8O_{26}]^{-4}$ yada $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{-8}$dir ($Mo^{+6}$). Bu polianyonlar, $[MoO_4]^{-2}$ ' den türemiştir. Monomerin iyonik yarıçapı 0,29nm dir. Polimerik iyon yapısı aşağıdaki reaksiyonla sembolize edilebilir ;

$$n\ MoO_4^{-2} + 2n\ H^+ \rightarrow H_{2n}(MoO_{4n}) \qquad (4.11)$$

Bu molekül dehidrate olabilir. Basit olarak polimerik form H_2MoO_4 (n=1) olarak sembolize edilebilir. Reaksiyon (4.11)'e göre polianyon proton tüketecektir. Molibdat konsantrasyonu arttıkça bu reaksiyon da artacaktır. pH gittikçe artacak iyonik şiddet düşecektir.

Katkılı elektrolit içerisindeki sisteme daha önceden belirlenen en uygun anodizing potansiyeli olan 2 V uygulandığında katotta bazı renk değişimleri gözlenmekte ve bu renk değişimi katkının derişimine göre farklılık göstermektedir. 0,1 M Na_2MoO_4 içeren 0,4 M H_2SO_4'de (○) anodizing uygulandığında katot yüzeyinin mavi-mor arası bir renk kaplandığı belirgin olarak görülmektedir. 0,2 M Na_2MoO_4 içeren 0,4 M H_2SO_4'de (●) anodizing uygulandığında katotdaki mavi renk oluşumu devam etmekte ve renk daha çok mavi olmaktadır. 0,3 M Na_2MoO_4 içeren 0,4 M H_2SO_4 (▽) olacak şekilde katkının derişimini arttırmaya devam ettiğimizde katottaki renk yavaş yavaş çözeltiye geçmeye başlamaktadır 0,4 M Na_2MoO_4 içeren 0,4 M H_2SO_4 (▼) olacak şekilde katkı ilavesinden sonra bu çözeltiye geçiş devam etmekte ve 0,5 M Na_2MoO_4 içeren 0,4M H_2SO_4 (Δ) elektrolitinde katotta herhangi bir renk gözlenmemesinin yanı sıra çözelti mavi renktedir. 0,6 M Na_2MoO_4 içeren H_2SO_4 (▲) derşimde ise çözeltideki mavi renk az miktardadır. Wilcox ve Gabe (1989) 'e göre molibdat içeren asit çözeltilerinde elektrolitik indirgenme molibden oksit hidratlarını verir. Bazı kaynaklar bu bileşiği H_xMoO_3 olarak formüle etmişlerdir.

X 1' e yakın değerde : $HMoO_3$ mavi
X 1,5' a yakın değerde : $H_{1,5}MoO_3$ kırmızı
X 2' e yakın değerde : H_2MoO_3 yeşildir.

H_xMoO_3'in oluşumuna ait indirgenme reaksiyonları şöyledir;

ilk indirgenme basamağında;

$$H_2MoO_4 + e^- + H^+ \rightarrow HMoO_3 + H_2(g) \quad \text{mavi} \qquad (4.12)$$

ikinci indirgenme basamağında;

$$H_2MoO_4 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2MoO_3 + H_2O \quad \text{yeşil} \qquad (4.13)$$

$$HMoO_3 + e^- + H^+ \rightarrow H_2MoO_3 \quad \text{yeşil} \qquad (4.14)$$

H_2MoO_3 bileşiği kararlı değildir ve aşağıdaki eşitliğe göre kımızı renkli $H_{1,5}MoO_3$ oksitine dönüşür.

$$2H_2MoO_3 \rightarrow 2H_{1,5}MoO_3 + e^- + H^+ \quad \text{kırmızı} \qquad (4.15)$$

$H_{1,5}MoO_3$ bileşiği de kararlı değildir ve zamanla aşağıdaki eşitliğe göre H_2MoO_3 polianyonunu verir.

$$2H_{1,5}MoO_3 + 2H_2O \rightarrow 2H_2MoO_4 + 3e^- + 3H^+ \qquad (4.16)$$

Molibdat iyonları, polianyon formunda (Mo^{+6}) bulunur anodizasyon sırasınca farklı molibden oksitleri, molibdat konsantrasyonuna bağlı olarak oluşur. Düşük molibdat konsantrasyonları için (Mo^{+4}) ve (Mo^{+5}) değerlikleri arasındaki oksiti oluşmaktadır. Yüksek molibdat konsantrasyonları için (Mo^{+5}) değerliğine daha yakındır. Bu durum anodizing sistemindeki renk değişimlerini açıklamaktadır. Molibdenin +5 değerliği en kararlı halidir. Bu nedenle mavi renkli $HMoO_3$ oksiti diğerlerine kıyasla kararlıdır (Moutarlier ve ark., 2005).

Yüzeyde aluminyum oksit gelişimi sırasında çözeltide oluşan (O^{-2}) anyonu elektrik alanı altında elektrolit-oksit ara yüzeyinden, aluminyum-oksit ara yüzeyine hareket eder. Al^{+3} katyonu aluminyum yüzeyinden, oksit-elektrolit arayüzeyine elektrik alanı altında göç eder. O^{-2} ve Al^{+3} birlikteliği, sadece aluminyum-oksit arayüzeyinde, poröz aluminyum oluşumuna izin verir. Aksine elektrolit-oksit arayüzeyinde kolloidal film aktiftir. Bunun sebebi aluminyum katyon enjeksiyonudur.

Anodik filimde elektrolit türlerinin birlikteliğine (sülfür ve molibden) birçok çalışmada bahsedilmiştir (Thompson, 1997; Thompson ve ark., 1983; Mozaley ve ark., 2001; J.R. Morlidge ve ark.,1999; Shimizu ve ark.,1999).

Aluminyum katyon ve sülfat anyonlarının birlikteliğini düşündüğümüzde literatürde (Thompson, 1997; Thompson ve ark., 1983) $Al_2(SO_4)_3$ bileşimi anodik film olarak tanıtılabilir. Tahmini reaksiyon şu olabilir;

$$2Al^{+3}+3SO_4^{-2}\rightarrow Al_2(SO_4)_3 \quad (4.17)$$

Aynı hipoteze göre,molibden de aluminyum ile işbirliği yapabilir ve reaksiyonu şu olabilir;

$$2Al^{+3}+3HMoO_3\rightarrow Al(MoO_3)_3+3H^{+} \quad (4.18)$$

Sülfat ve molibden bileşikleri kıyaslandığında sülfat iyonlarının hareketi büyük iyonik çapa sahip molibdat anyonları karşısında hızlıdır. Bu nedenle aluminyum-oksit ara yüzeyinde sülfat iyonları daha çok bulunur. Molibdat anyonu ise anodik tabaka üzerine göç eder. Elektrolit oksit arayüzeyinde oksit porları yeniden düzenlenir. Molibdat konantrasyonu arttıkça yüzeydeki oksit porlarının gittikçe azalması beklenir. Bunun sonucu olarak impedans değerlerinde polarizasyon direncinin giderek artması beklenir (Moutarlier ve ark., 2005).

Şekil4.7.a.'da görüldüğü gibi 0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,1 M Na_2MoO_4 (○) katkısı eklenmesiyle 30 dakika boyunca anodizing uygulanan aluminyum elektrotun 0,4 M H_2SO_4 içerisindeki Nyquist ve Bode eğrisi incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapanmadan tekrar açılan ikinci lup görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~4352 Ω olup bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar ve bu değer ~3,075 Ω dur. Bu konsantrasyonda molibdenin (Mo^{+4}) ve (Mo^{+5}) değerlikleri arasındaki oksiti oluşmaktadır. Kırmızı renklidir ve katot yüzeyinde bulunan (Mo^{+5}) değerlikli mavi $HMoO_3$ oksiti ile karışarak mavi-mor arası rengi oluşturmaktadır . $H_{1,5}MoO_3$ oksiti eşitlik (4.15) a göre oluşur kararlı değildir ve zamanla eşitlik (4.16) 'a göre H_2MoO_4 polianyonunu verir. Eşitlik (4.18) de öne

sürüldüğü gibi oluşan oksit ne kadar kararlıysa aluminyum oksit yüzeyindeki etkinliği ve porları kapaması o kadar iyi olacaktır.

0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,2 M Na_2MoO_4 (●) katkısı eklenmesi sonucu elde edilen impedans eğrisi 0,1 M katkı eklenmesi sonucu oluşan eğride olduğu gibi yüksek frekaslarda kapanmadan tekrar açılmaktadır. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~5174 Ω olup bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar ve bu değer ~2,515 Ω dur. Eklenen Na_2MoO_3 derişimi arttıkça oluşan molibden oksitin kararlılığı artacaktır. Bunu katotdaki mavi rengin artmasından anlayabiliriz.

0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,3 M Na_2MoO_4 (▽) katkısı eklenmesiyle 30 dakika boyunca anodizing uygulanan aluminyum elektrota ait Nyquist ve Bode eğrisi incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde diğerlerinden farklı olarak kapandıktan sonra açılan ikinci lup görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~5949 Ω olup, bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar ve bu değer ~2,748 Ω dur. Şekil 4.7' de görüldüğü gibi molibdat konsantrasyonu arttıkça polarizasyon direncinde belirgin artış görülmektedir.

0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,4 M Na_2MoO_4 (▼) katkısı eklenmesiyle 30 dakika boyunca anodizing uygulanan aluminyum elektrota ait Nyquist ve Bode eğrisi incelendiğinde 0,3 M katkı eklenmesi sonucu oluşan eğride olduğu gibi yüksek frekanslarda kapandıktan sonra tekrar açılmaktadır. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~7502 Ω olup bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar ve bu değer ~2,724 Ω dur. Artan molibdat konantrasyonuyla birlikte görülen polarizasyon direncindeki belirgin artış devam etmektedir.

0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,5 M Na_2MoO_4 (Δ) katkısı eklenmesiyle 30 dakika boyunca anodizing uygulanan aluminyum elektrota ait Nyquist ve Bode eğrisi incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapanmadan açılan ikinci lup görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri

~9827 Ω olup bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar ve bu değer ~2,968 Ω dur.

Yüksek molibdat konsantrasyonları için (Mo^{+5}) değerliğine daha yakındır. Molibdenin +5 değerliği en kararlı halidir. Bu nedenle mavi renkli $HMoO_3$ oksiti diğerlerine kıyasla kararlıdır. Katotda oluşan molibdenin mavi oksiti çözünerek çözeltiye geçmektedir. Beklenildiği gibi molibdat konsantrasyonu arttıkça yüzeydeki oksit porlarının gittikçe azaldığını, bunun sonucu olarak impedans değerlerinde polarizasyon direncinin giderek arttığını Şekil 4.7' de görülmektedir.

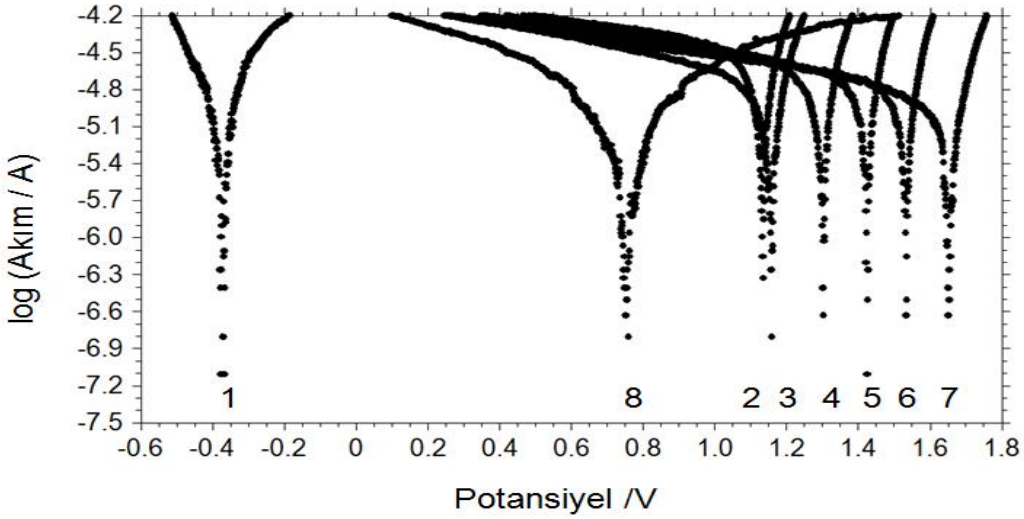
0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,6 M Na_2MoO_4 (▲) katkısı eklenmesiyle 30 dakika boyunca anodizing uygulanan aluminyum elektrota ait Nyquist ve Bode eğrisi incelendiğinde, eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~11511 Ω olup bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar ve bu değer ~3,336 Ω dur. Bu derişimde de artan molibdat konsantrasyonuna karşılık polarizasyon direncindeki artmaya rağmen daha düşük derişim olan 0,5 M Na_2MoO_4 de görülen direnç değerinden çok da fazla değildir. En uygun derişimi seçmek için akım potansiyel eğrileri de incelenmelidir.

Şekil 4.7.b.'de verilen Bode diyagramlarında ise anodizing işlemi sonucu oluşan polarizasyon dirençleriyle orantılı olarak faz açısılarının (Θ) arttığı ve yarım daire şeklideki lupların oluştuğu frekans aralığının genişlediği görülmektedir. Faz açısı çıplak aluminyumda 75^o iken anodizing uygulan aluminyumda 80^o e artmıştır. Bilindiği gibi θ faz açısı değeri ne kadar yüksekse oksit fimin etkisi o kadar yüksektir. Bu değer doğal kapasitörde 90 derecedir. Bode diyagramlarından elde edilen eğrilere göre anodizing işlemi sonucu oluşan polarizasyon dirençleriyle orantılı olarak faz açısılarının (Θ) arttığı ve yarım daire şeklideki lupların oluşumuyla frekans aralığının'da genişlediği görülmektedir.

4.2.2.2. Akım-Potansiyel Eğrileri

Anodizing işlemi sırasında kullanılan 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine yapılacak olan Na_2MoO_4 katkısının etkili olduğu en uygun derişiminin belirlenmesi için belirlenen 2 V potansiyelinde 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine farklı

derişimlerde (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 M) Na_2MoO_4 katkısı ilave edilip 30 dakika boyunca anodizing işlemi uygulandıktan sonra 0,4 M H_2SO_4 içerisinde 5 dakika bekletilip , sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, açık devre potansiyeli ile 1,8 V' luk potansiyel aralığında, 5 mV/s tarama hızıyla 0,4 M H_2SO_4 içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.8. Çıplak, farklı derişimlerde (0,1-0,6 M) Na_2MoO_4 katkısı içeren ve içermeyen ortamda işlem gören aluminyum çalışma elektrotlarına ait akım-potansiyel eğrileri. **1.** Çıplak aluminyum, **2.** 0,4M H_2SO_4'de, **3.** 0,1 M Na_2MoO_4 **4.** 0,2 M Na_2MoO_4, **5.** 0,3 M Na_2MoO_4, **6.** 0,4 M Na_2MoO_4, **7.** 0,5 M Na_2MoO_4, **8.** 0,6 M Na_2MoO_4 ilavesiyle.

(1) Çıplak aluminyumun ve (2) 2V potasiyelde 0,4 M H_2SO_4 içerisinde anodizing uygulanarak 0,4 M H_2SO_4 içerisinde alınan akım potansiyel eğrileri sırasıyla başlık 4.1.2 ve 4.2.1.2' de incelendi. Anodik tepkimenin (4.6) numaralı yarı tepkimeye göre gerçekleşmesine ek olarak molibdat varlığı ile elektrolit-oksit ara yüzeyinde (4.17). ve (4.18). tepkimelere göre kolloidal film olabilir. Katodik tepkimeler ise (4.7). ve (4.8). yarı tepkimelere göre daha önce bahsedildiği üzere oksijen indirgenmesi ve daha sonrasında hidrojen indirgenmesi şeklindedir. Katot yüzeyinde bu indirgenmelere ek olarak çözeltide molibdat varlığında ve derişimine bağlı olarak tepkime (4.12), (4.13) ve (4.14) 'e göre molibdat indirgenmesi de görülmektedir. Yüzeyde oluşan molibden oksitin katot yüzeyindeki hidrojen gazı çıkışını arttırması olasıdır. Daha önce bahsedildiği gibi oluşan anyonların anodik

tabaka üzerine göç etmesi, elektrolit oksit arayüzeyinde oksit porlarının yeniden düzenlenmesi ve molibdat konantrasyonu arttıkça yüzeydeki oksit porlarının gittikçe azalması beklendiğinden akım potansiyel değerlerinde de alümiyumun çözünerek çözeltiye geçtiği potansiyelin daha pozitif değerlere kayması beklenir. Şekil 4.8.a'da; 0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,1 M Na_2MoO_4 (3) katkısı eklenmesiyle 30 dakika boyunca anodizing uygulanan aluminyum elektrotun 0,4 M H_2SO_4 içerisindeki akım potansiyel eğrisi incelendiğinde denge potansiyeli 1,168 V olduğu ve bu değerin sadece 0,4 M H_2SO_4 (2) içerisinde anodizing uygulanarak 0,4 M H_2SO_4 içerisinde alınan akım potansiyel eğrisiyle kıyaslandığında aluminyumun çözeltiye geçtiği potansiyelin katkılı olanda daha pozitif değerde olduğu görülmektedir. Derişimi arttırdığımızda bu değer daha pozitif değerlere kaymaktadır. 0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,2 M Na_2MoO_4 (4) katkısı eklenmesiyle denge potansiyeli 1,309 V'a, 0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,3 M Na_2MoO_4 (5) katkısı eklenmesiyle 1,433 V'a, 0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,4 M Na_2MoO_4 (6) katkısı eklenmesiyle 1,546 V'a , 0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,5 M Na_2MoO_4 (7) katkısı eklenmesiyle 1,663 V'a kaymıştır. Bu artış 0,4 M H_2SO_4 elektrolitine 0,6 M Na_2MoO_4 (8) katkısı ilavesinde son bulmakla beraber 0,761 V a gerilemiştir. Bunun sebebi (4.11) numaralı tepkimeye göre molibdat derişimi arttıkça ortamdaki hidrojen iyonlarının tükenmesi pH ın artarak ortamın bazik olması olabilir.

Nyquist - Bode diagramı ile akım-potansiyel eğrileri birlikte değerlendirildiğinde anodizing işleminde 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine yapılacak olan Na_2MoO_4 katkısının etkili olduğu en uygun derişimin 0,5 M olduğu görülmektedir.

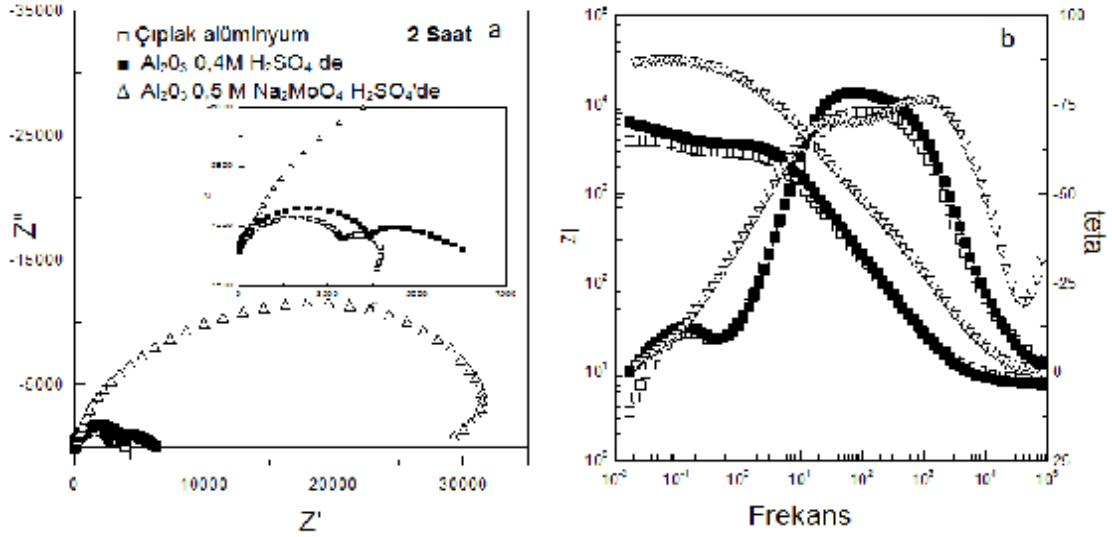
4.3. Anodizing İşlem Koşulları Belirlenen Al/Al_2O_3'in Korozyon Davranışları

Bölüm 4.2'de elde edilen deneysel bulgulardan anodizing işlemi için en uygun potansiyel (2 V), süre (30 dk) ve Na_2MoO_3 derişimi 0,5 M olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda oluşturulan oksitin, korozyon davranışları elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır.

4.3.1. % 3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Ölçümler

4.3.1.1. AC İmpedans Ölçümleri

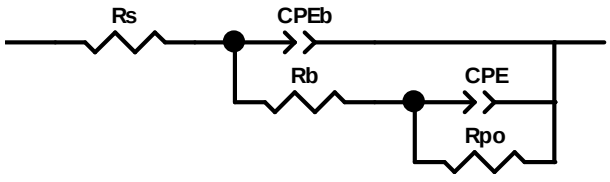
Çıplak, 0,4 M H_2SO_4'de 0,5 M Na_2MoO_4 içeren ve içermeyen koşullarda elde edilen elektrotlarla, % 3,5 NaCl içerisinde sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan,kararlı açık devre potansiyeline ulaştıktan sonra, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak 10^5 – 10^{-3} Hz frekans aralığında alınan ölçümlerle Nyquist ve Bode Eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Çıplak (□) ile katkısız (■) ve katkılı (Δ) ortamda işlem gören aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.

Şekil 4.9'a da görüldüğü gibi çıplak aluminyum ile elektotların yüzeyinde sülfürik asit elektrolitinde Na_2MoO_4 katkılı ve katkısız olarak oluşturulan anodik tabakanın korozyon davranışını incelemek için,elektrotlar NaCl içerisinde 2 saat bekletildikten sonra elde edilen impedans eğrileri kendi içerisinde karşılaştırılmıştır. Çıplak aluminyumun (□) , yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden yarım daire şeklinde bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapanan yarım daire şeklinde ikinci lup görülmektedir. Oluşan ilk lupun yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~3000 Ω olup bu değer por

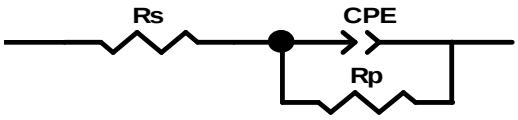
direncine (Rpo) karşılık gelmektedir. Bu direnç filmin porları içinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimelerle ve difüzyonla ilişkilidir. İkinci lup ise ~3972 Ω 'da kapanmaktadır. Düşük frekans bölgesinde oluşan ikinci yarı lup metal üzerindeki bariyer tabakaya ait bilgiler verir. Şekil 4.9.b'deki Bode diyagramında oluşan bu iki ayrı lup yüksek (10^2Hz) ve düşük (10^{-1}Hz) frekans bölgesinde görülmektedir. Faz açıları sırasıyla 73,5^o ve 10,2^o dir. Çıplak aluminyum için eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar (Rs) ve bu değer ~8,00 Ω dur. 0,4M H_2SO_4(■) içrisinde oluşan anodik tabakanın, NaCl içerisinde 2 saat bekletildikten sonra alınan impedans eğrisi çıplak aluminyumda olduğu gibi iki lup şeklindedir. İlk lupun ekstropole edilmesiyle elde edilen por direnci ~3645Ω dur ve ikinci lup ~6241 Ω direnç değerinde kapanmaktadır. Şekil 4.9.b'deki bode diyagramında oluşan bu iki ayrı lup yüksek (10^2Hz) ve düşük (10^{-1}Hz) frekans bölgesindedir. Faz açıları sırasıyla 78,08 ve 12,01^o dir. Eğrinin başlangıç noktasındaki çözelti direnci ~7,287 Ω dur. Aluminyumun ince oksit filmi gerçek bir kondansatöre yakın özellik göstermektedir. Hem çıplak aluminyumun hem de katkısız sülfürik asit içerisinde anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumun NaCl içerisinde elde edilen diyagramları yarım daireye çok yaklaşmaktadır. Her ikisi için Şekil 4.10. daki eşdeğer devre modeli düşünülebilir. Burada CPEb bariyer tabaka kapasitansı, CPE sabit faz elementi, Rs çözelti direnci, Rb bariyer tabaka direnci, Rpo por direncini (yük transfer direnci Rt ve difüz tabaka direnci Rd dirençlerini içerir) ifade eder. İdeal kapasitör davranışı göstermeyen sistemlerde Cdl kapasitansı yerine diferansiyel kapasitans Qdl (sabit faz elementi) kullanılmaktadır.



Şekil 4.10. Eşdeğer devre modeli-1.

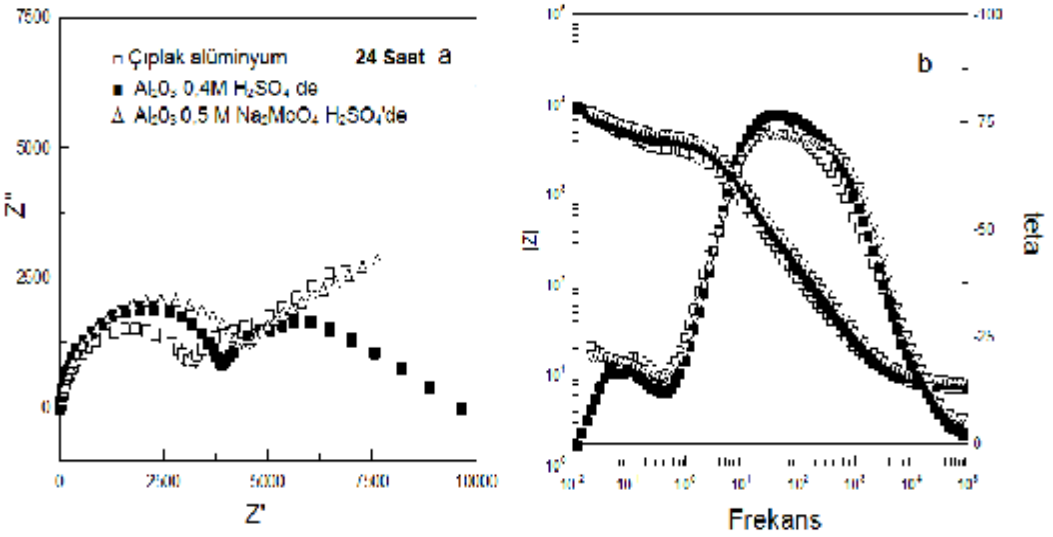
NaCl'li ortamda 2 saat bekletildikten sonra 0,4 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2MoO_4'de (Δ) oluşan anodik tabakaya ait impedans eğrisi yüksek frekans

bölgesinde başlayıp, orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde kapanan yarım elips şeklindedir. Diğer eğrilerden farklılık gösteren yarım elips şekli, iki ayrı lupun odak noktalarının birleşmesi sonucu oluşan tek bir luptan meydana gelmektedir. Bu eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~31350 Ω ve bu değer bariyer tabaka direnci (Rb) ve por direncini (Rpo) içine alan polarizasyon direncidir. Bu eğri için şekil 4.9'da gösterilen eşdeğer devre modeli düşünülebilir. Eğrinin başlangıç noktasından belirlenen çözelti direnci ~10,260Ω dur. çözelti direnci ~10,260 Ω dur. Şekil 4.9.b. deki bode diyagramında tek lupu oluşturan iki ayrı lup 10^1 ve 10^3 Hz frekanslarında görülmektedir. Faz açıları sırasıyla 80,2^o ve 75,1^o dir. İki lupa ait faz açılarının diğer iki eğriye kıyasla oldukça arttığı görülmektedir. Çıplak aluminyum ile 0,4M H_2SO_4 (■) elektoliti içerisinde oluşan anodik tabakanın impedas eğrileriyle kıyaslandığında oldukça yüksek bir polarizasyon direncine sahiptir.



Şekil 4.11. Eşdeğer devre modeli-2.

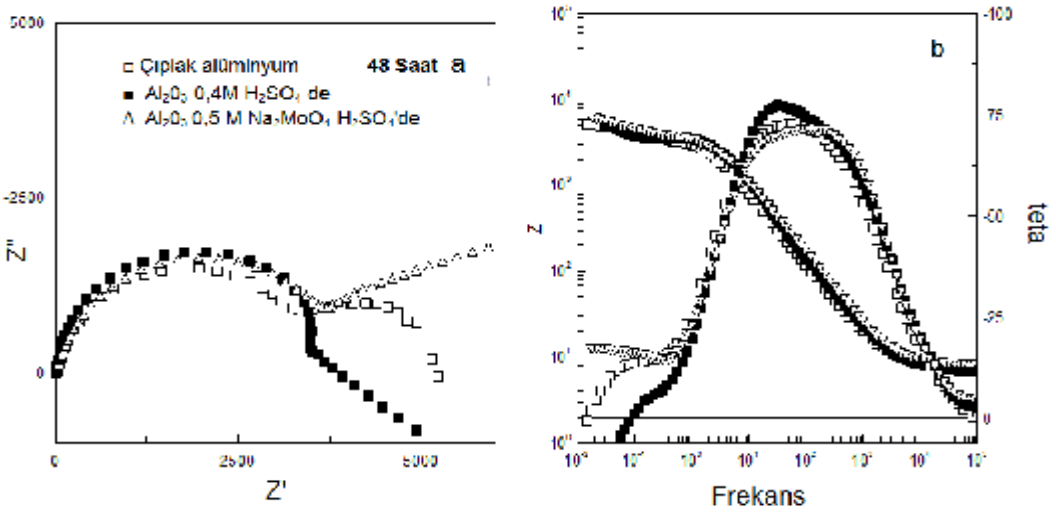
NaCl içeren ortamda 2 saat bekletilen aluminyum elektrotlardan en yüksek korozyon direncini Na_2MoO_4 katkılı elektrolit içerisinde anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotun gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.12 Çıplak (□) ile katkısız (■) ve katkılı (Δ) ortamda işlem gören aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 24 saat bekleme süresi sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.

Şekil 4.12.a. görüldüğü gibi çıplak aluminyum ile sülfürik asit ve H_2SO_4 + Na_2MoO_4 içerisinde oluşan anodik tabakanın korozyon davranışını kıyaslamak için, NaCl içerisinde 24 saat bekletildikten sonra elde edilen impedans eğrileri birlikte verilmektedir. Çıplak (□) aluminyum için 24 saat bekleme süresinde elde edilen impedans eğrisindeki iki luptan ilk lupun yatay eksen ile exstrapole edilmesi sonucu elde edilen Rpo değeri ~3152 Ω dur ve ikinci lup ~4595 Ω civarında kapanmadan açılmaktadır. Şekil 4.12'b deki Bode diyagramında oluşan bu iki ayrı lup yüksek (10^2Hz) ve düşük (10^{-1}Hz) frekans bölgesindedir. Faz açıları sırasıyla 73,01^o ve 20,3^o dir. Çözelti direnci ise ~7,186 Ω dur. 0,4M H_2SO_4 (■) katkısı içerisinde oluşan anodik tabakanın, NaCl içerisinde 24 saat bekletildikten sonra alınan impedans eğrisinin ilk lupdan elde edilen por direnci (Rpo) ~3875 Ω dur ve ikinci lup ~9603 Ω da kapanmaktadır. Şekil 4.12.b. deki bode diyagramında oluşan bu iki ayrı lup yüksek (10^2 Hz) ve düşük (10^{-1} Hz) frekans bölgesindedir. Faz açıları sırasıyla 74,3^o ve 17,08^o dir. Çözelti direnci ise ~7,863 Ω dur. NaCl elektrolitinde 24 saat bekletildikten sonra 0,4 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2MoO_4 (Δ) katkısı içerisinde oluşan anodik tabakaya ait impedans eğrisinin yatay eksen ile extrapole edilmesi sonucu elde edilen Rpo değeri ~4615Ω dur ve bode eğrilerindeki faz açısına bakılacak olursa bu değerden hemen sonra ikinci eğri oluşumunun başlamış olması

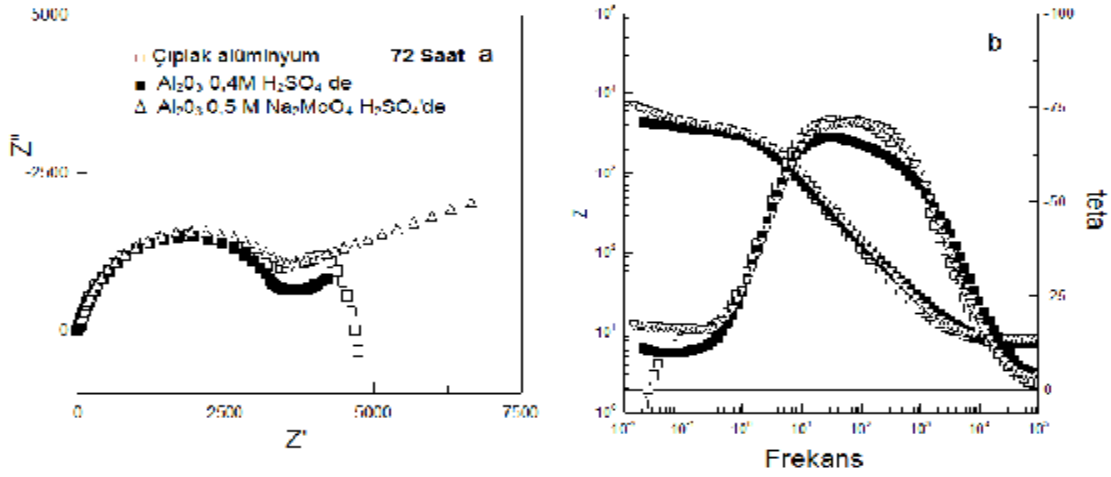
muhtemeldir. Çözelti direnci ise ~8,088 Ω 'dur. Şekil 4.12.b.' deki Bode diyagramında 10^2 Hz frekansındaki ilk luptan sonra ikinci lubun oluşmaya başlaması 10 Hz frekansında 21,8^o lik bir açıyla gerçekleşmektedir. Şekil 4.12'de görülen üç eğri için de Şekil 4.10'daki eşdeğer devre modeli önerilebilir.



Şekil 4.13. Çıplak (□) ile katkısız (■) ve katkılı (Δ) ortamda işlem gören aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 48 saat bekleme süresi sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.

Şekil 4.13.'de görüldüğü gibi çıplak aluminyum ile sülfürik asit ve H_2SO_4 + Na_2MoO_4 içerisinde oluşan anodik tabakanın korozyon davranışı, NaCl içerisinde 48 saat bekletildikten sonra elde edilen impedans eğrileri kendi içerisinde karşılaştırılarak değerlendirilmektedir. Çıplak (□) aluminyum için 48 saat bekleme süresinde elde edilen impedans eğrisindeki ilk lupun yatay eksen ile extrapole edilmesi sonucu elde edilen Rpo değeri ~3364 Ω dur ve ikinci lup ~5241 Ω civarında kapanmaktadır. Şekil 4.13.b.' deki bode diyagramında oluşan bu iki ayrı lup yüksek (10^2 Hz) ve düşük (10^{-1} Hz) frekans bölgesindedir. Faz açıları sırasıyla 72,09^o ve 13,01^o dir. Çözelti direnci ise ~7,336 Ω dur. 0,4M H_2SO_4 (■) katkısı içerisinde oluşan anodik tabakanın, NaCl içerisinde 48 saat bekletildikten sonra alınan impedans eğrisinin ilk lupudan elde edilen Rpo değeri ~3471 Ω dur ve bu değerden sonra eğri sıfırın altına doğru ~4930 Ω kadar inmişitir. Şekil 4.13.b.'deki bode diyagramında oluşan lup yüksek (10^2Hz) frekans bölgesindedir ve faz açısı 73,4^o dir. İkinci lup 3,1^o lik bir açıyla oluşmaktadır. Çözelti direnci ise ~6,972 Ω dur. NaCl

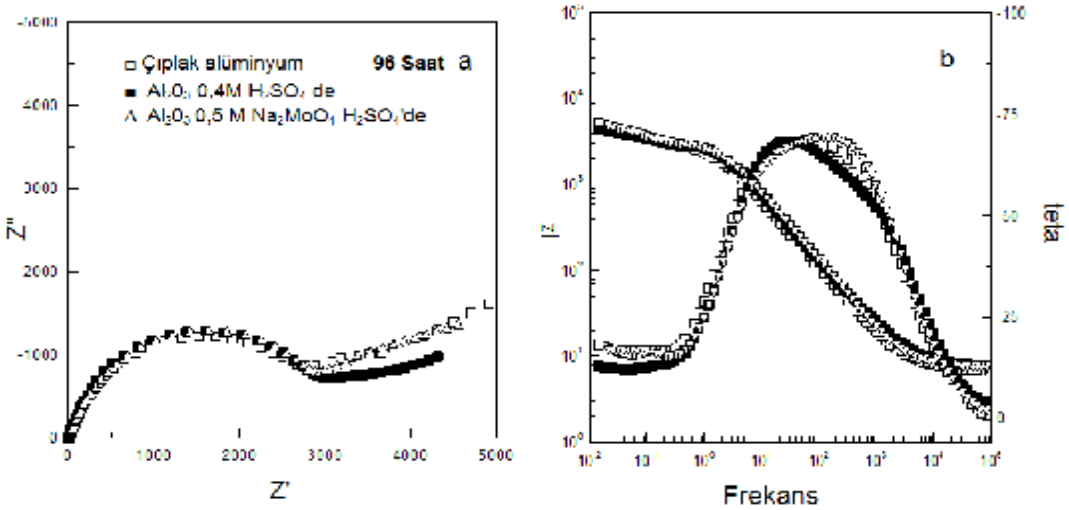
elektrolitinde 48 saat bekletilen 0,4 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2MoO_4 (Δ) katkısı içerisinde oluşan anodik tabakaya ait impedans eğrisinin yatay eksen ile extrapole edilmesi sonucu elde edilen Rpo değeri ~3870 Ω dur ve bu değerden hemen sonra ikinci lubun oluşmaya başladığı görülmektedir. Çözelti direnci ~8,087 Ω dur. Şekil 4.13.b.'deki bode diyagramında ikinci lubun oluşmaya başlaması 10^0 Hz frekansında 18,1^o lik bir açıyla gerçekleşmektedir. Bu üç eğride ilk luplardan elde edilen direnç değerleri neredeyse birbirine çok yakındır Bode diyagramındaki ikinci lupların oluşmaya başladığı açılar bariyer tabaka hakkında bilgi vermektedir. İçlerindeki en kararlı bariyer tabakanın 0,4 M H_2SO_4 içerisine yapılan 0,5 M Na_2MoO_4 (Δ) katkısı ile mümkün olduğu görülmektedir. 48 saat sonucunda alınan eğriler birbiriyle kıyaslandığında katkılı elektrolit içerisinde elde edilen bariyer tabakanın etkinliği 2 saate kıyasla azalmakla beraber hala etkindir.



Şekil 4.14. Çıplak (□) ile katkısız (■) ve katkılı (Δ) ortamda işlem gören aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 72 saat bekleme süresi sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

Şekil 4.14. de görüldüğü gibi çıplak aluminyum ile sülfürik asit ve H_2SO_4 + Na_2MoO_4 içerisinde oluşan anodik tabakanın korozyon davranışını incelemek için, NaCl içerisinde 72 saat bekletildikten sonra elde edilen impedans eğrileri birlikte verilmektedir. Çıplak (□) aluminyum için impedans eğrisindeki ilk lupun yatay eksen ile exstrapole edilmesi sonucu elde edilen Rpo değeri ~3387 Ω dur ve ikinci lup ~4700 Ω civarında kapanmaktadır. Şekil 4.14.b.'deki Bode diyagramında oluşan bu

iki ayrı lup yüksek (10^2 Hz) ve düşük (10^{-1} Hz) frekans bölgesindedir. Faz açıları sırasıyla 71,5^o ve 16,2^o dir. Çözelti direnci ise ~7,365 Ω dur. 0,4M H2SO4 (■) katkısı içerisinde oluşan anodik tabakanın, NaCl içerisinde 72 saat bekletildikten sonra alınan impedans eğrisinin ilk lupudan elde edilen Rpo değeri ~3401 Ω dur ve bu değerden sonra ikici lup oluşmaya başlamıştır. Şekil 4.14.b.'deki bode diyagramında oluşan lup yüksek (10^2 Hz) frekans bölgesindedir ve faz açısı 66,8^o dir. İkinci lup 11,01^o lik bir açıyla oluşmaktadır. Çözelti direnci ise ~7,400 Ω dur. 0,4 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2MoO_4 (Δ) katkısı içerisinde oluşan anodik tabakaya ait impedans eğrisinin yatay eksen ile extrapole edilmesi sonucu elde edilen Rpo değeri ~3969 Ω dur ve bu değerden hemen sonra ikinci lubun oluşmaya başladığı görülmektedir. Çözelti direnci ~8,004 Ω Şekil 4.14.b'deki bode diyagramında ikinci lubun oluşmaya başlaması 10^0 Hz frekansında 17,8^o lik bir açıyla gerçekleşmektedir ve 72 saat NaCl de bekletilen, katkılı elektrolitle oluşturulan anodik tabakanın korozyon direnci 48 saatle hemen hemen aynıdır. 2. lup için faz açısı en yüksek olan katkılı elektrota aittir.

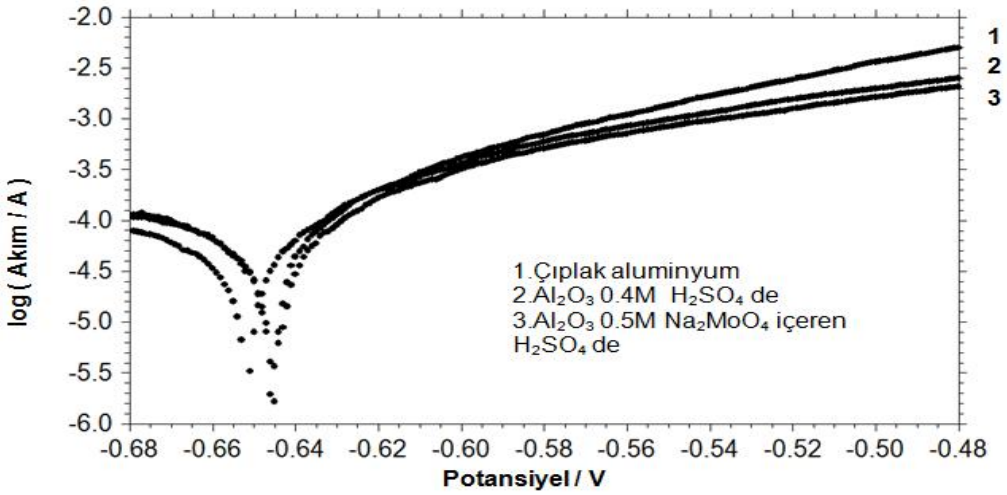


Şekil 4.15. Çıplak (□) ile katkısız (■) ve katkılı (Δ) ortamda işlem gören aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 96 saat bekleme süresi sonunda edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.

Şekil 4.15.'de görüldüğü gibi çıplak aluminyum ile sülfürik asit ve H_2SO_4 + Na_2MoO_4 içerisinde oluşan anodik tabakanın korozyon davranışı, NaCl içerisinde 96 saat bekletildikten sonra elde edilen impedans eğrileri kendi içerisinde

karşılaştırılarak değerlendirilmektedir. Çıplak (□) aluminyumun impedans eğrisindeki ilk lupun yatay eksen ile extrapole edilmesi sonucu elde edilen Rpo değeri ~2885 Ω dur . Çözelti direnci ise ~6,907 Ω dur. Şekil 4.15.b.'deki bode diyagramında oluşan lup yüksek (10^2 Hz) frekans bölgesindedir ve faz açısı 67,8^o dir. İkinci lup 16,2^o lik bir açıyla oluşmaktadır. 0,4 M H_2SO_4(■) katkısı içerisinde oluşan anodik tabakanın, NaCl içerisinde 96 saat bekletildikten sonra alınan impedans eğrisinin ilk lupudan elde edilen Rpo değeri ~2993 Ω dur ve çözelti direnci ~6,972 Ω dur. Şekil 4.15.b'deki bode diyagramında oluşan lup yüksek (10^2Hz) frekans bölgesindedir ve faz açısı 68,4$^{o'}$dir. İkinci lup 12,6^o lik bir açıyla oluşmaktadır. NaCl elektrolitinde 96 saat bekletilen 0,4 M H_2SO_4 + 0,5 M Na_2MoO_4 (Δ) katkısı içerisinde oluşan anodik tabakaya ait impedans eğrisinin yatay eksen ile extrapole edilmesi sonucu elde edilen Rpo değeri ~3093 Ω dur ve çözelti direnci ~7,484 Ω dur. Şekil 4.15.b'deki bode diyagramında oluşan lup yüksek (10^2 Hz) frekans bölgesindedir ve faz açısı 70,01^o dir. İkinci lup 17, 1^o lik bir açıyla oluşmaktadır. 96 saat NaCl ortamında bekletilen bu 3 elektrota ait eğrinin özelliği yaklaşık birbiriyle aynıdır.

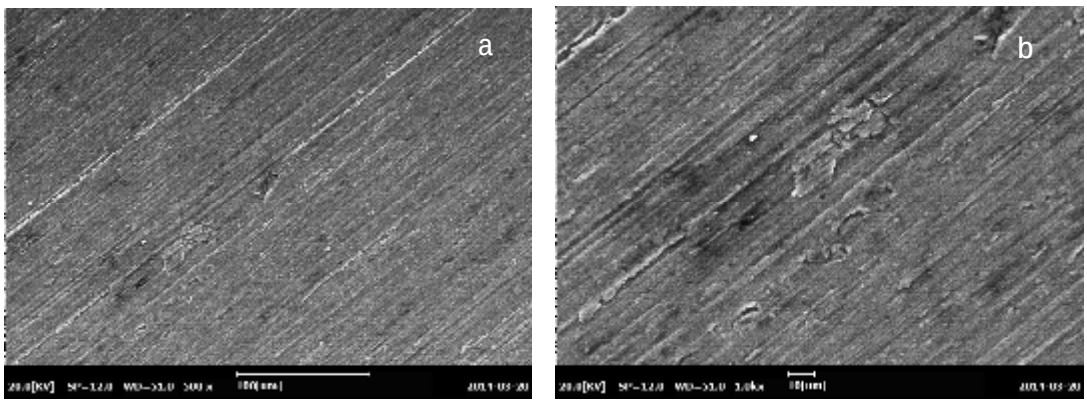
4.3.1.2. % 3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Ölçümleri



Şekil 4.16. Çıplak (1) ile katkısız (2) ve katkılı (3) ortamda işlem gören aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 96 saat bekleme süresi sonunda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

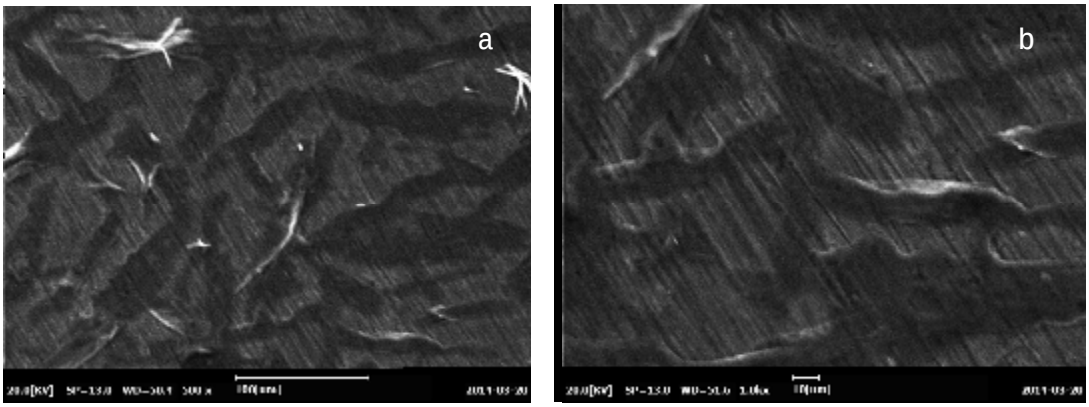
Şekil 4.16' da çıplak aluminyum ile sülfürik asit ve sülfürik asit + molibdat katkısı içerisinde oluşan anodik tabakanın korozyon davranışını karşılaştırmak için, NaCl içerisinde 96 saat bekletildikten sonra elde edilen akım-potansiyel eğrileri birlikte verilmiştir. Çıplak aluminyumun eğrisine ait (1) denge potansiyeli -0,655 V dur. Bu potansiyelden daha pozitif potansiyellere gidildikçe akım giderek artmıştır. -0,5 V da akım $5{,}0118 \times 10^{-3}$A değerindedir. 0,4 M H_2SO_4 (2) içerisinde anodizing işlemi uygulanan elektrota ait akım-potansiyel eğrisinin denge potansiyeli -0,651V dur. Akım daha pozitif potansiyellerde artmıştır. -0,5 V da akım $2{,}4479 \times 10^{-3}$ A değerindedir. 0,5M Na_2MoO_4 içeren H_2SO_4 de (3) anodizinge tabi tutulan elektrota ait eğrinin denge potansiyeli -0,645V dur. Bu potansiyelden daha pozitif potansiyel olan -0,5 V da akım değeri $1{,}3947 \times 10^{-3}$ A dir. Denge potansiyeli çok fazla değişmemekle birlikte -0,5 V civarındaki akım değerleri kıyaslandığında en yüksek akım çıplak aluminyumun eğrisine aittir. En düşük akım ise katkılı elektrolit içerisinde anodizinge uğratılan elektrotun eğrisine aittir.

4.3.2. Al/Al_2O_3'e Ait SEM Görüntüleri



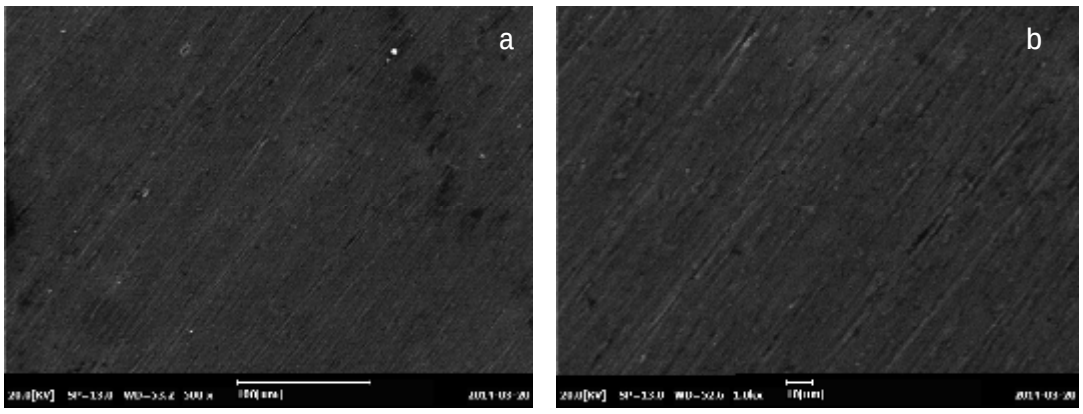
Şekil 4.17. Çıplak aluminyuma ait SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm.

Şekil 4.17.'de atmosfere açık koşullarda 100,600 ve 1200 'lük tanecik içeren zımpara ile zımparalan aluminyum elektrota ait SEM görüntüleri görülmektedir. Aluminyum yüzeyinde oluşan doğal oksit tabakası ve zımpara işleminden kaynaklanan zımpara izleri şekilde görülmektedir.



Şekil 4.18. Katkısız elektolitte anodizing uygulanan çalışma elektrotuna ait SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm

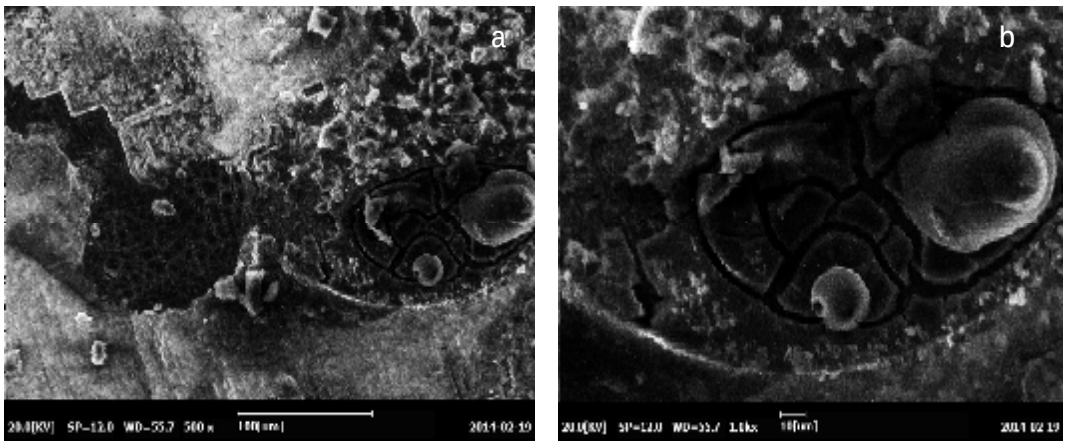
Şekil 4.18.'de ise 0,4 M H_2SO_4 içerisinde 2 V'ta yüzeyde oluşturulan Al_2O_3 tabakasına ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Çıplak aluminyuma kıyasla yüzeydeki oksit tabakasındaki oluşumun arttığı görülmektedir fakat yüzeyde oluşan bu artış homojen değildir. Yüzeyde yer yer oluşan oksit tabakası ve zımpara izleri şekilde görülmektedir.



Şekil 4.19. Katkılı elektrolitte anodizing uygulanan çalışma elektrotuna ait SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm.

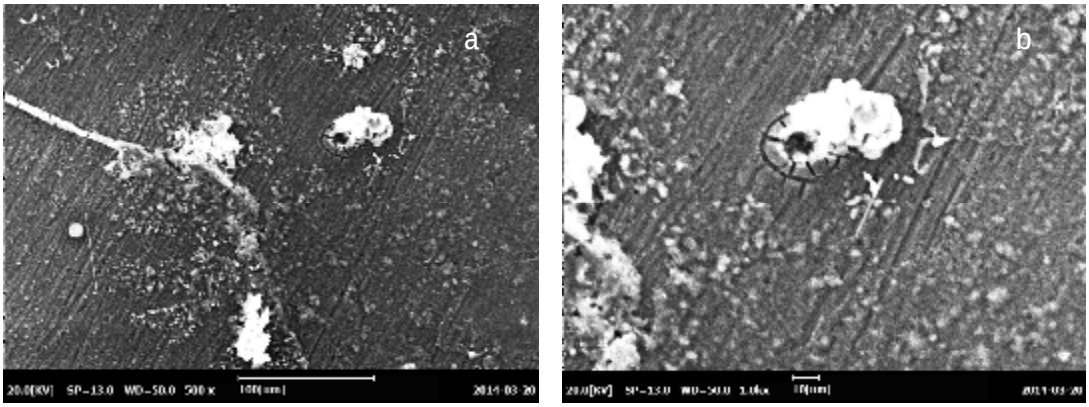
Şekil 4.19'da 0,4M H_2SO_4 elektrolitine yapılan 0,5M Na_2MoO_4 katkısı ile 2 V potansiyelde uygulanan anodizing işlemi sonucu yüzeyde oluşturulan Al_2O_3 tabakasına ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Görüldüğü gibi yüzeyde oluşan bu tabaka homojendir. Şekil 4.17. 'deki çıplak ve şekil 4.18.'deki katkısız ortamda elde edilen SEM görüntüleriyle kıyaslandığında yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalitesinin arttığı görülmektedir. Şekilde görülen düzgün ve yüzeyi tamamen

kaplayan oksit tabakası, alınan Nyquist - Bode diagramları ve akım-potansiyel eğrilerinden alınan sonuçları desteklemektedir. Yüksek polarizasyon direnci ve aluminyumun çözünerek çözeltiye geçmeye başladığı potansiyelin daha soy potansiyellere kayması koruyucu olduğunu da göstermektedir.



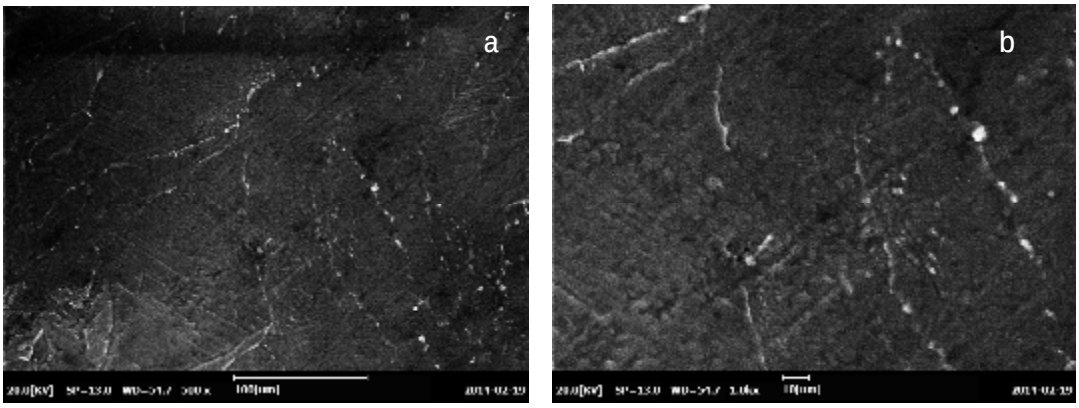
Şekil 4.20. Çıplak aluminyumun NaCl çözeltisi içerisinde 2 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm.

Şekil 4.20.'de çıplak aluminyum elektrotun % 3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde 2 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri verilmektedir. Çıplak aluminyum yüzeyinde doğal oksit tabakası bulunmaktadır. Oksit tabakası üzerinde belirli bir bozuk bölgede adsorplanan klorür (Cl^-) gibi aktifleyici bir iyon çukur korozyonunu başlatır. Klorür iyonları oksit tabakasının içerisine difüzlenir. Çukur içerisinde $AlCl_3$, HCl oluşumu metalin çözünmesini hızlandırır. Çukurun içerisindeki metal anot kalan kısımlar katot görevini üstlenir ve çukur oluşumu otokatalik olarak devam eder. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur korozyonu tehlikelidir. Şekilde görüldüğü gibi çıplak aluminyum yüzeyinde çukur ve çatlaklar görülmektedir.



Şekil 4.21. Katkısız elektolitte anodizing uygulanan elektrotun NaCl çözeltisi içerisinde 2 saat bekletildikten sonraki sem görüntüleri. a)100µm b) 10µm.

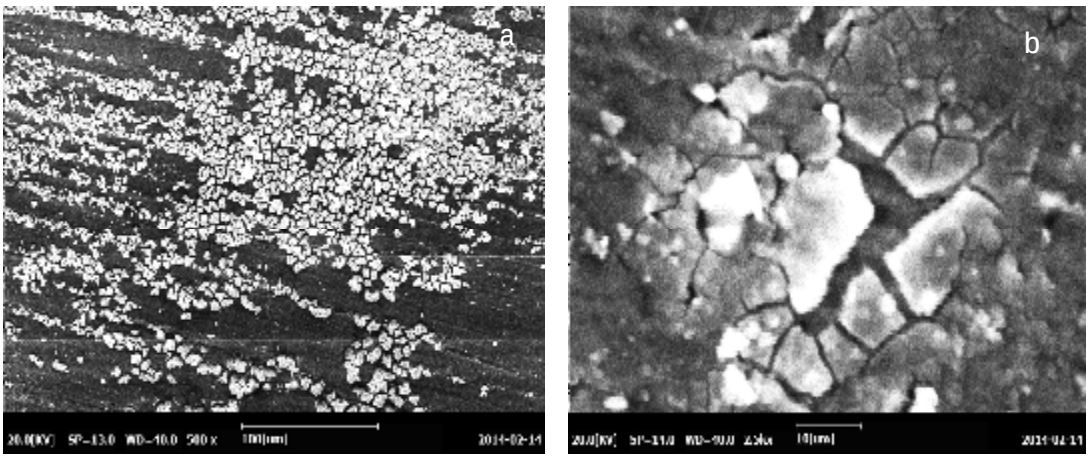
Şekil 4.21. ' de 0,4M H_2SO_4 içerisinde oluşturulan Al/Al_2O_3'ün % 3,5'luk NaCl içerisinde 2 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.20.'deki Çıplak aluminyuma ait SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında yüzeyde oluşan hasar daha az olmasına rağmen yüzeyde çukur oluşumu görülmektedir. Bozulan Al/Al_2O_3 tabakası kendisini tamir etme yeteneğine sahip olmasına rağmen çukur oluşum hızı, Al_2O_3 oluşum hızından daha fazladır ve çukur oluşumunun başlaması aluminyumun aşınmaya devam edeceğini göstermektedir



Şekil 4.22. Katkılı elektolitte anodizing uygulanan NaCl çözeltisi içerisinde 2 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm.

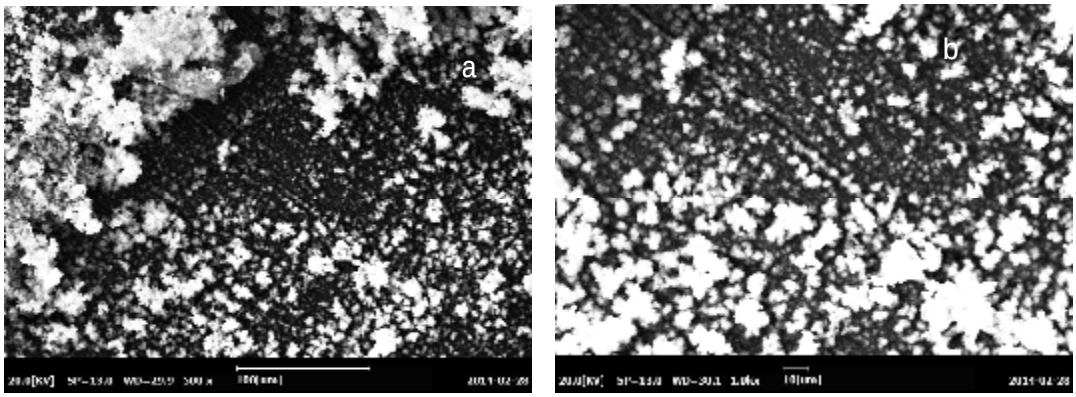
Şekil 4.22. 'de 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine yapılan 0,5 M Na_2MoO_4 katkısı ile oluşturulan Al/Al_2O_3'ün % 3,5'luk NaCl içerisinde 2 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri verilmektedir. Görüldüğü gibi yüzey yapısı korunmakta ve

Şekil 4.20. ile Şekil 4.21. 'deki görülen çukur ve çatlaklar görülmemektedir. Yüzey bozulmamıştır. Çukur oluşumunun olmaması yüzeydeki oksit tabakasının homojen, koruyucu ve yüzeyin tamamını kapladığını göstermektedir. NaCl içerisinde 2 saat bekletildikten sonra alınan Nyquist - Bode diagramları ve akım-potansiyel eğrilerinden alınan sonuçları desteklemektedir.



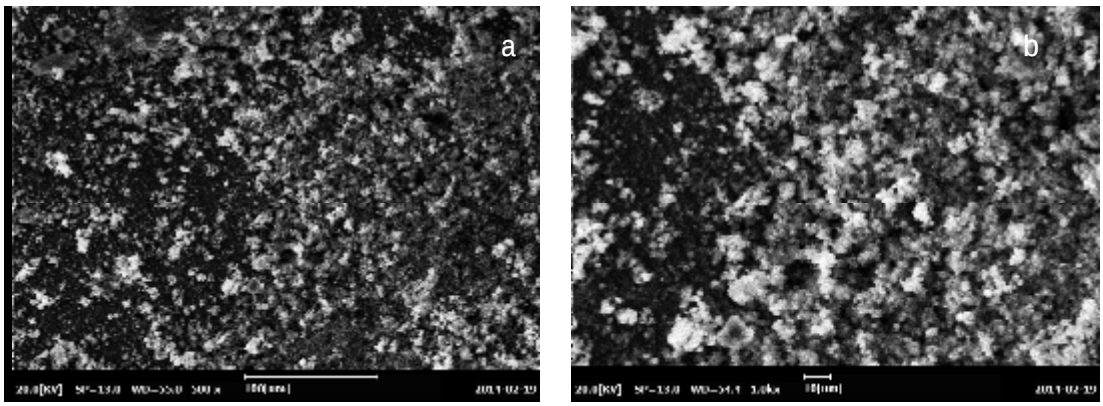
Şekil 4.23. Çıplak aluminyumun NaCl çözeltisi içerisinde 96 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm.

Şekil 4.23.'de çıplak aluminyumun % 3,5'luk NaCl içerisinde 96 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri görülmektedir. 96 saatte NaCl aluminyum yüzeyine 2 saatten daha fazla hasar vemiştir . Yüzeydeki çatlak ve çukurların sayısı artmış ve çatlak ve çukurların çevresinde NaCl kristalleri oluşmuştur.



Şekil 4.24. Katkısız elektolitte anodizing uygulanan elektrotun NaCl çözeltisi içerisinde 96 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm

0,4 M H_2SO_4 içerisinde oluşturulan Al/Al_2O_3'ün % 3,5'luk NaCl içerisinde 96 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri Şekil 4.24.'de verilmiştir. Yüzeyde aşınmalar artmakta ve oksit tabakasının hasar gören yerleri NaCl kristallerinin oluşması için uygun alanlar oluşturmaktadır.Bu kristaller çıplak aluminyuma kıyasla daha iri taneli ve belirli noktalarda yoğunlaşmaktadır.



Şekil 4.25. Katkılı elektolitte anodizing uygulanan elektrotun NaCl çözeltisi içerisinde 96 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri. a)100µm b) 10µm.

Şekil 4.25.'de 0,4 M H_2SO_4 içerisinde yapılan 0,5 M Na_2MoO_4 katkısı ile oluşturulan Al/Al_2O_3'ün % 3,5'luk NaCl içerisinde 96 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri verilmektedir.96 saatin sonunda yüzeydeki oksit tabakasını klorür iyonları aşındırmaya başlıyarak aşınan bölgelerde zayıflayan oksit tabakasının üzerinde küçük taneli NaCl kristalleri görülmektedir. Yüzey yapısı 2 saate kıyasla tahrip olmuştur. NaCl içerisinde 96 saat bekletildikten sonra alınan Nyquist - Bode diagramları ve akım-potansiyel eğrilerinden alınan sonuçları desteklemektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doğal aluminyumun yüzeyindeki oksit tabakasının kendiliğinden oluştuğu bilinmektedir. Bu oksit tabakasının kalın, homojen ve korozif etkilere karşı koruyucu olması yönünde geliştirilmesi anodizing yöntemiyle sağlanmaktadır. Yaygın olarak kullanılan yöntem sülfürik asit anodizing yöntemidir. Bu yöntemin geliştirilmesi ise en uygun uygulama potansiyeli ile anodizing çözeltisine yapılacak olan katkı sayesiyle mümkündür.

Elde edilen bulgulara göre:

1) En uygun uygulama potansiyelini tespit etmek için farklı potansiyeller, 0,4 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki aluminyum elektrotlara uygulanarak 30 dk boyunca anodizing işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Al/Al_2O_3'ün H_2SO_4 çözeltisinde Nyquist, Bode diyagramları ile akım potansiyel eğrileri alınmıştır. Farklı potansiyellerde elde edilen anodik kaplamaya ait Nyquist, Bode diyagramları ve akım potansiyel eğrileri kendi aralarında ve çıplak alüminyuma ait sonuçlarla kıyaslanarak kararlı bir oksit tabakasının oluştuğu en uygun anodizing potansiyeli 2 V olarak belirlenmiştir. (Al, -0,371 V ve ~514,5Ω , Al/Al_2O_3, 1,134 V ve 4302 Ω)

2) Anodizing işlemi sırasında kullanılan 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine Na_2MoO_4 katkısının etkili olduğu en uygun derişiminin belirlenmesi için 0,4 M H_2SO_4 çözeltisi içerisine farklı derişimlerde (0,1-0,6 M) Na_2MoO_4 katkısı ilave edildikten sonra uygun bulunan 2 V potansiyelde 30 dakika boyunca anodizing işlemi uygulanılmıştır. Elde edilen Al/Al_2O_3'ün H_2SO_4 çözeltisinde Nyquist, Bode diyagramları ile akım potansiyel eğrileri alınmıştır. Anodizing işlemi sırasında katotta bazı renk değişimleri gözlenmekte ve bu renk değişimi katkının derişimine göre farklılık göstermektedir. Bu renk değişimi çizelge 5.2.'de verilmiştir. Molibdat iyonları, polianyon formunda (Mo^{+6}) bulunur anodizasyon sırasınca katotta indirgenerek farklı molibden oksitleri, molibdat konsantrasyonuna bağlı olarak oluşur. Düşük molibdat konsantrasyonları için (Mo^{+4}) ve (Mo^{+5}) değerlikleri arasındaki oksiti oluşmaktadır. Yüksek molibdat konsantrasyonları için (Mo^{+5}) değerliğine daha yakındır (Moutarlier ve ark., 2005). Bu durum anodizing sistemindeki renk değişimlerini açıklamaktadır. Molibdenin +5 değerliği en kararlı

halidir. Bu nedenle mavi renkli $HMoO_3$ oksiti diğerlerine kıyasla kararlıdır. Oluşan anyonların anodik tabaka üzerine göç etmesi ile anodik filimde sülfür ve molibdenin oluşturduğu kolloidal filimlere ait muhtemel reaksiyonlar eşitlik (4.11) ve (4.12) de verilmiştir. Molibdat katkısı ile elektrolit oksit ara yüzeyinde oksit porlarının yeniden düzenlenmesi ve konsantrasyon arttıkça yüzeydeki oksit porlarının gittikçe azalması sonucu polarizasyon direnci artmış ve akım potansiyel değerlerinde alümiyumun çözünerek çözeltiye geçtiği potansiyel daha pozitif değerlere kaymıştır. Bu artış çizelge 5.2.' de verilmiştir. Derişim 0,6 M' a ulaştığında direnç artmasına rağmen çözünmeye direnç gösterdiği potansiyel değeri düşmüştür. Nyquist - Bode diagramı ile akım-potansiyel eğrileri birlikte değerlendirildiğinde anodizing işleminde 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine yapılacak olan Na_2MoO_4 katkısının etkili olduğu en uygun derişimin 0,5 M olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.2. Artan molibdat katkısına bağlı olarak polarizasyon direnci , denge potansiyelindeki değişmeler ve katotdaki renk değişimi.

	Çıplak	H_2SO_4	0,1M Katkı	0,2M Katkı	0,3M Katkı	0,4M Katkı	0,5M Katkı	0,6M Katkı
Rp (Ohm)	514,5 Ω	4302 Ω	4352 Ω	5174 Ω	5949 Ω	7502 Ω	9827 Ω	11511 Ω
E(V)	-0,371 V	1,134 V	1.168 V	1.309 V	1,433 V	1,546 V	1,663 V	0,761 V
Renk değişimi	Yok	Yok	Katot mavi-mor	Katotta mavi, renkte artış	Mavi, çözeltiye geçer	Çözelti rengi artar, katottaki azalır	Katot renksiz,çözelti renkli	Sadece çözelti, az mavi

3) Deneysel bulgulardan anodizing işlemi için en uygun potansiyel (2 V) ve Na_2MoO_3 derişimi (0,5 M) olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda anodizing ile oluşturulan oksitin korozyon davranışları elektrokimyasal yöntemler kullanılarak, çıplak alüminyum ve katkısız ortamda oluşturulan oksit tabakasının korozyon davranışları ile kıyaslanmıştır. % 3,5'luk NaCl içerisinde 2-96 saat bekletildikten sonra elde edilen Nyquist -Bode diagramları her saatteki ölçümler kendi içinde

olacak şekilde karşılaştırılmıştır. Ölçümler iki lup halindedir. İlk lup poröz tabaka, ikinci lup ise bariyer tabaka hakkında bilgi vermektedir. Çizelge 5.3.' de bu luplara karşılık gelen frekanslardaki faz açıları verilmektedir. 2 saat sonunda katkılı elektrota ait ölçümde çizelge 5.2.' de de görüldüğü gibi her iki tabakaya da ait faz açısıları çıplak (Rp ~3972 Ω) ve katkısız elektrota (Rp ~6241 Ω) ait ölçümlerle kıyasla katkılı olanda oldukça artmıştır. Bu yüksek bir polarizasyon direnci demektir (Rp ~31350 Ω). 24,48,72 ve 96 saatlerde ise ilk luplara ait faz açıları birbirine yakın olmasına karşılık ikinci luplara ait faz açılarında katkılı elektrota ait faz açısı daha fazladır. Bu da por direnci yakın olmasına rağmen katkılı elektrottaki yüzeydeki oksite ait bariyer tabakasının daha koruyucu olduğunu göstermektedir. 96 saat sonunda akım potansiyel eğrileri alınmıştır. Bu eğrilerdeki anodik yöndeki akımları kıyaslamak için -0,5 V'daki akımlara bakıldığında çizelge 5.3.' de görüldüğü gibi en yüksek akım çıplak alüminyuma, sonraki katkısız sülfürik asit içerisinde anodizing işlemi gören elektrota ve en düşük akım ise katkılı sülfürik asit içerisinde anodizing işlemi gören elektrota aittir. Bu da bariyer tabakanın etkinliğini göstermektedir.

4) Çıplak aluminyumun katkılı ve katkısız elektrolitte anodizing uygulanan çalışma elektrotuna ait SEM görüntüleri ile bu üç elektrotun NaCl çözeltisi içerisinde 2 ve 96 saat bekletildikten sonraki SEM görüntüleri alınmıştır. Alınan SEM görüntüleri içerisinde çıplak, katkısız ve katkılı elektrolit içerisinde anodizing işlemi görmüş elektrot yüzeyleri kıyaslandığında katkılı olana ait,homojen,düzgün ve yüzeyi tamamen kaplayan oksit tabakası, Nyquist- Bode diagramları ve akım-potansiyel eğrilerinden alınan sonuçları desteklemektedir. Yüksek polarizasyon direnci ve alüminyumun çözünerek çözeltiye geçmeye başladığı potansiyelin daha soy potansiyellere kayması bu tabakanın koruyucu olduğunu göstermektedir. Klorür (Cl^-) iyonları içeren ortamda alınan görüntüler kıyaslandığında 2 saat'lik ölçüm içerisinde, çıplak aluminyum ve katkısız ortamda anodizing işlemi görmüş aluminyumun yüzeyindeki, doğal yada kontrollü ortamda oluşturulan oksit yapısı bozularak çukurların ve çatlakların oluştuğu görülmektedir. Katkılı ortamda anodizing işlemi görmüş aluminyumun yüzeyinde ise çukur ve çatlak oluşumu görülmemektedir. Çukur oluşumu başladığı zaman çukurun içerisindeki metal anot, kalan kısımlar katot görevini üstlenir ve çukur oluşumu otokatalik olarak devam

eder. Bozulan Al/Al_2O_3 tabakası kendisini tamir etme yeteneğine sahip olmasına rağmen çukur oluşum hızı, Al_2O_3 oluşum hızından daha fazladır ve çukur oluşumunun başlaması aluminyumun aşınmaya devam edeceğini göstermektedir. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olacaktır. 96 saatlik bekleme sonucunda üç elektrotunda yüzeyinin bozulduğunu Nyquist- Bode diagramları ve akım-potansiyel eğrilerinden alınan sonuçlarla birlikte değerlendiğinde korozyona karşı bariyer tabakanın koruyuculuğunun katkılı olanda nispeten daha iyi olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.3. % 3,5'luk NaCl içerisinde Bode diagramlarındaki poröz tabaka ve bariyer tabakaya ait faz açıları ile 96 saatin sonundaki akım değişimleri.

	Çıplak Al		0,4 M H_2SO_4'de Al_2O_3		0,5 M Na_2MoO_4 katkılı 0,4 M H_2SO_4'de Al_2O_3	
t (saat)	$\Theta_{(poröz)}$	$\Theta_{(bariyer)}$	$\Theta_{(poröz)}$	$\Theta_{2(bariyer)}$	$\Theta_{(poröz)}$	$\Theta_{(bariyer)}$
2	73,5	10,2	78,08	12,01	80,2	75,1
24	73,01	20,3	74,3	17,08	72,8	21,8
48	72,09	13,01	73,4	3,1	72,7	18,1
72	71,5	16,2	66,8	11,01	72,5	17,8
96	67,8	16,2	68,4	12,6	70,01	17,1
96	$5,0118x10^{-3}$A		$2,4479x10^{-3}$ A		$1,3947x10^{-3}$ A	

Sonuç olarak ; Sülfürik asit çözeltisine ilave edilen Na_2MoO_4 katkısı yüzeyde oluşan aluminyum oksitin düzgün, homojen, yüzeyi tamamen kaplamasını ve koruyucu olmasını sağlamış, kalitesini arttırmıştır.

KAYNAKLAR

AERTS, T., JORCIN, J.B., DE GRAEVE, I., TERRYN, H., 2010. Comparison between the influence of applied electrode and electrolyte temperatures on porous anodizing of aluminium. Electrochimica Acta , 55: 3957–3965.

ARMSTRONG, R.D., HENDERSON, M., 1972. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 39: 81-90.

BALBAŞI, M.,Gazi üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, (Erişim tarihi 19.06.2014) http://http://w3.gazi.edu.tr/~balbasi/BOLUM-6.pdf

BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R., , 2005. Impedance spectroscopy: theory, experiment,and applications. Wiley interscience, New jersey.

BECK, G., 2012. Alternating nanopore diameters in anodic alumina grown within aluminium tubes. Materials Chemistry and Physics, 137: 5-11.

BUIJNSTERS, J.G., ZHONG, R., TSYNTSARU, N., CELIS, J.P., 2013. Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide. Applied Materials and Interfaces, 5: 3224−3233.

BOCCHETTA, P., SUNSERI, C., BOTTINO, A., CAPANNELLI, G., CHIAVAROTTI, G., PIAZZA, S., DI QUARTO, F., 2002. Asymmetric Alumina Membranes Electrochemically Formed In Oxalic Acid Solution. Journal of Applied Electrochemistry, 32: 977-985.

CHEN**,** J., FENG, Z., JIANG, M., YANG, B., 2006. The effect of anodizing voltage on the electrical properties of Al–Ti composite oxide film on aluminum. Journal of Electroanalytical Chemistry, 590: 26–31.

CHANG, C.H., JENG, M.C., SU, C.Y., CHANG, C.L., 2009. An investigation of thermal sprayed aluminum/hard anodic composite coating on wear and corrosion resistant performance. Thin Solid Films, 517: 5265–5269.

ÇATAL, S., 2007. Aluminyumun yüzeyindeki oksit tabakasının fosforik asit (H_3PO_4) anodizing yöntemiyle geliştirilmesi,Yüksek Lisans Tezi,145 sayfa.

DOĞRU MERT, B., YAZICI B., 2007. Aluminyum yüzeyindeki oksit tabakasinin borik asit sülfürik asit anodizing yöntemiyle geliştirilmesi,Yüksek Lisans Tezi, 95 sayfa.

DOĞRU MERT, B., YAZICI B., 2011. The electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-anisidine) on 3102 aluminum alloy and its corrosion protection properties. Materials Chemistry and Physics, 125: 370–376.

DOĞRU MERT, B., YAZICI, B., TÜKEN, T., KILINÇÇEKER, G., ERBİL, M. H_3BO_3/H_2SO_4 ortaminda anodik oksit oluşumu ve Al/Al_2O_3 'in % 3,5 NaCl'deki korozyon davranişlari, Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,Kimya Bölümü 01330 Balcalı / Adana.

DOĞRU MERT, B., YAZICI, B., TÜKEN, T., KARDAŞ, G., ERBİL, M., 2009. Anodizing and Corrosion Behaviour of Aluminium. Physıcochemıcal Problems of Materıals Protectıon, 47: 102-107.

DORUK, M., 2014. Metalik Malzemeler ve Korozyon.Poyraz Ofset,Ankara, 503 s.

DOMINGUES, L., FERNANDES, J. C. S., DA CUNHA BELO, M., FERREIRA, M. G. S., GUERRA-ROSA, L., 2003. Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. Corrosion Science, 45: 149-160.

DJOZAN, Dj., AMIR-ZEHNI, M., 2003. Anodizing of inner surface of long and small-bore aluminum tube. Surface and Coatings Technology, 173: 185–19.

DELTOMBE, E.,1966. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions by Marcel Pourbaix National Association of Corrosion Engineers. Houston,Teksas, USA, 168-176.

EKER A., 2008. ALÜMİNYUM ve Alaşımları,
http:// www.yildiz.edu.tr/~akdoğan/al ve alaşımları (Erişim Tarihi: 16 Haziran 2014)

ERBİL, M., 1985. Korozyon.Sagem,Ankara.

ERBİL, M., 1987. Alternatf Akım (AC) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. Doğa Türk Kimya Dergisi, 11 (3): 100-111.

ERBİL, M., 2002. Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği İle Ölçümü ve Uygulamaları, VII. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitabı,Eskişehir, s.29.

ERBİL, M., 2012. Korozyon İlkeler ve Önlemler.Poyraz Ofset,Ankara,373 s.

GOUEFFONA, Y., ARURAULT, L., MABRUC, C., TONOND, C., GUIGUEA, P., 2009. Black anodic coatings for space applications: Study of the process parameters, characteristics and mechanical properties. Journal of Materials Processing Technology, 209: 5145–5151.

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, 52: 7148–7157.

JIANG, X.Q., MISHRA, N., TURNER, J.N., SPENCER, M.G. ., 2007. Freestanding Alumina Membrane By Double-Layer Anodization. Ieee Transactions On Nanotechnology, 6(3): 328-333.

JAGMINAS, A., KUZMARSKYTE, J., MALFERRARI, L., CUFFIANI, M., 2007. A New Route Of Alumina Template Modification Into Dense-Packed Fibrilous Material. Materials Letters, 61(14-15): 2896-2899.

JAMAATI, R., TOROGHINEJAD, M.R., NAJAFIZADEH, A., 2010. Application of anodizing and CAR processes for manufacturing $Al/A_{l2}O_3$ composite. Materials Science and Engineering, 527: 3857–3863.

KONIECZNY, J., DOBRZANSKI, L.A., LABISZ, K., DUSZCZYK, J., 2004. The influence of cast method and anodizing parameters on structure and layer thickness of aluminium alloys. Journal of Materials Processing Technology, 157–158: 718–723.

KUMITA**,** M., MEIWA, M., WATANABE, K., KODAMA, A., 2013. Preparation of calcium chloride-anodized aluminum composite for water vapor sorption. Applied Thermal Engineering, 50: 1564-1569.

LUO, L.C., ZHAO, R.G., MENG, J., CHEN, J.F., 2002. White Anodic Coating On Aluminium Surface For Spacecraft. Journal of Inorganic Materials, 6: 1269-1276.

MICHALSKA-DOMANSKAA, M., NOREKA, M., ST˛EPNIOWSKIA, J.W., BUDNERB, B., 2013. Fabrication of high quality anodic aluminum oxide (AAO) on low purity aluminum—A comparative study with the AAO produced on high purity aluminum. Electrochimica Acta, 105: 424– 432.

MOUTARLIER, V., GIGANDET, M.P., PAGETTI, J., RICQ, L., 2003. Molybdate/ Sulfuric Acid Anodizising of 2024-Aluminium Alloy: Influence Of Inhıbıtor Concentration On Fılm Growth And On Corrosion Resistance. Surface and Coatings Technology, 173: 87-95.

MOZALEV, A., POZNYAK, A., MOZALEVA, I., HASSEL, A.W., 2001. The Voltage-Time Behaviour For Porous Anodizing Of Aluminium In a Fluoride-Containing Oxalic Acid Electrolyte. Electrochemistry Communications, 3: 299-305.

MANSFELD, F., XIAO, H., HAN, L.T., LEE, C.C., 1997. Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites. Progress in Organic Coatings, 30: 89-100.

MORLIDGE, J., R., SKELDON, P., THOMPSON, G., E., HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., G.C. WOOD, 1999. Gel formation And The Efficiency of Anodic Film Growth on Aluminium. Electrochim Acta, 44 , 2423-2435.

NASIRPOURI F., PEIGHAMBARI S.M., 2013. Roughness evolution of highly ordered nanoporous anodic aluminum oxide films. Ionics, 19: 535–542.

PATERMARAKIS, G., KAPIRIS, G., 2013. Processes, parameters and mechanisms controlling the normal and abnormal growth of porous anodic alumina films. J Solid State Electrochem , 17: 1133–1158.

REN, J., ZUO, Y., 2012. The anodizing behavior of aluminum in malonic acid solution and morphology of the anodic films. Applied Surface Science, 261: 193– 200.

REN, J., ZUO, Y., 2004. Study Of Electrochemical Behavior And Morphology Of Pitting On Anodized 2024 Aluminium Alloy. Surface and Coatings Technology, 182: 237-241.

SCULLY, J.R., KELLY, R.G., SHOESMITH, D.W., BUCHHEIT, R.G., 2003. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Marcel Dekker Inc.

SHERIF, E.S.M., AMMAR, H.R., KHALIL, A.K., 2014. Effects of copper and titanium on the corrosion behavior of newlyfabricated nanocrystalline aluminum in natural seawater. Applied Surface Science, 301: 142-148.

SHIH, H.H**.,** TZOU, S.L., 1999. Study of anodic oxidation of aluminum in mixed acid using a pulsed current. Surface and Coatings Technology,124: 278–285.

SPATHIS, P.K**.,** PAPASTERGIADIS, E., 2012. The effect of additions of carboxylic acids to the anodising bath on the corrosion and SCC of anodised aluminium. Anti-Corrosion Methods and Material, 59(4): 190-194.

SHEASBY, P.G., 1993. The Future Of Aluminium Surface Treatment. The Corrosion Association, 5(1):3-9.

SHIMIZU, K., BROWN, G., M., HABAZAKI, H., KOBAYASHI, K., SKELDON, P., THOMPSON, G., E., WOOD, G., C., 1999. İmpurity Distributions in Barrier Anodic Films on Auminium: a GDOES Depth Profiling Study. Electrochim Acta, 44 , 2297-2306.

THOMPSON, G.E., 1997. Thin Solid Films, 297 , 192.

THOMPSON, G.E., 1983. Anodic Films on Aluminium, Academic Press. London, p. 250.

TSANGARAKI-KAPLANOGLOU, I., THEOHARI, S., DIMOGERONTAKIS, Th., WANG, Y.M., KUO, H.H., KIA, S., 2006. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. Surface and Coatings Technology, 200: 2634 – 2641.

TSANGARAKI, K., THEOHARI, I., DIMOGERONTAKIS, S., KALLITHRAKAS-KONTOS, T.H., MING-WANG, N., HONG-HSIANG KUO, Y., KIA, H., 2006. An Investigation of Electrolytic Coloring Process of Anodized Aluminium Coatings, Surface and Coatings Technology, 201: 2749-2759.

TMMOB METALURJİ MÜHENDİSLER ODASI-ALUMİNYUM RAPORU.Aluminyum Komisyonu, http://www.metalurji.org.tr/arsiv/05 sektorel rapor/aluminyum raporu.pdf (Erişim Tarihi : 16 Haziran 2014).

ÜNERİ, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi. Poyraz Matbaası, Ankara, 413 s.

ÜNERİ,S., 1990. Aluminyum alasımların yerel korozyon mekanizmaları. 2.Korozyon Sempozyumu Bildirileri. 1-31, ODTÜ, Ankara.

VRUBLEVSKYA, I., PARKOUN, V., SCHRECKENBACH, J., 2005. Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using re-anodizing technique. Applied Surface Science, 242: 333–338.

YÜZEY iŞLEMLERi internet sitesi. (Erişim tarihi 19.06.2014) http://www.yuzeyislemler.com/15kitap/anodik_02.htm

ZARASKA, L., STĘPNIOWSKI, J.W., CIEPIELA, E., SULKA, D.G., 2013. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid. Thin Solid Films, 534: 155–161.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Adana da doğdu, ilköğretimi Ertuğrul Gazi İlköğretim Okulunda okudu, lise eğitimini 2006 yılında Çağrıbey Lisesinde tamamladı, Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümüne 2007 de giriş yaptı, 2011 yılında mezun oldu, 2012 yılında Kimya Bölümü'nün Fizikokimya anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı.