ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Goncagül KASAPLAR

ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ OKZALİK ASİT ANODIZING YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ OKZALİK ASİT ANODIZING YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

Goncagül KASAPLAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

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

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

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2007YL11

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ OKZALİK ASİT ANODIZING YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

Goncagül KASAPLAR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Yılı: 2007, **Sayfa:** 143

Jüri: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Ramazan ESEN

Bu çalışmada aluminyumun anodik oksidasyonu, okzalik asit ve sülfürik asit karışımında, aluminyumun anot olduğu koşullarda elektroliz işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Anodizing işlemi, çıplak aluminyum yüzeyini sertleştirerek dayanımını arttırır. Anodizing işlemi süresince yüzeyde önce hidroksit sonra oksit oluşur ve yüzey oldukça sertleşir. Çalışma iki farklı potansiyelde farklı sürelerde (25, 30, 45, 60 dakika) gerçekleştirilmiştir. En uygun anodizing sıcaklığının belirlenmesi amacıyla uygulamalar oda koşullarında (22°C), 30°C, 35°C, 40°C, 50°C 'da tekrarlanmıştır. En uygun işlem koşulları belirlendikten sonra Al / Al_2O_3'in % 3,5 NaCl içerisindeki korozyon davranışları 30 gün süreyle izlenmiştir. Bu amaçla korozyon potansiyelleri belirlenmiş ve lineer polarizasyon ölçümleriyle Rp değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca ac impedans spektroskopisinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, aluminyum yüzeyinde oluşturulan oksit, üstün korozyon dayanımı göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Anodizing, Aluminyum, Korozyon

ABSTRACT

MS THESIS

DEVELOPMENT OF ANODIC COATING ON ALUMINUM BY $H_2C_2O_4$ ANODIZING

Goncagül KASAPLAR

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Year: 2007, **Pages:** 143

Jury: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Ramazan ESEN

In this study, anodic oxidation of aluminium was performed in aqueous solution containing both oxalic acid and sulphuric acid, on aluminium anode, by electrolysis. Anodizing protect the aluminum by making the surface much harder than natural aluminum. Aluminum oxide is grown out of the surface during anodizing and then becomes aluminum hydrate that is extremely hard. Two different electrolysis potential performed at different anodizing times (25, 30, 45, 60 minutes) on aluminium. For choosing ideal anodizing temperature all anodizing process was performed at room temperature (22°C), 30 °C,35 °C,40 °C,50 °C. After determinated convenient anodizing parameters the corrosion performance of Al / Al_2O_3 has been investigated in % 3.5 NaCl solution for 30 days. For this aim, corrosion potentials (E_{cor}) and the inverse polarization resistance (R_p) are determined. Also electrochemical impedance spectroscopy was used. These results showed that the oxide coating (Al_2O_3) obtained on aluminum surface exhibited important corrosion protection.

Key Words: Anodizing, aluminium, corrosion

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım, Sayın Prof Dr. Mehmet ERBİL'e, Sayın Prof Dr. İlyas DEHRİ'ye, Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e ve Öğr. Gör. Dr. Tunç TÜKEN'e teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini gördüğüm laboratuar arkadaşlarım Arş Gör. Hülya KELEŞ, Arş Gör. Ramazan SOLMAZ, Arş Gör. Süleyman YALÇINKAYA'ya teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Arş Gör. Başak DOĞRU, Derya GEDİK ve bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her konuda desteğini esirgemeyen sevgili aileme ve Yusuf ALKAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR..... III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....XI
SİMGE VE KISALTMALAR XV
1. GİRİŞ 1
1.1. Aluminyum Hakkında Genel Bilgiler.....1
1.2. Aluminyum'un Tarihçesi.....4
1.3. Aluminyum'un Doğada Bulunuşu 4
1.4. Aluminyum'un Eldesi 5
1.5. Aluminyum Kullanımının Endüstrilere Göre Gruplandırılması.....8
1.5.1.Aluminyum ve İnşaat.....9
1.5.2.Aluminyum ve Ambalaj.....9
1.5.3.Aluminyum ve Taşıt Araçları.....10
1.5.4.Aluminyum ve İletkenler.....11
1.5.5.Aluminyum ve Diğer Mühendislik Uygulamaları.....11
1.6. Korozyon 11
1.6.1. Aluminyumun Çeşitli Ortamlardaki Korozyonu 14
1.6.1.1. Aluminyumun Korozyonuna Bulunduğu Ortamın Etkisi 15
1.6.2. Korozyonun Önlenmesi 16
1.6.2.1. Korozyonun Önlenmesinde Temel Yaklaşımlar 16
1.6.2.1.(1). Malzeme Seçimi 16
1.6.2.1.(2). Tasarım..... 17
1.6.3. Aluminyumun Potansiyel–pH Diyagramı 17
1.6.3.1. İki Çözünmüş Madde 18
1.6.3.1.(1). Al^{+3} ve AlO_2^- Arasındaki Denge 18

1.6.3.1.(2). Al^{+3} ve AlO_2^- Üstün Oldukları Alanların Sınırı 18
1.6.3.2. İki Katı Madde 18
1.6.3.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde 19
1.7. Alüminyumun Yüzey İşlemleri 22
1.7.1. Yüzey Hazırlama 23
1.7.1.1. Dekoratif Görünüm İçin Önişlemler 23
1.7.1.1.(1). Mekanik Önişlemler 22
1.7.1.1.(2). Kimyasal Önişlemler 22
1.7.1.1.(2). (a). Yağ alma 24
1.7.1.1.(2). (b). Matlaştırma 24
1.7.1.1.(2). (c). Kostik Rejenerasyonu ... 24
1.7.1.1.(2). (d). Parlatma (Polisaj) 25
1.7.1.1.(2). (e).Temizleme 25
1.7.2.Aluminyum Ürünlerin Üretim Yöntemine Göre Sınıflandırılması..... 25
1.7.2.1.Ekstrüzyon Ürünleri.....26
1.7.2.2.Yassı Ürünler.....26
1.7.3.3.Döküm Ürünleri.....26
1.8. Aluminyum Oksitin Elektrokimyası 26
1.8.1.Tarihçesi 26
1.8.2.Termodinamiği 26
1.8.3. Kinetiği 27
1.8.4. Koruyucu Tip ve Poröz Tipi Alumina 26
1.8.4.1. İç ve Dış Oksit Tabakası 28
1.8.4.2. Uygulanan Potansiyelin Fonksiyonu Olarak Oksit Kalınlığı 28
1.8.4.3. Gözenek Oluşum Mekanizması 28
1.8.4.4. Aluminyum Oksitin Yüzeyde Oluşma Basamakları..29
1.8.4.5. Aluminyum Oksidin Oluşumunu Etkileyen

Etmenler 30
1.9.Aluminyum ve Enerji Tasarrufu.....30
1.10.Aluminyum ve Çevre.....31
1.11.Aluminyum ve Kalite.....31
1.12.Aluminyum ve Gelecek.....32
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 33
3. MATERYAL VE METOD 47
3.1. Materyal 47
3.2. Metod 47
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması 47
3.2.2. Anodizing İşlemleri 48
3.3.Anodizing İşleminde Kullanılan Asitin Özellikleri.....49
3.3.1.Oksalik Asitin Eldesi 49
3.3.2.İşleme Etki Eden Etmenler..... 52
3.3.3.Oksalik Asit Kullanımının Avanta ve Dezavantajları.....53
3.3.3.1.Avantajlar.....53
3.3.3.2.Dezavantajlar.....54
3.4. Korozyon Testleri 54
3.4.1. Elektrokimyasal Ölçümler 54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 56
4.1. Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi 56
4.1.1.Anodizing İşleminde Uygun Potansiyelin Belirlenmesi..... 61
4.1.1.1. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen AC İmpedans Ölçümleri 61
4.1.1.2. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Lineer Polarizasyon Direnci Ölçümleri.....68
4.1.13. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım Potansiyel Ölçümleri.....71
4.1.2. Anodizing İşlemlerinde Uygulama Sıcaklığının Belirlenmesi 83

4.2. Anodizing İşlem Koşulları Belirlenen Al/Al_2O_3'in %3,5 NaCl İçerisinde Zamanla Değişen Korozyon Davranışları 111
4.2.1. Elektrokimyasal Yöntemlerle Elde Edilen Bulgular 111
4.2.1.1. AC İmpedans Ölçümleri 113
4.2.1.2 Lineer Polarizasyon Direnci Ölçümleri 125
4.2.1.3. Akım – Potansiyel Eğrileri 127
4.3. Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi 130
4.3.1. Al/Al_2O_3' in Oluşumu 130
4.3.2. Al/Al_2O_3'in %3,5 NaCl'de Korozyon Davranışları 132
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 136
KAYNAKLAR.....138
ÖZGEÇMİŞ..... 144

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Aluminyumun fiziksel özellikleri.....3

Çizelge 3.1. Oksalik asitin özellikleri.....51

Çizelge4.1.%3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda Al/Al_2O_3 elektrotlarının 15 V için açık devre potansiyelleri.....60

Çizelge 4.2. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda Al/Al_2O_3 elektrotlarının 25 V için açık devre potansiyelleri.....60

Çizelge 4.3. %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyelinde 15 V için Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....65

Çizelge 4.4. %3,5 NaCl içerisinde, 25V için açık devre potansiyelinde Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....68

Çizelge 4.5. Çıplak aluminyum ve 15 V için farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri.....70

Çizelge 4.6. Çıplak aluminyum ve 25 V için farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri.....71

Çizelge 4.7. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve farklı sürelerde 15 V potansiyelde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri.....77

Çizelge 4.8. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve farklı sürelerde 25 V potansiyelde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri.....82

Çizelge 4.9. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 30 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelleri.....83

Çizelge 4.10. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 30 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....85

Çizelge 4.11. %3,5 NaCl içerisinde, 30 °C'de 25 V potansiyel için farklı süre lerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri.....86

Çizelge 4.12. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 30 °C'de farklı sürelerde 25 V potansiyelde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların korozyon potansiyelleri.....90

Çizelge 4.13. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 35 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelleri.....91

Çizelge 4.14. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 35 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....93

Çizelge 4.15. %3,5 NaCl içerisinde, 35 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri.....94

Çizelge 4.16. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve 35°C'de farklı sürelerde 25V potansiyelde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların korozyon potansiyelleri.....98

Çizelge 4.17. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 40 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelleri.....98

Çizelge 4.18. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 40 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....101

Çizelge 4.19. %3,5 NaCl içerisinde 40 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde Anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri.....101

Çizelge 4.20. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 40°C'de farklı sürelerde 25 V potansiyelde anodizing

işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların korozyon potansiyelleri....104

Çizelge 4.21. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 50 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelleri.....105

Çizelge 4.22. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 50 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....107

Çizelge 4.23. %3,5 NaCl içerisinde 50°C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde Anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri.....108

Çizelge 4.24. Atmosferik koşullarda %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve 50°C'de farklı sürelerde 25 V potansiyelde anodizing uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların açık devre potansiyelleri.....111

Çizelge 4.25.Çıplak aluminyum (a) ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in (b) %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyellerinin zamanla değişimleri.....113

Çizelge 4.26. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun 30 gün ve uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in 30 gün bekletilerek elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin zamanla değişimi.....124

Çizelge 4.27. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun 30 gün ve uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in 30 gün bekletilerek elde edilen lineer polarizasyon dirençlerinin zamanla değişimi....126

Çizelge 4.28. %3,5 NaCl içerisinde sabit sıcaklıkta (oda koşulu 22°C) atmosfere açık koşullarda en uygun koşullarda oluşturulan Al_2O_3 elektrotların Nyquist ile Bode eğrilerinden ve lineer polarizasyon dirençlerinden belirlenen etkinlikler.....134

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Alumina Eldesi.....5

Şekil 1.2. Aluminyum eldesi.....6

Şekil 1.3. 25 °C de aluminyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.....22

Şekil 1.4. Koruyucu ve poröz tip alumina için şematik diyagramı.....28

Şekil 1.5. Sabit voltajda başlangıç büyümesi sırasındaki akım yoğunluğu eğrisinin şematik diyagramı.....28

Şekil 1.6. Anodization işleminin başındaki gözenek oluşum mekanizmasının şematik diyagramı.....29

Şekil 1.7. Anodizing işleminde uygulanan potansiyel ile değişen por aralığı.....29

Şekil 3.1. Anodizing işleminde kullanılan sistem.....48

Şekil 3.2. Oksalik asitin yapısı.....49

Şekil 3.3. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği.....55

Şekil 4.1. Aluminyumun 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $H_2C_2O_4.2H_2O$ çözeltisindeki akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri.....56

Şekil 4.2. Aluminyumun 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $H_2C_2O_4.2H_2O$ elektrolit çözeltisinde ilk beş dakika boyunca akım yoğunluğu potansiyel değişimleri (a). 25 V potansiyelde akım yoğunluğunun zamanla değişimleri (b).....58

Şekil 4.3. Aluminyumun 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $H_2C_2O_4.2H_2O$ elektrolit çözeltisinde ilk beş dakika boyunca akım yoğunluğu potansiyel değişimleri (a). 15 V potansiyelde akım yoğunluğunun zamanla değişimleri (b).....59

Şekil 4.4. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı.....62

Şekil 4.5. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve farklı sürelerde 15 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri.....63

Şekil 4.6. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve farklı sürelerde 25V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri.....65
Şekil 4.6. %3,5 NaCl içerisinde farklı sürelerde 25V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri.....66
Şekil 4.7. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen akım-potansiyel eğrisi.....69
Şekil 4.8. Korozyon akımının belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu.....72
Şekil 4.9. %3,5 NaCl çözeltisinde aluminyum ve farklı sürelerde15 V potansiyel uygulanarak anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. 72
Şekil 4.10. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve farklı sürelerde 25 V potansiyel uygulanarak anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. 78
Şekil 4.11. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve 30 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....84
Şekil 4.12. %3,5 NaCl çözeltisinde aluminyum ve farklı sürelerde 25 V potansiyel uygulanarak 30 °C'de anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. 87
Şekil 4.13. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve 35 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....92
Şekil 4.14. %3,5 NaCl çözeltisinde aluminyum ve farklı sürelerde 25 V potansiyel uygulanarak 35 °C'de anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. 95
Şekil 4.15. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve 40 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen

Nyquist ve Bode eğrileri.....100
Şekil 4.16. %3,5 NaCl çözeltisinde aluminyum ve farklı sürelerde 25 V potansiyel uygulanarak 40 °C'de anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri.....102
Şekil 4.17. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve 50 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....106
Şekil 4.18. %3,5 NaCl çözeltisinde aluminyum ve farklı sürelerde 25 V potansiyel uygulanarak 50 °C'de anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri.....108
Şekil 4.19. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar için farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....114
Şekil 4.20. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar için farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....117
Şekil 4.21. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar için farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....119
Şekil 4.22. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum) ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar için farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....121
Şekil 4.23. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar için farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....123
Şekil 4.24. Çıplak aluminyumun %3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat ve 30 gün bekleme süresi sonunda elde edilen yarı logaritmik akım potansiyel eğrisi 127
Şekil 4.25. En uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat ve 30 gün bekleme süresi sonunda elde edilen

yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi 128
Şekil 4.26. Aluminyum oksitin şematik gösterimi.....133

SİMGELER VE KISALTMALAR

Al : Aluminyum

Al_2O_3 : Aluminyum oksit

E : Elektrot potansiyeli (V)

E_{cor} : Korozyon potansiyeli (V)

E_{ocp} : Açık devre potansiyeli (V)

F : Faraday sabiti (96500 $Asmol^{-1}$)

I : Akım (A)

Rp : Polarizasyon direnci (Ω)

1.GİRİŞ

Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Demir ve alaşımlarından sonra, endüstride en çok kullanılan ikinci metal aluminyumdur. Saf aluminyumun çekme dayanımı düşük olmakla birlikte pek çok elementle alaşımlandırılarak mekanik özellikleri geliştirilebilir. Aluminyumun yüzeyinde oksit (Al_2O_3) oluşumuyla metalin korozyona karşı dayanımının arttığı ileri sürülmektedir. Aluminyum yüzeyinde anodik oksit oluşumu, yapısı ve kimyasal davranışlarının incelenmesi yaygın olarak çalışılan bir konudur. Aluminyum, çağımızda en çok kullanılan ikinci metaldir. Günümüzden yüz on beş yıl önce endüstriyel çapta üretimine başlanılan aluminyum, günlük yaşantımızın her yerinde kullanım alanı bulmuştur. Eloksal, "Anodik Oksidasyon" veya " Anodizasyon" olarak tanımlanabilir. Eloksal, aluminyum için çok özel bir yüzey kaplamadır. Elektrokimyasal bir proses ile yapılır. Kaplanacak aluminyum elektroliz işleminde anottur. Belirli ve kontrol edilen bir akım yoğunluğu , potansiyel, sıcaklık, elektrolit cinsi v.b. kaplama kalınlığına etki eder. Bu nedenle en uygun kaplama koşullarının belirlenmesi önemlidir.

Bu çalışmanın amacı; uygun potansiyel, zaman ve sıcaklıkta aluminyum yüzeyinde sülfürik asit ve oksalik asit çözeltisinde aluminyumun oksitinin geliştirilmesi, en kararlı, kolay bozulmayan, dış etkenlere dayanıklı aluminyum oksit tabakaları oluşturulması ve porozitesi düşük, korozyona dayanıklı bu tabakaların kararlılığının korozyon testleri ile kıyaslanmasıdır. Bu sayede aluminyum malzemelerin korozyon etkilerinden korunarak, ülke ekonomisine katkı sağlamak amaçlanmaktadır.

1.1. Aluminyum Hakkında Genel Bilgiler

Alüminyum, yumuşak ve hafif bir metal olup mat gümüşümsü renktedir. Bu ren havaya maruz kaldığında üzerinde oluşan ince oksit tabakasından ileri gelir. Alüminyum, zehirleyici ve manyetik değildir. Kıvılcım çıkarmaz. Saf alüminyumun çekme dayanımı yaklaşık 49 megapascal (MPa) iken alaşımlandırıldığında bu değer 700 MPa'a çıkar. Yoğunluğu, çeliğin veya bakırın yaklaşık üçte biri kadardır.

Kolaylıkla dövülebilir, makinede işlenebilir ve dökülebilir. Çok üstün korozyon özelliklerine sahip olması, üzerinde oluşan oksit tabakasının koruyucu olmasındandır. Saf alüminyumun çekme dayanımı düşük olmakla birlikte, bakır, çinko, magnezyum, manganez, ve silisyum gibi pek çok elementle alaşımlandırılarak mekanik özellikleri geliştirilebilir. Yüksek dayanım/ağırlık oranlarından ötürü aluminyum alaşımları uçak ve uzay araçlarının vazgeçilmez bileşenidir. Tüm bu nedenlerden dolayı günümüzde aluminyum aksanlı materyal kullanımı artmaktadır. Dünyadaki metaller içerisinde en fazla kullanım alanına sahip olan demirin kolay korozyona uğradığı ve ağırlığının aluminyuma göre fazla olduğu düşünülürse aluminyum kullanımının sanayide her geçen gün daha da fazla artacağı görülmektedir. Aluminyumun doğadan çıkarılmış halinde hemen yüzeyinin havadaki oksijenle oksit tabakası oluşturduğu ve bu oksit tabakasının koruyucu film görevi gördüğü bilinmektedir. Bu çalışma ile farklı sıcaklık, potansiyel ve elektrolit derişimlerinde oksitin daha kararlı hale gelmesi sağlanacak ve büyük maddi kayıplara sebep olan korozyonun oluşumu azaltılacaktır. Böylelikle sanayinin pek çok kolunda metal aksanlarında aluminyum kullanımı daha da artacaktir. Uçakların ve gemilerin metal aksanının çoğunlukla demir olduğu düşünülürse demire alternatif metal olarak aluminyum kullanılabilecek böylelikle hem ömrü uzayacak hem de daha hafif olacaktır. Endüstri ve teknoloji geliştikçe, alüminyum kullanımı artmaktadır. Daha hafif, daha sağlam, daha verimli, daha uzun ömürlü ve sonuçta daha ekonomik ürünler için, aluminyum tercih edilecektir. Uzay araçları dahil olmak üzere hava taşıtları daha iyi binalar ve köprüler, elektrik nakil hatları diğer mühendislik uygulamaları için aluminyum vazgeçilmez malzemedir.

Doğada genellikle boksit cevheri halinde bulunur ve oksidasyona karşı üstün direnci ile tanınır. Bu direncin temelinde pasivasyon özelliği yatar. Endüstrinin pek çok kolunda milyonlarca farklı ürünün yapımında kullanılmakta olup dünya ekonomisi içinde çok önemli bir yeri vardır. Alüminyumdan üretilmiş yapısal bileşenler uzay ve havacılık sanayi için vazgeçilmezdir. Hafiflik ve yüksek dayanım özellikleri gerektiren taşımacılık ve inşaat sanayinde geniş kullanım alanı bulur.

Çizelge 1.1. Aluminyumun fiziksel özellikleri

Sembol	Al
Atom Numarası	13
Atom Ağırlığı	27
Ergime Derecesi	660 ° C
Kaynama Derecesi	2300 ° C
Isı İletkenliği (K)	2,37 W/cm/K (25° C'de)
Elektrik iletkenliği	64,94% (Saf Al, 2° C'de)
Yoğunluk	2.698 g/cm^3 (293K de)
Elektron dizilimi	Ne 3s^2 3p^1
Enerji seviyesi başına elektronlar	2, 8, 3
Element serisi	Metaller
Grup, periyot, blok	13, 3, p
Görünüş	Gümüşümsü
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Yükseltgenme seviyeleri	(3+) (amfoter oksit)
Elektronegatifliği	1,61 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	577,5 kJ/mol
Atom yarıçapı	125 pm
Atom yarıçapı (hes.)	118 pm
Kovalent yarıçapı	118 pm

1.2.Aluminyum'un Tarihçesi

İsmini Yunanca alum mineraline verilen isim olan "alumen" den almıştır. 1807 yılında, Sir Humphery Davis alüminyumu laboratuarda elektroliz yoluyla elde etmeye çalışmış, fakat başarılı olamamıştır. 1812 yılında, Fransa'nın Les Baux ilinde alüminyum maden cevheri bulunmuştur. Bundan sonra, cevherlerin alaşımları ve bulundukları yere bakılmaksızın, alüminyum cevheri *boksit* olarak adlandırılmıştır. İlk olarak 1825`de Hans Christian Örsted tarafından saf olmayan bir halde elde edilmiş ardında Wöhler tarafından 1827`de saf element olarak izole edilmiştir.

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

1886 yılında Werner von Siemens'in dinamoyu keşfi ve 1892 yılında K.J.Bayer'in, boksitten alümina eldesini sağlayan Bayer prosesini bulması ile aluminyumun endüstriyel çapta üretimi çok kolaylaşmış ve bu en genç metal, demir çelikten sonra dünyada en çok kullanılan ikinci metal olmuştur.
Günümüzde, Fransız Paul.T. Herault ve Amerikalı Charles Martin Hall üretim yöntemi patentleri (1892) kullanılmaktadır.

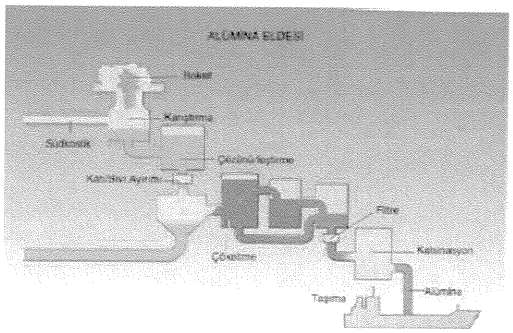
1.3. Alüminyum'un Doğada Bulunuşu

Yerkabuğunda bol miktarda (%7,5 - 8,1) bulunmasına rağmen serbest halde çok nadir bulunur ve bu nedenle bir zamanlar altından bile daha kıymetli görülmüştür. Alüminyum, yer kabuğunda en çok bulunan üçüncü elementtir. Bunun anlamı, insan var oldukça, yeterli alüminyum her zaman var olacaktır. Günümüzün en geçerli alüminyum hammaddesi olan boksitin bilinen rezervleri, halihazır tüketim hızına göre 3000 yıl yetecek miktardadır. Tüketim hızının iki misli miktarda yeni boksit rezervleri bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, kaolin esaslı yeni cevherlerden alüminyum eldesi için de çalışmalar devam etmektedir. Boksit, açık alan maden yataklarından çıkarılır. Daha sonra doğanın eski görünümünü alması için açılan yerler kapatılır ve ağaçlandırılır.

1.4.Aluminyum'un Eldesi

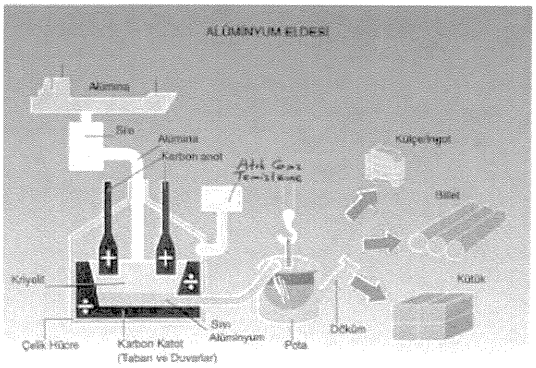
Aluminyumun ticari olarak üretiminin tarihi 100 yıldan biraz fazladır. Aluminyum ilk keşfedildiği yıllarda cevherinden ayrıştırılması çok zor olan bir metal idi. Aluminyum rafine edilmesi en zor metallerden biridir. Bunun nedeni, çok hızlı oksitlenmesi, oluşan bu oksit tabakasının çok kararlı oluşu ve demirdeki pasın aksine yüzeyden sıyrılmayışıdır. Aluminyumun hurdalardan geri kazanımı, günümüz aluminyum endüstrisinin önemli bir bileşeni haline gelmiştir. Geri kazanım prosesi, metalin basitçe tekrar ergitilmesi esasına dayanır, ki bu yöntem metalin cevherinden üretimine nazaran çok daha ekonomiktir.

Aluminyum, yüzyıldan beri, tüm dünyada aynı yöntemle elde edilmektedir. Aluminyum eldesi, iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, Bayer metodu ile boksit cevherinden alumina elde edilir. İkinci aşamada ise, elektroliz ile alumina'dan aluminyum elde edilir. Alumina tesisleri, genellikle boksit cevherlerinin yanına kurulur. Madenden çıkarılan boksit cevheri, sudkostik eriyiği ile muamele edilerek aluminyum hidroksit eldesi gerçeklesir. Bu islem sonucunda olusan erimeyen kalıntılar (kırmızı çamur) ayrılır ve aluminyum hidroksitin kalsinasyonu ile "alümina" (aluminyum oksit) elde edilir.



Şekil 1.1. Alumina Eldesi

Bundan sonraki aşama, "alumina"nın "aluminyum"a dönüştürülmesidir. Beyaz bir toz görünümündeki alumina, elektroliz işleminin yapılacağı hücre adı verilen özel yerlere alınır.



Şekil 1.2. Aluminyum eldesi

Burada amaç, aluminyumu oksijenden ayırmaktır. Elektroliz işlemi için 4-5 volt gerilimde doğru akım uygulanır. Dipte biriken aluminyumun alınması ile işlem tamamlanır. Genel olarak, ağırlıkça 4 birim boksitten 2 birim alümina 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. Görüldüğü gibi aluminyum rafinasyonu çok yüksek miktarlarda elektrik enerjisi gerektirir, buna karşılık geri kazanım prosesi, üretiminde kullanılan enerjinin %5'ini harcar. Geri kazanım prosesi 1900'lü yılların başlarından beri uygulanmakta olup yeni değildir. 1960'lı yılların sonlarına kadar düşük profilli bir faaliyet olarak devam eden geri kazanım olgusu, bu tarihte içecek kutularının aluminyumdan yapılmaya başlanması ile gündeme daha yoğun gelmiştir. Diğer geri döndürülen aluminyum kaynakları arasında otomobil parçaları pencere ve kapılar, cihazlar, ve konteynırlar sayılabilir.

Aluminyum reaktif bir metal olup cevherinden (aluminyum oksit, Al_2O_3) kazanımı çok zordur. Örneğin, karbonla doğrudan redüksiyonu, aluminyum oksitin ergime sıcaklığı yaklaşık 2000°C olduğundan ekonomik olmaktan uzaktır. Dolayısıyla, aluminyum elektroliz yöntemiyle kazanılır. Bu yöntemde aluminyum oksit, ergimiş kriyolit içinde çözündürülür ve daha sonra saf metale redüklenir. Bu yöntemde redüksiyon hücrelerinin çalışma sıcaklığı 950-980°C civarındadır. Kriyolit, Grönland adasında bulunan doğal bir mineraldir. Fakat aluminyum üretimi

için sentetik olarak yapılır. Kriyolit, alüminyum ve sodyumun florürlerinin bir karışımı olup formülü Na_3AlF_6 şeklindedir. Alüminyum oksit (beyaz toz), yaklaşık %30-40 demir içerdiği için kırmızı renkli olan boksitin rafinasyonu ile üretilir. Bu işlemin adı Bayer prosesidir ve daha önceleri kullanılmakta olan Deville Prosesinin yerini almıştır.

Wöhler prosesinin yerini alan elektroliz yönteminde her iki elektrot da karbondan yapılmıştır. Cevher bir kez ergimiş hale geldikten sonra iyonlar serbestçe dolaşmaya başlarlar.

Negatif elektrotta (Katot) gerçekleşen reaksiyon:

$$Al^{+3} + 3\,e \rightarrow Al \qquad (1.1)$$

olup aluminyumun iyonunun elektron alarak redüklendiğini gösterir . Aluminyum metali daha sonra hücrenin tabanına sıvı halde çöker ve buradan sifonlanarak dışarı alınır.

Bunun yanı sıra pozitif elektrotta (anot) oksijen gazı oluşur:

$$2O^{-2} \rightarrow O_2 + 4\,e^- \qquad (1.2)$$

Anot karbonu bu oksijen ile oksitlenerek tükenir ve dolayısıyla düzenli aralıklarla yenilenmesi gerekir:

$$O_2 + C \rightarrow CO_2 \qquad (1.3)$$

Katotlar elektroliz işlemi sırasında, anotların tersine, tükenmezler çünkü katotta oksijen çıkışı olmaz. Katodun karbonu, hücre içinde sıvı alüminyum ile örtülmüş olduğu için korunmalıdır. Öte yandan katotlar, elektrokimyasal prosesler gereği erozyona uğrarlar. Elektrolizde uygulanan akıma bağlı olarak, hücelerin 5-10 yılda bir tümüyle yenilenmesi gerekir.

Hall-Heroult prosesiyle aluminyum elektrolizi çok fazla elektrik enerjisi tüketirse de , alternatif yöntemler gerek ekonomik gerekse ekolojik olarak uygulanabilirlikten uzaktırlar. Dünya genelinde, ortalama spesifik enerji tüketimi, kg Al başına yaklaşık 15±0.5 kilowatt-saat dir (52-56 MJ/kg). Modern tesislerde bu rakam yaklaşık 12.8 kW·h/kg (46.1 MJ/kg) . Modern tesislerde bu rakam yaklaşık

12.8 kW·h/kg (46.1 MJ/kg) civarındadır. Redüksiyon hattının taşıdığı elektirik akımı , eski teknolojilerde 100-200 kA iken bu değer , modern tesislerde 350 kA ' e kadar çıkmış olup 500 kA' lik hücrelerde deneme çalışmaları yapıldığı bilinmektedir. Alüminyum üretim maliyetinin %20-40'ını, tesisin bulunduğu yere göre değişmek üzere, elektrik enerjisi oluşturmaktadır. Bu nedenle alüminyum üreticisi işletmeler, Güney Afrika , Yeni Zelanda'nın Güney Adası, Avustralya, Çin, Orta Doğu, Rusya, İzlanda, Kanada'da Quebec gibi elektrik enerjisinin bol ve ucuz olduğu bölgelere yakın olmak eğilimindedirler. Çin 2004 itibariyle , aluminyum üretiminde dünya lideridir.

1.5.Aluminyum Kullanımının Endüstrilere Göre Gruplandırılması

Dünyadaki kullanımı, hem miktar hem de değer olarak demirden sonra gelir. Saf alüminyumun çekme dayanımı düşük olmakla birlikte, bakır, çinko, magnezyum, manganez ve silisyum gibi pek çok elementle alaşımlandırılarak mekanik özellikleri geliştirilebilir. Yüksek dayanım/ağırlık oranlarından ötürü alüminyum alaşımları, uçak ve uzay araçlarının vazgeçilmez bileşenleridir.

- İnşaat
- Ambalaj
- Taşıt Araçları
- İletken olarak
- Mühendislik Uygulamaları
- Su arıtma
- Dayanıklı tüketim aletleri (cihazlar, mutfak araç gereçleri, vs.)
- Makine imalatı
- Yüksek saflıkta alüminyum ,elektronik ve CD lerde
- Toz haline getirilmiş alüminyum boyalara gümüşümsü renk vermede kullanılır. Alüminyum pulcukları (özellikle ahşap boyamada), astar boyalarına da katılabilir. Böylece kurumayla birlikte alüminyum pulcuklar su geçirmez bir tabaka oluşturur.
- Kolay şekillendirilebilir oluşu ve yüksek ısı iletkenliğinden ötürü, yeni bilgisayarların CPU'larının ısı uzaklaştırıcılarında alüminyum kullanılır. bakır

ısı uzaklaştırıcıları daha küçük olmalarına karşın daha pahalı ve yapımları daha zordur.

- ❖ Alüminyumun çok hızlı oksitlenme özelliği, katı roket yakıtı olarak ve diğer piroteknik kompozisyonların üretiminde kullanılmasına yol açar.

1.5.1. Aluminyum ve İnşaat

İnşaat sektörü, yılda Avrupa'da 1.2 milyon ton, ABD'de 1.05 milyon ton, Japonya'da 915.000 ton aluminyum kullanmaktadır. (2000 yılında dünyada mimari amaçla aluminyum kullanımı) Aluminyum, binaların çatı ve cephe kaplamalarında, kapı ve pencerelerinde, merdivenlerde, çatı iskeletinde, inşaat iskelelerinde ve sera yapımında büyük miktarda kullanılır. Aluminyumun sağlamlığı yanında sahip olduğu dekoratif görünüm, eloksal (anodik oksidasyon) kaplama ile bir bakıma ölümsüzleşir. Gerek natürel veya renkli eloksal kaplama, gerek ise lake kaplama (elektrostatik toz veya sıvı boyama) ile alüminyum; mimar ve mühendislere inşaat sektöründe zengin seçenekler sunar.

1.5.2. Aluminyum ve Ambalaj

Aluminyum, en kullanışlı ambalaj malzemelerinden birisidir. Aluminyum, konteynır imalatından ilaç kutularına kadar çok çeşitli ambalaj uygulamalarında 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. Aluminyumun homojen yapısı, ince folyo (alüminyum kağıt) şeklinde üretilebilmesi, hava geçirmezliği ve kolay şekillenebilmesi onu ideal bir ambalaj malzemesi yapar. Aluminyum folyo, hava ve mor-ötesi ışınları geçirmediğinden, gıdaları doğal renk ve tatları ile birlikte korur. Aluminyum, folyo olarak vakumlu ambalajlarda, metalize film (aluminyum kaplı plastik) olarak da ısı ile kapanan ambalajlarda (yoğurt, ilaçlar vb) en tercih edilen malzemedir. Alüminyumun en yaygın kullanıldığı alanlardan birisi de, meşrubat ve bira kutularıdır. Dünyada kullanılan tüm içecek kutularının % 80'i aluminyum kutularıdır. Bunun nedeni, hafif açılması kolay, darbeye dayanıklı, sağlam, çabuk soğutma özelliği ve geri kazanılabilir olmalarıdır. Kullanılmış

aluminyum içecek kutularının yüksek hurda değeri, geri kazanma için kutuların toplanmasını kolaylaştırır. Kullanılmış aluminyum kutuların tüketiciden satın alınması ile başlayan geri kazanma işlemi sonucunda, yeni kutular üretilmektedir. 1989 yılında kullanılmış aluminyum meşrubat kutularının geri kazanma oranı ABD'de % 61, Avustralya'da % 60, Kanada'da % 45, Japonya'da % 42, Avrupa'da % 16 olmuştur. Bu oranlar, her yıl artmaktadır.

1.5.3. Aluminyum ve Taşıt Araçları

Aluminyum, ulaşım sektöründe taşıt araçlarının üretiminde kullanılan en önemli malzemelerden birisidir. Aluminyum kullanımının yaklaşık % 25'i taşıt araçlarının üretimine aittir. Taşıt araçları ne kadar hafif 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 ekzos 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 trafik ve yön işaret sistemlerinde, köprülerde aluminyum kullanımı artmaktadır. Deniz araçlarında, özellikle teknelerde aluminyum 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. Duralüminyum (aluminyum-bakır) alaşımlarından sonra gelecekte en önemli uçak malzemesi aluminyum-lityum alaşımlan olacaktır. Aluminyum-lityum alaşımlan ile, uçakların % 15 hafiflemesi mümkündür.

1.5.4. Aluminyum ve İletkenler

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, alüminyum kullanım yerleri arasında, şaseler, transistör soğutucuları, data kayıt diskleri ve elektronik cihazların kasaları bulunmaktadır.

1.5.5. Aluminyum ve Diğer Mühendislik Uygulamaları

Makine elemanları uygulamalarında, yüksek dayanım/ağırlık oranı, korozyona dayanımı ve işleme kolaylığı, aluminyumun üstün özellikleridir. Vites kutuları, motor blokları ve silindir kafaları kolaylıkla aluminyum döküm ile yapılır. Son uygulamalarda krank mili yataklarında aluminyum kullanılması, bu parçaların uzun ömürlü olmasını sağlamıştır.

1.6.Korozyon

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.

Anot: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ (1.4)

Katot: (saf su için)

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ (1.5)

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2\,H_2O$ (asidik ortam) (1.6)

$$O_2 + 2\,H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \text{ (bazik ve nötr ortam)} \quad (1.7)$$

Korozyon; mekanik olmayan ve daha çok elektrokimyasal yada kimyasal yolla aşınmadır. Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su , sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bu gibi maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri , sülfürleri v.b. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal haline getirilirlerken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri arttırılmış , entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarfedilmiştir. Bir metali termodinamik bir sistem olarak düşünürsek , üretimleri sırasında verilen enerjiyle kararsız bir sistem halindedir. Çevresiyle etkileşerek çok fazla enerjisini dışarı vermesi , entropisini küçültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimi , üretimleri sırasında harcanan enerji orantılıdır. Çok enerji sarfederek güçlükle elde edilen metaller doğal yapılarına en kolay dönerler. Teknik metallerin çoğu doğal bileşikleri haline kolayca dönme eğilimi gösterir. Yani korozyona uğrarlar. Metallerin çevreleriyle etkileşerek oluşturdukları bileşiklere korozyon ürünleri denir. Korozyon ürünleri , koşullara bağlı olarak , metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir (birçok hareketli sulu ortamlarda olduğu gibi) ya da yüzeyde kalabilir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun sürmesi demektir. Ancak ürünlerinin yüzeyde kalması halinde korozyonun zamanla azalması ya da tamamen durması söz konusu olabilir. Metal yüzeyinde oluşan koruyucu oksitlerin korozyonu önlemeleri, metal ile çevresi arasına bir izolatör olarak girmelerinden ileri gelir. Ortam ile ilişkisi kesilen metal tepkimeye giremez . Diğer taraftan yüzeyi tamamen koruyamayan poröz yapılı oksitler de oluşabilir. Bu durumda , oksitin porozitesine bağlı korozyon belirli ölçüde önlense de tamamen durmaz. Alüminyum üzerinde oluşan ince Al_2O_3 filmi koruyucu oksitlere örnek gösterebilir. Buna karşın bazı demir oksitler korozyonu ancak belirli ölçüde

yavaşlatabilir. Korozyon ürünleri yüzeyden uzaklaşıp gitmediği halde korozyonun normal sürdüğü metallere örnek olarak da civa gösterilebilir. Civanın korozyon ürünleri sıvı metal içinde malgalama oluşturur ve yüzeyi kapatma etkisi göstermez . Platin , altın v.b. bazı metaller oksijene karşı , normal koşullarda pek ilgi göstermez ve bu metaller korozyona uğramazlar . Bu gibi metallere soy metaller denir. Metallerin oksijenle tepkime vermeleri sulu ortamdaki (sulu korozyon . nemli korozyon v.b.) yada susuz ortamalarda (kuru korozyon yada yüksek sıcaklık korozyonu) yürüyebilir. Normal koşullarda yürüyen sulu korozyon çok miktarda su içeren ortamlarda (doğal su , deniz suyu , çeşitli kimyasal madde çözeltileri , sulu besin maddeleri v.b.) yada nemin yoğunlaşmasıyla oluşan çeşitli kalınlıklarda sıvı tabakaları içinde yürüyebilir. Olayın mekanizması hepsinde aynıdır . kuru korozyon ise yüksek sıcaklıklarda metalin oksijenle birleşerek doğrudan oksit oluşturmasıdır . bir metalin oksijenle verdiği tepkime :

$$Me + O_2 \rightarrow \text{metal oksit} \qquad (1.8)$$

Tepkimesinin sağa doğru ilerlemesi korozyon olayını , sağa doğru ilerlemesi ise metallerin doğadan metalurjik olarak elde edilmelerinin doğal ilkesini belirtir. Tepkimenin sağa doğru ilerlemesi ile ilgili denge sabitinin büyüklüğpü oranında korozyon eğilimi olduğu söylenebilir. Örneğin bakırın oksit bileşiği çok kararlı değildir ve az bir ısı ile kolayca parçalanabilir. Yani oksit oluşturma eğilimi zayıftır. Oysa çinkonun oksiti son derece kararlıdır ve ancak 1700° C parçalanabilir. Ortamda su bulunduğu koşullardaki korozyonda tepkimeye suda katıldığı için korozyon ürünleri ilk aşamada hidroksitlerdir. Koşullara bağlı olrak zamanla oksitlere dönüşebilir.

$$Zn + \tfrac{1}{2}\ O_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 \qquad (1.9)$$

Aynı bir ortamda sıcaklığın değişmesine bağlı olarak sulu ve kuru korozyonu birlikte görmek olanaklıdır. Örneğin demirin düşük sıcaklıklarda su buharı atmosferindeki korozyonu sulu korozyon iken;

$$Fe+2\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \quad (1.10)$$

Aynı metalin yüksek sıcaklıkta su buharındaki (kızgın buhar) korozyonu kuru korozyondur.

$$Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2 \quad (1.11)$$

Korozyon metal ve alaşımların çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozunmalarına neden olan önemli ve ekonomik bir sorundur. Demirin paslanması yaşamımızda bildik ve tahmin edilebilinir bir örnektir. Ancak tahmin edilebilmesi ve kontrolü zor, diğer korozyon tipleri de vardır. Bunlardan biri taneler arası korozyondur. Bu korozyon tipi, metal yapısının ve metalurjik faktörlerin korozyon dayancını nasıl etkilediğine güzel bir örnek teşkil eder.

1.6.1. Aluminyumun Çeşitli Ortamlardaki Korozyonu

Aluminyum, alkali ve toprak alkali metaller haricinde bütün elementlere karşı anodik etki yapması gerekirken, pratikte korozyona dayanıklı bir metaldir.

Bunun sebebi, bulunduğu ortamda gerek kendisinin ve gerekse alaşımlarının yüzeyinde oluşan oksit tabakasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan Nernst skalasına göre metallerin gerilim sırası tesbit edilirken, metalin bir tür iyonunu vermek suretiyle çözünmesindeki denge potansiyelleri göz önüne alınmıştır. Oysa pratikte metalin farklı iyonları ve kompleksleri meydana gelmekte, dolayısıyla teorik gerilim sırası ile pratik gerilim sırası birbirinden farklı olmaktadır.

Metallerin aktiflik sırasında oldukça aktif bölgelerde bulunan Al'un pratikte korozyona karşı oldukça dirençli olduğu bilinmektedir. Aluminyumun korozyon direnci yüzeyinde oluşan korozyonu oksit filminden kaynaklanır.

Aluminyumun iyonları ile dengede olduğu (Al/Al^{+3}) tersinir potansiyelde beklenen korozyon olayı -metalik aluminyumun iyon haline geçmesidir.

$$Al \Leftrightarrow Al^{+3} + 3\ e^- \quad (1.12)$$

Dengesini karşılayan potansiyel ;

$$E = e_0 + \frac{RT}{3F} \ln a_{Al}^{+3} \quad (1.13)$$

eşitliği ile verilir. Aluminyum için a_{Al}^{+3} =1 olduğu koşullardaki standart elektrot potansiyeli standart elektrot potansiyeli, e_0 = 1,66 V' dur. Aluminyum iyonlarının aktifliğine bağlı olarak denklemin diyagram üzerindeki gösterilişi pH eksenine paralel doğrulardır. Kadmiyum örneğininde de belirtildiği gibi metal iyonları aktifliğini birim alarak tek bir doğru çizmek olanaklıdır. Ancak korozyon olaylarında metal iyonları aktifliğinin birim alınması ($a_{me}^{n} = a_{Al}^{+3} = 1$) metalin çok miktarda çözünmesi demektir.

$$Al + 3\ H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3\ e^- \quad (1.14)$$

$$Al + 2\ OH^- \Leftrightarrow AlO_2^- + 2\ H^+ + 3\ e^- \quad (1.15)$$

Bu denklemler potansiyel ve pH'a bağlıdır

1.6.1.1.Aluminyumun Korozyonuna Bulunduğu Ortamın Etkisi

Aluminyum alaşımları, sulu ortamlarda oksijenden fazla etkilenmemekle beraber, bol miktarda çözünmüş oksijen özellikle asitli çözeltilerde metalin çözünmesine sebep olur. CO_2 ve H_2S fazla etkin olmamakla beraber, su içinde çözünmüş olan SO_2 aluminyumun bir miktar çözünmesine neden olur. Bu miktar, bakır ve çeliğe kıyasla oldukça azdır. Oksijensiz ortamda H_2 ve N_2 zararsızdır.

Aluminyumun çözünmesinin pH'ya bağımlılığını veren genel bir bağıntı mevcut değildir. Ortamda bulunan özel iyonlar duruma etkir. Genel olarak aluminyum alaşımları, kuvvetli HNO_3 ve CH_3COOH 'e karşı dayanıklıdır. Fakat sulandırılmış HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 'de çözünürler. Diğer taraftan ortamda Si bulunduğunda pH=11,7'de bile dayanıklı olan Al, Si'un olmadığı hallerde pH=9'u altında çözünebilir. Cl^- ihtiva eden çözeltilerde aluminyum pH=5,5 – 8,5 aralığında çözünür. Saf suyun 180°C'a kadar aluminyuma gözle görülür bir etkisi olmaz. Nötr suyun fazla etkin olmaması yanında, bazı sular aluminyumun oyuk korozyonuna sebep olurlar.

Sulu asitler aluminyum alaşımları için koroziftir. HF, HCl ve HBr konsantrasyonunun %o,1'in altındaki değerler hariç, aluminyum alaşımları için oldukça korozif olup aşınma hızı da sıcaklıkla artmaktadır. Borik asit çözeltileri bütün konsantrasyonlarda ihmal edilecek kadar az etkirler. Kromik ve fosforik asit karışımı, büyük bir konsantrasyon aralığında, yüksek sıcaklıklarda bile aktif değildir. Aluminyum alaşımları oda sıcaklığında, pek çok organik asitlere karşı dayanıklıdır. Aluminyum meyve asitlerine karşı da dayanıklıdır.

Alkali çözeltilerde; NaOH ve KOH, %0,01'den daha küçük konsantrasyonlar haricinde, metalin süratle çözünmesine sebep olurlar. Alkali sulu çözeltilerin aşındırıcı etkisi bazı inhibitörler aracılığı ile azaltılabilse de, derişik çözeltiler için genel inhibitörler etkili olmamaktadır. NH_3 veya NH_4OH'e ve aminlere karşı aluminyum alaşımları son derece dayanıklıdır.

Tuz çözeltilerinde; nötr veya nötüre yakın tuz çözeltileri (pH=5-8,5) aluminyum alaşımlarına oda sıcaklığında fazla etki etmezler. Cl^- ihtiva eden çözeltiler daha koroziftir. Alkali ve asidik tuz çözeltileri koroziftir. (Erbil, 1971)

1.6.2. Korozyonun Önlenmesi

Korozyonun önlenebilmesi, korozyon olayının iyi tanınması ve denetlenebilecek parametrelerin çok iyi bilinmesi gerekir. Bu parametreleri başlıca iki gruba ayırmak olanaklıdır;

a) Malzeme ile ilgili parametreler

b) Ortamla ilgili parametreler

1.6.2.1. Korozyonun Önlenmesinde Temel Yaklaşımlar

1.6.2.1.(1). Malzeme Seçimi

Malzeme seçimi, malzemenin kullanılacağı tesisin amacı, bulunduğu coğrafi koşullar, çalışma koşullarının kimyasal ve fiziksel yapısı, çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, hammaddeden ürünekadar her aşamada malzemenin temas edebileceği ara ürünler vb. dikkate alınarak uzun bir planlama ve araştırma sonucu yapılmalıdır. İşletme koşullarında tek tür malzemenin kullanımı genelde pek ekonomik olmadığı için, kullanılabilecek değişik malzemelerin birbirine göre yapısal ve galvanik

farklılıkları çok önemlidir. Malzeme seçerken kullanılması olası her malzeme için nelerin, hangi koşullarda korozif olabileceği araştırılmalıdır. Ön elemeden geçen ve kullanılabileceği anlaşılan malzemeler mutlaka test edilmelidir. Seçilecek malzemenin ekonomik değeri de önemlidir.

1.6.2.1.(2). Tasarım

Malzeme seçiminden sonra kurulacak tesis için yapılacak tasarım en azından malzeme seçimi kadar önemlidir. Birden çok malzemenin kullanılması kaçınılmaz olan sistemlerde bir malzeme hemen yanındaki bir diğer malzeme için tehlikeli olmamalıdır. Yani galvanik eşleme oluşumu önlenmelidir. Bunun için ya bağlantıları izole etmek ya da galvanik davranışları birbirine çok yakın malzemeleri yan yana kullanmak gerekir. Gerek bağlantılar ve gerekse sistemin genel geometrisi, sistem üzerinde her türlü birikintinin oluşmasına olanak tanımamalıdır. Korozyon "metal/ortam" ara yüzeyinde yürüyen bir olay olduğu için alınabilecek önlemleri de bu ara yüzey ve çevresinde yoğunlaştırmak gerekir. Uygun metal seçimi (tasarımla birlikte) ara yüzeyin metal tarafını kısmen kontrol altına alır. Metal ile ortamın ilişkisini kesmek ise korozyonu tamamen kontrol altına almak demektir. Metalin ortamla ilişkisini kesmek %100 sağlanamaz. Ancak sağlanabildiği ölçüde korozyon azalır. Metal ile ortamın ilişkisini kesmek için alınabilecek bazı önlemler;

a) Kaplama, boyama ya da asıl metale bir başka metal giydirme

b) Çözeltinin daha az korozif hale getirilmesi

c) İnhibitör kullanlarak korozyonun önlenmesi

d) Anodik koruma

e) Katodik koruma (Galvanik anotla katodik koruma, Dış akım uygulamalı katodik koruma, Kurban anot uygulaması) (Sheaby, 1993).

1.6.3.Aluminyumun Potansiyel –pH Diyagramı

Pourbaix, Nernst bağıntısını kullanarak, elektrokimyasal tepkimeler için potansiyel ve pH arasındaki ilişkiyi belirlemiştir.

Katı maddeler: Al ve Al_2O_3

Çözünebilen maddeler: Al^{+3} ve AlO_2^-

Reaksiyonlar Ve Denge Formülleri

1.6.3.1. İki Çözünmüş Madde

1.6.3.1.(1). Al^{+3} ve AlO_2^- arasındaki denge

$$Al^{+3} + 2\,H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4H^+ \qquad \log(AlO_2^-)/(Al^{+3}) = -20.30 + pH \qquad (1.16)$$

$$\Sigma\, \upsilon_i \mu_i = 0 \qquad (1.17)$$

$$\mu^o\, AlO_2^- + RT \ln aAlO_2^- + 4\,\mu^o H^+ + 4RT\ln a\,H^+ - \mu^o\, Al^{+3} - RT\ln a\,Al^{+3} - 2\,\mu^o\, H_2O - 2RT\ln a\,H_2O = 0 \quad (a\,H_2O = 0) \qquad (1.18)$$

$$RT\ln (aAlO_2^- / aAl^{+3}) + RT\ln aH^+ = 2\,\mu^o\, H_2O + \mu^o\, Al^{+3} - \mu^o\, AlO_2^-$$

$$RT.\ 2{,}303 \log ((aAlO_2^- / aAl^{+3}) + 4.\ 2{,}303.\ RT \log aH^+ \qquad (1.19)$$

$$\log (aAlO_2^- / aAl^{+3}) = (2\,\mu^o\, H_2O + \mu^o\, Al^{+3} - \mu^o\, AlO_2^-) / (2{,}303.\ RT) + 4\,pH \qquad (1.20)$$

$$\log (aAlO_2^- / aAl^{+3}) = [(2.(-56662)+(-115000)-(-200710)cal.4{,}18j/cal) / (2{,}303.\ 8{,}314.\ 298{,}15)] + 4\,pH \qquad (1.21)$$

$$\log (aAlO_2^- / aAl^{+3}) = -20{,}30 + 4\,pH \qquad (1.22)$$

1.6.3.1.(2). Al^{+3} ve AlO_2^- üstün oldukları alanların sınırı

Al^{+3} / AlO_2^-

$$4\,pH = 20{,}30 \quad pH = 5{,}07 \qquad (1.23)$$

1.6.3.2. İki Katı Madde

Aluminyum oksidin beş formu bulunmaktadır; hydrargillite, bayerite,böhmite, corundum, amorphous hydroxide.

Aluminyum ve oksitleri arasındaki denge

$Al + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$

a.$E_0 = -1.550 - 0.0591pH$

b.$E_0 = -1.535 - 0.0591pH$

c.$E_0 = -1.505 - 0.0591pH$

d.$E_0 = -1.494 - 0.0591pH$

e.$E_0 = -1.471 - 0.0591pH$

$\mu^o\ Al_2O_3 + RT\ ln\ a\ Al_2O_3 + 6\ \mu^oH^+ + 6RTln\ a\ H^+ - \mu^o\ Al - RTln\ a\ Al - 3\ \mu^o\ H_2O - 3RTln\ a\ H_2O - 6.F.E = 0$ (1.24)

$E = [((\mu^o\ Al_2O_3 - 3\ \mu^o\ H_2O) / (6.96500)).\ 4{,}18] - (2{,}303\ RT/F).pH$ (1.25)

$E = [(-384530)-3.(-56662)] / (6.\ 96500)] - 0{,}059\ pH$ (1.26)

$E = -1{,}550 - 0{,}059\ pH$ (1.27)

1.6.3.3. Bir Katı Madde Ve Bir Çözünmüş Madde

Aluminyum oksitlerinin çözünürlüğü

$2Al^{+3} + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+$

a.$\log(Al^{+3}) = 5.70 - 3pH$

b.$\log(Al^{+3}) = 6.48 - 3pH$

c.$\log(Al^{+3}) = 7.98 - 3pH$

d.$\log(Al^{+3}) = 8.55 - 3pH$

e.$\log(Al^{+3}) = 9.66 - 3pH$

$\mu^o\ Al_2O_3 + RT\ ln\ a\ Al_2O_3 + 6\ \mu^oH^+ + 6RTln\ a\ H^+ - 2.\mu^o\ Al^{+3} - 2RTln\ a\ Al^{+3} - 3\ \mu^o\ H_2O - 3\ RTln\ a\ H_2O = 0$ (1.28)

$\mu^o\ Al_2O_3 - 2.\mu^o\ Al^{+3} - 3\ \mu^o\ H_2O = 2{,}303.\ 2.\ RT\ log\ a\ Al^{+3} + 2{,}303.\ 6.\ RT\ log\ a\ H^+$ (1.29)

$\log a\ Al^{+3} = [(\mu^o\ Al_2O_3 - 2.\mu^o\ Al^{+3} - 3\ \mu^o\ H_2O) / (2{,}303.\ 2.\ RT)].4{,}18 - 3.pH$ (1.30)

$$\log a\, Al^{+3} = [((-384530)-2.(-115000)-3.(56662))/ (2{,}303.\ 2.\ 8{,}314.\ 298{,}15)] - 3.pH \quad (1.40)$$

$$\log a\, Al^{+3} = 5{,}70 - 3.pH \quad (1.41)$$

$$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2AlO_2^- + 2H^+$$

a. $\log(AlO_2^-) = -14.60 + pH$

b. $\log(AlO_2^-) = -13.82 + pH$

c. $\log(AlO_2^-) = -12.32 + pH$

d. $\log(AlO_2^-) = -11.76 + pH$

e. $\log(AlO_2^-) = -10.64 + pH$

$$2\,\mu^o AlO_2^- + 2\,RT \ln aAlO_2^- + 2\,\mu^o H^+ + 2RT\ln a\, H^+ - \mu^o Al_2O_3 - RT \ln a\, Al_2O_3 - \mu^o H_2O - RT\ln a\, H_2O = 0 \quad (1.42)$$

$$2{,}303.\ 2.\ RT \log AlO_2^- = \mu^o Al_2O_3 + \mu^o H_2O - 2\,\mu^o AlO_2^- - 2{,}303.\ 2.\ RT \log H^+ \quad (1.43)$$

$$\log AlO_2^- = [(\mu^o Al_2O_3 + \mu^o H_2O - 2\,\mu^o AlO_2^-)/ 2{,}303.\ 2.RT\ ].4{,}18 + pH \quad (1.44)$$

$$\log AlO_2^- = [((-384530)+(-56662)-2.(-200710))/ 2{,}303.\ 2.\ 8{,}314.\ 298{,}15].4{,}18 + pH \quad (1.45)$$

$$\log AlO_2^- = -14{,}6 + pH \quad (1.46)$$

$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^- \qquad E_0 = 1.663 + 0.0197 \log(Al^{+3}) \quad (1.47)$$

$$\mu^o Al^{+3} + RT\ln a\, Al^{+3} - \mu^o Al - RT\ln a\, Al - 3.F.E = 0 \quad (1.48)$$

$$E = [(\mu^{o}\ Al^{+3} / 3.\ F).\ 4{,}18 + (2{,}303.\ RT \log Al^{+3})/\ 3.\ F] \quad (1.49)$$

$$E = (115000/\ 3.\ 96500).\ 4{,}18 + 0{,}0197 \log Al^{+3} \quad (1.50)$$

$$E = 1{,}663 + 0{,}0197 \log Al^{+3} \quad (1.51)$$

$$Al + 2H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4H^+ + 3e^- \qquad E_0 = 1.262 - 0.0788pH + 0.0197\log (AlO_2^-) \quad (1.52)$$

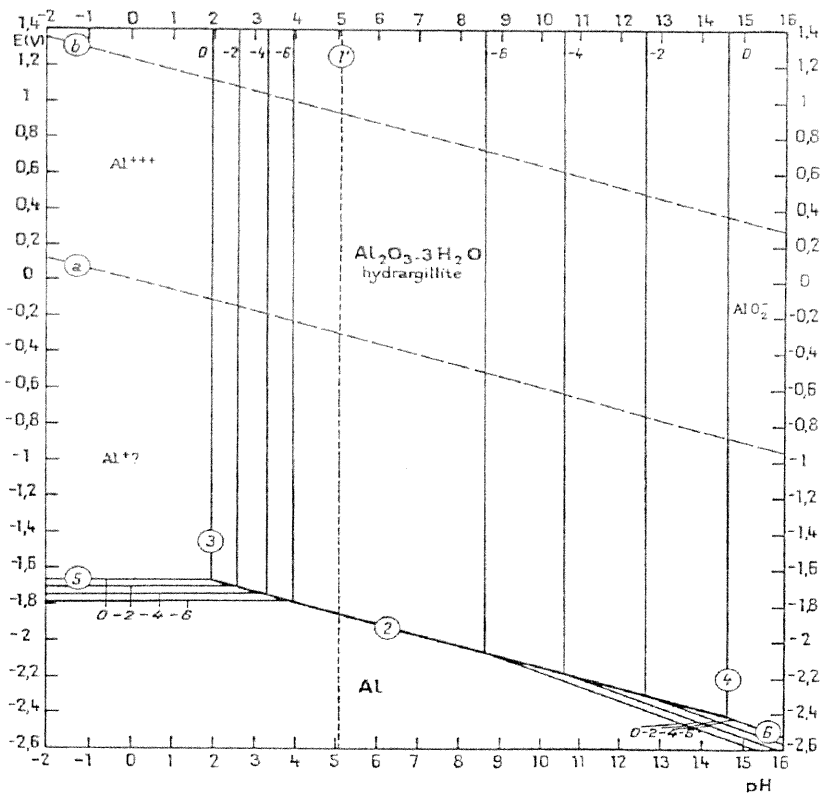
$$\mu^{o}\ AlO_2^- + RT\ \ln aAlO_2^- + 4\ \mu^{o}H^+ + 4RT\ \ln a\ H^+ - \mu^{o}\ Al - RT\ln a\ Al - 2\mu^{o}\ H_2O - 2\ RT\ln a\ H_2O - 3.F.\ E = 0 \quad (1.53)$$

$$\mu^{o}\ AlO_2^- - 2\mu^{o}\ H_2O + 2{,}303.\ RT \log AlO_2^- + 2{,}303.\ 4.RT \log a\ H^+ - 3.F.\ E = 0 \quad (1.54)$$

$$E = (\mu^{o}\ AlO_2^- - 2\mu^{o}\ H_2O)/\ 3.F + 2{,}303.\ RT \log AlO_2^-\ /3.F - 2{,}303.\ 4.RT\ pH\ /\ 3.F \quad (1.55)$$

$$E = [((-200710-2.(-56662))/\ 3.\ 96500].\ 4{,}18 + 2{,}303.\ 8{,}314.\ 298{,}15 \log AlO_2^-\ /3.\ 96500 - \ 2{,}303.\ 4.\ 8{,}314.\ 298{,}15\ pH\ /\ 3.\ 96500 \quad (1.56)$$

$$E = -1{,}262 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0197 \log AlO_2^- \quad (1.57)$$



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

1.7.Aluminyumun Yüzey İşlemleri

Yüzey işlemler, ürünün estetik görünümünü iyileştirmek ve/veya korozyon ve aşınmaya karşı direncini arttırmak için yapılır. Ayrıca, aluminyum profilin, ısı emme veya yansıtma ile elektriksel özellikleri de yüzey işlemleri ile değiştirilebilir. Eloksal, aluminyum yüzey işlem dilimize Almanca'dan girmiş bir terimdir (eloxal). Uluslararası terminolojide "Anodic Oxidation (Anodik Oksidasyon)" veya "Anodising / Anodizing (Anodizasyon / Anodize)" olarak tanımlanır. Eloksal, alüminyum için çok özel bir yüzey kaplamadır; elektrokimyasal bir proses ile yapılır. Kullanılan elektrolit, genelde asidik bir çözeltidir. Kaplanacak alüminyum elektroliz işleminin "anot"udur. Belirli ve kontrol edilen bir akım (genellikle doğru akım) yoğunluğu, kaplanacak aluminyum (iş parçası) ile uygun bir katot arasında, yine belirli bir süre için geçirilir. Bu süre, oluşacak eloksal tabakasının özellik ve kalınlığına göre belirlenir. Proses sırasında ısı ortaya çıkar ve elektrolitin sıcaklığını

sabit tutmak için bu ısının işlem ortamından alınması (elektrolitin soğutulması) gerekir. Eloksal kaplama (anodik oksidasyon), aluminyum ürünlere uygulanan en önemli yüzey işlemlerinden birisidir. Eloksal işlemi, yetmiş yıldan beri gerek dekoratif, gerekse endüstriyel uygulamalar için kullanılmaktadır. Mimari uygulamalar için eloksal tabakasının renklendirilmesi amacı ile birçok çalışmalar yapılmış ve prosesler geliştirilmiştir. Bu proseslerin çoğu, eloksal tabakasının gözenekli (poröz) yapısının, renk verici pigmentleri barındırması esasına dayanmaktadır. Birçok yüzey işlem prosesi öncesinde, yüzeyi hazırlamak amacı ile, "yüzey önişlemleri (yüzey hazırlama)" uygulanır. "Yüzey önişlemleri" ile, yüzeyin dekoratif görünümü değiştirilebileceği gibi, esas yüzey işlemle oluşturulacak tabakanın iyi tutunması için yüzeyin tutunma kabiliyeti geliştirilebilir

1.7.1. Yüzey Hazırlama

1.7.1.1. Dekoratif Görünüm İçin Önişlemler

Yüzeyin dekoratif görünümünü değiştirmeye yönelik olan işlemler, mekanik veya kimyasal olabilirler.

1.7.1.1.1. Mekanik Önişlemler

Mekanik işlemler arasında polisaj (parlatma), satinaj, çapak alma, veya kumlama gibi işlemler sayılabilir. Çapak alma ve kumlama gibi işlemler daha ziyade küçük parçalar için uygulanır. Polisaj ve satinaj işlemleri ise genellikle profillere uygulanır. Satinaj işlemi sonucunda özellikle ekstrüzyon çizgilerini kamufle etme ve/veya kimyasal matlaştırmayı kolaylaştırmaya yönelik, kullanılan fırça tellerinin kalınlığına bağlı olarak, hafif çizgiler oluşturulur. Polisaj işlemi sonucunda parlak bir yüzey elde edilir.

1.7.1.1.(1). Kimyasal Önişlemler

Kimyasal önişlemler, sonuçta istenen yüzey kalitesine göre seçilir. Sonuçta mat yüzey elde etmek için sodyum-hidroksit içeren eriyiklerde dağlama (kostikleme) yapılırken, parlak yüzey eldesi için de asit içeren eriyiklerle kimyasal daldırma veya

elekrokimyasal parlatma metotları kullanılır. Parlatma için kullanılan eriyiklerde, fosforik, sülfürik, nitrik, kromik asitlerin tamamı veya birkaçı bulunabilir. Kimyasal önişlemler, birkaç etaptan oluşur. Matlaştırmaya yönelik kostikleme veya parlatma işlemlerinden önce, yüzeye aşındırıcı tesirde bulunmayan bir temizleyici (yağ alma) işlem uygulanır. Kostikleme veya parlatma işlemini ise, yüzeyde oluşacak reaksiyon kalıntılarını temizlemeye yönelik bir asitle temizleme işlemi takip eder.

1.7.1.1.(1).(a). Yağ alma

Genellikle, yağ alma eriyikleri, su-esaslı eriyikler olup, karbonat, fosfat, ıslatıcı ajan ve bazen de bir kompleks yapıcı içeren bazik eriyiklerdir. Alternatif olarak, sülfürik veya fosforik asit ve bazı ilave kimyasallar içeren asidik bir eriyik de olabilir. Oda sıcaklığında çalışan, bazı hidrokarbon eriticiler içeren organik esaslı yağ alıcılar, özellikle mekanik yöntemle parlatılmış yüzeylerdeki polisaj cilasını temizlemekte yetersiz kalırlar.

1.7.1.1.(2).(b). Matlaştırma

Alüminyum yüzeyinin matlaştırılması için genelde sud-kostik içeren eriyikler kullanılır ve bu işleme "kostikleme" denir. Kostik banyosu, 60 °C civarında çalışır. Reaksiyon sonucunda, yüzey alanının her metrekaresinden 80-120 gr aluminyum çözünerek eriyiğe geçer. Eriyiğe geçen aluminyum denge konsantrasyonunu aştığında, banyo dibine çökelir. Kostik banyolarında, aluminyum konsantrasyonu önemlidir ve kontrol edilmelidir.

1.7.1.1.(2).(c). Kostik Rejenerasyonu

Kostik banyosunda eriyen aluminyum eriyikten temizlenir ve böylece eriyik içindeki sud-kostiği geri kazanılır. Rejenerasyon işleminde, kostik eriyiği; kostik banyosu ile kristalizatör arasında kapalı devre dolaşır. Kristalizatör, bir çeşit depo olup, eriyik içindeki alüminyumun, alumina-tri-hidrat olarak çöktürüldüğü yerdir. Bu çökelti içindeki su giderilerek, %90 oranında katı atık elde edilebilir.

Kostiğin bu şekilde geri kazanımı ile elde edilen faydalar şunlardır:

i) Matlaştırma işleminde kullanılan sud-kostik tasarrufu,

ii) Atık su arıtım giderlerinden tasarruf,

iii) Ticari değeri olan bir katı atık.

1.7.1.1.(2).(d). Parlatma (Polisaj)

Parlatma iki metotla yapılabilir: "Kimyasal parlatma", veya "Elektro-kimyasal parlatma". Kimyasal parlatmada en parlak yüzey aluminyumun önce mekanik polisaj işleminden geçirilmesi, sonra da 100 °C civarında çalışan ve fosforik, sülfürik, nitrik asit içeren eriyiklere (banyo), daldırılması ile elde edilir. Elektro-kimyasal parlatma ise kimyasal parlatma banyosuna elektrik akımı (DC, doğru akım) verilerek yapılır. Bu banyolar; fosforik, kromik, sülfürik ve nitrik asitlerin karışımlarından hazırlanır.

1.7.1.1.(2).(e). Temizleme

Kostikle yapılan matlaştırma veya kimyasal parlatma işlemleri sonucunda, aluminyum yüzeyinde bir çamur tabakası (reaksiyon ürünü) oluşur. Bunun temizlenmesi için, asidik bir banyo kullanılır. Bu amaçla en yaygın kullanılan banyo, oda sıcaklığında çalışan ve hacimsel olarak %30-50 konsantrasyonda nitrik asit içeren banyodur.

1.7.2. Aluminyum Ürünlerin Üretim Yöntemine Göre Sınıflandırılması

Aluminyum, ekstrüzyon ve döküm işlemleri ile çeşitli yarı- ürün ve ürünler haline dönüştürülür.

1.7.2.1.Ekstrüzyon Ürünleri

Ekstrüzyon yöntemi ile çeşitli kesitlerde aluminyum profil, çubuk, boru elde edilir. Alüminyum, 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.

1.7.2.2.Yassı Ürünler

Sıcak ve soğuk presleme yöntemi ile alüminyumdan plaka, levha ve folyo gibi yassı ürünler elde edilir.

1.7.2.3.Döküm Ürünleri

Aluminyumdan, kokil, basınçlı veya kum döküm yöntemleri ile çeşitli büyüklük ve şekilde parçalar üretilir.

1.8. Aluminyum Oksitin Elektrokimyası

1.8.1.Tarihçesi

Aluminyumun elektrokimyasal olarak oksidasyonunun tarihçesi geçtiğimiz yüzyıla dayanır. Yıllardan beri anodik proses, kromik, sülfürik, okzalik asit gibi elektrolitler kullanılarak ele alınmıştır. Aluminyum ve alaşımlarını korozyondan korumak için ilk patent 1923 'te Bengough ve Stuart tarafından alınmıştır.

Anodizasyon, aluminyumun metalik görünüşünün korunduğu tek yüzey işlemidir. Anodik kaplamalar küçük ve muntazam gözeneklidir. Gözenek boyutu genelde anodizasyon voltajına bağlıdır ve tipik olarak 1 nm/volt mertebesindedir. Değişik elektrolitlerin kullanımı 10~250 nm çapında gözenek elde etmeyi mümkün kılar. 10^2-10^5/m^2 düzeyinde gözenek yoğunluğu elde edilebilir ve 100 μm'a erişen kalınlıkta anodik kaplamalar üretilebilir (Sheasby, 1993).

1.8.2.Termodinamiği

Atmosferde aluminyum üzerinde oksidin oluşumu için doğal reaksiyon ilerleyişi geniş negatif Gibss serbest enerji değişimi ile yorumlanır.

$$2Al_{(K)} + 3/2\ O_2 \rightarrow \alpha\ Al_2O_{3\ (K)} \qquad \Delta G^\circ = -1582\ kJ/mol \qquad (1.58)$$

$$2Al_{(K)} + 3H_2O_{(S)} \rightarrow \alpha\ Al_2O_{3\ (K)} + 3\ H_{2\ (g)} \qquad \Delta G^\circ = -871 kJ/mol \qquad (1.59)$$

Eğer aluminyum elektrokimyasal anotlanırsa; anotta oksit büyür.

$$2Al_{(K)} + 3H_2O_{(S)} <---> Al_2O_{3\ (K)} + 6H^+ + 6e^- \qquad (1.60)$$

Katotda hidrojen gazı gelişir.

$$6H^+ + 6e^- <---> 3\ H_{2\ (g)} \qquad (1.61)$$

Kompleks anyonların olmadığı kabul edilirse, Nernst eşitliği;

$$E = E^\circ - (RT/zF)\ \ln Q \qquad (1.62)$$

$$E = -1.550 - 0.0591\ pH \qquad (1.63)$$

Bu açıklar ki anot elektrot (Al) daki reaksiyon termodinamik olarak pH değerine bağlıdır. Bu elektrolit ve sıcaklık ile belirlenir.

1.8.3. Kinetiği

Oksit filmi boyunca geçen akım yoğunluğu

$$j = ja + jc + je \qquad (1.64)$$

Aluminyum oksitte elektronik iletkenlik çok düşük olduğu zaman; iyonik akım yoğunluğu (ji = ja +jc) , yük taşımak için baskın yöntemdir. İyonik akım ,ji, ve elektrik alan E, arasındaki bağlantı Guntherschultze-Betz eşitliği ile gösterilebilir.

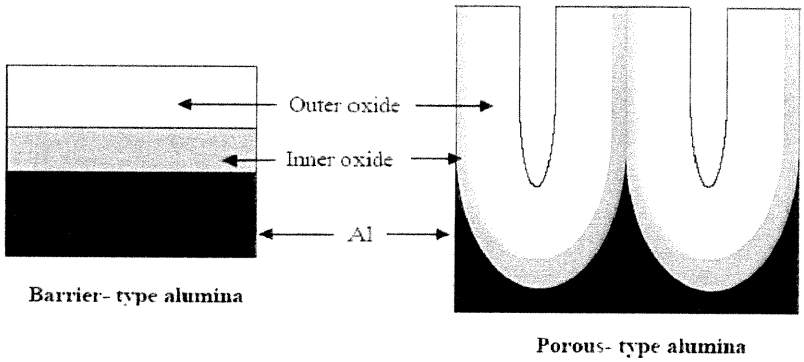
$$ji = jo \exp(\beta E) \qquad (1.65)$$

Guntherschultze-Betz eşitliğine dayanarak film oluşumunun hız-sınırlayan basamağı metal/oksit arayüzeyinden, çözelti derinliklerine veya oksit/elektrolit ara yüzeyine iyonik taşıma ile belirlenir.

1.8.4. Koruyucu Tip ve Poröz Tipi Alumina

Birçok faktörlere, özellikle elektrolite bağlı olarak iki çeşit anodik film oluşabilir. Koruyucu tip filmler nötr borik asit, amonyum borat, tartarat ve etilen glikoldeki amonyum tetraborat gibi tamamen çözünmez elektrolitlerde (5< pH<7) oluşur. Poröz tipi filmler sülfürik, fosforik, okzalik ve kromik asit gibi biraz çözünen elektrolit içinde oluşturulabilir.

1.8.4.1. İç ve Dış Oksit Tabakası

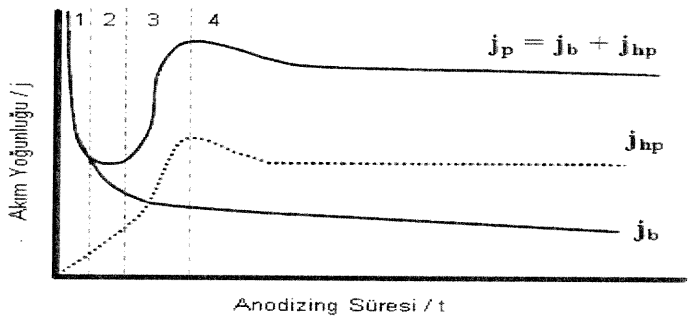


Şekil 1.4. Koruyucu ve poröz tip alumina için şematik diyagramı

1.8.4.2. Uygulanan Potansiyelin Fonksiyonu Olarak Oksit Kalınlığı

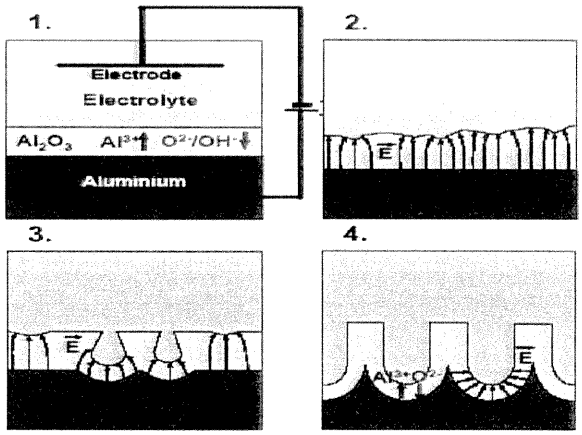
Koruyucu tip alumina filmindeki 500 ~ 700 V aralığındaki analiz voltajına karşılık olarak elde edilebilen en fazla kalınlığın 1μm'den daha az olduğu söylenir. Sınır voltajının üzerinde filmin dielektrik olarak bozulması meydana gelir. Diğer yandan poröz alumina filminin kalınlığı zamandan bağımsız olduğu için koruyucu tip film içindeki kalınlıktan daha kalın bir film gözlenebilir.

1.8.4.3. Gözenek Oluşum Mekanizması



Şekil 1.5. Sabit voltajda başlangıç büyümesi(<1h) sırasındaki akım yoğunluğu eğrisinin şematik diyagramı.

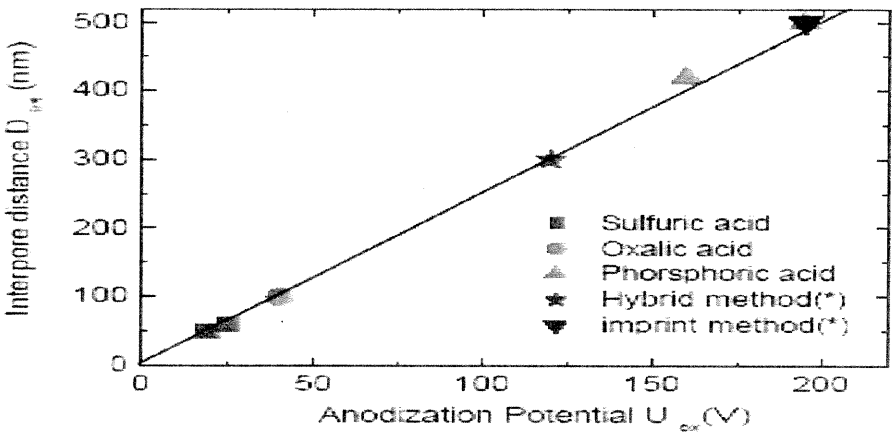
Şekil 1.5'de jb ve jp sırasıyla koruyucu film ve poröz film için akım yoğunluğunu gösterir. jph hipotetik(varsayılan) akım yoğunluğunu belirtir genellikle jp ve jb arasındaki farktır.



Şekil 1.6. Anodization işleminin başındaki gözenek oluşum mekanizmasının şematik diyagramı.

Şekil 1.6'da 1. bölge tüm alan üzerinde koruyucu oksit oluşumu; 2. bölge yüzey dalgalanmasından kaynaklanan bölgesel alan dağılımı; 3. bölge elektriksel alan ve / veya sıcaklık alan çözülmesi tarafından por oluşumu tarafından gözenek oluşması; 4. bölge kararlı por büyümesi görülmektedir.

1.8.4.4. Aluminyum Oksitin Yüzeyde Oluşma Basamakları



Şekil 1.7. Anodizing işleminde uygulanan potansiyel ile değişen por aralığı

Şekil 1.7'de kendiliğinden düzenlenen poröz alumina yapılarının sadece özel şartlar altında oluşacağını gösterir. Örneğin, şekil 1.7'de görüldüğü gibi por aralığı 50, 65, 100, 420 ve 500 nm olan yapılar sırasıyla sülfürik asitte 19 ve 25 V'da , okzalik asitte 40 V'da, fosforik asitte 160 ve 195 V'da oluşur.

1.8.4. 5. Aluminyum Oksidin Oluşumunu Etkileyen Etmenler

- Potansiyel
- Elektrolit tipi ve konsantrasyonu
- Sıcaklık
- Yabancı madde etkisi

1.9. Aluminyum ve Enerji Tasarrufu

1950-1986 yılları arasında yapılan teknolojik gelişmelerle, aluminyum eldesi için kullanılan enerji miktarı % 30 oranında azalmıştır. Batı dünyasında aluminyum üretimi için kullanılan elektrik enerjisinin % 61'i hidroelektrik santrallerinden elde edilmektedir. Aluminyum, kullanıldığı yerlerde, elde edilirken sarf olunan enerjinin defalarca fazlasını tasarruf ettirdiğinden ve sonsuz kere yeniden kullanılabildiğinden (recycling), bir "enerji bankası"dır. Örneğin, bir damperli kamyonun kasası çelik yerine aluminyumdan yapılmış olsa, bu amaç için kullanılacak aluminyum elde edilirken, 70.000 kwh enerji harcanır. Bununla beraber, aluminyum kullanımı ile kamyonun ağırlığı azaldığından, 5 yıllık bir çalışma sonunda yapılan yakıt tasarrufu 250.000 kwh olur. Bu arada, kamyonun tasarruf ettiği enerjinin pahalı fosil yakıttan, alüminyum eldesi için kullanılan enerjinin ise ucuz hidro-elektrik kaynaklardan temin edildiği bilinmektedir. Aluminyum ile yapılan enerji tasarrufuna diğer örnekler de, demiryolu ve havayolu taşımacılığında görülebilir. Eğer, günümüzde uçaklar aluminyumdan yapılmıyor olsa idi, uçak yerden havalanabilse bile, işletme masrafları, ekonomik olmayan çok yüksek değerleri bulurdu.

1.10. Aluminyum ve Çevre

Tüm endüstriyel uygulamaların, çevre üzerine az veya çok etkisi vardır. Aluminyum, çevreyi en az etkileyen endüstrilerden birisidir. Aluminyum üretim metodları çevreye zarar vermez. Birincil aluminyum üretim tesislerinde flor gazı emisyonları %50, toz atıklar %75 oranında azaltılmıştır. Bu tesislerde oluşan atık miktarı, çevreye zarar vermeyecek seviyededir.

1.11. Alüminyum ve Kalite

Birincil aluminyumun kalitesi, elde edildiği cevherin kalitesi ve elektroliz prosesinin işletme şartları ile yakından ilgilidir. Aluminyum ingotların % 99.5 - 99.7 alüminyum saflığında olması gerekir. Bu malzemeye gerekli elementler (silisyum, mağnezyum, bakır, çinko vb) ilave edilerek, istenilen alaşım hazırlanır. Tüm aluminyum ürünlerde istenilen mekanik özelliklerin temini ancak uygun alaşım ve ısıl işlem şartlarının sağlanması ile mümkündür. Mimari amaçla kullanılan ürünlerde, aluminyum içinde en fazla % 0.25 oranında demir bulunması, eloksaldan sonra profilin dekoratif görünümü (anodik oksidasyon) tabakasının ve eloksal işleminin kalitesi açısından önemlidir. Profil ölçülerinin ve toleranslarının standartlarda belirtilen değerlerde bulunmasına ve yüzey kalitesine dikkat edilmelidir. Aluminyuma uygulanan başlıca yüzey işlemleri olan eloksal ve elektrostatik boyamanın, ilgili standartlara uygunluğu aranmalıdır. Eloksal kalitesinde, eloksal kalınlığı ve tespit kalitesi; boyama işleminde de boya öncesi yüzey hazırlama ve kullanılan boyanın kalitesi, boya tabakasının kalınlığı ve yapışma derecesi en önemli faktörlerdir. Boyanmış aluminyum ürünlerde, hava şartları ve güneşin etkisine karşı en fazla dayanım için, polyester esaslı boya kullanılmalıdır. Aluminyum iletkenler, elektrik enerjisinin naklinde kullanıldığından, kaliteleri ayrı bir önem taşır. Aluminyum iletkenlerin iletkenlik değeri 20 °C'de en az % 61 olmalıdır. Aksi halde, elektriğin ısıya dönüşmesi ile oluşan hat kayıpları artar.Döküm ürünlerinde de istenilen alaşım ve sıcaklığa uygunluğun yanı sıra, ürünün yapısında çatlak ve gaz boşluğu bulunmaması gerekir.

1.12. Aluminyum ve Gelecek

Endüstri ve teknoloji geliştikçe, aluminyum kullanımı artmaktadır. Daha hafif, daha sağlam, daha verimli, daha uzun ömürlü ve sonuçta daha ekonomik ürünler için, aluminyum tercih edilmektedir. Uzay araçları dahil olmak üzere hava taşıtları, daha iyi binalar ve köprüler, elektrik nakil hatları, diğer mühendislik uygulamaları için aluminyum vazgeçilmez malzemedir. Aluminyum endüstrisi; yeni alaşımlar, teknolojik gelişmeler, üretim metodları, ürün tasarımı ve kalite kontrol için araştırma-geliştirme çalışmalarına devam etmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

M. Erbil, S. Üneri, (1974), Lineer polarizasyon ve kütle kaybı yöntemleriyle sodyum sitrat ve potasyum sitrat karışımında, laktik asit içeren değişik pH'lardaki çözeltilerde aluminyumun korozyon hızı belirlenmiştir. Korozyon akımı Stern ve Geary eşitliği ile (B=0,026 V) hesaplanmış ve bu değerler kütle kaybı ile elde edilen sonuçlarla uyum göstermiştir.

M. Erbil, (1975), Aluminyumun, bazı sıvı besin maddeleri içindeki korozyon durumunu belirlemek üzere, çoğu besin maddeleri içinde bulunan korozif (Cl^- gibi), kompleks yapıcı (sitrat, laktat gibi) ve nötr (SO_4^{-2} gibi) iyonları içeren yapay çözeltiler hazırlanmıştır. Bu ortamlarda akım-potansiyel eğrileri elde ederek, korozyon potansiyellerinin zamanla değişimini incelenmiştir, korozyon hızlarını belirleyerek bazı ortamlarda korozyona uğrayan metal örneklerinin yüzey fotoğraflarını incelenmiştir. Çalışmada, pH ~ 8 'de sitrat tuzlarının çalışılan ortamların en korozifi olduğu ve şiddetli hidrojen çıkışıyla metalin çözündüğü belirlenmiştir. Bu ortamda metale anodik potansiyel uygulandığında, kısa zamanda pasiflik akımına ulaşılmakta ve akım yüksek potansiyellere kadar değişmemektedir. Sitrik asit ve 0,1 M Na_2SO_4 çözeltilerinin en az korozif ortamlar olduğu saptanmıştır.

S. Üneri, M. Erbil, (1978), Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 çözeltisinde aluminyum üzerinde anodik oksit tabakası oluşturulmuş ve potansiyometrik metot kullanılarak sitrat tuzları ile çözeltilerin karışımları içindeki filmlerin davranışları ve Cl^- iyonlarının Na_2SO_4 ve NaCl çözeltilerinde aluminyum üzerine korozif etkileri incelenmiştir.

B. Yazıcı, A. Yücel, (1984), İskenderun körfezindeki kirlilik derişimleri belirlenip, yapı malzemelerinde (aluminyum, sarı pirinç, galvanizli saç, kromlu saç, beton) korozif etkisi araştırılmıştır. Deniz suyunda kirletici unsur olan kükürt derişimi artışına bağlı olarak yapı malzemelerinde korozyonun hızlandığı görülmektedir. Kükürt derişiminin en yüksek olduğu koşullarda en çok aluminyum korozyona uğramaktadır. Korozyona en dayanıklı malzemeler ise kromlu saç ve sarı pirinç olmaktadır.

B. Yazıcı, (1995), Elektroliz yöntemi ile değişik konsantrasyonlarda sodyum sitrat içeren 0,1 M Na_2SO_4 içerisinde aluminyumun katodik davranışını incelenmiştir. Bu amaçla aluminyumun katot olduğu durumda, sistemin teorik ve deneysel ayrışma gerilimi değerini belirlenmiştir. Farklı zamanlarda katot yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimlerini ve hidrojen verimi de belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre en ekonomik elektroliz sistemi için anot Pt ve katot olarak aluminyumun kullanılması önerilmiştir.

B. Yazıcı, G.Tatlı, (1995), Değişik metallerin 2N NaCl çözeltisinde pH 5'te davranışlarını potansiyokinetik yöntemle (V=6mV/dk) araştırmışlardır. Elde edilen bulgulara göre, elektrotlarda farklı akım yoğunluklarında ve aşırı gerilimlerde oksijen indirgenmesi ve hidrojen gazı oluşumu, olmak üzere iki katodik olay oluşmaktadır. Aktivasyon denetimli hidrojen gazı oluşumu ile difüzyon denetimli oksijen indirgenmesinin hızları elektrotlara bağlı olarak değişmektedir. Oksijen indirgenmesi; soy bir metal olan platinin katalitik etkisinden dolayı daha az aşırı gerilimde oluşmakta, fakat bu pozitif potansiyelde başlayan olayın sürmesi en az katodik aşırı gerilim ile en hızlı olarak demir katotta gerçekleşmektedir. Hidrojen iyonunun indirgenmesi; en az aşırı gerilimle platin ve civa çeliği katotlarda başlarken, negatif potansiyele ulaşan bu olayın sürmesi en az katodik aşırı gerilim ile en hızlı olarak aluminyum ve civa çeliğinde oluşmaktadır. Elde edilen deneysel sonuçlara göre; hidrojen gazı eldesi için en verimli ve en ekonomik katotlar aluminyum ve civa çeliği olarak önerilmiştir.

B. Yazıcı ve ark., (1995), Çalışmalarında aluminyum, demir, civa çeliği, krom-nikel çeliği ve platinin pH'sı 5 olan 2N NaCl elektrolitinde elektroliz yöntemiyle anodik ve katodik davranışlarını araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, en uygun elektroliz sistemi için 2N NaCl (pH=5) elektrolitinde Pt'nin anot ve Al veya HgÇ'nin katot olduğu eşlemeler ve Al'un anot ve Pt'nin katot olduğu eşlemelerin yapılması önerilmiştir.

G.Arslan ve ark., (1996), Çalışmalarında 0,1M Na_2SO_4 içerisinde demir ve aluminyumun korozyon davranışları üzerine tiyoürenin inhibisyon etkisi, çeşitli konsantrasyonlarda (0, 5, 15, 50 mM) asidik ortamlarda kütle kaybı, polarizasyon direnci ve korozyon potansiyelleri belirlenerek araştırılmıştır. pH=5

de elde edilen sonuçlara göre; demirin korozyon hızı 15 mM tiyoüre içeren ortamlarda azalmaktadır. Aluminyumda ise tiyoürenin etkisi fazlaca saptanamamıştır.

B. Yazıcı ve ark., (1997), Aluminyum ve demir elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde değişik konsantrasyonlarda LAB ve LAS içeren çözeltilerde (30, 150, 300 ppm) akım potansiyel davranışını incelemişlerdir. Ayrıca teorik olarak belirlenen korozyon hızları, deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Demir elektrot için korozyon hızı, artan LAB ve LAS konsantrasyonu ile azalmaktadır. Bu durum deterjan moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanmasından kaynaklamaktadır. Aluminyum için değişik LAB ve LAS konsantrasyonlarında korozyon potansiyellerinin çok fazla değişmediği görülmüştür. Fakat aluminyum elektrot için polarizasyon direncinin artan LAB konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. Bu durum korozyon hızının, artan LAB konsantrasyonu ile azaldığını göstermektedir. Korozyon hızının azalması, LAB gibi yüzey aktif maddelerin metal yüzeyindeki aluminyum oksit üzerine adsorplanarak, klorür iyonlarıyla yerdeğiştirmesinden kaynaklanmaktadır.

F. Mansfeld ve ark., (1998), Aluminyum 2024, 6061 ve 7075 alaşımların sülfürik asit içinde anodik koruma işlemi iki farklı konsantrasyondaki nikel asetat, seryum asetat ve itriyum asetat çözeltilerinde iki farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Aynı aluminyum alaşımlar Boeing'in Borik Sülfürik Asit Anotsal Koruma (BSAA) yöntemi uygulanarak seyreltik kromat çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Kaplama oksit tabakasının özellikleri ve 0,5 N NaCl içinde değişimi EIS kullanılarak izlenmiştir. Por direnci ve geçirgenlik, maruz bırakma zamanının fonksiyonu olarak 14 gün boyunca impedans spektrometresi tarafından belirlenmiştir. Bekleme zamanı sonunda, pürüzlü anotlanmış yüzey alanı görsel olarak incelenmiştir.

F. Mansfeld ve ark., (1998), Sıcak seryum ve irityum tuzlarının çözeltilerinde aluminyum alaşımlar için borik sülfürik asit anodizing yöntemini (BSAA) çalışmışlardır. Soğuk nikel florür çözeltisi, saf su ve seyreltik kromat çözeltileriyle yapılan önceki çalışmalarla bu yöntemi kıyaslamışlardır. BSAA yöntemi uygulanmış 2024,6061 ve 7075 aluminyum alaşımların, 0,5N NaCl çözeltisinde, 7 gün boyunca bekletilmesiyle impedans spektrumlarını elde

etmişlerdir. Farklı kaplama çözeltileri için korozyon direncinin zamanla değişimini incelemişlerdir. 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 belirlenmişlerdir.

B. Yazıcı ve ark., (1998), Elektroliz yöntemiyle platin elektrot üzerinde 1M Na_2SO_4 ve değişik konsantrasyonlarda tiyoüre içeren çözeltiler içerisinde, değişik pH'larda, tiyoürenin hirojen çıkışına etkisini incelemişlerdir. Teorik ve deneysel ayrışma gerilimlerini belirlemişlerdir. Sabit 5 V potansiyelde farklı sürelerde katot üzerinde açığa çıkan hidrojen hacimlerini ölçüp, hidrojen verimlerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre en iyi hidrojen verimi 50 mM tiyoüre içeren Na_2SO_4 içerisinde elde edilmektedir.

G.E. Thomsan ve ark., (1999), 2024-T3 ve 7075-T6 aluminyum alaşımların, sülfürik asit elektrolitinde, sabit potansiyelde anodizing uygulamalarına borik asit ilavesinin etkilerini incelemişlerdir. 50 g/L borik asit derişiminde anodizing akımı zamana karşı bağımsızlık göstermiştir. Alaşımların yüzeylerinde oluşan film yapıları, yüzey hazırlama tekniklerinden etkilenmiştir. Bu çalışma borik asitin 7075-T6 aluminyum alaşımının anodik oksit kalınlığına, yapısına ve korozyon direncine etkisinin önemsiz olduğunu göstermiştir. Tuz spreyi deneyleri, sülfürik asitte ve karışım asitlerde oluşturulan anodik oksitin korozyon direncinin kromik asitle yapılan önceki çalışmalara benzer olduğunu göstermiştir.

S. Zor, B.Yazıcı, M.Erbil, (2000), Çalışmalarında demir ve aluminyumun korozyon davranışlarını, başlangıç pH'ı 8 olan değişik derişimlerde (0, 30, 150, 300 ppm) benzoik asit içeren 0,1M NaCl içerisinde araştırmışlardır. Bu amaçla her bir ortam için anodik ve katodik yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri, kütle kayıpları ve çözelti pH'larının zamanla değişimini incelemişlerdir. Ayrıca çözeltideki benzoik asit miktarının zamanla değişimleri de U.V. spektrofotometresiyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; benzoik asitin klorürlü çözeltilerdeki demir ve aluminyumun korozyonu üzerine inhibitör etki yaptığı görülmüştür.

A. Mozalev ve ark., (2001) , Değişen koşullar ve değişen akım yoğunluğu olayları içinde modifiye edilmiş NH_4F'nin değişken miktarları için 0,4 mol /dm^3 $H_2C_2O_4$ içinde alüminyumun galvonostatik poröz anotlanması için voltaj zamanının davranışları sistematik araştırmalarla incelenmiştir.Elektrolit içinde NH_4F için konsantrasyonun ikisi de ve alüminyum anotlama için voltaj zamanı tepkisinin etkisi heyecanlandırıcı florür içeren elektrolitte gözlenmiştir.Çözeltinin karıştırılmasıyla uzaktaki sağlamlığın arttırılması etkisi indirgeyici voltajdır.FC elektrolit içerisinde anotlama voltajı için azalma SEM gözlemlerinden por morfolojisi içinde görünür değişikliksiz belirlenmiştir. FC türemiş elektrolit türleri ve onların büyüyen oksit formları phenomena tanımlama açıklamalarına dahil edilmiştir

A. 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 anodizing işlemi uygulamışlardır. Anodik oksitin yapısını SEM ile aydınlatmışlardır. Anodizing işlemi uygulamasında elektroliti karıştırmanın etkisini incelemişlerdir. Ayrıca elektrolite farklı konsantrasyonlarda NH_4F ilave ederek anodizing voltajı üzerine etkilerini belirlemişlerdir. NH_4F çözünmesiyle oluşan F^- iyonlarının H^+ iyonlarıyla HF molekülü oluşturduğunu ve HF'lerin anodik oksitteki porları tıkadığını belirlemişlerdir.

$$2Al^{+3} + 9\ H_2O \text{ ------> } Al_2O_3 + 6H_3O^+$$

$$F^- + 6H_3O^+ \text{ ---------> } HF + H_2O$$

$$Al^{+3} + nHF \text{ ---------> } n\ H^+ + [AlF_n^-]^{(n-3)-} \quad n=6,5,4$$

Elde edilen sonuçlardan elektroliti karıştırmanın etkinliği arttırdığını belirlemişlerdir. Ayrıca NH_4F konsantrasyonuna bağlı olarak oksit oluşum voltajının değişmesine rağmen por yapısının değişmediğini ifade etmişlerdir.

A. Timinskas ve ark., (2001), Anodizing işlemi uygulanan aluminyum yüzeyindeki oksit porlarına çeşitli metallerin (Co,Cu,Ni,Zn) elektrokaplamasını çalışmışlardır. Oksit yapısının poröz olması için fosforik asitte anodizing 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) elektrokaplama işlemini alternatif çift potansiyostatik puls yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Porlarda bakır 0 ile –0,4 V potansiyel aralığında kaplanırken, kobalt –0,7V ile –0,9V arasında kaplanmıştır.

SEM sonuçları ile oksit porlarındaki Co-Cu kaplamanın meydana geldiği desteklenmiştir.

T. Gao ve ark., (2002) , Y-junction nanometal büyük tartım için sentetik şablon rapor edilmiştir.Bu yaklaşımda y şeklindeki nano kanal poröz anodik alüminyum kalıp, y- junction metal anotlanmış alüminyum metal kullanılarak hazırlanmıştır.Bu sentetik metod burada kolay ve çok yönlüdür.Bu metod nanoelektroniklerin geliştirilmesi için büyük işaret göstermektedir ve diğer y-birleşme nanotellerin hazırlanması için uzamış olmaktadır.

P. Bocchetta ve ark., (2002), 0,15 M okzalik asit içerisinde aluminyum metal anotlamayla aluminyum membranlar üretilmiştir . 70 V'da lineer potansiyel taramaları kullanılarak -1 ile 16 ° C sıcaklık içinde poröz (gözenekli) tabakanın büyüme kinetiği incelenmiştir.Metal oksidasyonunun faradaik verimli ve poröz tabaka formasyonu için Faraday'ın yasalarına başvurulmuştur. Farklı morfolojilerde çözeltiler ve metal ara yüzeyleri için SEM analisisleri açıklanmıştır. Fosforik asit içerisindeki bariyer tabakasının çözülmesinden sonra metal ara yüzeyi sıcaklıktan bağımsız olarak 90 nm civarında dairesel gözenekler görülmüştür . Por populasyonu pratikte sıcaklıktan bağımsız yaklaşık (4x10113 m^{-2}) değerinde kararlıdır. Porun giriş yerine kısmen absorbe edilmiş depozit için solüsyon ara yüzeyi üzerinde varlığı ileri sürüldü.NaOH içinde kimyasal asitle bu tabaka taşınabilir yada okzalatın bozulması için 870 ° C termal atıklar taşınabilmektedir.Alüminyum tuz içeren okzalat anyonlarının çöktürülmesi ile oluşan çözeltiden oluşan çözeltiden oluşan hipotezler bu yolla elde edilmiştir.Bu sonuçlar deneysel koşulların dikkatli çokluğundan anodik aluminyum membranlar için morfolojik karakteristiklerin uygun kontrolünün olduğunu göstermiştir

L.C. 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°C olarak belirlemişlerdir.

V. 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.

J. Ren ve ark., (2003), 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°C'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.

S. Mato ve ark., (2003), Ta-Cu alaşımı kullanılarak, anodizing işlemiyle oluşturulan oksit özelliklerine alaşımın bakır yüzdesinin etkilerini araştırmışladır. %57'ye kadar farklı oranlarda bakır içeren alaşımlar kullanılmıştır. Anodizing işlemi pentaborat çözeltisinde, 293 ^{o}K'de gerçekleştirilmiştir. Bakır oranı düşük olan alaşımlarda oksit özellikleri talyum oksitin özelliklerine benzemektedir. Bakır iyonları, Ta^{+5} iyonundan daha hızlı göç edebildiğinden anodik oksitin yüzeyine ulaşabilmektedir. Bu çalışmada ayrıca %1,5 bakır içeren Ta-Cu alaşımında farklı akım yoğunluklarında (1; 0,1; 0,01 mA/cm^2), oksijenin oluşumundan kaynaklanan kabarcıklar değerlendirilmiştir. Akım yoğunluğu azaldıkça kabarcıkların miktarı artmaktadır. %12 ve %57'lik alaşımlarda oksijen kabarcıkları, oksit üzerinde çatlakların oluşumuna neden olmuştur. Limit anodizing voltajında, oksijen kabarcıklarının oksit üzerinde neden olduğu zarar ve çatlaklar en aza inmiştir.

P. Bocchetta ve ark., (2003) -1 den 16 °C ye kadar olan sıcaklık aralığında fosforik asit ve okzalik asit çözeltilerinde aluminyumun anodizing işlemi ile alumina membranlarının elektrokimyasal üretimi çeşitli parametrelerin (aluminyum yüzeyinin başlangıç işlemi, elektrolitin bileşimi ve doğası, sıcaklık) memranların final karakteristiği üzerine etkisini çalışmak için araştırdılar. Poröz tabakalar H_3PO_4 çözeltisi içinde 0,2 V s $^{-1}$ den 160 V a kadar bir lineer potansiyel taraması kullanıldığında ve okzalik asit çözeltisinde 70 V ta gelişmiştir. Poröz tabaka oluşum verimi Faraday kanunu ve ağırlık ölçümleri kullanılarak hesaplandı. Gözenek boyut dağılımı ve 0,4 M H_3PO_4 te hazırlanan membranların porozitesinin sıcaklığa bağlı olduğu bulundu. Buna karşın okzalik asit cinsinden daha düşük porozite sağlandı ve sıcaklıktan bağımsızdır. 70 V ta 0,15 M okzalik asit çözeltisinde aluminyumun anodizing işlemi ile oldukça düzenli yapılar oluşmuştur. Uniform por çapının yaklaşık 90 nm olduğu ve sıcaklıktan bağımsız olduğu bulundu. Yaklaşık % 26 porozite değeri başarıldı ve okzalik asit içinde hazırlanan membranlar için sıcaklıktan bağımsız olduğu bulundu. H_3PO_4 veya

okzalik asit içerisinde gelişen poröz tabakalar 870-890 °C civarındaki sıcaklıklarda kristalleşti. Okzalik asit içinde oluşan membranlar için aynı zamanda okzalat anyonlarının prolizi meydana gelmiştir.

A. Jagiminas ve ark., (2003), 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.

L. Domıngues 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.

WL., XU ve ark., (2004), 1100 ° C üzerinde farklı tavlama sıcaklıkları altında yüksek poröz aluminyum membranların optik ve yapısal özelliklerini rapor edilmiştir .Amorf gama ve alfa Al_2O_3 'den temiz yapısal değişim x-ray difraksiyon ve micro Raman saçılma ile ispat edilmiştir. 800 ° C üzerindeki tavlama sıcaklığı altında PAM'ın kristalizasyonu sonuçları kararlı karboksil kirliliği formasyonundan 1500'den 1700 cm^{-1}'e transmisyon spektrumu içinde iki absorpsiyon çizgisi gözlenmiştir. Okzalik kirliliğinden ışıldıyan merkez transformasyonu ve bir bir iyonlaşan oksijen boşluğu (F^+centers) 'ndan yaratılan PAM içinde mavi fotolüminesans band bu olayın inandırıcı kanıtıdır

A. Pasinli, N.S. Köksal, (2004), Çelik malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla, yüzeyleri alüminyum ile kaplama yapmışlardır. Bu çalışmada, az karbonlu çelik (Ç1020) ve paslanmaz çelik (AISI 316) malzemelerin yüzeyine sıcak daldırma yöntemiyle Al kaplama yapılmıştır. Bu

işlem 750 °C sıcaklıkta, 2 ve 10 dak süreyle bekletilerek uygulanmıştır. Al kaplama uygulanan numunelere, nötr ortamda 800 °C sıcaklıkta ve 1 ve 6 saat süreyle difüzyon tavlaması uygulanmıştır. Kaplama işlemi sonrası uygulanan ısıl işlemlerle yüzey mikroyapısı ve mikrosertlik ölçümler yardımıyla Al ve difüzyon tabakalarındaki kalınlık değişimi incelenmiştir.

W.M. de Azevedo ve ark., (2004), Farklı elektrolit çözeltilerinde anodizing işlemi ile oluşturulan poröz Al_2O_3'in yapısını incelemişlerdir. Al_2O_3'in porlarına nadir toprak elementlerini (Tb, Eu) doplayarak fotolüminesans yöntemiyle oksit yapısını karakterize etmişlerdir. Anodizing işlemi inorganik asit çözeltisinde gerçekleştirildikten sonra doplanan örneklerde yanlızca nadir toprak elementlerinin iyonlarına ait floresans gözlenirken, organik asit çözeltilerinde oluşturulan oksitin porlarına doplanan örneklerde iki beklenmedik floresans gözlenmiştir (429 nm ve 491 nm).

V. Moutarlier ve ark., (2004), 2024 Al alaşımın, kromik asit çözeltisindeki anodizing işlemine okzalik asitin etkisini 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°C'dan 40°C'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.

A.I. de Sa ve ark., (2005), Pülverizasyon tekniği kullanarak %21,31 ve 44 oranlarında Nb içeren aluminyum alaşımlar elde etmişlerdir. Bu alaşımların 0,1 M amonyum pentaborat çözeltisinde anodizing davranışını ve dielektrik özelliklerini araştırmışlardır. RBS ve TEM analizleri ile alaşımın bileşim oranına bağlı olarak N_2O_5 ve Al_2O_3 içeren amorf oksitlerin oluştuğu belirlenmiştir. %21,31 ve 44 oranlarında Nb içeren aluminyum alaşımlar için anodik oksit oluşum oranı 1,35; 1,54; 1,64 $nm.V^{-1}$ olarak belirlenmişlerdir. Bu oranının alaşımdaki Nb oranıyla

artmasını, amorf aluminyum oksit yapısının içinde N_2O_5 oluşumunun gözlenmesine ve iyonik transfer için elektrik alan kuvvetinin azalmasına bağlamışlardır. Ayrıca alaşımdaki Nb bileşiminin artmasıyla dielektrik sabitinin 11'den 22'ye doğrusal olarak arttığını belirlemişlerdir. Anodizing uygulanan alaşımda oluşan anodik oksitin dış tabakasında Nb oranının azaldığını belirlemişlerdir. Bu durumu Al^{+3} iyonlarının Nb^{+5} iyonlarına kıyasla daha hızlı göç etmesine bağlamışlardır.

F. Monfort ve ark., (2006), Aluminyuma uygulanan anodizing işlemi boyunca oksit oluşum mekanizmasını incelemişlerdir. Silikat ve fosfat iyonlarını içeren elektrolitler kullanmışlardır ve bu türlerin kaplamada yer aldığını tespit etmişlerdir. Fosfatın metal yüzeyine yakın bir bölgede bulunduğunu belirlemişlerdir. Silikon ve türevlerinin yüzey tabakasının altındaki bölgede yer aldığını tespit etmişlerdir. Bu durumu her iki türün farklı hareketliliklerine bağlamışlardır.

Y. Jia ve ark., (2006), Okzalik asit, sodyum tungstat, fosforik asit ve ve hipofosforözden oluşan karıştırılmış asit elektrolitinde yüksek voltaj anodizing (HVA) ile aluminyum üzerinde iyi düzenlenmiş makroporöz filmler hazırlamışlar. Elektrolizin total konsantrasyonunun (yaklaşık 10g/l) normal anodization (anotlama) elektrolitlerinden daha az olduğu görülmüştür. Bu anodizing projesi ile karşılaştırabilmek için kısa anodizing peryodu (yaklaşık 15 min) karakterize etmişlerdir. Sıraya konulmuş hücre düzeneği pik akım yoğunluğu tarafından belirgin şekilde etkilenmiştir. Fosforik asit, okzalikasit ve hipofosforöz asitin konsantrasyonunun filmlerin morfolojisi üzerinde etkisi detaylı olarak tartışılmıştır. Sonuçlar, por çapının 250 den 500 nm ye kadar değiştiğini ve okzalik asit ve fosforik asitin artan konsantrasyonu ile arttığını göstermiştir. Por geometrisi çemberden hekzagonala kadar değişir bunun elektrolit bileşenleri ve bu bileşenlerin konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur.

J. M. Mantero-Mantero ve ark., (2006), 1050 aluminyum alaşımı kullanılarak anodizing işleminin iki basamağı içinde aluminyum tabakanın karakteristikleri üzerinde yüzey işlemlerinin etkisi analiz edilmiştir. Çalışma öncelikle iki ön işlem basamağına odaklanmıştır. Soyulmuş alt tabaka üzerinde asitle aşındırma ve elektroboyama bu iki basamağı oluşturmaktadır. Ön işlem

prosedürü alt tabakanın kimyasal doğasını belirtmekle birlikte geliştirilmiş basamaklardaki porozün eklenmiş ön işlemlerini göstermektedir. Kaydedilmiş E-t kıvrımları yüksek anotlama potansiyelindeki yüksek rezinstanlarla birinci bariyer tabakadan denyelerle en iyi aluminyum tabakasının oluştuğunu ispat etmiştir. Yüzey açma basamağının zamanı aluminyum substratın bozucu etkisi olmaksızın aluminyum kalıntılardan yüzeyin temizlenmesi ile belirlenmiştir. Deneysel koşulların iyileştirilmesi poröz anodik aluminyum oksit tabakanın bozulmasıyla birkaç yüz nm uzunluğunda bölgeler görülmüştür.

I. Tsangaraki ve ark., (2006), Saf aluminyum, AA5083 ve AA6111 aluminyum alaşımların sülfürik asit içerisinde elektrokimyasal yöntemler kullanılarak anodizing işlemini gerçekleştirmişlerdir. Alaşım türlerinin anodizing işleminin kinetik parametrelerini etkilediğini fakat, hem alaşımlarda hem de saf aluminyumda anodizing mekanizmasının benzerlik gösterdiğini tespit etmişlerdir. AA6111 alaşımında anodizing işlemi sırasında akım sabit bir değere ulaşmadan önce oksit/metal ara yüzeyinde, porlarda yeniden düzenlenme görülmüştür. AA6111 alaşımında ısıl işlemler anodizing kinetiklerini etkilemekte ve işlemin verimini arttırmaktadır. Alaşım türlerinin anodizing işlemine etkilerinin anlaşılabilmesi için işlem parametreleri (potansiyel, sıcaklık, sülfürik asit konsantrasyonu) değiştirilmiş ve poröz oksit yapının oluşturulması için en uygun koşullar belirlenmiştir.

G. Patermarakis ve ark., (2006) , Aluminyum anotlama doyurulmuş ve doyurulmamış oksalik asit çözeltisi ve sülfürik asit içinde ve H_2SO_4+Al_2 $(SO_4)_3$ çözeltileri benzer sıcaklıkları konsantrasyonlar, anyonun etkisini gösteren akım yoğunluğu ve poröz tabaka üzerindeki nano partiküler misel formdaki elektronun yoğunlaştırılması ve poröz anodik aluminyum filmlerin geliştirilmesi için mekanizmalar üzerindeki duvar yüzeyleri incelenmiştir. Filmlerin nano yapısı ve gelişimi için mekanizma ve kinetikler oksalat ve sülfat çözeltilerinde aynı olduğu kronopotantiometri ve kinetiklerinde görülmüştür. Bunlardaki bariyer tabaka içerisindeki sokulmanın derinliği benzer türlerdeki anyonların küçük miktarlarını içeren türlere mal edilmiştir ve oksalat çözeltisi içerisindeki filmin büyümesi sırasında por duvarları ve onların oksit çözeltisinin mekanizma basamaklarındaki partikülleri bu yolla oranlı kontrollü hale gelmiştir. Kondense edilmiş $H_2C_2O_4$ ve

$Al_2(SO_4)_3$ miselleri çözeltilerinde yüksek oksalik asitte filmin büyüme mekanizması ve kinetiği daha iyi sonuçlar sağlamıştır. Büyüme mekanizması üzerinde bilinen ilerleme sonuçları anodik filmin kinetiği bazı bilimsel ve teknolojik uygulamalar için iyi yapısal metotlar sağlanmıştır.

W. Bensalah ve ark., (2007), Aluminyumun anodizing işleminde,oksalik ve sülfürik asitli ortamda oksit özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Anodizing sıcaklığı, anodik akım yoğunluğu ve elektrolit derişimini değiştirerek oksit oluşumuna etkileri incelenmiştir. En uygun anodizing koşullarının; 10°C sıcaklık, 2,6 A/dm^2 anodik akım yoğunluğu, 12,6 g/L oksalik asit + 183,6 g/L sülfürik asit olarak belirlemişlerdir.

T. Aerts ve ark., (2007), Anodizing işleminde uygulanan sıcaklığın anodik Al_2O_3'in mekanik özelliklerine etkisini ve poröziteyi incelemişlerdir. Anodizing elektroliti olarak 145 g/L H_2SO_4 + 5 g/L $Al_2(SO_4)_3$.$18H_2O$ çözeltisini kullanmışlardır. 17 V sabit potansiyel uyguladıkları sistemde elektrolit sıcaklıklarını 5°C'de 55°C'ye 10°C'lik artışlarla değiştirerek microhardness değişimini belirlemişlerdir. Artan sıcaklıkla microhardness azalmaktadır. Ayrıca bu çalışmada anodik aluminyum oksit yüzeyindeki por büyüklüğünün sıcaklıktan bağımsız olduğunu belirlemişlerdir ve yanlızca uygulanan anodizing voltajı ile değiştirilebileceğini ileri sürmüşlerdir.

L. Zhang ve ark., (2007), Yüksek kalitede anodik aluminyum oksit (AAO) boşluğu yaklaşık 50-80 nm olan aluminyum anotlama için elektrolitlerde iki basamaklı metot ve gümüş nanotel çapı yaklaşık 40 nm'den 70 nm'ye değişen anodik oksit film lamba püskürtme ile hazırlanmıştır. Gümüş nanotelli yüksek kalitedeki yüzeyler için 10^5 fazlalaştırma faktörüyle $C_{18}H_{16}N_2O$ (sudan II)'dan Raman saçılma çalışılmıştır. Sudan II / gümüş nanotel sistem için gümüş koloitten oluşan çubuğun etkisiyle birlikte gümüş nanotel üzerindeki Raman spektrumları karşılaştırılmıştır

H. Jha ve ark., (2007), Aluminyumun poröz anodik oksit filmi üzerinde metalik numunenin mikrokaplanması için yeni bir metot uygulanmıştır. Poröz anodik oksit film hidrotermal por tıkamadan önce paladyum iyonları ve organik boyalarla emdirilmiştir. Yüzeydeki tabakalar paladyum iyonunun altındaki tabakalarla başlıca alt tabaka hendekleri yoğunlaştırılmış ve por tıkama

sırasındaki asidik hidroksit tabakalar biçimlendirilmiştir. Lazer daldırma kısmı üzerindeki nikelin tortusu lazer ışınların yardımıyla zenginleştirilmiş paladyumu açığa çıkarmıştır. Nikel levha banyo içerisine daldırmadan yaklaşık yirmi dakika sonra yaklaşık 2-3 μm üzerinde tortu kalınlığı olmuştur. Metalik mikro kaplama formu ile düz ve çatlak boşluğu formları tasarlanmıştır.

3. MATERYAL METOT

3.1. Materyal

Doğru akım kaynağı : İki elektrot tekniği ile elektroliz işleminde doğru akım kaynağı kullanılmıştır.

Avometre : İki elektrot tekniği ile elektroliz işlemi sırasında devreden geçen akımın belirlenmesi için kullanılmıştır.

Termostat : Çalışma sıcaklığının ayarlanmasında kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotları : Çalışma elektrotları olarak;

- ✓ Çıplak aluminyum
- ✓ Yüzeyi oksit ile kaplı aluminyum

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

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

Elektrolit : Anodizing işleminde, sülfürik asit ve okzalik asitten hazırlanan 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M (1,89 g/100ml) $H_2C_2O_4$ çözeltisi kullanılmıştır.Dayanım ve korozyon testlerinde ise %3,5 (w/V) NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

Elektrokimyasal analiz cihazı (Ivium Electrochemical Analyzer, Seri No.) : AC impedans eğrileri, açık devre potansiyeli, polarizasyon direnci ve akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı : Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Mekanik parlatıcı : Aluminyum elektrotun yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2. Metod

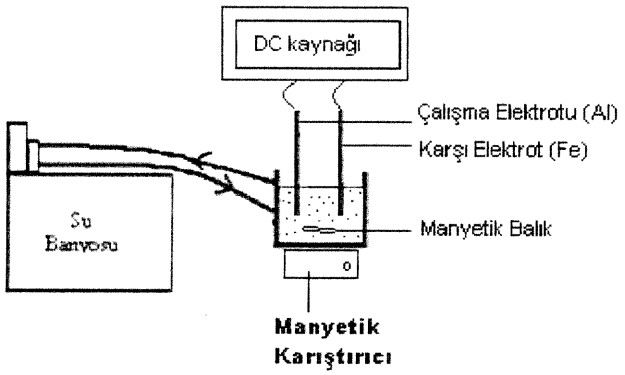
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotları 0,5 cm çapında silindirik metal çubuklardan 5 cm uzunluğunda olacak şekilde kesildikten sonra, iletkenliği sağlamak için bir ucuna bakır tel geçirilmiştir. Diğer ucu (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan aluminyum elektrotunun yüzey alanı 0.196 cm^2 dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce değişik

tanecik boyutlu (180-600-1000-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanıp çözeltiye daldırılmıştır.

3.2.2. Anodizing İşlemleri

0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M (1,89 g/100ml) $H_2C_2O_4$ elektrolitinde aluminyumun anodizing işlemi için uygun potansiyel, süre ve sıcaklığı belirlemek amacıyla Şekil 1'de gösterilen sistem kullanılmıştır. Bu sistemde anot olarak; aluminyum, katot olarak da; demir elektrotlar kullanılmıştır. İşlem süresince çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Uygulama sıcaklığının sabit tutulabilmesi için termostat kullanılmıştır. Deneyde uygulanacak potansiyel belirlenmiş ve her işlemde bu potansiyele 5 dakikada ulaşıldıktan sonra, potansiyel farklı süreler boyunca sabit tutulmuştur. İşlem sonunda elektrotlar saf sudan geçirildikten sonra dayanım testlerini uygulamak için % 3,5 NaCl çözeltisinde iki saat bekletilmiştir.



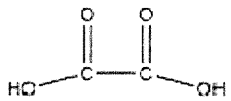
Şekil 3.1. Anodizing işleminde kullanılan sistem

Yapılan işlemler 2 aşamada gerçekleşmiştir: Öncelikle uygulanması gereken potansiyel tespit edilmeye çalışılmış, farklı potansiyeller elektrotlara uygulanarak en az enerji kullanarak en kararlı kaplama yapılmaya çalışılmıştır. Potansiyel belirlendikten sonra ise süre üzerinde çalışılmış 25,30,45,60 dakika çözeltiye belirlenen potansiyel verilerek hangi sürede en kararlı kaplamanın oluştuğu gözlenmiştir. Bu çalışmalar oda koşullarında yapıldıktan sonra 30,35,40,50 ˚C sıcaklıklarda çalışılmış ve kaplamanın hangi sıcaklıkta daha kararlı oluştuğu tespit edilmiştir. Elektrotların hangi potansiyel, hangi sıcaklıkta ve hangi sürede

kaplandığına karar verebilmek için kaplamanın polarizasyon direnci, açık devre potansiyeli ve impedans değerleri belirlenmiştir. Oda koşullarında ve farklı sıcaklıklarda en kararlı oluşturulan kaplamalar 30 gün süre ile % 3,5 NaCl çözeltisinde bekletilmiş ve her gün kaplamaların polarizasyon direnci, açık devre potansiyeli ve impedans değerleri ölçülerek korozyona karşı direnci belirlenmiştir.

3.3. Anodizing İşleminde Kullanılan Asitin Özellikleri

Anodizing işleminde oksalik asit kullanılmıştır. Bir cok sebzede bulunan en kücük dikarboksilik asit ailesi üyesi organik asit. Kapali formülü $H_2C_2O_4$.



Şekil 3.2. Oksalik asitin yapısı

Oksalik asit (HO2CCO2H), kristal yapılı (erime noktası 189°C), renksiz ve zehirli bir organik karboksilik asittir. Kendisinin, potasyum veya kalsiyum tuzu halinde bazı bitkilerde bulunur. Oksalik asit, iki karboksil gurubunun direkt olarak bağlanabilmesi ile oluşan tek bileşiktir. Bu yüzden en kuvvetli organik asitlerden biri olarak bilinir. Formik asit dışındaki diğer karboksilik asitlerden farklı olarak oksalik asit, kolayca yükseltgenebilir. Bu özelliğinden dolayı, beyazlatma , pas ve mürekkep lekesini çıkarma gibi işlemlerde kullanılır.

3.3.1. Oksalik Asit Eldesi

Oksalik asit elde etmek için, sodyum hidroksit ile sodyum format ısıtılır ve sodyum oksalat üretilir. Sodyum oksalat, kalsiyum oksalata çevrilir ve sülfürik asitle tepkimeye sokularak oksalik asit elde edilir.

Sistematik adlandirma ile etandioik asit denir ve pKa_1`i 1.46, $pKa_2$`si 4.40`dir. Organik asitler için biraz yüksek pKa değerine sahip denilebilir. 0.1 M`lik sulu çözeltisi yaklaşık 1.3 pH değerine sahiptir. Suda oldukca kolay çözünür. Polar organik çözücülerindeki(dietil eter, metanol gibi) çözünürlüğü de hayli yüksektir.

Oldukça higroskopik yani havadan nem kapma özelliği olduğu için ticari olarak genelde dihidrat yani $H_2C_2O_4.2H_2O$ halinde satılır. Renksiz, kokusuz kristal ya da toz halindedir.

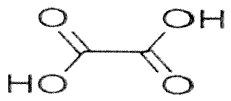
Tekstil yıkamada, metal temizleyicilerinde, pas gidericilerinde, seramik ve kauçuk sanayinde, fotoğrafçılıkta kullanılır. Toksin olarak doğada birçok bitkide (kabak, ıspanak, bezelye, kakao, patates, karabiber, cay, fındık, çilek, badem, patlıcan vs.) bol miktarda bulunur. İnsan vücudunda C vitamininin yani askorbik asitin iç yıkımı (metabolizması) sonucu az miktarda oluşur. Kalsiyum, demir gibi birçok metalle yaptığı oksalat tuzları az çözünürdür.

Oksalik asit anotlama prosesleri Almanya ve Japonya ikisi birlikte kapsamlıca 1939'da öncelik tanınmıştır. (www.metalast.com). Fakat şimdi onlar sadece limit boyutunda uygulamaktadırlar. Oksalik asit sülfürik asitten daha az saldırgandır. Bu durum anodik kaplama formun çözülmesinde miktar azalmasında neden olur. Çözülmenin azalmasından dolayı kalınlaşan tabakalar çevresel sıcaklık elektroliti ile form oluşturur. Anodik asit elektrolit formdan düzleyicidir. Ürünlerin oksalik asit prosesleri ile kaplanması bu ürünlerin sülfürik asit yada fosforik asit elektrolitlerle daha yoğundur.

Oksalik asit elektrolitten beri oksalik asit anotlama yarıklar ve düğümlerle korozif olmayarak kullanılmıştır. Bu prosesler oksalik asit elektrolitler içerisinde renkli oksit veren bazı alaşımların anotsal korunmasından bu yana dekoratif amaç için kullanılmaktadır. Atraktif altın,bronz ve siyah genellikle doğru alaşım ve anotsal koruma koşulları kullanılır. Oksalik asit anotsal koruma proseslerinin tipik örneği Alcan tarafından ticarileştirilmiş Alcanodox prosesleri ve Almanya'da geliştirilen eloksal prosesleridir.

Geçmiş 20 yıl içerisinde kuzey Amerika anotsal koruma endüstrisi sülfürik asit gibi eklenmiş oksalik asit yada diğer organik asit elektrolitler kullanılmıştır. Oksalik asit anotlamanın son incelemeleri sertlik, pürüzsüzlük yada aluminyum üzerinde anodik kaplama için giydirme rezistansı değerinin arttığını göstermektedir.

Çizelge 3.1. Oksalik asitin özellikleri

Oksalik asit	
Sistematik adı	Etandioik asit
Kimyasal formül	$C_2H_2O_4$ (anhidrit) $C_2H_2O_4.2H_2O$ (dihidrat)
SMILES	OC(=O)C(O)=O
Moleküler ağırlığı	90.03 g/mol (anhidrit) 126.07 g/mol (dihidrat)
Görünüm	Beyaz kristaller
Yoğunluk	1.90 g/cm^3 (anhidrit) 1.653 g/cm^3 (dihidrat)
Sudaki çözünürlüğü	9.5 g/100 mL (15 °C) 14.3 g /100 mL (25 °C?) 120 g/100 mL (100 °C)
Ethanoldaki çözünürlüğü	23.7 /100 mL (15 °C) (dihidrat)
Dietileterdeki çözünürlüğü	1.37 g/100 ml (15 °C) (dihidrat)
Süblimleşme noktası	157 °C
Ayrışma , bozulma	189.5 °C
pK_a 25°C	1.23 (pK_1) 4.19 (pK_2)
Kristal yapısı	Rombik (anhidrit) monoklinik (dihidrat)

3.3.2. İşleme Etki Eden Etmenler

pH'nın aşağı yukarı 0,5-1,0 değerleriyle % 3-5 oksalik asit içeren oksalik asit anotlama elektrolitleri tipiktir. Oksalik asitin yüksek konsantrasyonları ara sıra kullanılmıştır. Alcan's Alcanodox prosesleri % 5-10 ağırlığında oksalik asit konsantrasyonu ile çalışır. 30ila 60 V potansiyele karşılık olan 1-3 A/dm^2 (10-30 A/tt^2) akım yoğunluğu tipik çalışmalar için gerekmektedir. Elektrolit sıcaklığı 20 ila 35 ° C arasındadır (70 ile 95 °F). Tipik uygulamalar 30 ila 60 voltla 1-3 A/dm^2akım yoğunluğu istemektedir. Çeşitli güç kaynaklarının kullanımı literatürde AC güç kaynağı ile birlikte DC, AC ve DC'yi kapsadığı belirtilmiştir. Anot kaplamanın 10'la 60 mikron arası kalınlığı elektrolit konsantrasyonuna, sıcaklığa, akım yoğunluğuna ve materyale bağlı olarak anotlamanın 30 ila 60 dk'dan sonrasında elde edilebilir. Bu proses potansiyel kontrollü yada akım yoğunluğu kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Bu oluşum sonradan daha tutarlı sonuçlar üretir. Kaplama kalınlığı limit voltaj aralığında üretilirken bir miktar yüzde sülfürik ve formik asit elektrolite eklenebilir. Yoğunluk ve kaplama kalitesini gözlemek için oksalik asit elektrolitteki safsızlıklar sürekli kontrol edilmelidir. Klorit iyon konsantrasyonu 20 ppm'den az olmalıdır. Aksi taktirde çukurlaşmalar görülür. Aluminyum içeriği 2,5 g/L'yi aşmamalıdır. Oksalik asitin eklenmesi akım tüketimine yol açar. Oksalik asitin yaklaşık 0,13-0,14 g/A. aluminyum iyonlarının 0,08-0,09g/ A çözeltisi içinde çözünürken kullanılır. Buna ek olarak çözünmüş aluminyumun ağırlığı ile her bir parça için oksalik asitin ağırlıkça %5 'i eklenir. Aluminyum içeriği 2,5 g/L'yi aştığı zaman elektrolitin deşarja ihtiyacı vardır. Aluminyum çalışmasında her bir basamak arasında uygun çalkalama (durulama) ile birlikte temizleme kullanılarak sülfürik asit anotlama için benzer yolla ön arıtım gereklidir. Sealing (tuzdan arıtma) oksalik asit anotlama ile anodik kaplama üretim sonuçlarının korozyon direncini daha da arttırır. Oksit sonuçları öz rengindeyken parçalar normaldir. Boyalı değildir. Eğer parçalar boyalıysa normal renkler kullanılır.

Oksalik asit için tank ayarı sülfürik asit anotlamadan çok küçüktür. Anotlama tank materyali olarak polipropilen kullanılabilir. Katot materyali olarak aluminyum, paslanmaz çelik, titanyum, kurşun tercih edilen malzemelerdir.

Oksalik asit anotlama için anotun katota yüzey alan oranı 3:1 olarak tavsiye edilir. Tipik proses ortam sıcaklıklarında çalışır. Çalkalama güç kaynağı ve soğutma sülfürik asit anotlama ile benzer prensiptedir, fakat 2 mil civarında kaplama kalınlığı üretilebilecekse çok yüksek voltaj yoğuşturucular ve yüksek kapasiteli soğutucu üniteler istenir.

Oksalik asit çözünürlüğü 20℃ suda yaklaşık 100 g/L iken sulu oksalik asit çözeltisinin max konsantrasyonu yaklaşık kütlece % 10'dur. Elektrolit konsantrasyonu verilen akım yoğunluğu, öz rengi ve kaplama ürün özelliklerinde anotlama voltajını etkiler. Konsantrasyon yükseldikçe voltaj düşer ve renk koyulaşır. Oksalik asitin konsantrasyon çözeltisi kullanılarak üretilen kaplamalar genellikle iyi aşındırma direncine sahiptirler. Fakat yüksek anotlama voltajı gerekir. Kısa anotlama zamanı ve koyu renkle kaplama yoğunluğu için yüksek akım yoğunluğu esas alınır. Fakat prosesin çalışması için bir yüksek voltaj yoğunlaştırıcı gerekir. Oksalik asit çözeltisinin iletkenliği sıcaklığın artmasıyla artar. Aynı zamanda kaplama sonuçları (oksalik asit çözeltisi içerisinde) daha iyi çözünür. Bununla birlikte sıcaklık artarken kaplama kalınlığı ve anotlama voltajı verilen akım yoğunluğu için artar. Kaplama rengi yüksek sıcaklıktaki çözeltide düşük sıcaklıktakine göre daha açıktır.

Kaplama ürünlerinin rengi alaşımla, akım yoğunluğuyla, kaplama kalınlığıyla,elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklığa göre çeşitlilik gösterir. Örneğin; bir 25 mikronluk kaplama 70-75-T6 üzerinde beyaz-gri 60-61-T6'da kahverengi ve 2024-T3'te siyah olmaya meyillidir.

Genellikle kaplama rengi daha yüksek akım yoğunluğu, daha kalın kaplama ve daha elektrolit konsantrasyonlar için daha koyudur, fakat daha yüksek elektrolit sıcaklığında renk açılır.

3.3.3. Oksalik Asit Kullanımının Avantaj ve Dezavantajları

3.3.3.1.Avantajlar

Oksalik asit anotlama da görev alan çözelti, sulfürik ,fosforik ve kromik asidin bileşiminden daha az koroziftir. Oksalik anotlamayla üretilen anodik

kaplamalar, hem sülfürik hem de fosforik asit kaplama ürünlerinden daha yoğundur. Oluşan materyal sonradan daha sert (sağlam), daha dirençlidir.

3.3.3.2. Dezavantajlar

Düşük oksalik asit konsantrasyonlarında kalın kaplama yapılacaksa yüksek potansiyel gerekebilir. Sülfürik asit anotlama ile aynı kalınlıkta oksit tabakası elde edilmek istendiğinde enerji sarfiyatı daha fazladır.

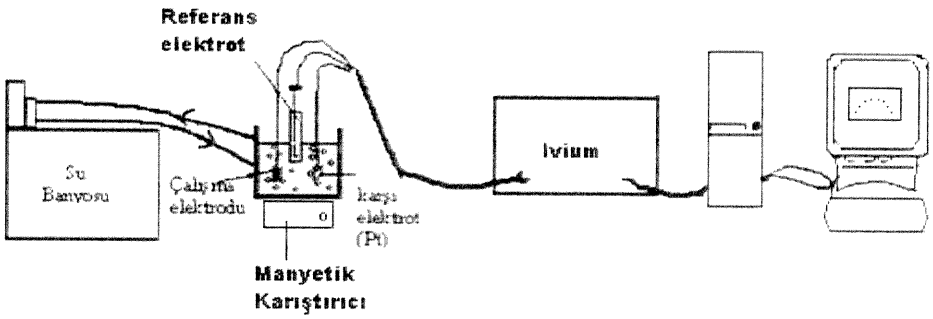
3.4. Korozyon Testleri

Aluminyum yüzeyinde oluşturulan oksit tabakasının dayanımını belirlemek için;

- ✓ Polarizasyon direnci ve korozyon potansiyeli
- ✓ Akım-Potansiyel eğrileri
- ✓ Impedans değerleri ölçülmüştür

3.4.1. Elektrokimyasal Ölçümler

İmpedans Ölçümleri ve akım potansiyel eğrileri üç elektrot tekniği ile elektrokimyasal analiz cihazı (Ivium Electrochemical Analyzer) kullanılarak yapılmıştır. % 3,5 luk NaCl çözeltisi içerisinde karşı elektrot olarak platin, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve çalışma elektrotları olarak yüzeyi kaplanmış aluminyum kullanılarak $10^{5} - 10^{-3}$ Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanmış impedans ölçümleri alınmıştır. Açık devre potansiyelleri ve polarizasyon dirençleri(Rp) belirlendikten sonra -1,8 -0,5 V aralığında 5 mV tarama hızı ile akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

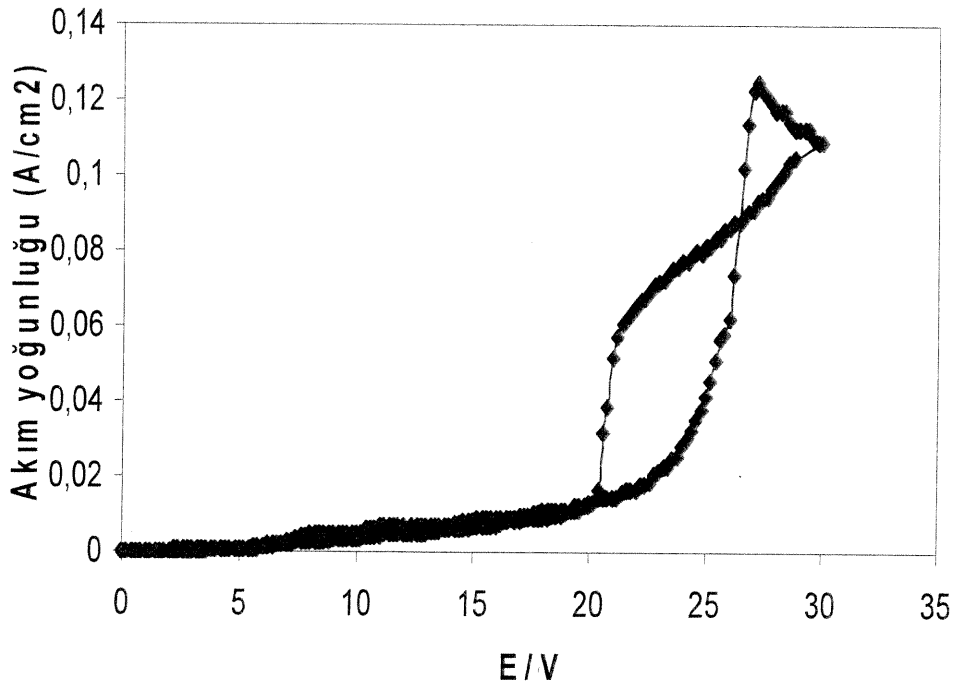


Şekil 3.3. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

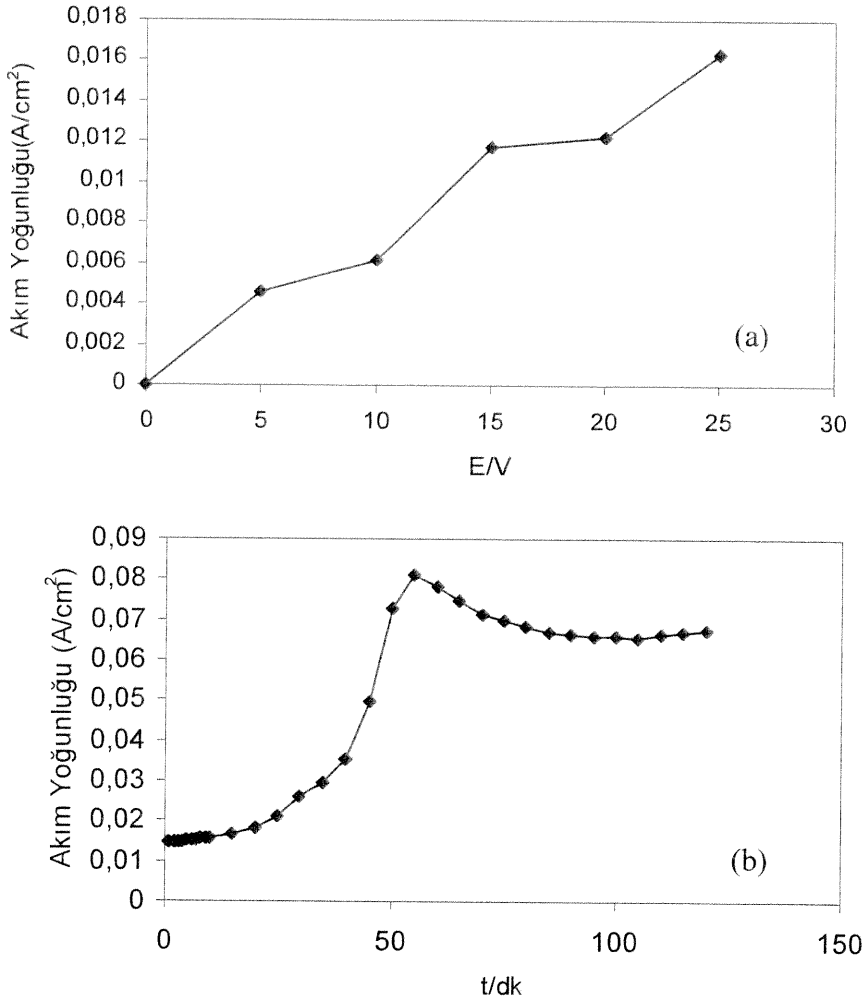
4.1. Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi

0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $H_2C_2O_4.2H_2O$ (1,89 g/100ml) elektrolit çözeltisine daldırılan aluminyum elektrotlara uygulanacak anodik potansiyeli belirlemek amacıyla 0,2 V/dk tarama hızı ile Şekil 4.1 de gösterilen akım yoğunluğu potansiyel eğrisi elde edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 10 volta kadar elektroliz hücresinde belirgin bir akım artışı yoktur. Ancak bu potansiyelden sonra (10 V) hızlı bir akım artışı oluşmaktadır. Bu nedenle anodizing işlemi 2 farklı potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri belirgin akım artışı gözlenen 15 volt, diğeri ise 30 volttan itibaren geri dönüşte de aynı 30 volta giderkenki değişimin gözlendiği 25 volttur. Bu nedenle çalışma 15 V ile başlatılıp, daha sonra 25 V da yapılmıştır.



Şekil 4.1. Aluminyumun, 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $H_2C_2O_4.2H_2O$ (1,89 g/100ml) çözeltisindeki akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri

Şekil 3.1 'de görülen deney düzeneğine uygulanan akım-potansiyel ve zaman değişimleri Şekil 4.2 de verilmiştir. İşlemin ilk beş dakikasında 25 V potansiyele kadar akımdaki değişimleri (Şekil 4.2.a.) ve 25 V sabit potansiyelde zamanla değişen akım değerleri verilmiştir (Şekil 4.2.b.). Şekil 4.2.a'da görüldüğü gibi, uygulanan potansiyel artığında sisteme ait akım yoğunluğu da artmaktadır ve ilk 5 dakika sonunda 25 V potansiyele ulaşıldığında akım yoğunluğu değeri $1{,}633.10^{-3}$ A / cm^2 olmaktadır. Bu potansiyel değeri sabit tutulup zamanla akım yoğunluğundaki değişim gözlendiğinde; ilk 4 dakika boyunca akım yoğunluğu değişmemektedir. 5. dakikadan itibaren akım yoğunluğu değerleri 60. dakikaya kadar sürekli artmaktadır. 60. dakikadan sonra ise 120. dakikaya kadar sürekli düşüş gözlenmiştir. 25 volt sabit potansiyel altında sistemin 60. dakikadaki akım yoğunluğu değeri $7{,}8.10^{-3}$ A / cm^2 iken 120. dakikadaki akım yoğunluğu değeri $6{,}7\ .10^{-3}$ A / cm^2 olmaktadır (Şekil 4.2.b). Aluminyum yüzeyinin anodik oksit ile kaplanmasını sağlamak için uygulanacak işlem sürelerini belirlemek amacıyla, zamanla değişimi takip edilen akım yoğunluğu değerlerinden yola çıkılarak, anodizing işlem süreleri; 20, 25, 30, 45, 60 dakika olarak seçilmiştir. 60 dakikadan sonra akım yoğunluğundaki düşüş nedeniyle anodizing işleminde 60 dakikanın üzerindeki sürelere çıkılmamıştır. Anodizing işlemi ile oluşturulan anodik oksit özellikleri uygulanan potansiyele, uygulama süresine, elektrolit türü, derişimine ve sıcaklığa bağlı olarak farklılık oluşturduğu literatürlerde belirtilmektedir (Suay ve ark, 2003; Moutarlier ve ark, 2003; Bensalah, 2007)



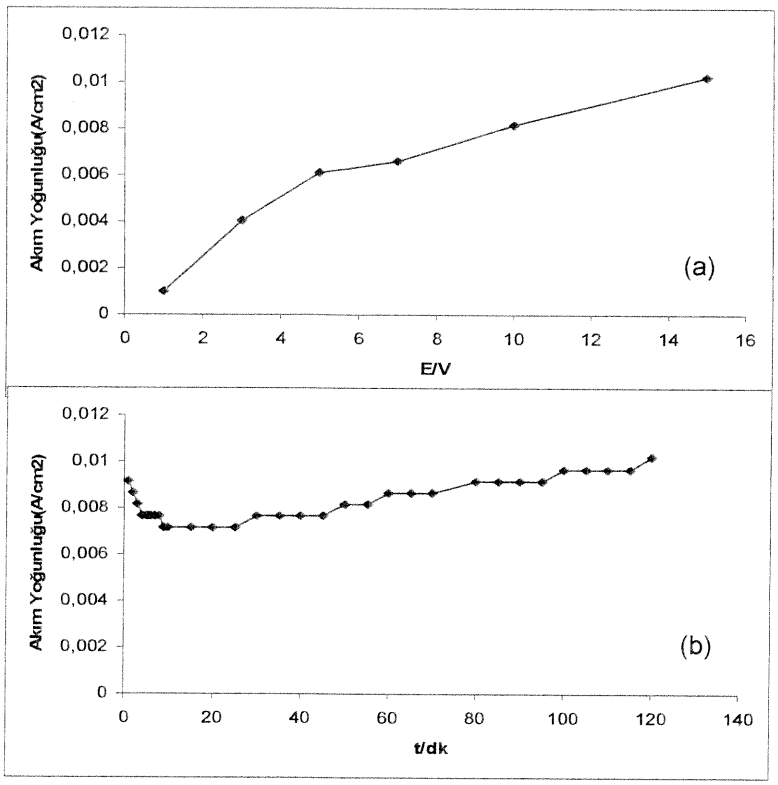
Şekil 4.2. Aluminyumun 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $H_2C_2O_4.2H_2O$ (1,89 g/100 ml) elektrolit çözeltisinde ilk beş dakika boyunca akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri (a). 25 V potansiyelde akım yoğunluğunun zamanla değişimleri (b).

Bu sebeple farklı uygulama sürelerinde oluşturulan anodik oksitlerin dayanımlarını belirlemek, en uygun anodizing zamanının tespit edilmesi amacıyla, 22±2 °C sıcaklıkta %3,5 NaCl çözeltisinde aluminyum elektrot ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanarak anodik oksit ile kaplanan elektrotlara ait açık devre potansiyelleri (Eocp), Nyquist ve Bode eğrileri, polarizasyon dirençleri (Rp) ve akım- potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Ayrıca Şekil 3.1 'de görülen deney düzeneğine 0-120 dk süre ile 15 V sabit potansiyel uygulanmıştır. İşlemin ilk beş dakikasında 15 V potansiyele ulaştıktan sonra (Şekil 4.3.a.), 120 dakika boyunca potansiyel sabit tutulmuştur (Şekil 4.3.b.).

Şekil 4.2.a'da görüldüğü gibi uygulanan potansiyel artığında sisteme ait akım yoğunluğu da artmaktadır ve ilk 5 dakika sonunda 15 V potansiyele ulaşıldığında akım yoğunluğu değeri $1{,}02.10^{-3}$ A / cm^2 olmaktadır. Bu potansiyel değeri sabit tutulup zamanla akım yoğunluğundaki değişim gözlendiğinde; ilk 3 dakika boyunca akım yoğunluğunda düşüş gözlenmektedir. 5. dakikadan itibaren akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmekle birlikte bu artış çok yüksek bir değerde değildir.

15 V için yapılan çalışmada 25 V için yapılan çalışmadaki gibi akım yoğunluğu değerlerinde belirgin bir artış görülmemektedir. 120. dakikaya kadar akım yoğunluğu değerleri genellikle sabit kalmakla birlikte çok küçük artışlarda gözlenmiştir. Bu nedenle 15 V için yapılan çalışmalarda süre 20 dakikadan değil de 25 dakikadan başlatılmış ve çalışma süresi 25, 30, 45 ve 60 dakika olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. Aluminyumun 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $H_2C_2O_4.2H_2O$ (1,89 g/100ml) elektrolit çözeltisinde ilk beş dakika boyunca akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri (a). 15 V potansiyelde akım yoğunluğunun zamanla değişimleri (b).

Çizelge 4.1. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al/Al_2O_3 elektrotlarının 15 V için açık devre potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Eocp / V
0	-0.815
25	-0.773
30	-0.722
45	-0.566
60	-0.594

%3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, 2 saat bekletilen çıplak aluminyum ve farklı sürelerde anodizing işlemiyle oluşturulan, anodik oksit kaplı aluminyum elektrotların açık devre potansiyelleri Çizelge 4.1'de 15 V için verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi 25,30 dakikadaki değerler çıplak Al/Al_2O_3' ün Eocp değerleri ile birbirine çok yakındır. Ölçüm değerlerine bakılınca 45 dakika süre ile yapılan ölçüm diğerlerine göre çok daha soy değerdedir. Ancak aşağıda hesaplanıp tablo halinde verilen rp değerleri de dikkate alındığında 15 V potansiyel uygulandığında uygun kaplama süresi 60 dakika olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al/Al_2O_3 elektrotlarının 25 V için açık devre potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Eocp / V
0	-0,815
20	-0,451
25	-0.452
30	-0.550
45	-0.443
60	-0.563

%3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, 2 saat bekletilen çıplak aluminyum ve farklı sürelerde anodizing işlemiyle oluşturulan, anodik oksit kaplı aluminyum elektrotların açık devre potansiyelleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi 25 dakika

anodizing işlemine tabi tutulan elektrotların açık devre potansiyelleri, çıplak aluminyum elektrota kıyasla daha soy potansiyellere kaymıştır. Bu nedenle 25 V'da en uygun kaplama süresi 25 dakika olarak tespit edilmiştir.

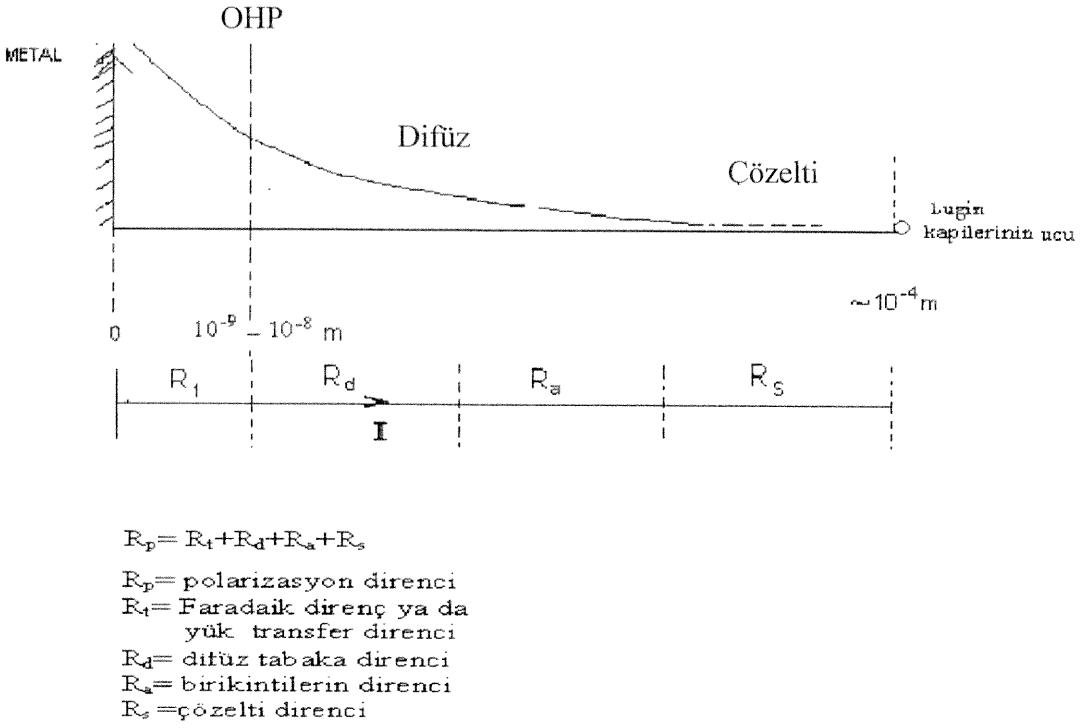
4.1.1. Anodizing İşleminde Uygun Potansiyelin Belirlenmesi

4.1.1.1. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen AC İmpedans Ölçümleri

AC impedans yöntemi ile metal yüzeyinde uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmediğinden metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili ayrıca bilgi eldinilebilmektedir (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).

Metal / çözelti ara yüzeyi Şekil 4.3' de görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür (Erbil 1987; 1988; Erbil, Dehri 2000; Erbil ve ark.2002). 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 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. Yani Rp = Rt + Rd + Ra + Rs olmalıdır. Burada yük transfer direnci (Rt) polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.

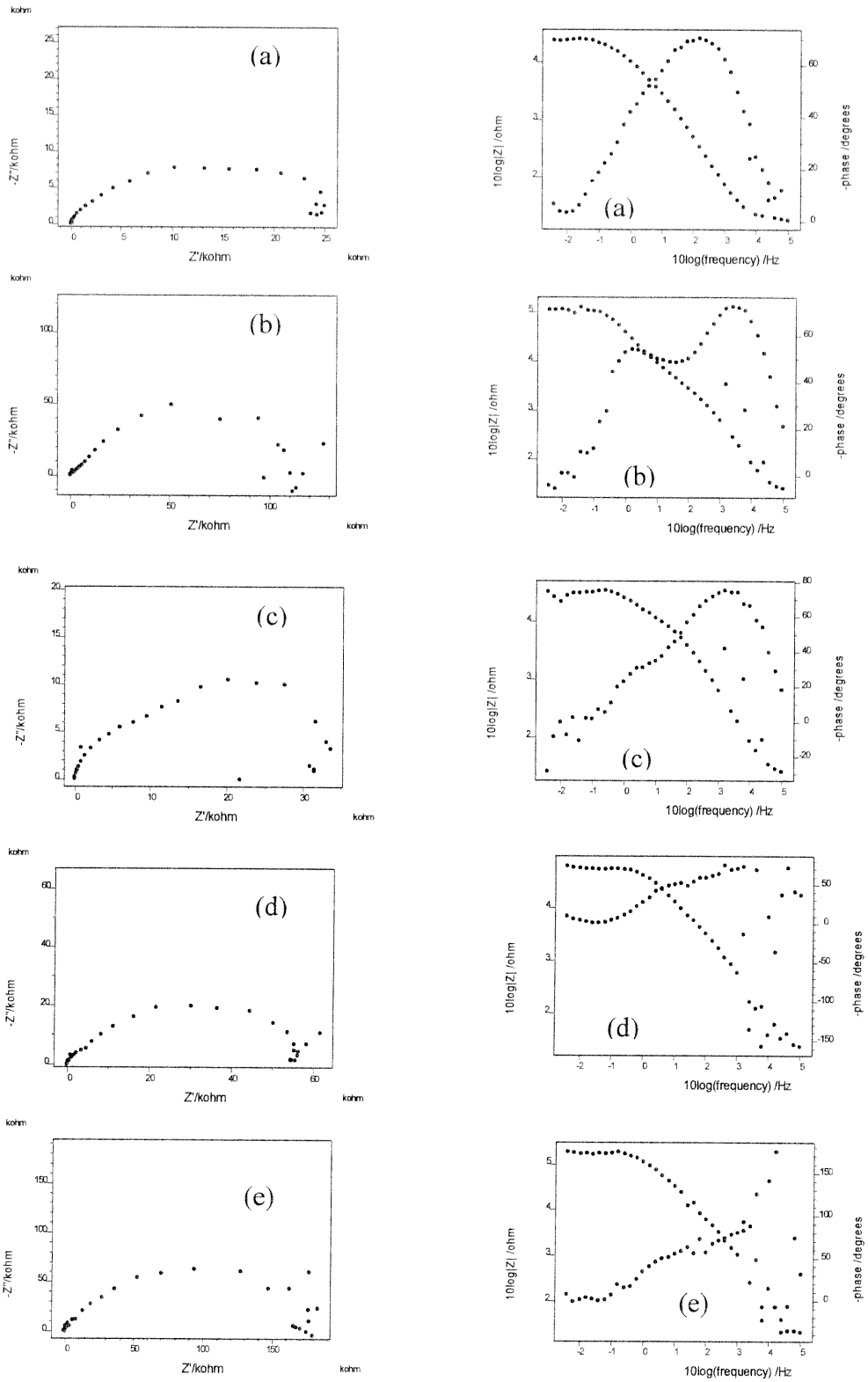
AC yöntemiyle değişik ortamlarda elde edilen kompleks diyagramlar incelendiğinde, genel olarak yarım daireden sapan koniklerin elde edildiği görülür. Sapma daha çok düşey eksen boyunca gösterilen kompleks impedans üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapay elektronik bir eşdeğer devre yardımıyla elde edilen kompleks diyagramlar teoriden beklenen yarım daire biçimine tam uymakta, aluminyum ile elde edilen diyagramlar ise yarım daireye çok yaklaşmaktadır.



Şekil 4.4. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 2002)

Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta, aluminyum yüzeyinde oluşan ince oksit filmi gerçek bir kondansatöre yakın özellik göstermektedir. Aluminyum yüzeyindeki ince oksit filmi dışında kalan poröz oksit ve difüz tabakanın toplam kapasiteye katkısı önemsiz kalmaktadır. Oysa herhangi bir basit sitemde, örneğin Fe/çözelti sisteminde difüz tabakanın etkisi önemli olmakta ve metal / çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır. Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken metal / çözelti ara yüzeyinde; metal tarafını elektronlar, çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları, teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır (Erbil,1987).

Bu çalışmada Nyquist ve Bode eğrileri, %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^{o}K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, kararlı açık devre potansiyeline ulaştıktan sonra (2 saat), 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak 10^{5} – 10^{-3} Hz frekans aralığında elde edilmiştir.



Şekil 4.5. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 25 dk(b), 30 dk (c), 45 dk(d), 60 dk (e) 15 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.5.'te %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 25 dk(b), 30 dk (c), 45 dk(d), 60 dk (e) 15 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri ve Şekil 4.6.'da %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 20 dk(b), 25 dk (c), 30 dk(d), 45 dk (e), 60 dk (f) 25 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.5.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ($2{,}477.10^4$ Ω'dur) . 15 V için 25 dakikalık anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara başlayan ve düşük frekans bölgesinde çok fazla saçılmaya uğrayan bir şekil görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~12,690 Ω'dur. (Şekil 4.5.b) 30 dakikalık anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden bir lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$3{,}139.10^4$ Ω'dur. (Şekil 4.5.c) 45 dakikalık anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde başlayan orta frekans bölgesinde saçılarak düşük frekans bölgesinde görülmeyen yarım lup oluştuğu gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$5{,}626.10^4$ Ω'dur. (Şekil 4.5.d) 60 dakikalık anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek ve orta frekans bölgesinde eklip oluşturmaya başlayan düşük frekans bölgesinde saçılma gösteren şekil gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri~$17{,}014.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.5.e).

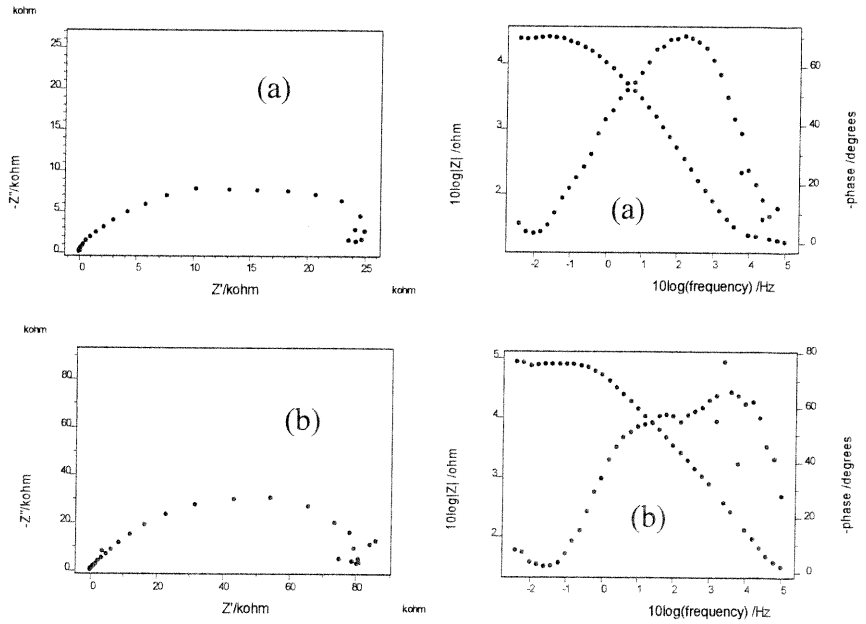
Anodizing işlemi metal yüzeyinde anodik oksit oluşumunu sağlayarak, aluminyumun dayanıklılığını arttırmıştır (Şekil 4.5). Elde edilen Nyquist diyagramlarında yüksek frekans bölgesi, aluminyum yüzeyindeki poröz tabakanın davranışını, düşük frekans bölgesi ise bariyer tabakanın davranışını belirlemektedir (Moutarlier, 2003).

Şekil 4.5.a da görülen eğri ile farklı sürelerde anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlara ait eğrilerin (4.5) kıyaslanması; malzemenin, çalışılan ortamdaki (%3,5 NaCl) direncine anodizing işleminin dayanımı hakkında bilgi verir.

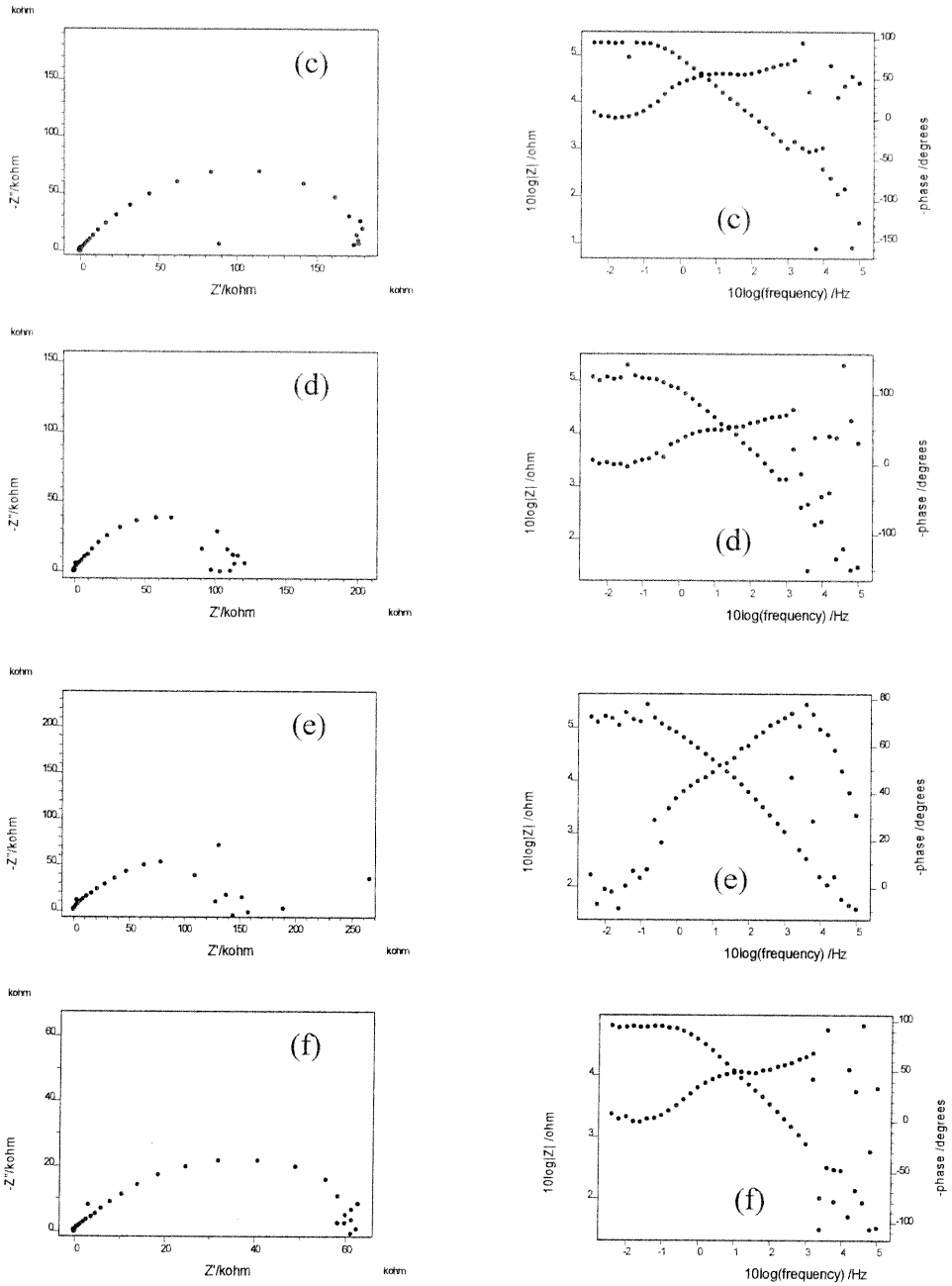
Çizelge 4.3. %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyelinde 15 V için elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rp Ω 10^4
0	2,477
25	12,690
30	3,139
45	5,626
60	17,014

%3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 15 V anodizing uygulanan aluminyum elektrotların açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.3'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en yüksek direnç değeri, 60 dakika anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir.60 dakika anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 6,87 kat artmıştır. Bu nedenle 15 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi için en uygun süre, 60 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.6. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 20 dk(b), 25V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.6. %3,5 NaCl içerisinde 25 dk (c), 30 dk(d), 45 dk (e), 60 dk(f) 25V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.6.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ($2{,}477.10^4$ Ω'dur) 25 V için 20 dakikalık

anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde çok fazla saçılmayan yarı eliptik bir şekil görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~7,995.10^4 Ω'dur (Şekil 4.6.b). 25 dakikalık anodizing işleminin ardından elde edilen eğriye bakıldığında, yarı eliptik lup görülmektedir ve belirlenen direnç değeri ~10,305.10^4 Ω'dur (Şekil 4.6.c). Anodizing işlem süresinin 30 dakika olduğu koşulların ardından aluminyum elektrota ait Nyquist ve Bode eğrileri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp, orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan yarı eliptik lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~11,074.10^4 Ω'dur (Şekil 4.6.d). 45 dakikalık anodizing işleminin ardından elde edilen eğriye bakıldığında, yarı eliptik bir eğri görülmektedir ve belirlenen direnç değeri ~15,826.10^4 Ω'dur (Şekil 4.6.e). 60 dakika anodizing işleminden elde edilen eğriye bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan ekliptik orta ve düşük frekans bölgelerinde saçılmalara uğramıştır ve bu saçılmalar nedeniyle eklip görülmemektedir. 60 dakika için belirlenen direnç değeri ~6,220.10^4 Ω'dur. (Şekil 4.6.f) Eğrilerden belirlenen direnç değeri ~ Nyquist ve Bode eğrilerinden elde edilen, çıplak aluminyumun polarizasyon direnci ile anodizing işlemi uygulanan aluminyumun polarizasyon dirençleri kıyaslandığında, anodizing işleminin metalin direncini arttırdığı görülmektedir. (Şekil 4.6.)

Anodizing işlemi metal yüzeyinde anodik oksit oluşumunu sağlayarak, aluminyumun dayanıklılığını arttırmıştır (Şekil 4.6) Elde edilen Nyquist diyagramlarında yüksek frekans bölgesi, aluminyum yüzeyindeki poröz tabakanın davranışını, düşük frekans bölgesi ise bariyer tabakanın davranışını belirlemektedir (Moutarlier, 2003).

Şekil 4.6.a da görülen eğri ile farklı sürelerde anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlara ait eğrilerin (4.6) kıyaslanması; malzemenin, çalışılan ortamdaki (%3,5 NaCl) direncine anodizing işleminin dayanımı hakkında bilgi verir.

Çizelge 4.4. %3,5 NaCl içerisinde, 25V için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rp Ω 10^4
0	2,477
20	7,995
25	10,305
30	11,074
45	15,826
60	6,220

%3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve anodizing uygulanan aluminyum elektrotların açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.4'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en yüksek direnç değeri, 25 ve 45 dakika anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. Direnç değerleri sırasıyla ~4,16 ve ~6,39 kat artmıştır. Fakat kaplamanın kısa sürede gerçekleşmesi ve ekonomik nedenler göz önüne alındığında kaplama süresi 25 V potansiyel değeri için 25 dakika olarak belirlenmiştir.

4.1.1.2.%3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Lineer Polarizasyon Direnci Ölçümleri

Korozyon hızının belirlenmesinde, laboratuar ve işletme koşullarında kolayca uygulanabilen, elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan, polarizasyon direnci yöntemi kullanılır. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzenek kurulsa bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan uygulanması sakıncalıdır. Oysa Stearn ve Geary'e göre akım potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolayı çizgiseldir. Çizgisel olan 7 mV'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

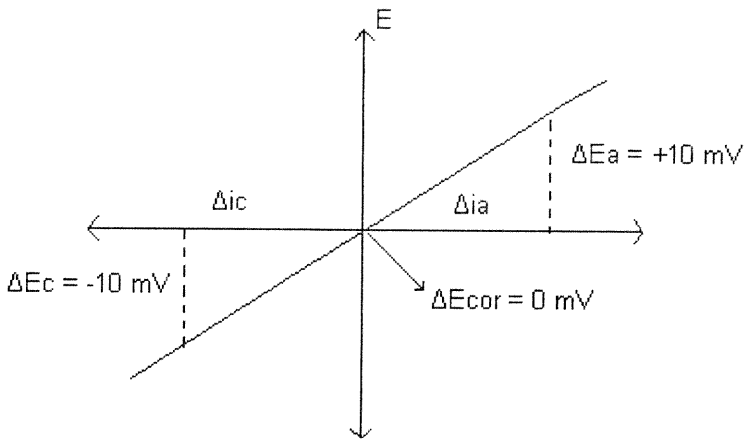
$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{i_{cor}} \cdot \frac{b_a . b_c}{2{,}3.(b_a + b_c)}$$

$$B = (b_a . b_c) / 2{,}3\ (b_a + b_c)$$

$$Rp = \frac{1}{i_{cor}} . B$$

$$i_{cor} = B . Rp^{-1}$$

Bu bağıntıda, R_p, polarizasyon direnci, B ise anodik (b_a) ve katodik (b_c) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. $\Delta E / \Delta i$ = akım potansiyel eğrisinin eğimidir. Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen akım-potansiyel eğrisi

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta belirlenirse (yaklaşık 10 mV aralığında), hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yöne uygulanır.

Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur (Erbil, Segem).

Bu çalışmada, çıplak aluminyum ve farklı sürelerde (20, 25, 30, 45, 60 dakika) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 °K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, kararlı açık devre potansiyelinden itibaren ± 10 mV'luk potansiyel aralığında, 1mV/s tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri oluşturulmuş. Bu eğrilerin eğiminden hesaplanan lineer polarizasyon direnci (R_{lp}) değerleri Çizelge 4.5-4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Çıplak aluminyum ve 15 V için farklı sürelerde (25,30,45,60 dakika) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	R_{lp} Ω 10^4
0	2,479
25	12,690
30	3,430
45	5,492
60	17,100

Çizelge 4.5 incelendiğinde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençlerinin artış gösterdiği görülmektedir. Özellikle 60 dakika uygulamasıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerinin ~ 6,9 kat arttığı görülmektedir. Ayrıca lineer polarizasyon direnci ölçümleri ile Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. Bulgular değerlendirildiğinde 15 V sabit potansiyel uygulaması için, en uygun anodizing süresinin 60 dakika olduğu belirlenmiştir.

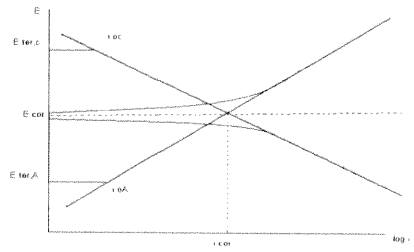
Çizelge 4.6. Çıplak aluminyum ve 25 V için farklı sürelerde (20,25,30,45,60 dakika) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	R_{lp} Ω 10^4
0	2,479
20	7,756
25	11,440
30	10,230
45	17,250
60	6,195

Çizelge 4.6 incelendiğinde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençlerinin artış gösterdiği görülmektedir. Özellikle 25 ve 45 dakika uygulamasıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerlerinin sırasıyla ~ 4,62 kat , ~ 6,95 kat arttığı görülmektedir. Ayrıca lineer polarizasyon direnci ölçümleri ile Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. Bulgular değerlendirildiğinde 25 V sabit potansiyel uygulaması için, 45 dakikalık uygulama süresinde belirenen direnç değeri 25 dakikaya kıyasla fazla değişmediği için ve 25 dakika uygulaması daha kısa sürede (daha ekonomik koşullarda) gerçekleştirildiğinden dolayı, en uygun anodizing süresi 25 dakika olarak önerilmektedir.

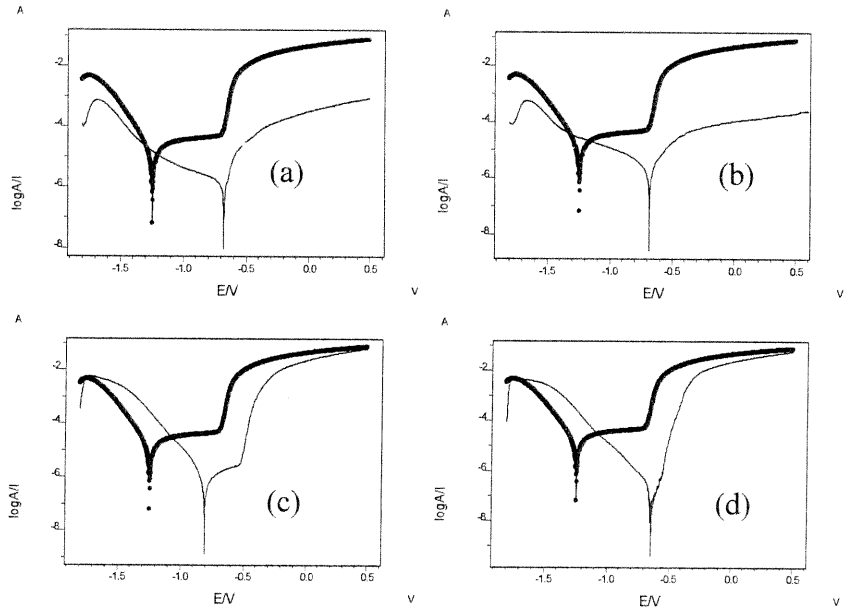
4.1.1.3. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım – Potansiyel Ölçümleri

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 keşistikleri 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 4.8).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.



Şekil 4.8. Korozyon akımının, i_{cor}, belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, E_{cor}, ekstrapolasyonu

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).



Şekil 4.9. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 25 dk (a), 30 dk (b), 45 dk (c), 60 dk 15 V potansiyel uygulanarak anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (ooo) ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (____) sembolleriyle gösterilmiştir

Şekil 4.9. incelenerek, aluminyum ile farklı sürelerde anodizing uygulanan aluminyum elektrotların akım-potansiyel eğrileri kıyaslandığında; anodik ve katodik

akım değerlerinin anodizing işlemi uygulanan elektrotlarda azaldığı ve korozyon potansiyellerinin daha soy potansiyellere kaydığı görülmüştür. Şekil 4.9'da çıplak aluminyum (ooo) için hesaplanan korozyon potansiyeli (Ecor) -1,241 V'tur. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; ~-1,30 V ile ~-1,70 V arasında oluşacak olası katodik olay hidrojen indirgenmesidir. Çıplak aluminyumun akım-potansiyel eğrisinde, katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözlenmemektedir. Bu durum çıplak aluminyumun korozyon potansiyelinin, oksijenin indirgenme potansiyelinden daha negatif bölgede bulunmasından kaynaklanmaktadır. ($O_{2\,(g)} + 4H^{+} + 4e^{-}$ -----> $2\,H_2O$ $E = 1,23 - 0,0592\ pH$ (P_{O_2} = 1atm)

Şekil 4.9'da anodizing uygulanmamış olan (çıplak) aluminyum için (ooo), katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,720V'a kadar olan bölgede akım, artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Çıplak aluminyum için -1,747 V potansiyelde gözlenen akım değeri 4,436 mA iken -1,800 V da bu değer azalarak 3,237 mA olmuştur. Çıplak aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, aluminyum yükseltgenerek Al^{+3}'e dönüşmektedir. Bu durumda akım, korozyon potansiyelinden (-1,241 V) -1,100 V'a kadar artmakta ve -1,100 V'da 0,027 mA olmaktadır. -1,100 V ile -0,694 V potansiyel aralığında akımın çok fazla değişmediği potansiyel bölgesi pasif bölge olarak nitelendirilebilir, çünkü bu bölgede akım değişimi yaklaşık olarak 0,020 mA kadardır. Bu pasiflik bölgesinin aluminyum hidroksit/oksitten meydana geldiği düşünülen bariyer tabakadan kaynaklanması olasıdır. -0,694 V'da akım değeri 0,0521 mA iken daha soy potansiyellere ilerledikçe pasifliğin ortadan kalktığı ve akımın hızla arttığı görülmektedir, -0,655 V'da akım değeri 0,184 mA olmaktadır. -0,694 V ile -0,655 V potansiyel aralığında akımdaki hızlı artışın nedeni pasifliği sağlayan bariyer tabakanın, anodik potansiyel altında bozulmasından kaynaklanabilir. Bu sebeple aluminyum bu anodik potansiyelde pasifleşemediğinden, tekrar çözünmeye uğramakta ve dolayısıyla akım değeri artmaktadır. -0,500 V'daki akım değeri 9,614 mA iken daha anodik potansiyellere polarizlenen aluminyumun akım değerlerindeki artış miktarı küçülmüştür (Şekil 4.9'da ooo). Bu durum tam olarak pasifleşme olarak nitelendirilmese de -0,694 V ile -0,655 V potansiyel

aralığındaki artışa kıyasla, malzemenin çözünme hızı yavaşlamaktadır. -0,500 V'dan daha soy potansiyellerde aluminyumun gösterdiği akım-potansiyel davranışı, metal yüzeyindeki oksit tabakanın üzerindeki poröz tabakadan kaynaklanmaktadır. Bu poröz tabaka aluminyumu bariyer tabaka kadar güçlü koruyamamaktadır, çünkü porlarda korozyon devam etmekte ve akım değeri salınımlar göstermektedir. Birtakım korozyon ürünleri (aluminyum hidroksit/oksit) porları tıkayarak, elektrot yüzeyinde bazı bölgelerde akım düşüşüne neden olurken, ortamda bulunan klorür iyonlarının korozif etkisi nedeniyle, bir taraftan por oluşumu ve poröz tabakanın dejenerasyonu devam etmektedir. Bu koşullarda aluminyum yüzeyinde (negatif Gibss enerjisi sebebiyle) kendiliğinden oluşan oksit tabakası yüzeyi korozyona karşı tam olarak koruyamamaktadır (Suay, 2002, www.metalast.com). Çıplak aluminyumun 0 V potansiyelindeki akım değeri 43,515 mA iken 0,500 V potansiyele ulaşıldığında gözlenen akım 75,198 mA olmaktadır. Aluminyumu korozyona karşı korumak amacıyla, yüzey eloksal teknik olan anodizing işlemine tabi tutulduğunda; çıplak aluminyum için -1,241 V olan korozyon potansiyeli (Ecor) değeri, 25 dakikalık anodizing işlemi sonunda, -0,677 V olmaktadır. . En uygun anodizing süresinin belirlenmesi amacıyla bölüm 4.1'de, Şekil 4.3'den belirlenen anodizing süreleri (25, 30, 45, 60 dakika) uygulanmıştır. Bu sürelerde sistemlerin korozyon potansiyelleri sırasıyla; -0,677 V, -0,673 V, -0,805 V , -0,686 V olmaktadır. Şekil 4.10.a'da görüldüğü gibi 25 dakikalık anodizing işlemi uygulanan aluminyum için, korozyon potansiyelinden (-0,664 V), -0,740 V'a kadar olan bölgede oksijen indirgenmesi meydana gelmektedir.

-0,740 V ile -1,165 V potansiyel arasında oksijen için sınır akımı gözlenmektedir. -1,165 V ile -1,630 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir.($2H^+ + 2e^- \text{-----> } H_2$ E= - 0,0592 pH). Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,632 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. -1,630 V'da akım 1,504 mA iken bu potansiyelden -1,800 V'a kadar bu değer azalarak -1,800 V'da 0,018 mA olmuştur. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,100 V ile -0,694 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu

durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan yüksek potansiyel (15 V) sebebiyle bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 2,511 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 43,515 mA olan akım değeri 25 dakika anodizing uygulanan aluminyumda 29,785 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 58,484 mA olmaktadır (Şekil 4.9.a). 30 dakikalık anodizing işlemi sonunda elde edilen akım potansiyel eğrisi incelendiğinde akım potansiyel değerinin -0,673 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik tepkime oksijen indirgenmesi ve bu tepkime ile gerçekleşen hidrojen indirgenmesidir daha negatif potansiyellerde hidrojen katodik tepkimeyi tek başına üstlenmektedir. -0,673 V'dan -1,627 V'a doğru akım değerlerinde artış gözlenirken -1,627 V'da akım değeri -0,511 mA olmaktadır. -1,627 V ile -1.800 V arasında akım değerleri azalmaktadır.-0,687 V'dan -0,840 V'a kadar oksijen indirgenmesi gözlenmektedir. 30 dakika anodizing uygulanan elektotta oksijen sınır akımı -0,867 V değerinde görülmektedir.-0,867 V'dan -1,627 V değerine kadar olan aralıkta hidrojen indirgenmesi görülmektedir. Akım değeri -1,800 V için –0,091 mA olmaktadır. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri 9,614 mA iken 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 1,109 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 20,003 mA olmaktadır. Bu değer göz önüne alındığında 30 dakikalık anodizing işleminin akım değerlerini ~3,759 kat azalttığı gözlenmektedir (Şekil 4.9.b). 45 dakikalık anodizing işlemi sonunda elde edilen akım potansiyel eğrisi incelendiğinde akım potansiyel değerinin -0,805 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; hidrojen indirgenmesi katodik tepkimeyi tek başına üstlenmektedir. -0,805 V'dan -1,679 V'a doğru akım değerlerinde artış gözlenirken -1,679 V'da akım değeri -0,423 mA olmaktadır.

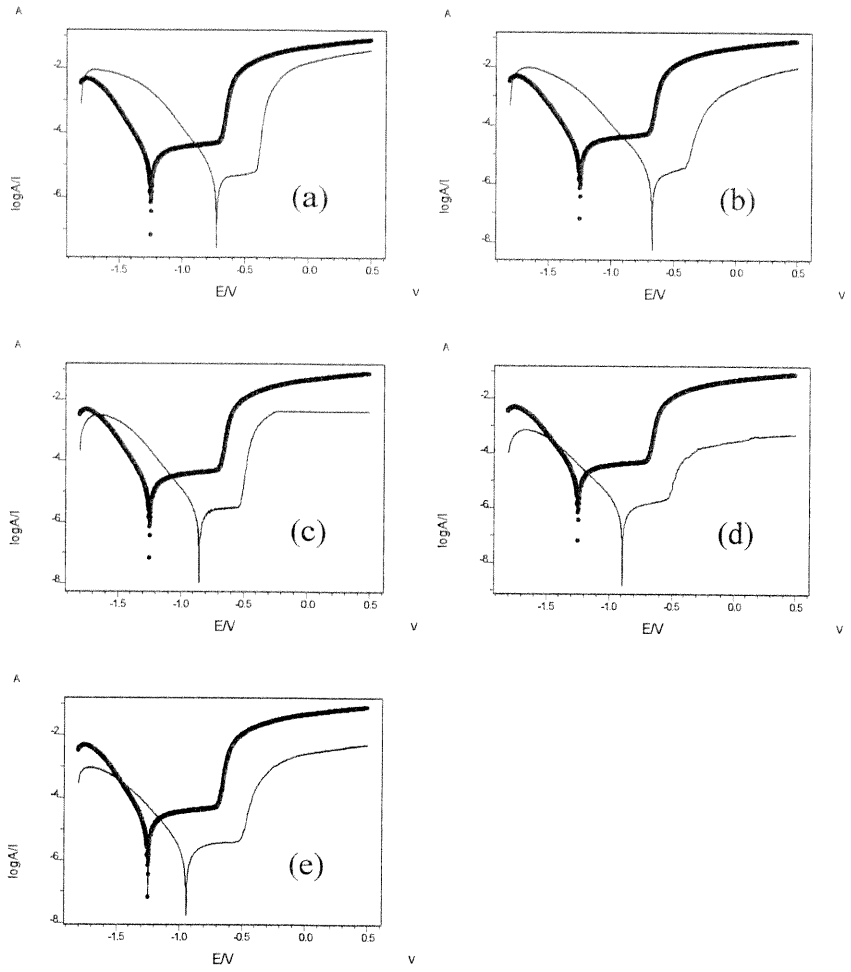
-1,679 V ile -1.800 V arasında akım değerleri azalmaktadır. Akım değeri -1,800 V için –0,021 mA olmaktadır. -0,750 V ile -0.526 V aralığında bariyer tabakanın etkisiyle pasifleşme bölgesi görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 7,319 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 12,270 mA olmaktadır (Şekil 4.9.c). 60 dakikalık anodizing işlemi sonunda elde edilen akım potansiyel eğrisi incelendiğinde akım potansiyel değerinin -0,686 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik tepkime oksijen indirgenmesi ve bu tepkime ile gerçekleşen hidrojen indirgenmesidir daha negatif potansiyellerde hidrojen katodik tepkimeyi tek başına üstlenmektedir. 60 dakika anodizing yapılmış elektrot için oksiyen sınır akım değeri – 0,698 V civarında gözlenmektedir. -0,686 V'dan -1,536 V'a doğru akım değerlerinde artış gözlenirken -1,536 V'da akım değeri -0,423 mA olmaktadır. -1,536 V ile -1.800 V arasında akım değerleri azalmaktadır. Akım değeri -1,800 V için –0,087 mA olmaktadır. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,015 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 5,627 mA olmaktadır (Şekil 4.9.d). Tüm değerler göz önüne alındığında 60 dakika anodizing yapılmış elektrotta akım değerleri çıplak aluminyuma göre ~13,363 kat azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.7. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve farklı sürelerde (25,30,45,60dakika)15 V potansiyelde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	E_{cor} / V
0	-1,241
25	-0,664
30	-0,673
45	-0,805
60	-0,686

Çizelge 4.7. incelendiğinde, farklı işlem sürelerinde anodizing işlemi uygulanan aluminyumun korozyon potansiyelinin, çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. Bu durum anodizing işlemi uygulanan aluminyum malzemelerin çıplak aluminyuma kıyasla, % 3,5 NaCl içerisinde dayanımlarının arttığını göstermektedir. Ayrıca anodizing işleminin, çıplak aluminyuma etkilerinin anlaşılabilmesi amacıyla farklı anodizing sürelerinin sonunda elde edilen Al_2O_3'in ve çıplak aluminyumun Şekil 4.9'daki akım potansiyel eğrileri yardımıyla belirlenen farklı potansiyeldeki akım değerleri kıyaslandığında en uygun anodizing süresi olarak 15 V potansiyel uygulandığında 60 dakika anodizing süresi olarak belirlenmiştir.

Ayrıca anodizing uygulamaları 25 V potansiyel uygulanarak tekrarlanmıştır. Bu işlemler sonunda oluşturulan Al_2O_3 kaplamaların akım-potansiyel davranışları Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.10. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 20 dk (a), 25 dk (b), 30 dk (c), 45 dk (d) , 60 dk (e) 25 V potansiyel uygulanarak anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (ooo) ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (____) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.10. incelenerek, aluminyum ile farklı sürelerde anodizing uygulanan aluminyum elektrotların akım-potansiyel eğrileri kıyaslandığında; anodik ve katodik akım değerlerinin anodizing işlemi uygulanan elektrotlarda azaldığı ve korozyon potansiyellerinin daha soy potansiyellere kaydığı görülmüştür. Korozyon potansiyellerinde en fazla kayma, 20 ve 25 dakikalık anodizing uygulamalarına tabi tutulan aluminyum elektrotlarda görülürken, 30, 45 ve 60 dakikalık işlemlerin ardından elektrotlarda belirgin bir kayma görülmemektedir. 20 dakika anodizing uygulanmış elektrot için akım potansiyel eğrisi incelendiğinde korozyon potansiyelinin -0,714 V olduğu görülmektedir. 20 dakikalık anodizing işleminden

sonra aluminyumun korozyon potansiyeli (Ecor), çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyele kaymaktadır. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik tepkime oksijen indirgenmesi ve bu tepkime ile gerçekleşen hidrojen indirgenmesidir, daha negatif potansiyellerde hidrojen katodik tepkimeyi tek başına üstlenmektedir. Korozyon potansiyelinden -1,682 V değerine kadar akım değerleri artış gösterirken, -1,682 V'dan -1.8 V'a kadar akım değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Akım değeri -1,682 V'da 0,874 mA iken 1,8 V'da 0,795 mA olmaktadır. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri 9,614 mA iken 20 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,005 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 20 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 36,208 mA olmaktadır. 20 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,690 V ile ~-0,409 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,001 mA). -0,613 V ile ~-0,320 V arasında akım hızla artış göstermiştir. Bu durum bariyer tabakanın anodik polarizasyon etkisiyle bozulmasından kaynaklanabilir. Bu sebeple bu potansiyel aralığında pasiflikten söz edilemez, fakat -0,320 V'dan daha soy potansiyellerde poröz tabaka etkisini göstererek akım artışını azaltmıştır. Akım artmaktadır fakat, akım değerleri çıplak aluminyumuna ait akım değerleri ile kıyaslanırsa; anodizing işleminin aluminyumun korozyon hızını azalttığı sonucuna varılabilir (Şekil 4.10.a). 25 dakika anodizing uygulamasından sonra elde edilen eğri incelendiğinde, anodik ve katodik akımların çıplak aluminyum elektrota kıyasla azaldığı görülmektedir. Bu elekrot için Ecor değeri -0,611 V'dur, bu değer çıplak aluminyumla kıyaslanırsa 0,630 V daha pozitif potansiyele kayma gözlenir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi ve oksijen indirgenmesinin birlikte gerçekleştiği görülmektedir. -0.730 V ile -1,644 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,644 V ile 1,8 V arasında akım değerlerinde düşüş gözlenmektedir.-1,644 V'da akım değeri 0,630 mA iken -1,8 V'da 0,328 mA olmaktadır. 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,634 V ile ~-0,403 V

arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,001 mA). -0,403 V ile ~-0,204 V arasında akım hızla artış göstermiştir. Bu durum bariyer tabakanın anodik polarizasyon etkisiyle bozulmasından kaynaklanabilir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,002 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 4,151 mA olmaktadır, bu değerler göz önüne alındığında 25 dakika anodizing yapılmış elektrotun akım değerlerinin ~10^4 kat azaldığı görülmektedir.(Şekil 4.10.b) 30 dakika anodizing işlemi uygulanan elektrota ait akım-potansiyel eğrisi incelenecek olursa; korozyon potansiyelinin –0,844 V olduğu ve çıplak aluminyum ile kıyaslandığında daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. . Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi ve oksijen indirgenmesinin birlikte gerçekleştiği görülmektedir. -0,871 V ile -1,668 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,668 V ile -1,8 V arasında akım değerlerinde düşüş gözlenmektedir.-1,644 V'da akım değeri 0,316 mA iken -1,8 V'da 0,219 mA olmaktadır. 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,766 V ile ~-0,525 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir özellikle -0,266V ile -0,5 V arasında akım değerinin hiç değişmediği gözlenmiştir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,012 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 4,114 mA olmaktadır (Şekil 4.10.c). 45 dakika anodizing uygulanan elektrotun akım-potansiyel grafiği incelendiğinde Ecor değerinin -0,884 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi ve oksijen indirgenmesinin birlikte gerçekleştiği görülmektedir. -0,910 V ile -1,670 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,670 V ile 1,8 V arasında akım değerlerinde düşüş gözlenmektedir. -1,670 V'da akım değeri 0,693 mA iken -1,8 V'da 0,107 mA olmaktadır. 45 dakika

anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,833 V ile ~-0,521 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,001 mA). -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,004 mA olmaktadır (Şekil 4.10.d). 60 dakika anodizing işlemi uygulanan elektrota ait akım-potansiyel eğrisi incelenecek olursa; korozyon potansiyelinin –0,933 V olduğu ve çıplak aluminyum ile kıyaslandığında daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi ve oksijen indirgenmesinin birlikte gerçekleştiği görülmektedir. -1,112V ile -1,791 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,791 V ile 1,8 V arasında akım değerlerinde hızlı bir düşüş gözlenmektedir.-1,791 V'da akım değeri 0,210 mA iken -1,8 V'da 0,040 mA olmaktadır. 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-1,046 V ile ~-0,533 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (~0,001 mA). -0,533 V ile -0,378 V arasında pasifliğin bozulduğu ve akım değerlerinin arttığı gözlenmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,005 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 64,199 mA olmaktadır. Tüm değerler göz önüne alındığında en uygun anodizing süresinin, çıplak aluminyumla kıyaslandığında akımı $\sim 10^4$ kat azaltan 25 dakikalık anodizing olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.10'dan belirlenen korozyon potansiyelleri (Ecor) Çizelge 4.8'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.8. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve farklı sürelerde (25,30,45,60dakika) 25 V potansiyelde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	E_{cor} / V
0	-1,241
20	-0,714
25	-0,611
30	-0,842
45	-0,884
60	-0,933

Çizelge 4.8. incelendiğinde, farklı işlem sürelerinde anodizing işlemi uygulanan aluminyumun korozyon potansiyelinin, çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. En uygun uygulama koşulu 25 dakika olarak belirlenmiştir.

Anodizing işleminin uygulama süresinin tespiti için yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde (Şekil 4.5-4.10), 15 V potansiyel uygulamasında en uygun sürenin 60 dakika, 25 V potansiyel uygulamasında 25 dakika olduğu görülmüştür. Anodizing işlemiyle aluminyum yüzeyinde oluşturulan anodik oksitin yapısını ve korozyon dayanımını belirleyen bir diğer anodizing işlem parametresi de sıcaklıktır. Anodizing işlem sıcaklığının, aluminyum yüzeyinde oluşturulan anodik oksitin %3,5 luk NaCl çözeltisindeki dayanımlarına etkisini incelemek amacıyla, anodizing işlemleri 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde (25, 30, 45, 60 dakika) , farklı sıcaklıklar uygulanarak (30^{o}, 35^{o}, 40^{o}, $50\ ^{o}C$) tekrarlanmıştır.

$30\ ^{o}C$ sabit sıcaklıkta 25 V sabit potansiyel, farklı süreler uygulanarak (25, 30, 45, 60 dakika) elde edilen Al_2O_3'lere ait açık devre potansiyelleri (Eocp) Çizelge 4.9'da görülmektedir.

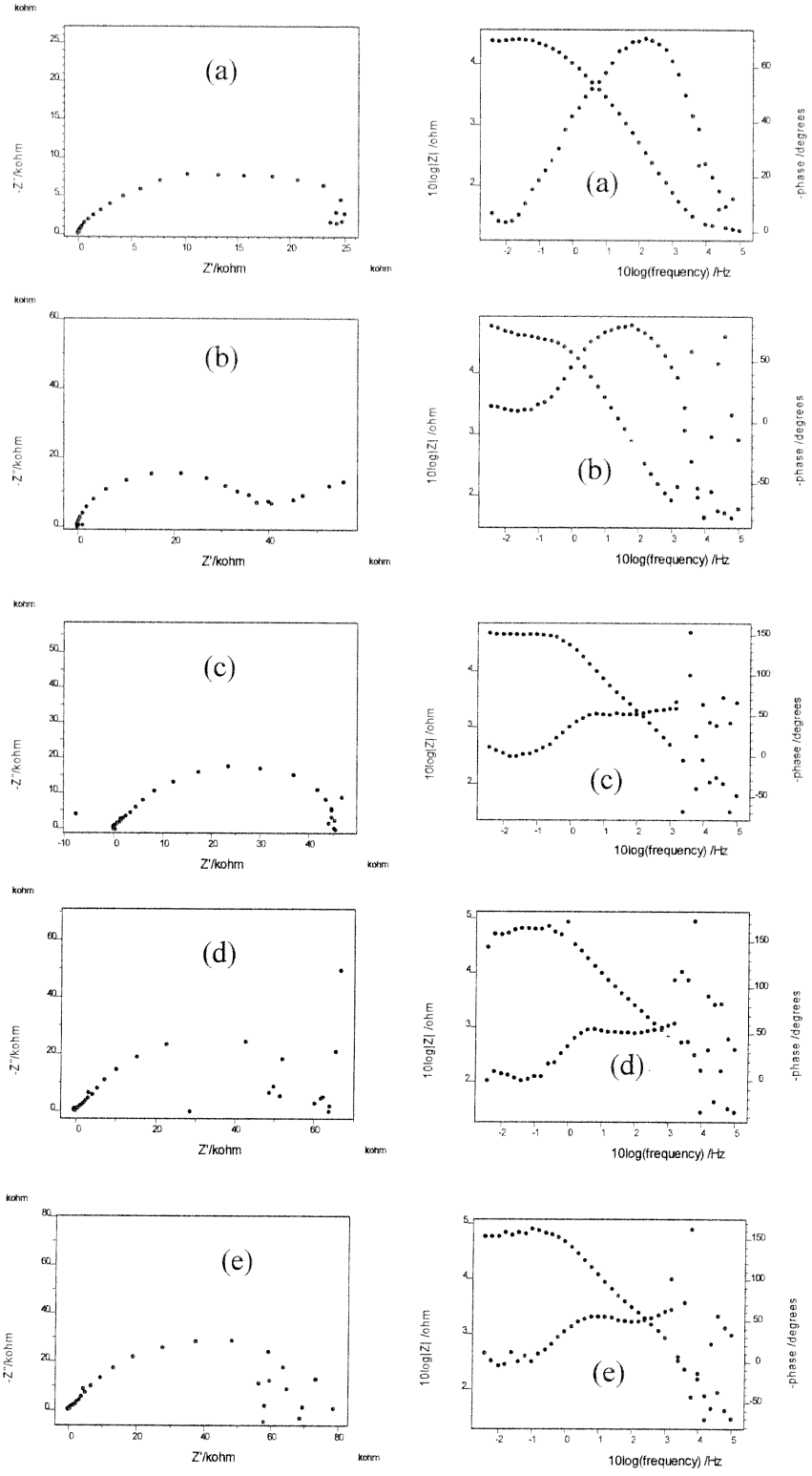
Çizelge 4.9. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum (a), ve 30 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Eocp / V
0	-0,815
25	-0,593
30	-0,568
45	-0,556
60	-0,563

Çizelge 4.9 incelendiğinde, 30 °C sabit sıcaklıkta farklı anodizing sürelerinin hepsinde sistemin açık devre potansiyellerinin çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyellere kaydığı görülmektedir (~250 mV). Fakat tüm uygulama sürelerinde bu değerlerin çok değişim göstermediği görülmektedir.

4.1.2. Anodizing İşlemlerinde Uygulama Sıcaklığının Belirlenmesi

Sıcaklık denemeleri farklı sıcaklıklarda (30°,35°,40°,50 °C) ve sürelerde (25, 30,45,60 dk) yapılmıştır. 30 °C'de yapılan ölçümlere ait Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.11'de görülmektedir.



Şekil 4.11. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum(a), 30 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.11.a çıplak aluminyuma ait Nyquist ve Bode eğrileri daha önce yorumlanmıştır (Şekil 4.5). Şekil 4.11.b incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinde başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederek düşük frekans bölgesinde kapanmadan devam eden yarı eliptik lup görülmektedir. Bu eğriye ait polarizasyon direnci ~ $4{,}062.10^4$ Ω dur. Şekil 4.11.c incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinde saçılan, orta frekans bölgesinde saçılmadan devam eden ve düşük frekans bölgesinde kapanan fakat tekrar açılarak devam eden yarı eliptik lup görülmektedir, belirlenen direnç değeri ~ $4{,}500.10^4$ Ω dur. Şekil 4.11.d'de 45 dakikalık uygulama süresinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri incelendiğinde, hem yüksek hem de düşük frekans bölgesinde saçılan yarı eliptik lup görülmektedir. Elde edilen Nyquist diyagramlarında yüksek frekans bölgesi, aluminyum yüzeyindeki poröz tabakanın davranışını, düşük frekans bölgesi ise bariyer tabakanın davranışını belirlemektedir (Moutarlier, 2003). Şekil 4.11.d'den belirlenen direnç değeri, ~ $6{,}356.10^4$ Ω dur. Şekil 4.11.e'de düşük ve yüksek frekans bölgelerinde saçılan yarı eliptik lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~ $7{,}855.10^4$ Ω dur. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi 30°C'de farklı anodizing süre uygulamalarında 30 dakikadan fazla sürelerde elde edilen eğrilerin düşük frekans bölgelerinde saçılmalar gözlenmiştir. Tüm eğriler değerlendirildiğinde en uygun işlem süresinin 25 dakika olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.10. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum (a) , ve 30 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

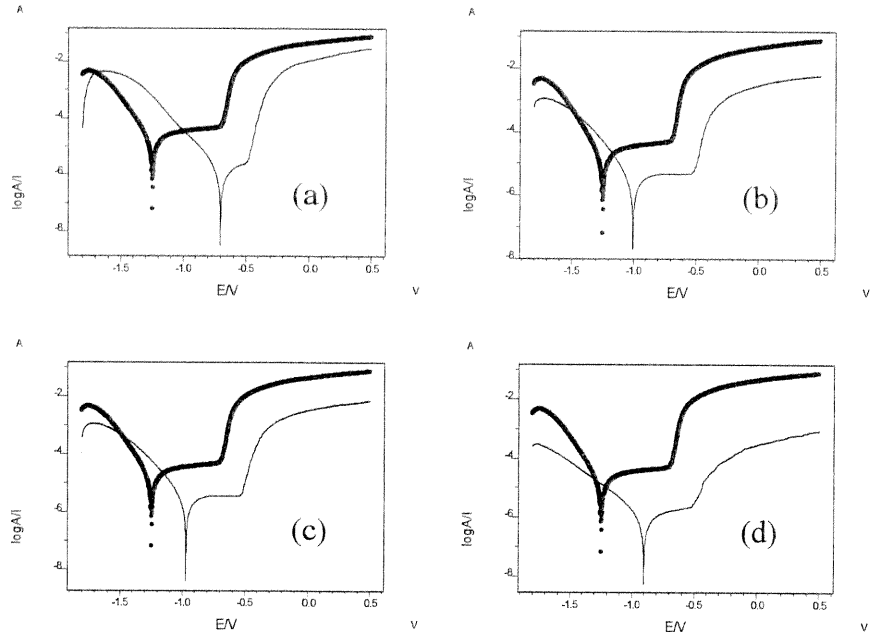
Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rp Ω 10^4
0	2,477
25	4,062
30	4,500
45	6,356
60	7,855

Çizelge 4.10'da, Şekil 4.11'de yer alan ölçümlere ait Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen direnç değerleri kıyaslanmıştır. Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi tüm uygulamalarda direnç değerleri artış göstermiştir. Bu değerleri lineer polarizasyon direnci ölçümleriyle kıyaslayabilmek amacıyla aynı koşullarda elde edilen veriler Çizelge 4.11'de bir araya getirilmiştir.

Çizelge 4.11. %3,5 NaCl içerisinde, 30 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (a) ,30 dk (b), 45 dk (c), 60 dk (d) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rıp Ω 10^4
0	2,479
25	4,243
30	4,490
45	5,526
60	6,001

Çizelge 4.10 ve 4.11 incelendiğinde, belirlenen direnç değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. 25 dakikalık anodizing uygulamasıyla direnç değeri yaklaşık 1,72 kat artış göstermektedir. Artan anodizing işlem sürelerinde, direnç değerlerinin de arttığı görülmektedir. 60 dakika anodizing uygulamasında artış ~2,42 kat olarak belirlenmiştir. 30 °C'de 25 V potansiyel için farklı uygulama süreleri arasında önerilen işlem süresi, kısa sürede direnç değerini ~1,72 kat arttıran 25 dakika anodizing uygulamasıdır. Bu uygulamaların ardından oluşturulan Al_2O_3'in akım-potansiyel davranışları izlenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 25 dk (a), 30 dk (b), 45 dk (c), 60 dk (d) 25 V potansiyel uygulanarak 30 °C'de anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (ooo) ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (____) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.12. incelenerek, aluminyum ile farklı sürelerde anodizing uygulanan aluminyum elektrotların akım-potansiyel eğrileri kıyaslandığında; anodik ve katodik akım değerlerinin anodizing işlemi uygulanan elektrotlarda azaldığı ve korozyon potansiyellerinin daha soy potansiyellere kaydığı görülmüştür. En fazla kayma 25 dakikalık anodizing uygulamalarına tabi tutulan aluminyum elektrotta görülürken, 30, 45 ve 60 dakikalık işlemlerin ardından elektrotlarda belirgin bir kayma görülmemektedir. 25 dakika anodizing uygulamasından sonra elde edilen eğri incelendiğinde, anodik ve katodik akımların çıplak aluminyum elektrota kıyasla azaldığı görülmektedir. Bu elekrot için Ecor değeri -0,694 V'dur, bu değer çıplak aluminyumla kıyaslanırsa 0,647 V daha pozitif potansiyele kayma gözlenir. Korozyon potansiyeli ile -1,800 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi ve oksijen indirgenmesinin birlikte gerçekleştiği görülmektedir. -0.730 V ile -1,712 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken

-1,712 V ile 1,8 V arasında akım değerlerinde azalma gözlenmektedir. -1,712 V'da akım değeri 0,356 mA iken -1,8 V'da 0,044 mA olmaktadır. 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,667 V ile ~-0,500 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (~0,001 mA). -0,476 V ile ~-0,129 V arasında akım hızla artış göstermiştir. Bu durum bariyer tabakanın anodik polarizasyon etkisiyle bozulmasından kaynaklanabilir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,003 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 29,280 mA olmaktadır, bu değerler göz önüne alındığında 25 dakika anodizing yapılmış elektrotun akım değerlerinin ~50 kat azaldığı görülmektedir.(Şekil 4.12.a) 30 dakika anodizing işlemi uygulanan elektrota ait akım-potansiyel eğrisi incelenecek olursa; korozyon potansiyelinin –0,997 V olduğu ve çıplak aluminyum ile kıyaslandığında daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi ve oksijen indirgenmesinin birlikte gerçekleştiği görülmektedir. 0,997 V ile -1,751 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,751 V ile -1,8 V arasında akım değerlerinde azalma gözlenmektedir.-1,751 V'da akım değeri 0,112 mA iken -1,8 V'da 0,065 mA olmaktadır. 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,937 V ile ~-0,530 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (~0,001 mA). -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,008 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 5,947 mA olmaktadır (Şekil 4.12.b). 45 dakika anodizing uygulanan elektrotun akım-potansiyel grafiği incelendiğinde Ecor değerinin -0,970 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesidir. -0,970 V ile -1,715 V arasında

akım değerlerinde artış gözlenirken -1,715 V ile 1,8 V arasında akım değerlerinde düşüş gözlenmektedir. -1,715 V'da akım değeri 0,115 mA iken -1,8 V'da 0,037 mA olmaktadır. 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,925 V ile ~-0,537 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,001 mA). -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,009 mA olmaktadır (Şekil 4.12.c). 60 dakika anodizing işlemi uygulanan elektrota ait akım-potansiyel eğrisi incelenecek olursa; korozyon potansiyelinin –0,894 V olduğu ve çıplak aluminyum ile kıyaslandığında daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Eğri katodik yönde incelendiğinde hidrojen indirgenmesi görülmektedir. -0,894V ile -1,761 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,761 V ile 1,8 V arasında akım değerlerinde az da olsa düşüş gözlenmektedir. -1,761 V'da akım değeri 0,030 mA iken -1,8 V'da 0,025 mA olmaktadır. 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,841 V ile ~-0,525 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (~0,001 mA). -0,525 V ile -0,225 V arasında pasifliğin bozulması ve akım değerlerinde artış gözlenmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,003 mA olmaktadır. Tüm değerler göz önüne alındığında en uygun anodizing süresinin, çıplak aluminyumla kıyaslandığında akımı 50 kat azaltan, 25 dakikalık anodizing olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.12'den belirlenen korozyon potansiyelleri (Ecor) Çizelge 4.12'de belirtilmiştir

Çizelge 4.12. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 30 ^{0} C'de farklı sürelerde (25, 30, 45, 60dakika) 25 V potansiyelde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

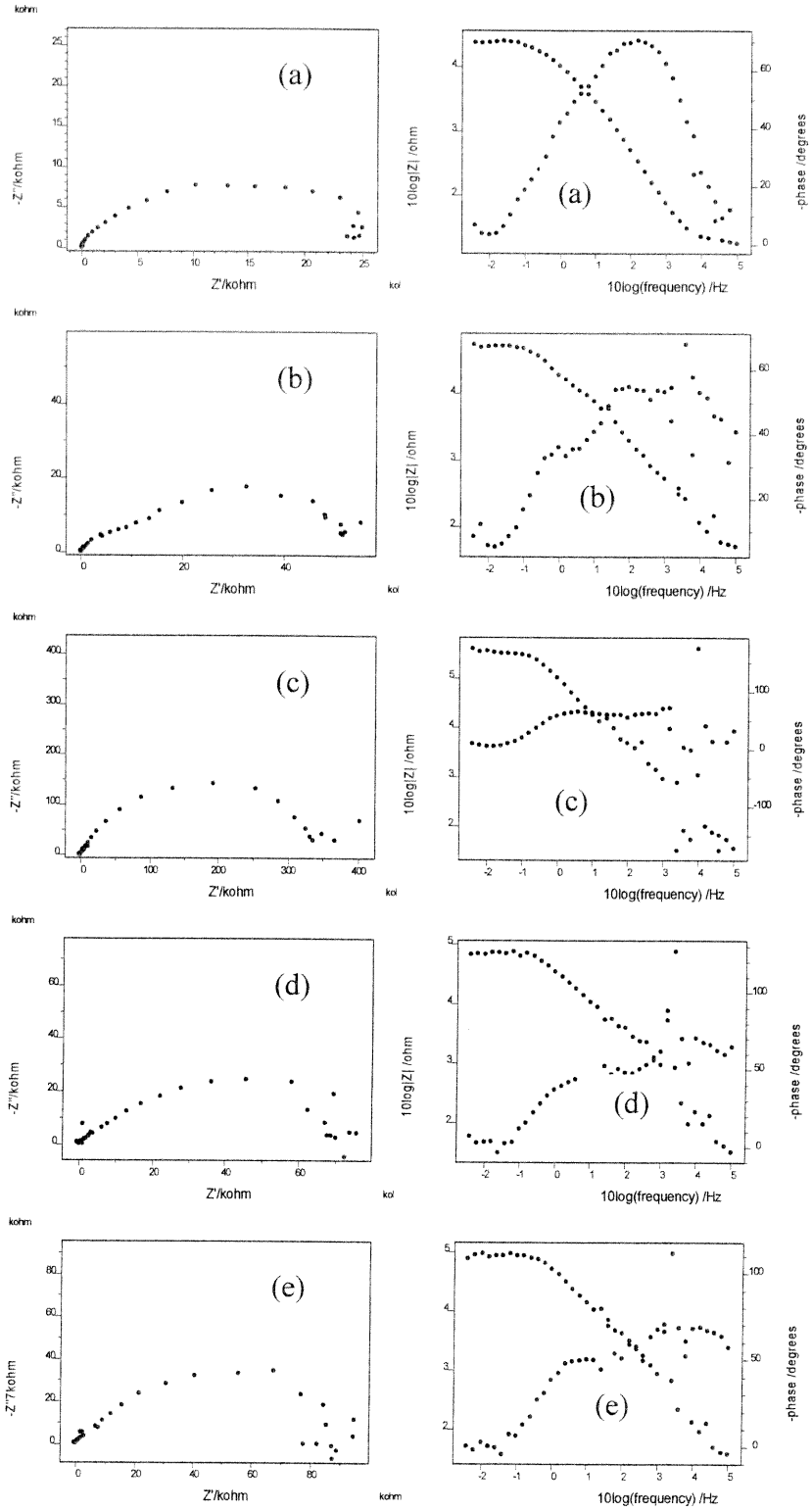
Anodizing İşlem Süreleri / dk	E_{cor}/ V
0	-1,241
25	-0,694
30	-0,997
45	-0.970
60	-0,894

Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi 30 ^{o}C'de farklı sürelerde (25, 30, 45, 60dakika) 25 V potansiyelde farklı işlem sürelerinde anodizing işlemi uygulanan aluminyumun korozyon potansiyelinin, çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. Bu durum anodizing işlemi uygulanan aluminyum malzemelerin çıplak aluminyuma kıyasla, % 3,5 NaCl içerisinde dayanımlarının arttığını göstermektedir. Ayrıca anodizing işleminin, çıplak aluminyuma etkilerinin anlaşılabilmesi amacıyla farklı anodizing sürelerinin sonunda elde edilen Al_2O_3'in ve çıplak aluminyumun Şekil 4.12'deki akım potansiyel eğrileri yardımıyla belirlenen farklı potansiyeldeki akım değerleri kıyaslandığında en uygun anodizing süresinin bu sıcaklık değerinde 25 dakika olduğu düşünülmektedir. Anodizing işlemine sıcaklığın etkisi incelenirken farklı sıcaklıklarda farklı süreler üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla 25,30,45,60 dk anodizing sürelerinde 35 ^{o}C sıcaklıkta çalışılmıştır. Bu koşullarda elektrotların açık devre potansiyelleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum (a), ve 35 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Eocp / V
0	-0,815
25	-0,593
30	-0,643
45	-0,605
60	-0,583

Çizelge 4.13 incelendiğinde 35 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde (25, 30, 45, 60 dakika) anodizing işlemine tabi tutulan elektrotların açık devre potansiyelleri (Eocp) daha soy değerlere kaymıştır. 30 dakikalık uygulama sonrasında oluşturulan Al_2O_3'e ait Eocp değeri ile çıplak aluminyuma ait Eocp kıyaslandığında, bu değer 236 mV daha pozitif potansiyele kaymıştır. Ayrıca bu elektrotların impedans ölçümleri %3,5 NaCl içerisinde yapılmış ve elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum(a), 35 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.13.a'da çıplak aluminyuma ait Nyquist ve Bode eğrileri daha önce incelenmiştir (Şekil 4.5). Şekil 4.13.b'de 35°C'de 25V potansiyelde, 25 dakikalık anodizing işleminin ardından oluşturulan yüksek frekans bölgesinde birbirinden tam olarak ayrılmamış iki eliptik lup görülmektedir, yarı eliptik şekil orta frekans bölgesinde devam ederek, düşük frekans bölgesinde kapanmamaktadır. Direnç değeri ~5,075.$10^4\Omega$'dur. Şekil 4.13.c'de 35°C'de 30 dakikalık anodizing işleminin sonunda yüksek frekans bölgesinden başlayarak orta ve düşük frekans bölgesinde saçılma yapmadan devam eden yarı eliptik lup gözlenmektedir. Direnç değeri ~33,512.$10^4\Omega$'dur. Şekil 4.13.d'de 35°C'de 45 dakikalık anodizing işleminin sonunda yüksek frekans bölgesinden başlayan birbirinden ayrılmamış düşük frekans bölgesinde saçılmalar gözlenen iki lup görülmektedir. Direnç değeri ~7,167.$10^4\Omega$'dur. Şekil 4.13.e'de 35°C'de 60 dakikalık anodizing işleminin ardından yüksek frekans bölgesinden başlayıp, orta frekans bölgesinde saçılma yapmadan devam eden, düşük frekans bölgesinde saçılmalar gösteren lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~8,737.$10^4\Omega$'dur

Çizelge 4.14. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum (a) , ve 35 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rp Ω 10^4
0	2,477
25	5,075
30	33,512
45	7,167
60	8,737

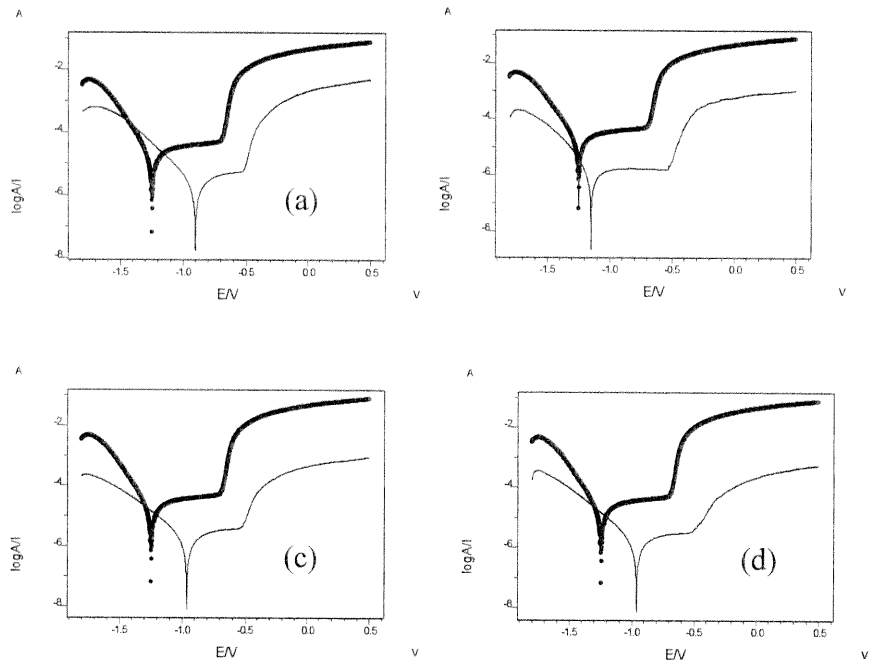
Çizelge 4.14 incelendiğinde tüm anodizing uygulamalarının ardından polarizasyon dirençleri artmıştır. 30 dakikalık işlem süresi sonunda polarizasyon direnci ~ 13,53 kat artmıştır. Bu nedenle 35 °C'de en uygun kaplama süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.15. %3,5 NaCl içerisinde, 35 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (a) ,30 dk (b), 45 dk (c), 60 dk (d) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rlp $\Omega 10^4$
0	2,479
25	4,526
30	35,850
45	5,275
60	9,127

Çizelge 4.15'de görüldüğü gibi lineer polarizasyon direnci ölçümleri ile Çizelge 4.14'de Nyquist ve Bode eğrilerinden elde edilen direnç değerleri uyum göstermektedir. Direnç artışının en fazla olduğu işlem uygulaması, 30 dakikalık anodizing süresinde görülmektedir. 30 dakikalık işlemin ardından oluşturulan Al_2O_3'in polarizasyon direnci çıplak aluminyuma kıyasla ~14,5 kat artmıştır. Bu nedenle 35 ° C sıcaklık için en uygun kaplama süresi 30 dakika olarak tespit edilmiştir.

Bu koşullardaki elektrotlara ait akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.14'de görülmektedir.



Şekil 4.14. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 25 dk (a), 30 dk (b), 45 dk (c), 60 dk (d) 25 V potansiyel uygulanarak 35 °C'de anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (ooo) ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (____) sembolleriyle gösterilmiştir

Şekil 4.14. görüldüğü gibi tüm anodizing uygulamalarının ardından korozyon potansiyelleri daha soy değerlere kaymıştır. Şekil 4.14.'de anodizing uygulanmamış olan aluminyum için (ooo), katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,747 V'a kadar olan bölgede akım, artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Çıplak aluminyum için -1,747 V potansiyelde gözlenen akım değeri 4,720 mA iken -1,724 V da bu değer azalarak 4,526 mA olmuştur. Şekil 4.14.a'da 25 dakikalık uygulama sonrasında (___) Al_2O_3 için korozyon potansiyelinden daha katodik potansiyellere doğru akım-potansiyel davranışı incelendiğinde ~-1,724 V'a kadar olan bölgede akım, artış göstermesine rağmen (0,634 mA), bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. -1.796 V'da akım değeri ~0.442 mA olmaktadır. Bu değer çıplak aluminyumun aynı potansiyeldeki akım değeri ile kıyaslandığında, akımda ~10,7 kat azalma görülmektedir. Çıplak aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, aluminyum yükseltgenerek Al^{+3}'e dönüşmektedir. Bu durumda akım, korozyon potansiyelinden (-1,245 V) -1,100 V'a kadar artmakta ve -1,100 V'da 0,027 mA olmaktadır. -1,100 V ile -0,702 V

potansiyel aralığında akımın çok fazla değişmediği potansiyel bölgesi pasif bölge olarak nitelendirilebilir, çünkü bu bölgede akım değişimi yaklaşık olarak 0,020 mA kadardır. Bu pasiflik bölgesinin aluminyum hidroksit/oksitten meydana geldiği düşünülen bariyer tabakadan kaynaklanması olasıdır. -0,702 V'da akım değeri 0,050 mA iken daha soy potansiyellere ilerledikçe pasifliğin ortadan kalktığı ve akımın hızla arttığı görülmektedir, -0,668 V'da akım değeri 0,105 mA olmaktadır. -0,500 V'daki akım değeri 9,614 mA iken daha anodik potansiyellere polarizlenen aluminyumun akım değerlerindeki artış miktarı küçülmüştür . Bu durum tam olarak pasifleşme olarak nitelendirilmese de -0,702 V ile -0,668 V potansiyel aralığındaki artışa kıyasla, malzemenin çözünme hızı yavaşlamaktadır. -0,500 V'dan daha soy potansiyellerde aluminyumun gösterdiği akım-potansiyel davranışı, metal yüzeyindeki oksit tabakanın üzerindeki poröz tabakadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.14.b'de 30 dakika anodizing uygulanan elektrot için akım-potansiyel eğrileri incelendiğinde; korozyon potansiyelinin –1,135 V olduğu ve çıplak aluminyum ile kıyaslandığında daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi görülmektedir. -1,155 V ile -1,745 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,745 V ile 1,8 V arasında akım değerlerinde düşüş gözlenmektedir.-1,745 V'da akım değeri 0,214 mA iken -1,8 V'da 0,160 mA olmaktadır. 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-1,063 V ile ~-0,553 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,002 mA).-0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,003 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 1,085 mA olmaktadır. Bu akım değerleri çıplak aluminyumun akım değerleriyle kıyaslandığında ~70 kat azaldığı görülmektedir. (Şekil 4.14.b). Şekil 4.14.c'de 45 dakika anodizing uygulanan elektrotun akım-potansiyel grafiği incelendiğinde Ecor değerinin -0,956 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; hidrojen indirgenmesi

görülmektedir. -0,956 V ile -1,773 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,773 V ile 1,8 V arasında akım değerlerinde az da olsa düşüş gözlenmektedir. -1,773 V'da akım değeri 0,236 mA iken -1,8 V'da 0,206 mA olmaktadır. 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,881 V ile ~-0,519 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,001 mA). -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,006 mA olmaktadır (Şekil 4.14.c). Şekil 4.14.d'de 60 dakika anodizing işlemi uygulanan elektrota ait akım-potansiyel eğrisi incelenecek olursa; korozyon potansiyelinin –0,961 V olduğu ve çıplak aluminyum ile kıyaslandığında daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; hidrojen indirgenmesi görülmektedir. –0,930 V ile -1,762 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,762 V ile -1,8 V arasında akım değerlerinde düşüş gözlenmektedir.-1,762 V'da akım değeri 0,357 mA iken -1,8 V'da 0,183 mA olmaktadır. 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,880 V ile ~-0,525 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (~0,003 mA). -0,525 V ile -0,252 V arasında pasifliğin bozulması ve akım değerlerinde artış gözlenmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,004 mA olmaktadır. Tüm değerler göz önüne alındığında 35°C'de en uygun kaplama süresinin, çıplak aluminyumla kıyaslandığında akımı ~70 kat azaltan, 30 dakikalık anodizing olduğu düşünülmektedir. Bu koşullarda elektrotların korozyon potansiyelleri (Ecor) Çizelge 4.16'da belirtilmiştir.

Çizelge 4.16. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 35 °C'de farklı sürelerde (25, 30, 45, 60dakika) 25 V potansiyelde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	E_{cor} / V
0	-1,241
25	-0,967
30	-1,135
45	-0,956
60	-0,961

Çizelge 4.16 incelendiğinde, Şekil 4.14'deki elektrotlara ait korozyon potansiyelleri görülmektedir. Uygulanan anodizing işlemleri ile çıplak aluminyumun korozyon potansiyellerinin daha soy değerlere kaydığı görülmektedir.

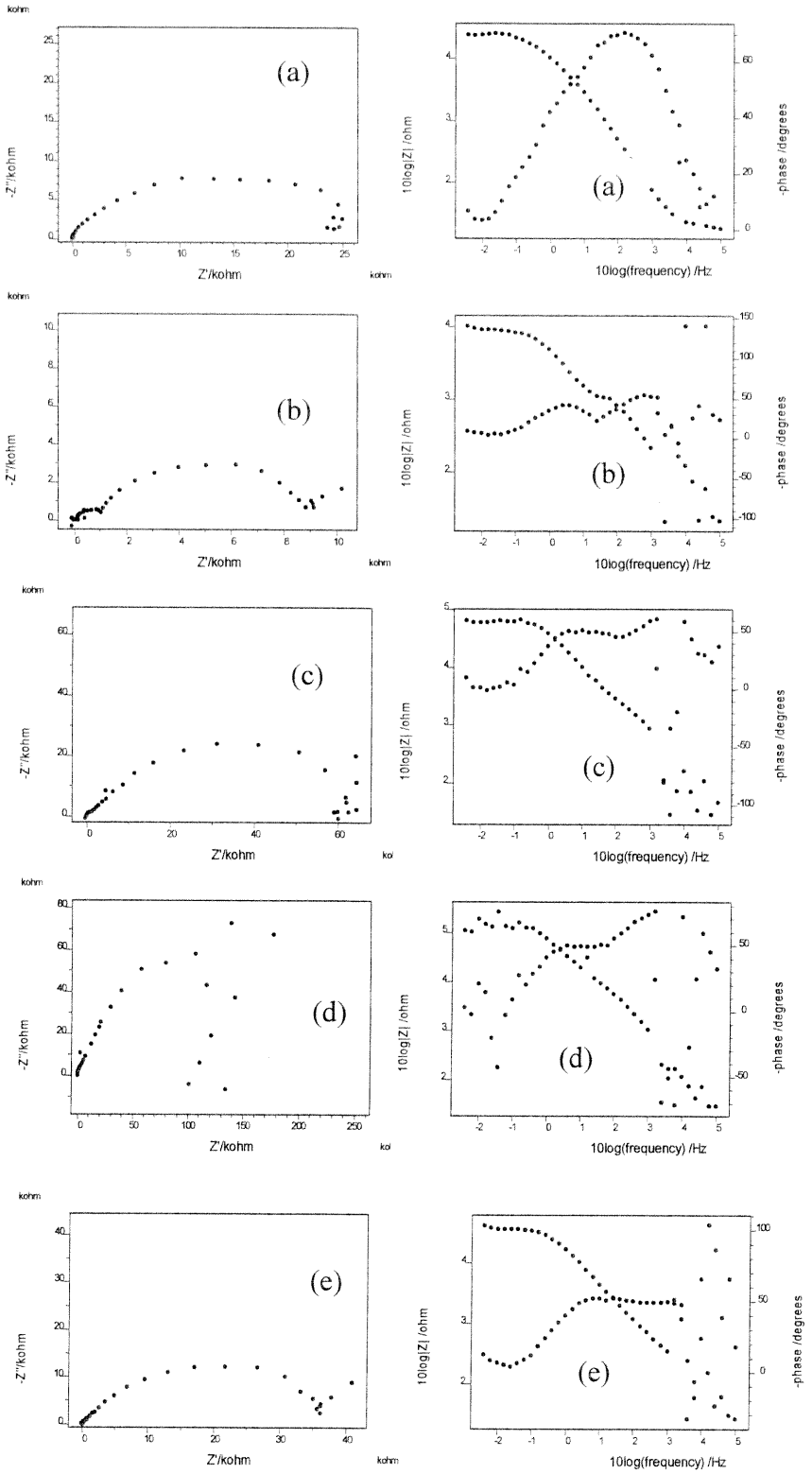
Uygun anodizing işlem sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla ayrıca 40°C'de farklı sürelerde anodizing işlemleri tekrarlanmıştır. Bu sistemlere ait açık devre potansiyelleri (Eocp) Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum (a), ve 40 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Eocp / V
0	-0,815
25	-0,744
30	-0,578
45	-0,596
60	-0,619

Çizelge 4.17 incelendiğinde 40 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde (25, 30, 45, 60 dakika) anodizing işlemine tabi tutulan elektrotların açık devre potansiyelleri (Eocp) daha soy değerlere kaymıştır. 30 dakikalık uygulama sonrasında oluşturulan Al_2O_3'e ait Eocp değeri ile çıplak aluminyuma ait Eocp kıyaslandığında, bu değer 237 mV daha pozitif potansiyele kaymıştır. 45 dakikalık uygulama sonrasında oluşturulan Al_2O_3'e ait Eocp değeri ile çıplak aluminyuma ait Eocp kıyaslandığında, bu değer 219 mV daha pozitif potansiyele kaymıştır. Ayrıca bu elektrotların ac impedans ölçümleri %3,5 NaCl içerisinde yapılmış ve elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.15'de verilmiştir.

Şekil 4.15.a'da çıplak aluminyuma ait Nyquist ve Bode eğrileri daha önce incelenmiştir (Şekil 4.5). Şekil 4.15.b'de 40 ° C sıcaklıkta 25 dakika anodizing işleminin ardından oluşan yüksek ve orta frekans bölgesinde saçılma yapmayan, düşük frekans bölgesinde saçılmaya başlayan iki eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$0{,}882.10^4$ Ω'dur. Şekil 4.15.c'de 40 ° C sıcaklıkta 30 dakika anodizing işleminin ardından oluşan yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden düşük frekans bölgesinde saçılmaya başlayan yarı eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$5{,}982.10^4$ Ω'dur. Şekil 4.15.d'de 40 ° C sıcaklıkta 45 dakika anodizing işleminin ardından oluşan yüksek frekans bölgesinde başlayıp, orta ve düşük ferkans bölgesinde saçılma gösteren lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$13{,}433.10^4$ Ω'dur. Şekil 4.15.e'de 40 ° C sıcaklıkta 60 dakika süre ile anodizing işleminin ardından oluşan yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde saçılmalar gösteren iki lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$4{,}087.10^4$ Ω'dur.



Şekil 4.15. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum(a), 40 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.15'de görülen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum (a) , ve 40 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rp Ω 10^4
0	2,477
25	0,882
30	5,982
45	13,433
60	4,087

Çizelge 4.18 incelendiğinde tüm anodizing uygulamalarının ardından polarizasyon dirençleri çıplak aluminyuma kıyasla artmıştır. 45 dakikalık işlem süresi sonunda polarizasyon direnci ~ 5,42 kat artmıştır. Bu nedenle 40 °C'de en uygun kaplama süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 4.15.d).

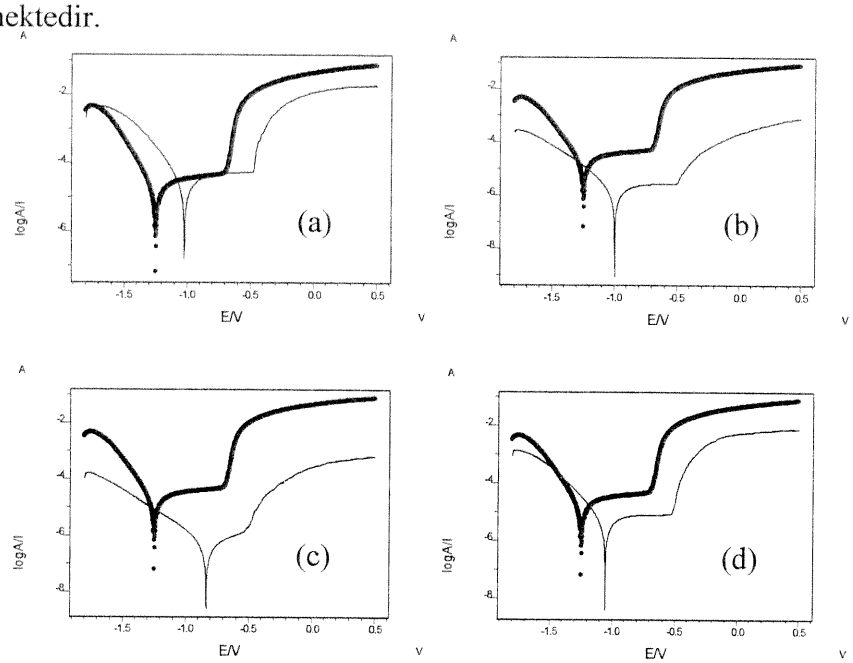
Çizelge 4.19. %3,5 NaCl içerisinde, 40 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (a) ,30 dk (b), 45 dk (c), 60 dk (d) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rlp Ω 10^4
0	2,479
25	0,879
30	6,040
45	14,660
60	6,154

Çizelge 4.19'da görüldüğü gibi lineer polarizasyon direnci ölçümleri ile Çizelge 4.18'de Nyquist ve Bode eğrilerinden elde edilen direnç değerleri uyum göstermektedir. Direnç artışının en fazla olduğu işlem uygulaması, 45 dakikalık anodizing süresinde görülmektedir. 45 dakikalık işlemin ardından oluşturulan Al_2O_3'in polarizasyon direnci çıplak aluminyuma kıyasla ~5,91 kat artmıştır. Bu

nedenle 40 ^{o} C sıcaklık için en uygun kaplama süresi 45 dakika olarak tespit edilmiştir.

Bu koşullardaki elektrotlara ait akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.16'da görülmektedir.



Şekil 4.16. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 25 dk (a), 30 dk (b), 45 dk (c), 60 dk (d) 25 V potansiyel uygulanarak 40 ^{o}C'de anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (ooo) ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (____) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.16.a'da 25 dakikalık uygulama sonrasında Al_2O_3 için korozyon potansiyeli -1,010 V'dur. Korozyon potansiyelinden daha katodik potansiyellere doğru akım-potansiyel davranışı incelendiğinde ~-1,767 V'a kadar olan bölgede akım, artış göstermesine rağmen (0,459 mA), bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. -1.796 V'da akım değeri ~0,218 mA olmaktadır. Katodik tafel bölgesinde hidrojenin indirgenmesi görülmektedir. Korozyon potansiyelinden daha soy potansiyellerde, -0,904 V ile -0,471 V arasında pasif bölge görülmektedir. Bu bölgede akım değerleri belirgin bir artış göstermemektedir. -0,471 V ile -0,254 V arasında akım değerleri artış göstermektedir. Buradan pasifleşmeyi oluşturan olası hidroksit tabakasının zamanla bozulmaya başladığı düşünülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,053 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise;

çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 18,256 mA olmaktadır. (Şekil 4.18.a) Şekil 4.18.b'de 30 dakika anodizing uygulanan elektrot için akım-potansiyel eğrileri incelendiğinde; korozyon potansiyelinin –0,992 V olduğu ve çıplak aluminyum ile kıyaslandığında daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi görülmektedir. -1,105 V ile -1,8 V arasında akım değerlerinde artış gözlenmektedir.-1,105 V'da akım değeri 0,031 mA olmaktadır. 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,974 V ile ~-0,504 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,002 mA).-0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,003 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 0,759 mA olmaktadır. Bu akım değerleri çıplak aluminyumun akım değerleriyle kıyaslandığında ~10^2 kat azaldığı görülmektedir. (Şekil 4.14.b). Şekil 4.14.c'de 45 dakika anodizing uygulanan elektrotun akım-potansiyel grafiği incelendiğinde Ecor değerinin -0,821 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi görülmektedir. -0,848 V ile -1,735 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,735 V ile -1,8 V arasında akım değerlerinde az da olsa düşüş gözlenmektedir. -1,735 V'da akım değeri 0,155 mA iken -1,8 V'da 0,107 mA olmaktadır. 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,740V ile ~-0,526 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,002 mA). -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,002 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 0,646 mA olmaktadır. Bu değerler çıplak aluminyumla kıyaslandığında ~116 kat azaldığı görülmektedir (Şekil 4.14.c). Akım değerlerinin Şekil 4.14.d'de 60 dakika anodizing işlemi uygulanan

elektrota ait akım-potansiyel eğrisi incelenecek olursa; korozyon potansiyelinin –1,052 V olduğu ve çıplak aluminyum ile kıyaslandığında daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi görülmektedir. –1,038 V ile -1,775 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,775 V ile -1,8 V arasında akım değerlerinde düşüş gözlenmektedir.-1,775 V'da akım değeri 0,142 mA iken -1,8 V'da 0,105 mA olmaktadır. 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,976 V ile ~-0,521 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (~0,001 mA). -0,517 V ile -0,169 V arasında pasifliğin bozulması ve akım değerlerinde artış gözlenmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,018 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 7,802 mA olmaktadır Tüm değerler göz önüne alındığında 40°C'de en uygun kaplama süresinin, çıplak aluminyumla kıyaslandığında akımı ~116 kat azaltan 45 dakikalık anodizing olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.16'daki akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen korozyon potansiyelleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 40 °C'de farklı sürelerde (25,30,45,60dakika) 25 V potansiyelde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	E_{cor} / V
0	-1,241
25	-1,010
30	-0,992
45	-0,821
60	-1,052

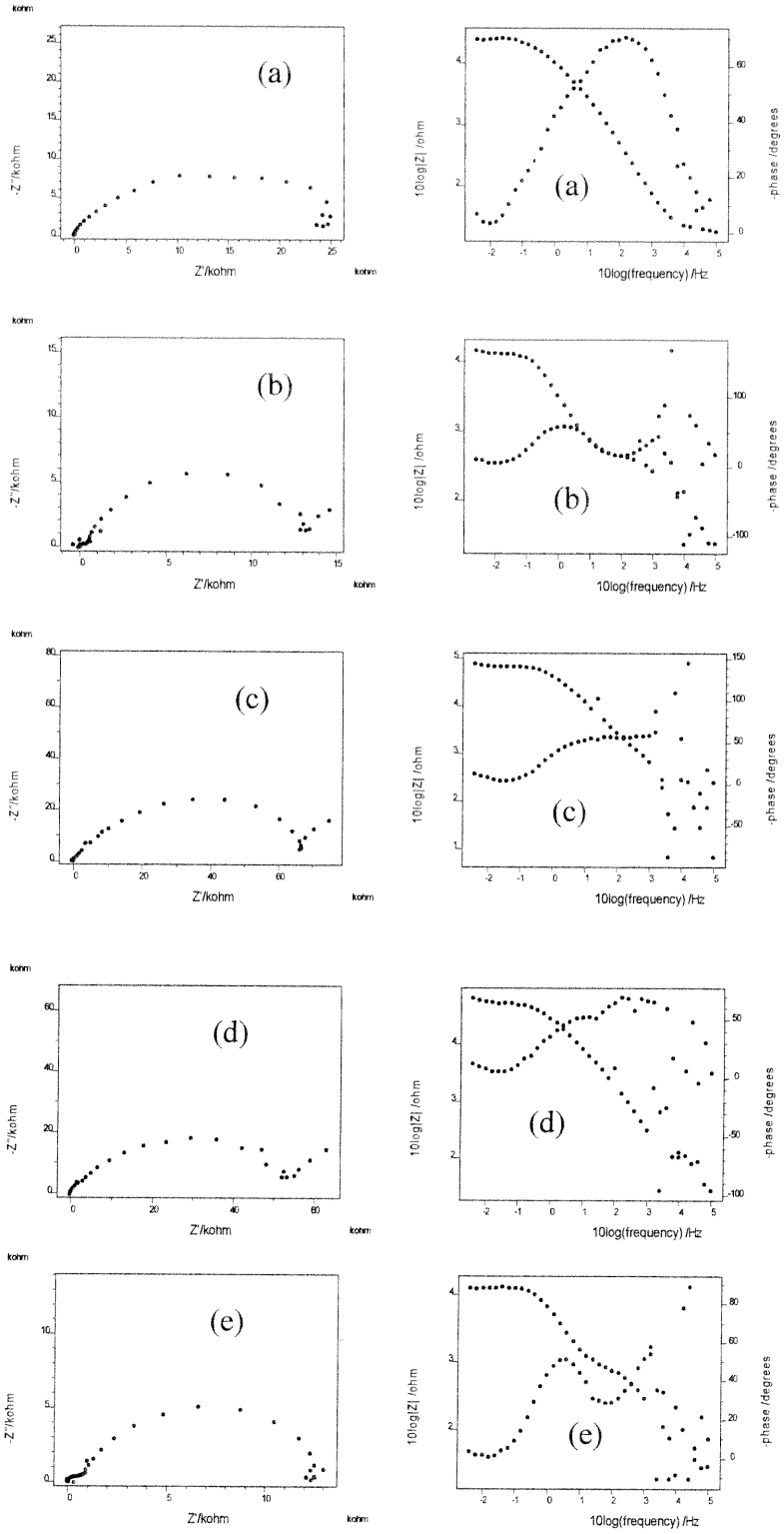
Çizelge 4.20 incelendiğinde, Şekil 4.16'daki elektrotlara ait korozyon potansiyelleri görülmektedir. Uygulanan anodizing işlemleri ile çıplak aluminyumun korozyon potansiyellerinin daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Özellikle 45 dakika anodizing uygulanan elektotta çıplak aluminyumla karşılaştırılırsa ~0,420 V daha soy potansiyele kayma gözlenmiştir. Bu nedenle 40°C'de en uygun kaplama süresinin 45 dakika olduğu düşünülmektedir.

Anodizing işleminde, uygulanan diğer sıcaklık koşulu 50 °C'dir. 50 °C'de 25 V sabit potansiyelde, farklı sürelerde (25, 30, 45, 60 dakika) gerçekleştirilen uygulamaların ardından %3,5 NaCl'deki açık devre potansiyelleri Çizelge 4.21'de görülmektedir.

Çizelge 4.21. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum (a), ve 50 °C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Eocp / V
0	-0,815
25	-0,678
30	-0,667
45	-0,647
60	-0,634

Çizelge 4.21 incelendiğinde 50 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde (25, 30, 45, 60 dakika) anodizing işlemine tabi tutulan elektrotların açık devre potansiyelleri (Eocp) daha soy değerlere kaymıştır. Bu sıcaklıkta tüm değerler birbirine çok yakındır. Tüm uygulamalara ait açık devre potansiyelleri incelendiğinde ortalama ~180 mV daha pozitif değere kayma gözlenmektedir. Ayrıca bu elektrotların ac impedans ölçümleri %3,5 NaCl içerisinde yapılmış ve elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum(a),50 °C'de 25 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.17.a'da çıplak aluminyuma ait Nyquist ve Bode eğrileri daha önce incelenmiştir (Şekil 4.5). Şekil 4.17.b'de 50 ^{o} C sıcaklıkta 25 dakika anodizing işleminin ardından oluşan yüksek ve orta frekans bölgesinde saçılma yapmayan, düşük frekans bölgesinde saçılmaya başlayan eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~1,132.10^4 Ω'dur. Şekil 4.17.c'de 50 ^{o} C sıcaklıkta 30 dakika anodizing işleminin ardından oluşan yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden düşük frekans bölgesinde saçılmaya başlayan yarı eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~6,672.10^4 Ω'dur. Şekil 4.17.d'de 50 ^{o} C sıcaklıkta 45 dakika anodizing işleminin ardından oluşan yüksek frekans bölgesinde başlayıp, orta ve düşük ferkans bölgesinde saçılma gösteren lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~5,316.10^4 Ω'dur. Şekil 4.17.e'de 50 ^{o} C sıcaklıkta 60 dakika süre ile anodizing işleminin ardından oluşan yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde saçılmalar gösteren iki lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~1,300.10^4 Ω'dur.

Şekil 4.17'de görülen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarzasyon direnci değerleri Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum (a) , ve 50 ^{o}C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (b) ,30 dk (c), 45 dk (d), 60 dk (e) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rp Ω 10^4
0	2,477
25	1,132
30	6,672
45	5,316
60	1,300

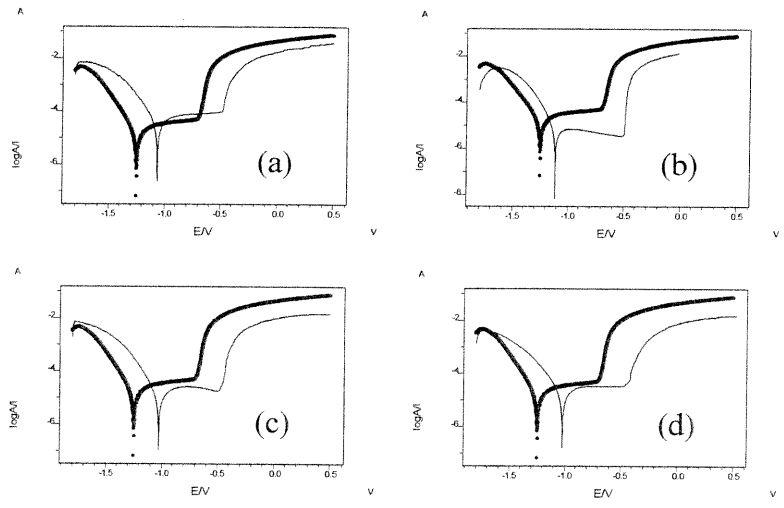
Çizelge 4.22 incelendiğinde tüm anodizing uygulamalarının ardından polarizasyon dirençleri çıplak aluminyuma göre 30 ve 45 dakika anodizing işlemi sonucunda artma gösterirken 60 dakika anodizing işlemi sonucunda azalma gözlenmektedir. 30 dakikalık işlem süresi sonunda polarizasyon direnci ~ 2,69 kat

artmıştır. Bu nedenle 50 °C'de en uygun kaplama süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.23. %3,5 NaCl içerisinde, 50°C'de 25 V potansiyel için farklı sürelerde 25 dk (a) ,30 dk (b), 45 dk (c), 60 dk (d) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rp Ω 10^4
0	2,479
25	1,369
30	6,744
45	4,930
60	1,278

Çizelge 4.23'de görüldüğü gibi lineer polarizasyon direnci ölçümleri ile Çizelge 4.12'de Nyquist ve Bode eğrilerinden elde edilen direnç değerleri uyum göstermektedir. Direnç artışının en fazla olduğu işlem uygulaması, 30 dakikalık anodizing süresinde görülmektedir. 30 dakikalık işlemin ardından oluşturulan Al_2O_3'in polarizasyon direnci çıplak aluminyuma kıyasla ~2,72 kat artmıştır. Bu nedenle 50 ° C sıcaklık için en uygun kaplama süresi 30 dakika olarak tespit edilmiştir. Bu elektrotlara ait akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.18'de görülmektedir.



Şekil 4.18. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 25 dk (a), 30 dk (b), 45 dk (c), 60 dk (d) 25 V potansiyel uygulanarak 50 °C'de anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (ooo) ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (____) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.18.a'da 25 dakikalık uygulama sonrasında Al_2O_3 için korozyon potansiyeli -1,058 V'dur. Korozyon potansiyelinden daha katodik potansiyellere doğru akım-potansiyel davranışı incelendiğinde ~-1,765 V'a kadar olan bölgede akım, artış göstermesine rağmen (0,698 mA), bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. -1.795 V'de akım değeri ~0,453 mA olmaktadır. Katodik bölgede hidrojenin indirgenmesi görülmektedir.Korozyon potansiyelinden daha soy potansiyellerde; -0,973 V ile -0,475 V arasında pasif bölge görülmektedir. Bu bölgede akım değerleri belirgin bir artış göstermemektedir. -0,478 V ile -0,187 V arasında akım değerleri artış göstermektedir. Buradan pasifleşmeyi oluşturan olası hidroksit tabakasının zamanla bozulmaya başladığı düşünülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,093 mA olmaktadır. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 25 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 39,267 mA olmaktadır. (Şekil 4.18.a) Şekil 4.18.b'de 30 dakika anodizing uygulanan elektrot için akım-potansiyel eğrileri incelendiğinde; korozyon potansiyelinin –1,105 V olduğu ve çıplak aluminyum ile kıyaslandığında daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi görülmektedir. -1,133 V ile -1,690 V arasında akım değerlerinde artış gözlenmektedir. -1,690 V ile -1,8 V arasında akım değerlerinde belirgin düşüş gözlenmektedir. -1,690 V'da akım değeri 0,283 mA olmaktadır. 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-1,053 V ile ~-0,496 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,001 mA).-0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,004 mA olmaktadır. Bu akım değerleri çıplak aluminyumun akım değerleriyle kıyaslandığında $\sim 10^2$ kat azaldığı görülmektedir. (Şekil 4.18.b). Şekil 4.18.c'de 45 dakika anodizing uygulanan elektrotun akım-potansiyel grafiği incelendiğinde Ecor değerinin -1,018 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; hidrojen indirgenmesi görülmektedir. -1,053 V ile -1,793 V arasında

akım değerlerinde artış gözlenirken -1,793 V ile 1,8 V arasında akım değerlerinde hızlı bir düşüş gözlenmektedir. -1,773 V'da akım değeri 0,709 mA iken -1,8 V'da 0,185 mA olmaktadır. 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,962V ile ~-0,488 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,002 mA). -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 45 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,018 mA olmaktadır (Şekil 4.14.c). Şekil 4.14.d'de 60 dakika anodizing işlemi uygulanan elektrota ait akım-potansiyel eğrisi incelenecek olursa; korozyon potansiyelinin –0,961 V olduğu ve çıplak aluminyum ile kıyaslandığında daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik hidrojen indirgenmesi görülmektedir. –1,044 V ile -1,735 V arasında akım değerlerinde artış gözlenirken -1,735 V ile -1,8 V arasında akım değerlerinde düşüş gözlenmektedir. -1,735 V'da akım değeri 0,406 mA iken -1,8 V'da 0,137 mA olmaktadır. 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,911 V ile ~-0,467 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (~0,001 mA). -0,416 V ile -0,470 V arasında pasifliğin bozulması ve akım değerlerinde artış gözlenmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,032 mA olmaktadır. Tüm değerler göz önüne alındığında 50^{o}C'de en uygun kaplama süresinin, çıplak aluminyumla kıyaslandığında akımı ~10^{2} kat azaltan 30 dakikalık anodizing uygulaması olduğu düşünülmektedir. Bu koşullarda elektrotların korozyon potansiyelleri (Ecor) Çizelge 4.23'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.24. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve 50 °C'de farklı sürelerde (25,30,45,60dakika) 25 V potansiyelde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, açık devre potansiyelleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	E_{cor} / V
0	-1,241
25	-1,058
30	-1,105
45	-1,018
60	-1,018

Çizelge 4.24 incelendiğinde, Şekil 4.16'daki elektrotlara ait korozyon potansiyelleri görülmektedir. Tüm anodizing uygulamalarının ardından korozyon potansiyelleri daha soy değerlere kaymıştır. Fakat tüm uygulama sürelerinin ardından oluşturulan Al_2O_3 kaplamalar için belirlenen korozyon potansiyelleri birbirine yakın değerlerdir.

4.1.'de anodizing işleminin uygulama koşullarının tespiti için yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, en uygun anodizing potansiyelinin 25 V, sürenin 25 dakika, sıcaklığın oda koşulları (22±2°C) olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda oluşturulan kaplamanın %3,5 NaCl içerisinde zamanla değişen korozyon davranışları incelenmiştir (4.2).

4.2. Anodizing İşlem Koşulları Belirlenen Al/Al_2O_3'in %3,5 NaCl İçerisinde Zamanla Değişen Korozyon Davranışları

Bölüm 4.1'de elde edilen deneysel bulgulardan anodizing işlemi için en uygun potansiyel (25 V), süre (25 dk) ve sıcaklık oda koşulları (22°C) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1-4.18). Bu koşullarda oluşturulan oksitin, korozyon davranışları elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır.

4.2.1. Elektrokimyasal Yöntemlerle Elde Edilen Bulgular

Aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in, %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon davranışlarının zamanla değişimlerini belirlemek

amacıyla, bu elektrotların açık devre potansiyelleri (Eocp), Nyquist ve Bode eğrileri, polarizasyon dirençleri (Rp) ve akım- potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

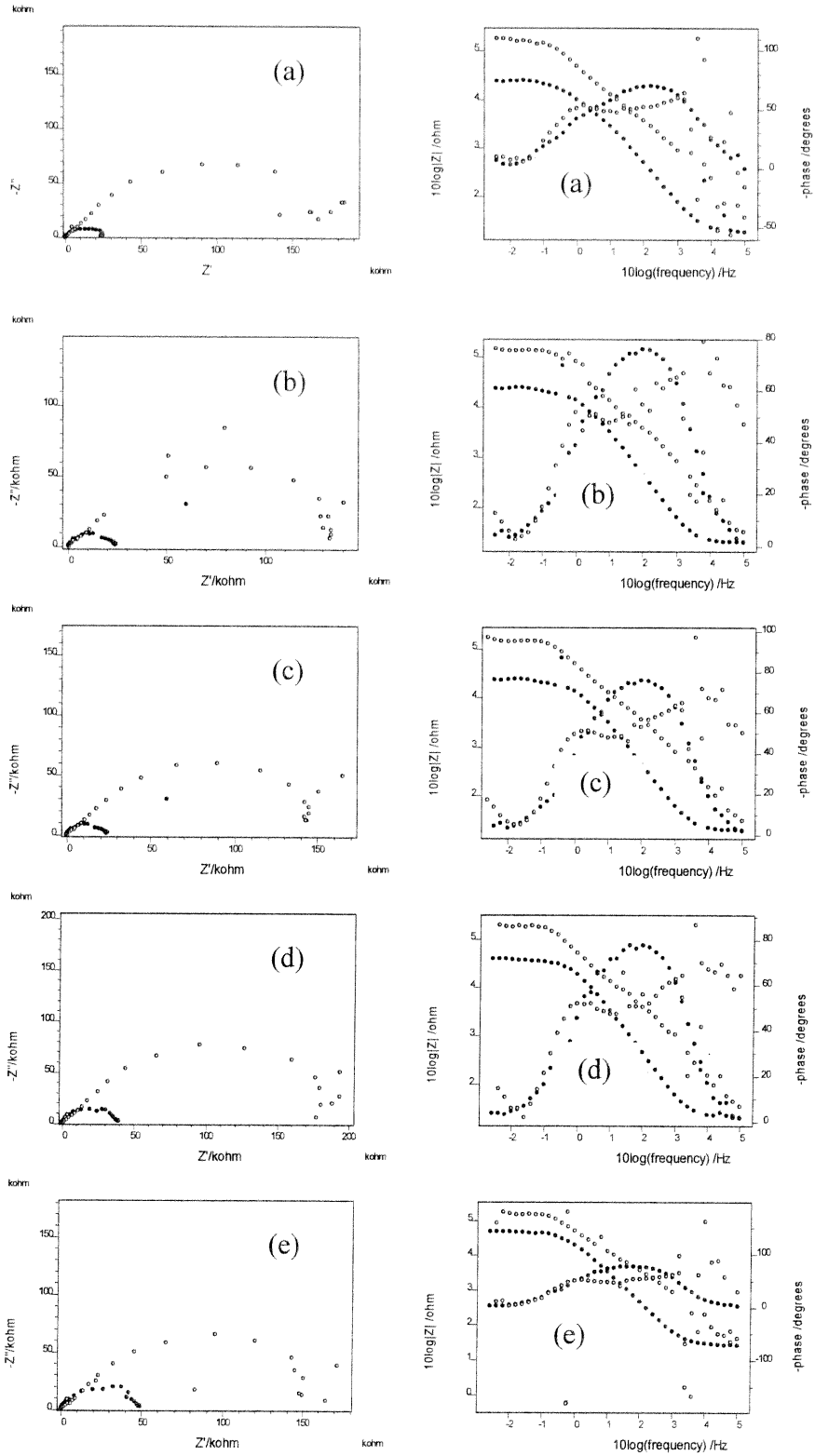
Çıplak aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in açık devre potansiyellerinin (Eocp) değerlerinin zamanla değişimleri Çizelge 4.24'te verilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi Eocp değerleri zamanla her iki elektrotta daha pozitif değerlere kaymaktadır. Başlangıçtan itibaren çıplak aluminyum ve Al_2O_3'in Eocp değerlerine bakıldığında Al_2O_3'in Eocp değerlerinin çıplak aluminyuma göre daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir (Al / -0,815 V/ 2 saat, Al_2O_3 / -0,547V / 2 saat) ve zamanla Al_2O_3'in değerleri Al'ye göre daha pozitif olmaktadır. Örneğin; 10. günde çıplak aluminyumun açık devre potansiyeli -0,835 V iken, Al_2O_3'in Eocp değeri -0,556V olmaktadır. 20.günde açık devre potansiyelleri kıyaslandığında çıplak aluminyumun açık devre potansiyeli -0,813 iken, Al_2O_3'e ait Eocp değeri -0,599 olmaktadır.

Çizelge 4.25. Çıplak aluminyum (a) ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in (b) %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyellerinin zamanla değişimleri

%3,5 NaCl'de Bekleme Süreleri / gün	Eocp/V	
	Çıplak	Kaplı
0,083	-0,815	-0,547
1	-0,811	-0,559
2	-0,863	-0,563
3	-0,867	-0,547
4	-0,863	-0,530
5	-0,859	-0,552
6	-0,853	-0,523
7	-0,851	-0,480
8	-0,840	-0,436
9	-0,839	-0,530
10	-0,835	-0,556
11	-0,835	-0,569
12	-0,827	-0,558
13	-0,822	-0,577
14	-0,820	-0,555
15	-0,819	-0,550
16	-0,819	-0,581
17	-0,819	-0,563
18	-0,816	-0,600
19	-0,814	-0,598
20	-0,813	-0,599
21	-0,816	-0,579
22	-0,808	-0,568
23	-0,806	-0,553
24	-0,809	-0,586
25	-0,800	-0,607
26	-0,797	-0,618
27	-0,798	-0,614
28	-0,799	-0,626
29	-0,793	-0,636
30	-0,789	-0,634

4.2.1.1. AC İmpedans Ölçümleri

Aluminyum / en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^oK), 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 4.19.- 4.23).

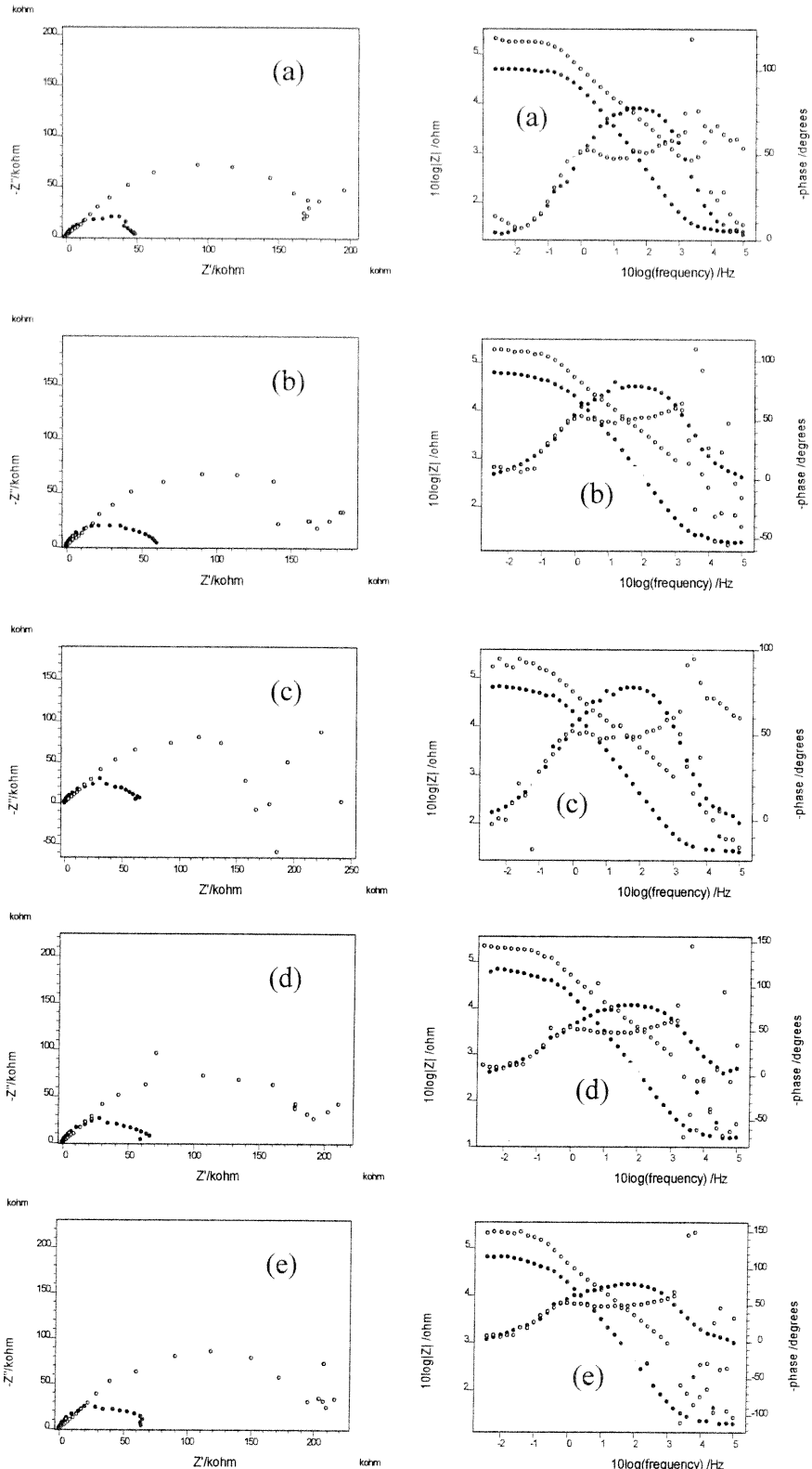


Şekil 4.19. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (000) ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar (ooo) için farklı bekleme süreleri sonunda 2 saat (a), 24 saat (b), 2gün (c), 3 gün(d), 4 gün(e), elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.19'da %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun (**ooo**) ve 25 V potansiyel uygulanarak oda şartlarında anodizing işlemi uygulanmış (ooo) elektrotlar için farklı bekleme süreleri sonunda 2 saat (a), 24 saat (b), 2 gün (c), 3 gün (d), 4 gün (e) sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri birlikte verilmektedir. Şekil 4.19.a'da %3.5 NaCl içerisinde 2 saat bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 görülmektedir. Çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden düşük frekans bölgesinde kapanmayan yarı eliptik lup görülmektedir. Eğrilerin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~$2{,}477.10^4$ Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~$8{,}616.10^4$ Ω'dur. Şekil 4.19.b'de %3.5 NaCl içerisinde 24 saat bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 görülmektedir. Çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde saçılmaya başlayan ve düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra açılan yarı eliptik lup görülmektedir. 4.19.b'de belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~$2{,}479.10^4$ Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~$13{,}417.10^4$ Ω'dur. Şekil 4.19.c'de %3.5 NaCl içerisinde 2 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3'e ait Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinde birbirinden tam olarak ayrılmayan iki yarı eliptik lup görülmektedir, orta frekans bölgesinde devam ederek, düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra açılmaktadır. Şekil 4.19.c'de belirlenen direnç değerleri çıplak aluminyum için ~$2{,}481.10^4$ Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~$14{,}311.10^4$ Ω'dur. Şekil 4.19.d'de 3 gün %3,5 NaCl çözeltisinde bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3'e ait eğriler görülmektedir, çıplak aluminyum (**ooo**) için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinde birbirinden tam olarak ayrılmayan iki yarı eliptik lup görülmektedir, orta frekans bölgesinde devam ederek, düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra açılmaktadır. Şekil 4.19.d'de belirlenen direnç değerleri çıplak aluminyum için ~$3{,}028.10^4$ Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~$17{,}188.10^4$

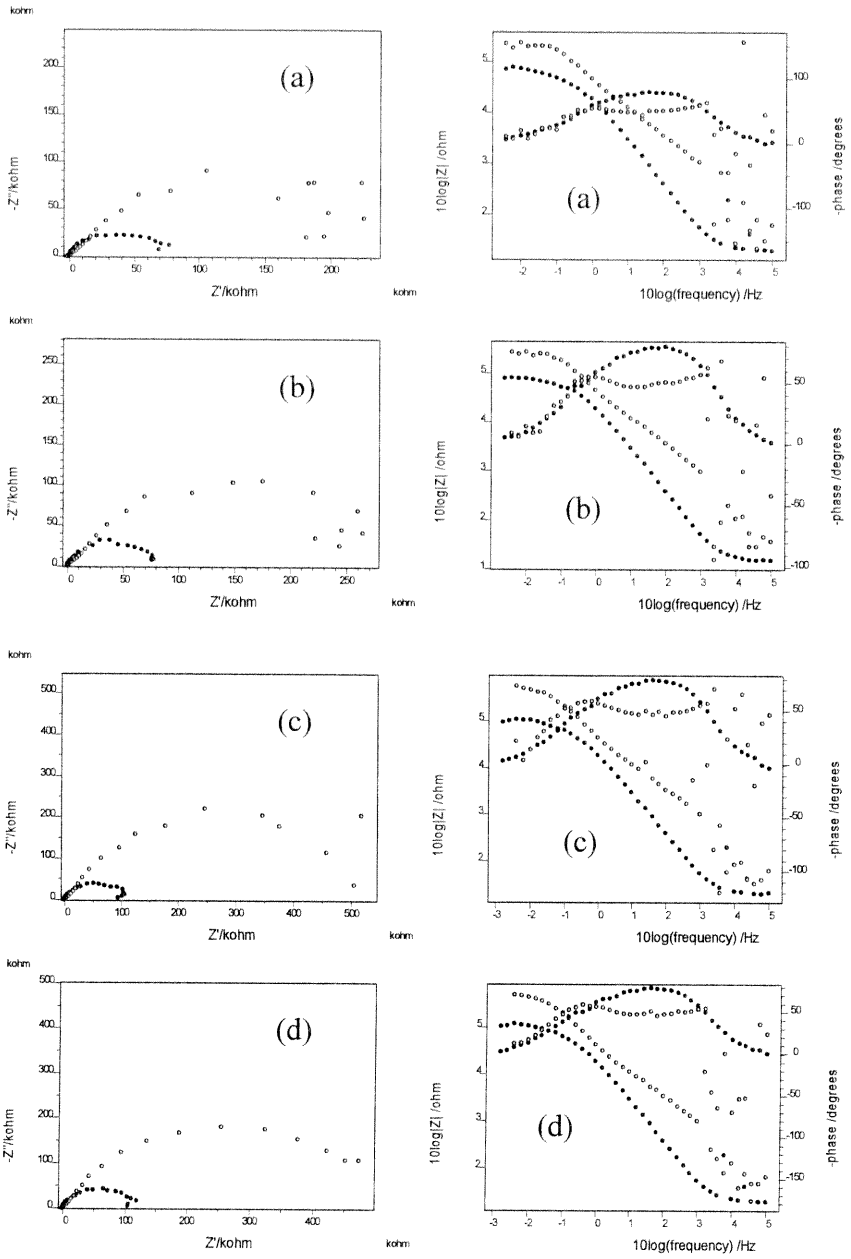
Ω'dur. Şekil 4.19.e'de 4 gün %3,5 NaCl çözeltisinde bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3'e ait eğriler görülmektedir. Çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde saçılan yarı eliptik lup görülmektedir. Şekil 4.19.e'de belirlenen direnç değerleri çıplak aluminyum için ~$3,925.10^4$ Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~$16,456.10^4$ Ω'dur.

Şekil 4.20'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun (**ooo**) ve 25 V potansiyel uygulanarak oda şartlarında anodizing işlemi uygulanmış(ooo) elektrotlar için farklı bekleme süreleri sonunda 5 gün (a), 6 gün (b), 7 gün(c), 8 gün (d), 9 gün(e) sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri birlikte verilmektedir.



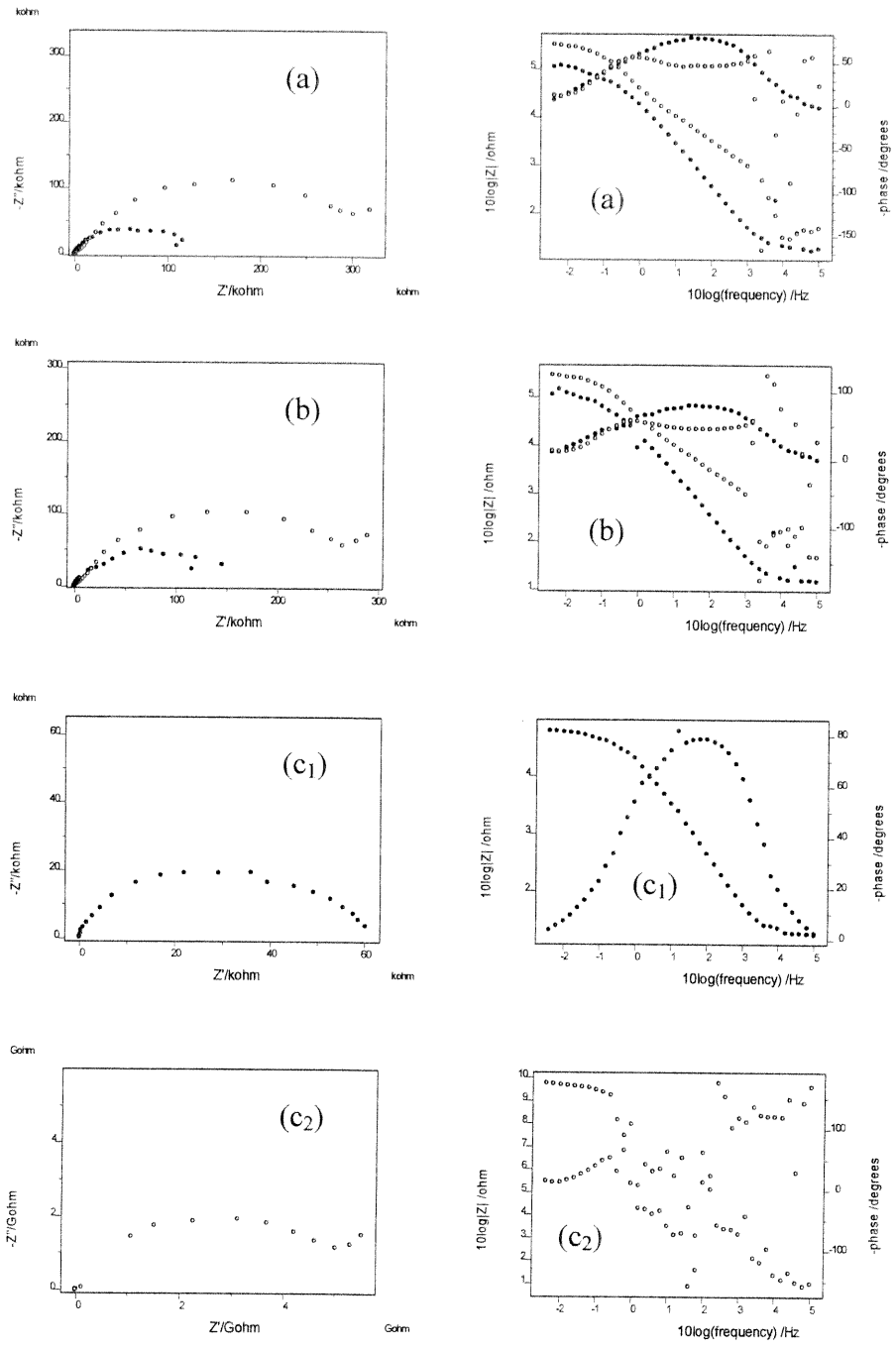
Şekil 4.20. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (000) ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar (ooo) için farklı bekleme süreleri sonunda 5 gün (a), 6 gün(b), 7gün (c), 8 gün(d), 9 gün(e), elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.20.a'da %3.5 NaCl içerisinde 5 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 görülmektedir. Eğrilerin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~4,886.10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~16,867.10^4 Ω'dur. %3.5 NaCl içerisinde 6 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 için eğrilere bakılacak olursa, çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde saçılmaya başlayan eliptik lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~6,005.10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~17,497.10^4 Ω'dur (Şekil 4.20.b). %3.5 NaCl içerisinde 7 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 için Nyquist ve Bode eğrileri incelenecek olursa, çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde saçılmalar gösteren tam olarak kapanmamış iki lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~6,213.10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~24,093.10^4 Ω'dur(Şekil 4.19.c). %3.5 NaCl içerisinde 8 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 Şekil 4.19.d'de görülmektedir. Çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden lup görülürken tam olarak kapanmamış bir lup daha görülmektedir. Belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~5,945.10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~20,290.10^4 Ω'dur (Şekil 4.19.d). 9 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 için eğrilere bakılırsa; çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~6,386.10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~17,497.10^4 Ω'dur.



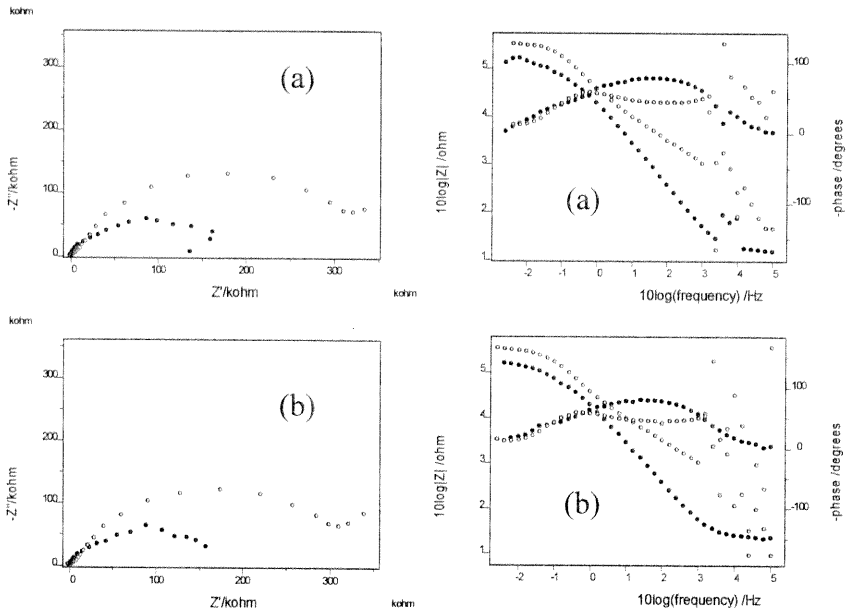
Şekil 4.21. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ($_{000}$) ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar (ooo) için farklı bekleme süreleri sonunda 10 gün (a), 13 gün(b), 18 gün (c), 20 gün(d) elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.21'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun (**ooo**) ve 25 V potansiyel uygulanarak oda şartlarında anodizing işlemi uygulanmış (ooo) elektrotlar için farklı bekleme süreleri sonunda 10 gün (a), 13 gün (b), 18 gün (c), 20gün (d) sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. %3.5 NaCl içerisinde 10 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 elektrotlar için eğriler incelendiğinde; çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinde başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup gözlenirken, Al_2O_3 elektrotta yüksek frekans bölgesinde başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde saçılan yarı eliptik lup gözlenmektedir. Eğrilerin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~6,927. 10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~18,113.10^4 Ω'dur (Şekil 4.21.a). %3.5 NaCl içerisinde 13 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 'e ait eğriler incelendiğinde, çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde kapanmayan yarı eliptik lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~8,566.10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~36,742.10^4 Ω'dur (Şekil 4.21.b). %3.5 NaCl içerisinde 18 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 için Nyquist ve Bode eğrileri incelenecek olursa, çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~10,420.10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~47,304.10^4 Ω'dur (Şekil 4.21.c). %3.5 NaCl içerisinde 20 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 için eğriler incelendiğinde çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden tam olarak kapanmayan yarı eliptik lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~10,074.10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~28,509.10^4 Ω'dur (Şekil 4.21.d).



Şekil 4.22. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum ($_{000}$) ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar (ooo) için farklı bekleme süreleri sonunda 21 gün (a), 25 gün(b), 27 gün çıplak aluminyum ($_{000}$) (c_1), 27 gün anodizing işlemi yapılan elektrotlar (ooo) (c_2) için elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.22'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (ooo) ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar (ooo) için farklı bekleme süreleri sonunda 21 gün (a), 25 gün(b) için elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri üst üste verilmektedir , 27 gün çıplak aluminyum (ooo) (c_1), 27 gün anodizing işlemi yapılan elektrotlar (ooo) (c_2) için elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri ayrı ayrı verilmektedir. %3.5 NaCl içerisinde 21 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 elektrotlar için eğriler incelendiğinde; çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinde başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde saçılmalarla devam eden yarı eliptik lup gözlenirken, Al_2O_3 elektrotta yüksek frekans bölgesinde başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde saçılmalarla devam eden ve yüksek frekans bölgesinde gözlenebilen iki lup görülmektedir. Eğrilerin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değerleri çıplak aluminyum için ~$11,133.10^4$ Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~$35,328.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.22.a). %3.5 NaCl içerisinde 25 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 için eğriler incelendiğinde, çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden, özellikle düşük frekans bölgesinde saçılmalar gösteren yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde devam eden eliptik lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~$11,505.10^4$ Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~$33,288.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.22.b). %3.5 NaCl içerisinde 27 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 için Nyquist ve Bode eğrileri 27 gün sonunda direnç değeri oldukça fazla artmıştır. Şekil 4.22.c_1,c_2 incelenecek olursa, çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden saçılmalar gösteren yarı eliptik lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~$12,525.10^4$ Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~50180.10^4 Ω'dur.



Şekil 4.23. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (**ooo**) ve 25 dakika anodizing işlemi yapılan elektrotlar (ooo) için farklı bekleme süreleri sonunda 29 gün (a), 30 gün(b) için elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.23'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun(**ooo**) ve 25 V potansiyel uygulanarak oda şartlarında anodizing işlemi uygulanmış(ooo) elektrotlar için farklı bekleme süreleri sonunda 29 gün (a), 30gün (b) sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. %3.5 NaCl içerisinde 29 gün bekletilmiş çıplak aluminyum ve Al_2O_3 elektrotlar için eğriler incelendiğinde; çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinde başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde saçılma gösteren yarı eliptik lup gözlenirken, Al_2O_3 elektrotta yüksek frekans bölgesinde başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde saçılmalarla devam eden lup gözlenmektedir. Eğrilerin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri çıplak aluminyum için ~12,198.10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~33,589.10^4 Ω'dur (Şekil 4.23.a). Şekil 4.23.b incelendiğinde, çıplak aluminyum için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup görülürken, Al_2O_3 için yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde az da olsa saçılmaya başlayan eliptik lup görülmekte, direnç değeri çıplak aluminyum için ~12,207.10^4 Ω iken Al_2O_3 elektrot için ~30,931.10^4 Ω olmaktadır.

Aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl içinde bekleme süreleri boyunca korozyon davranışını inceleyebilmek için Nyquist ve Bode eğrilerinden hesaplanan polarizasyon dirençlerinin zamanla değişimleri Çizelge 4.25'de verilmektedir.

Çizelge 4.26. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun 30 gün ve uygun anodizing (25 V, 25 dakika) koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in 30 gün bekletilerek elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin zamanla değişimi

Bekleme süresi/ gün	Rp Ω 10^4	
	Çıplak	Kaplı
0,833	2,477	8,616
1	2,479	13,417
2	2,481	14,312
3	3,028	17,188
4	3,925	16,456
5	4,886	16,867
6	6,005	17,497
7	6,213	24,093
8	5,945	20,290
9	6,386	21,556
10	6,927	18,113
11	7,610	26,430
12	7,424	29,126
13	8,566	36,742
14	8,825	31,207
15	9,270	41,643
16	9,515	43,340
17	9,294	50,060
18	10,420	47,304
19	10,428	34,556
20	10,074	28,509
21	11,133	35,328
22	11,093	30,265
23	10,385	28,789
24	11,173	31,589
25	11,505	33,288
26	11,404	51660
27	12,525	50180
28	12,215	32,597
29	12,198	33,589
30	12,207	30,931

Çizelge 4.26'da görüldüğü gibi, aluminyum ve anodizing uygulanan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde polarizasyon dirençlerinin ilk 2 saat sonundaki değerleri sırasıyla; $2,477.10^4$ Ω, $8,616.10^4$ Ω'dur. Bu bulguya göre, anodizing işlemi çıplak aluminyumun direncini yaklaşık 3,28 kat arttırmıştır. Bu artış

önemlidir, fakat malzemelerin korozyon dayanımlarının, zamanla değişiminin belirlenmesi daha önemli bir konudur. Bu sebeple literatürlerde yapılan çalışmalarda araştırmacılar uygulanan yöntemin etkilerinin zamanla değişimini incelemişlerdir (Erbil 1971,1975). Çizelge 4.26 incelendiğinde, her iki elektrotun polarizasyon dirençlerinin de zamanla arttığı görülmektedir. Örneğin 27. gün sonunda aluminyum ve anodizing uygulanan aluminyum için polarizasyon dirençleri sırasıyla, ~12,215.10^4 Ω, ~50180.10^4 Ω'dur. Bulgulara göre; anodizing uygulanan aluminyumun polarizasyon direncindeki artış çıplak aluminyuma kıyasla çok daha fazladır. 27 gün sonunda anodizing işlemi çıplak aluminyumun direncini yaklaşık 10^3 kat arttırmıştır.

4.2.1.2 Lineer Polarizasyon Direnci Ölçümleri

Bu çalışmada, çıplak aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in bekleme sürelerinde %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^oK), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, kararlı açık devre potansiyelinden itibaren ± 10 mV'luk potansiyel aralığında, 1mV/s tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerin eğiminden hesaplanan lineer polarizasyon direnci (R_{lp}) değerlerinin, %3,5 NaCl içerisinde bekleme süreleri ile değişimleri Çizelge 4.27'de verilmektedir.

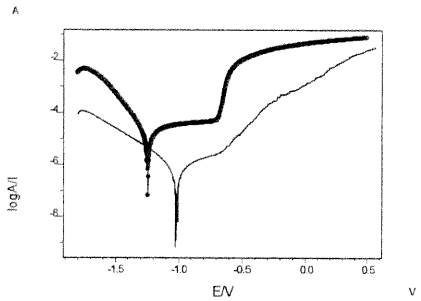
Çizelge 4.27. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun 30 gün ve uygun anodizing (25 V, 25 dakika) koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in 30 gün bekletilerek elde edilen lineer polarizasyon dirençlerinin zamanla değişimi

Bekleme süresi/ gün	Rlp Ω 10^4	
	Çıplak	Kaplı
0,083	2,479	8,151
1	2,493	16,160
2	2,511	14,430
3	3,615	16,760
4	4,465	15,380
5	5,245	16,800
6	5,361	17,550
7	4,407	21,190
8	5,488	20,280
9	6,290	22,440
10	6,703	16,650
11	6,857	29,330
12	6,698	28,360
13	6,937	47,440
14	6,702	26,600
15	7,628	40,060
16	8,147	45,120
17	8,494	51,810
18	8,727	46,400
19	8,634	37,500
20	8,085	29,770
21	8,565	36,730
22	8,566	29,930
23	7,997	26,970
24	8,836	28,980
25	9,748	32,650
26	9,620	94,830
27	9,774	625800
28	10,270	32,370
29	10,740	33,470
30	10,690	31,340

Çizelge 4.27 incelenecek olursa ; Nyguist ve Bode eğrilerinden elde edilen polarizasyon değerleri ile lineer polarizasyon değerlerinin uyum gösterdiği görülmektedir.

4.2.1.3. Akım – Potansiyel Eğrileri

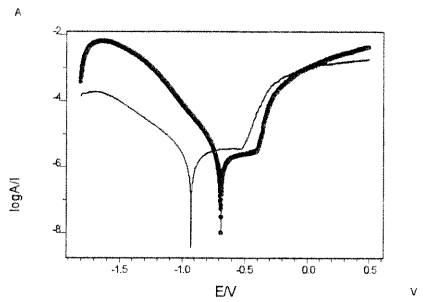
Bu çalışmada, çıplak aluminyum ve en uygun koşullarda anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 °K), atmosfere açık koşullarda, sabit hızda karıştırılarak, -1,8 ile 0,5 V'luk potansiyel aralığında, 5mV/s tarama hızıyla, farklı bekleme sürelerinde (2 saat ve 30 gün) elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.24-4.25 'te görülmektedir.



Şekil 4.24. Çıplak aluminyumun %3,5 NaCl çözeltisinde, 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi (ooo) ve 30 gün sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi (---) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.24'de görüldüğü gibi çıplak aluminyumun korozyon potansiyeli 30 gün, %3,5 NaCl çözeltisinde bekledikten sonra daha soy potansiyellere kaymıştır. 2 saat bekleme süresinin ardından elde edilen eğriden belirlenen Ecor değeri ~ -1,245 V iken, 30 gün sonunda bu değer ~ -1,015 V olmuştur. 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen akım potansiyel eğrisinde (ooo); -1,165 V ile -0,694 V potansiyel aralığında akımın fazla değişmediği pasif bölge görülmektedir (~ 0,01 mA). 30 gün bekleme süresi sonunda bu pasiflik bölgesi belirgin olarak görülmemektedir. Bu durum ortamda bulunan klorür iyonlarının oksitin bariyer tabakasında tahribata neden olmasından kaynaklanmaktadır. Fakat 30 gün bekleme süresi sonunda, hem anodik hem de katodik akım değerleri azalmıştır. Bu durumda bariyer tabakada klorür iyon tahribatıyla meydana gelen çukurcukların içine, oksijen difüzyonu devam ederek korozyon olayını devam ettirirken oluşan korozyon ürünleri bu çukurcukları tıkayarak tekrar pasifliğin oluşumu sağlanmış olabilir. Bu durumda yapı bariyer özelliğini kaybedip poröz tabakaya dönüşse de metali korozyona karşı

korumaya devam etmiştir. Hem anodik hem de katodik akım değerleri 30 gün sonunda azalmıştır. Ayrıca korozyon potansiyeli daha pozitif bölgeye kaymıştır. 30 günlük bekleme süresinin ardından aluminyum elektrot için ilk farklı potansiyeldeki akım değerleri ilk iki saat sonundaki değerlere göre kıyaslanacak olursa; -0,5 V'da 2 saat %3,5 NaCl'de bekletilen aluminyum için akım değeri 9,614 mA iken, 30 gün bekletilen aluminyum için bu değer 0,018 mA olmaktadır. 0 V'daki akım değerleri ise; sırasıyla 43,515 mA ile 1,140 mA'dir. 0,5 V'daki akım değerleri sırasıyla, 75,198 mA ile 30,746 mA olmaktadır. 30 gün bekleme süresinin ardından çıplak aluminyum için elde edilen sonuçların anodizing uygulanan aluminyum ile kıyaslanabilmesi amacıyla belirlenen en uygun koşullarda aluminyuma anodizing işlemi uygulanmıştır. Bu elektrotun korozyon davranışlarının 30 günlük bekleme süresi sonunda değişimini incelemek amacıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.25'de görülmektedir.



Şekil 4.25. En uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl çözeltisinde, 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi (ooo) ve 30 gün sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi (---) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.25'de görüldüğü gibi en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in korozyon potansiyeli, %3,5 NaCl çözeltisinde 30 gün bekledikten sonra daha negatif potansiyele kaymıştır. Bu durum 30 gün %3,5 NaCl çözeltisinde bekleyen elektrotta klorür iyonlarının tahribatından kaynaklanabilir fakat anodik ve katodik akım değerleri kıyaslandığında akımların azaldığı görülmektedir. 2 saat bekleme süresinin ardından elde edilen eğriden hesaplanan Ecor değeri ~ -0,685V iken 30 gün sonunda bu değer ~ -0,930 V olmuştur. 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen akım potansiyel eğrisinde (ooo) görüldüğü gibi; korozyon potansiyeli ile -

1,630 V aralığında akımın arttığı görülmektedir. Katodik tepkime hidrojen indirgenmesidir. Korozyon potansiyelinden daha soy potansiyellerde -0,600 V ile -0,420 V potansiyeller aralığında akımın fazla değişmediği pasiflik bölgesi görülmektedir. -0,420 V ile -0,280 V arasında pasiflik bozulmuştur ve akım değerleri artış göstermiştir. %3,5 NaCl çözeltisinde 30 gün süre sonunda elde edilen akım potansiyel eğrisi incelendiğinde (___) katodik akım değerlerlerinin yaklaşık 10^2 kat azaldığı görülmektedir. Korozyon potansiyelinden daha soy potansiyellere doğru gidildikçe pasifliği sağlayan bariyer tabakanın etkisi görülmektedir. -0,820 V ile -0,420 V arasında akım değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir (0,03 mA). -0,420 V'dan daha soy potansiyellerde -0,250 V'a kadar akım değerleri artmıştır fakat bu potansiyel ile -0,500 V arasında poröz tabakanın sağladığı pasiflik sebebiyle akımdaki artış azalmıştır.

Şekil 4.24 ve 4.25'de görüldüğü gibi 30 gün bekleme süresi sonunda işlem görmüş ve çıplak aluminyum elektrotların korozyon potansiyelleri çok fazla değişmemiştir. Bu değer anodizing uygulanan elektrotta ~-0,919 V iken çıplak aluminyumun Ecor değeri ~1,022 V 'tur. Anodik ve katodik akım değerleri kıyaslandığında anodizing uygulanan elektrotun akım değerleri daha düşüktür. Korozyon potansiyelleri ile -1,8 V potansiyeller arasında akım-potansiyel davranışı benzerlik göstermekle birlikte anodizing işlemine tabi tutulan elektrotta akım değerlerinin düştüğü görülmektedir. Anodik akımlar kıyaslanacak olursa anodizing işleminin bu akım değerlerini katodik akım değerlerine kıyasla daha çok düşürdüğü görülmektedir. Çünkü bu işlem ile oluşturulan oksit tabakası anodik karakterlidir ve soy potansiyellerde aluminyumu çıplak koşullara göre daha iyi korumaktadır. Farklı potansiyellerdeki akım değerleri kıyaslandığında; çıplak aluminyum için -0,5V'da 0,018 mA olan akım değeri anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için artarak 0,005 mA olmaktadır. 0V'da bu değerler sırasıyla; 1,140 mA ile 0,972 mA olmaktadır. 0,500 V'da 25,200 mA olan akım değeri anodizing uygulanan aluminyumda yaklaşık 13,7 kat azalarak 1,839 olmuştur. Bölüm 4.2.1.'de yer alan bulgular değerlendirildiğinde; anodizing işlemi, 30 gün sonunda dahi, elektrotu çıplak koşullara kıyasla daha iyi korumaktadır. Özellikle korozyon potansiyelinden

daha soy potansiyellerde (0 ile 1,2 V potansiyel aralığında) anodizing işlemine tabi tutulan elektrotun anodik akım değeri ortalama 15 kat azalmıştır.

4.3. Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi

4.3.1. Al/Al2O3 ün Oluşumu

0,4 M H_2SO_4+1,89 g $H_2C_2O_4$ çözeltisinde, Al anot ve Fe in katot olduğu koşullarda anotda ve katotda oluşan olası tepkimeler ve bunların tersinir elektrot potansiyelleri aşağıda verilmiştir.

Anot Al (+)

$$Al_{(K)} \rightarrow Al^{+3}{}_{(aq)} + 3e^- \quad (4.1)$$

$$E^0 = 1.663 + 0.0197 \log(Al^{+3}) \quad (4.2)$$

$$H_2O \rightarrow 2H^+_{(aq)} + \tfrac{1}{2} O_{2\,(g)} + 2e^- \quad (4.3)$$

$$E^0 = 1{,}23 - 0{,}059\ pH \quad (4.4)$$

Katot Fe (-)

$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)} \quad (4.5)$$

$$E^0 = -\ 0{,}059\ pH \quad (4.6)$$

$$O_{2\,(g)} + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (4.7)$$

$$E^0 = 0{,}40 - 0{,}059 \log [OH^-]/P_{O_2}\ (P_{O_2} = 1\ atm) \quad (4.8)$$

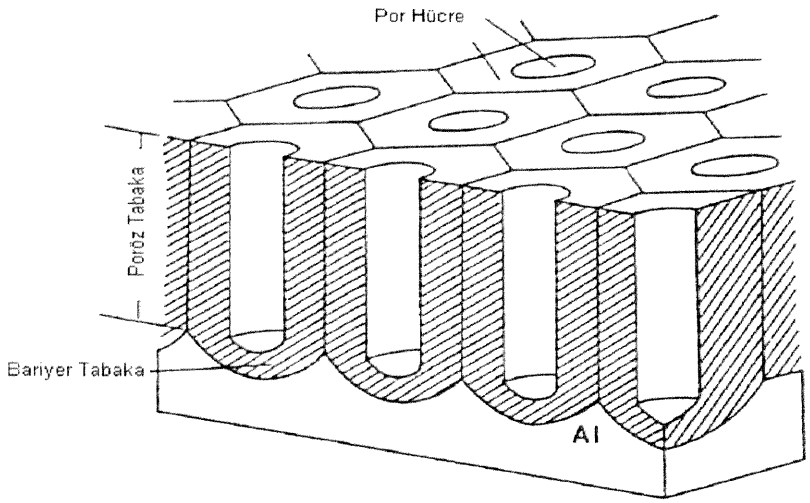
Bu tepkimeler incelendiğinde anotta $Al/Al^{+3}{}_{(aq)}$ oluşumu $H_2O/\ O_{2\,(g)}$ oluşumundan ve $H^+_{(aq)}/\ H_{2\,(g)}$ katotta oluşması $O_{2\,(g)}/\ OH^-$ oluşumundan daha istemlidir. Oksijenin çözeltide çözünmesi sınırlı olduğundan ve elektrot yüzeyinde görülen aşırı gerilimler nedeniyle katodik tepkime hidrojen indirgenmesidir. Bu

koşullardaki sistemin tersinir elektrot potansiyeli: $E_{H^+/H_2} - E_{Al^{+3}/Al} = -0{,}059\ pH + 1.663 + 0.0197 \log(Al^{+3})$ olur. Ortamın pH'ının 6,5 olduğu bu koşullardaki tepkime($Al/Al^{+3}//H^+/H_2$) kendiliğinden oluşması gerekir. Ancak elektrot yüzeylerinde oluşan aşırı gerilimler nedeniyle yavaş yürüyen bu tepkimeyi hızlandırmak amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Pozitif yüklü anodun yüzeyi, elektrolitte bulunan iyonlardan; HSO_4^-, SO_4^{-2}, $HC_2O_4^-$, $C_2O_4^{-2}$, ve H_2O ile kaplanırken, katot yüzeyi $H^+_{(aq)}$ ve çözünmüş oksijen içeren H_2O molekülleri ile örtülmüştür. Bunların yüzeyi örtmesi, aluminyumun yükseltgenmesini azaltmakta ve aşırı gerilimleri arttırmaktadır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak elektroliz olayında aşırı gerilimler yenilmekte ve yüzeyde oluşan $Al(H_2O)_{6\ ads}$,$[Al(HSO_4)(H_2O)_5]^-_{ads}$, $[Al(SO_4)(H_2O)_5]^{-2}_{ads}$, $[Al(H_2C_2O_4)(H_2O)_5]_{ads}$, $[Al(HC_2O_4)(H_2O)_5]^-_{ads}$ $[Al(C_2O_4)(H_2O)_5]^{-2}_{ads}$, ürünleri yerine $Al_{(K)} \rightarrow Al^{+3}_{(aq)} + 3e^-$ şeklinde çözeltiye geçmektedir. Ancak ortamdaki $Al(H_2O)_{6\ ads} \rightarrow Al^{+3}_{(aq)} + 3e^-$ şeklindeki yükseltgenme ortamdaki su ile $2Al^{+3}_{(aq)} + 3H_2O_{(S)} <---> Al_2O_{3\ (K)} + 6H^+$ şeklinde yüzeyde homojen, pürüzsüz, aynı kalınlıkta bir örtüyü oluşturmaktadır. $Al^{+3}_{(aq)}$ katyonları kaplama/ elektrolit ara yüzeyine su ile tepkimeye girerek taşınmaktadır ve kaplama oluşumunu sağlamaktadır. O^{-2} ve OH^- anyonları kaplama/metal ara yüzeyine, kaplama oluşumunu devam ettirecek şekilde, metal iyonları ile tepkimeye girerek taşınır. Kaplama oluşumu 12-14 A^o / V olacak şekilde devam eder (Kelly ve ark., 2003). Ayrıca anodizing çözeltisinde bulunan anyonlar da bariyer film oluşumuna katılabilirler, bariyer tabakanın koruyucu ve elektronik özelliklerini etkilerler (Kelly ve ark., 2003, Ren, 2004). $2Al^{+3}_{(aq)} + 3H_2O_{(S)} <---> Al_2O_{3\ (K)} + 6H^+$ şeklinde bu oluşum gerçekleştikten sonra akım elektroliz işleminde düşmekte, Şekil 4.2'de görüldüğü gibi sabit bir değere (0,0010 $A.cm^{-2}$) ulaşmaktadır. Katotta ise $H_{2(g)}$ oluşumunun hızı da $Al_2O_{3(K)}$'in oluşmasından itibaren azalmaktadır. Aluminyum aktif bir metal olması nedeniyle havada bile kendiliğinden 25 A^o kalınlığında $Al_2O_{3\ (K)}$ oluştuğu bilinmektedir (Erbil, 1971). Elektroliz yönteminin kullanılmasının nedeni elektrot yüzeyinde her yerde kalınlığı aynı, homojen kaplamalar elde etmek ve daha dayanımlı $Al_2O_{3(K)}$'i oluşturmaktır. Bu çalışmada elektrolit olarak; 0,4 M H_2SO_4+ 1,89/ L $H_2C_2O_4$, en uygun anodizing potansiyeli

olarak; 25 V (Şekil 4.1), en uygun anodizing uygulama süresi olarak; 25 dk (4.6.e) en uygun uygulama sıcaklığı oda koşulları (22°C) (Şekil 4.11, 4.13, 4.15, 4.17) olarak belirlenmiştir.

4.3.2. Al/Al_2O_3'in %3,5 NaCl'de Korozyon Davranışları

Bölüm 4.1'de en uygun anodizing koşulları belirlenerek bu koşullar altında oluşturulan Al_2O_3'inve Al'un korozyon davranışları Bölüm 4.2'de incelenmiştir. Her iki elektrot da(Al/Al_2O_3) %3,5 NaCl'de farklı sürelerde bekletilmiştir. Çizelge 4.26' da görüldüğü gibi her iki elektrot için %3,5 NaCl içerisinde bekleme süresi arttıkça direnç değerleri değişim göstermiştir. Bu durumda çıplak aluminyumun direncinin ilk 11 gün arttığı, fakat 11. günden sonra azalma başlayıp daha sonra tekrar arttığı gözlenmiştir. Anodizing işlemi ile oluşturulan Al_2O_3'in direnç değerinin ise; ilk 4 gün arttığı daha sonra ise bazı günlerde azaldığı (örneğin 5. ve 8. günler) görülmektedir. Bu durum ortamda bulunan klorür iyonlarının oksitin bariyer tabakasında bozulmasına neden olmasından kaynaklanmaktadır. 30 günlük bekleme süresi sonunda her iki elektrotun açık devre potansiyelleri daha soy potansiyellere kaymış ve direnç değerleri artmıştır. 30 gün bekleme süresi sonunda, hem anodik hem de katodik akım değerleri azalmıştır (Şekil 4.24, 4.25). Bu durum bariyer tabakada klorür iyon tahribatıyla meydana gelen çukurların, aktif bölgeler oluşturması ve metal yüzeyinde çukurların bulunmadığı bölgelere kıyasla daha negatif potansiyele (indirgenme potansiyeli) sahip olarak korozyonun bu çukurcukların içinde gerçekleşmesini sağlamasından kaynaklanabilir. Çukurcukların içine oksijen difüzyonu devam ederek korozyon olayını devam ettirirken oluşan korozyon ürünleri bu çukurcukları tıkayarak tekrar pasifliğin oluşumu sağlanmış olabilir. Bu durumda yapı bariyer özelliğini kaybedip poröz tabakaya dönüşse de metali korozyona karşı korumaya devam etmesi olasıdır (Şekil 4.26).



Şekil 4.26. Aluminyum oksitin şematik gösterimi (Patermarakis, 2003)

Ayrıca bekleme süreleri sonunda, anodizing uygulanan elektrotun direnç değerlerindeki artış (~10^4/27 gün), çıplak aluminyuma (~5,06 kat/27 gün) kıyasla daha fazla olmuştur (Çizelge 4.26). Bu durum anodizing işlemi ile aluminyum yüzeyinde daha dayanıklı oksit tabakasının oluşturulmasından kaynaklanmaktadır.

Farklı bekleme sürelerinde %3,5 NaCl çözeltisindeki Al_2O_3'in Nyquist ile Bode eğrilerinden belirlenen Rp (Ω) değerleri ve lineer polarizasyon direnci ölçümleriyle belirlenen Rp (Ω) değerleri kullanılarak hesaplanan etkinlikler Çizelge 4.28.'de görülmektedir.

Çizelge 4.28. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (oda koşulu 22°C), atmosfere açık koşullarda en uygun koşullarda oluşturulan Al_2O_3 elektrotlara ait Nyquist ile Bode eğrilerinden ve lineer polarizasyon dirençlerinden belirlenen etkinlikler

%3,5 NaCl'de Bekleme Süreleri / gün	%E	
	Nyquist Eğrilerinden Belirlenen	Lineer Polarizasyon Dirençlerinden Belirlenen
0,083	71,25	69,59
1	81,50	84,57
2	82,66	82,60
3	82,38	78,43
4	76,14	70,96
5	71,03	68,77
7	65,68	79,20
8	70,70	72,93
9	70,37	71,96
10	61,75	59,74
11	71,21	76,62
12	74,51	76,48
13	76,68	85,37
14	71,72	74,80
15	77,74	80,95
16	81,23	81,94
17	81,44	83,60
18	77,97	81,19
19	69,82	94,64
20	64,66	72,84
21	68,48	76,68
22	63,35	71,37
23	63,92	70,34
24	64,63	69,51
25	65,44	70,14
26	99,97	89,85
27	99,97	99,99
28	62,57	68,27
29	63,68	67,91
30	60,53	65,89

Çizelge 4.28.'de görüldüğü gibi her iki yöntemle belirlenen etkinlikler yakın değerdedirler. %3,5 NaCl çözeltisinde bekleme süresinin artmasıyla % E değerleri artmaktadır. Bölüm 4.1-4.2'de yer alan bulgulara göre uygulanan anodizing işlemi aluminyumun %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon dayanımını arttırmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Çıplak ve anodizing uygulanmış aluminyum elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde, AC impedans tekniği ile açık devre potansiyelinde, atmosfere açık koşullarda, Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden polarizasyon dirençleri belirlenmiştir.

- ✓ Anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri, çıplak aluminyuma kıyasla artmıştır. Farklı potansiyel değerleriyle çalışılmıştır.15 V potansiyel uygulandığında; farklı anodizing süreleri arasında en yüksek direnç, 60 dakikalık anodizing işlemi uygulanan aluminyuma aittir. 25 V potansiyel uygulandığında; farklı anodizing süreleri arasında en yüksek direnç, 25 dakikalık anodizing işlemi uygulanan aluminyuma aittir. Farklı sıcaklıklarda (oda koşulları,30°,35°,40°,50°C), farklı sürelerde (25,30,45,60dk) 25 dakika boyunca anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri kıyaslandığında, en yüksek değerin oda koşullarında anodizing işlemi uygulanan elektrota ait olduğu görülmektedir (Al/ 2,42.10^4 Ω, Al_2O_3/ 57,5. 10^4 Ω).

2. Çıplak ve anodizing uygulanmış aluminyum elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde, açık devre potansiyellerinden ±10 mV potansiyel aralığında elde edilen lineer polarizasyon dirençleri belirlenmiştir.

- ✓ Elde edilen bulgular ile Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri birbiriyle uyumlu sonuçlar vermiştir.

3. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde çıplak ve anodizing uygulanmış aluminyum elektrotların akım potansiyel eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre;

- ✓ Anodizing işlemleri uygulanan aluminyumun elektrotların korozyon potansiyelleri daha soy potansiyellere kaymıştır (Al/ -1.245 V, Al_2O_3/-0,611V). Anodik ve katodik akım değerleri azalmıştır (~10^4 kat).

4. En uygun anodizing koşulları belirlendikten sonra, çıplak aluminyum ve bu koşullarda oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 30 gün süreyle korozyon dayanımları incelenmiştir.

- ✓ Her iki elektrotun polarizasyon dirençleri, AC impedans yöntemiyle elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden hesaplanarak ayrıca lineer polarizasyon

direnci ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre iki elektrotun da (Al/ Al_2O_3) %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde bekleme süresi arttıkça, polarizasyon dirençlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Fakat anodizing uygulanan aluminyum için artış miktarı çok daha fazla olmuştur (Al/ ~5,06 kat/27 gün), (Al_2O_3/ ~10^4 /27 gün).

- ✓ Bu elektrotların 30 gün bekleme süresi sonunda elde edilen akım potansiyel eğrilerinden; her iki elektrotun akım değerlerinin bekleme süresi sonunda ilk günkü değerine kıyasla azaldığı görülmüştür. Anodizing işlemi uygulanan aluminyuma ait akım değerleri, çıplak aluminyuma kıyasla daha düşüktür.

Elde edilen bu sonuçlardan görüldüğü gibi, anodizing işlemi ile oluşturulan Al_2O_3 yapısı aluminyumun korozyon dayanımını arttırmaktadır.

KAYNAKLAR

AMOR, M.P., BALL, J., 1998. The Mechanism Of Elecrograining Aluminium Sheet In Nitric/Boric Acid Electrolyte. Corrosion Science, 40: 2155-2172.

ATERS, T., DIMOGERONTAKIS, T., DE GRAEVE, I., FRANSAER, J., TERRYN, H., 2007. Influence Of The Anodizing Temperature On Porosity And The Mechanical Properties Of The Porous Anodic Oxide Film. Surface and Coatings Technology 201(16-17):7310-7317.

ALUMINYUMSANAYI.COM. WEB SİTESİ, tımurulucakcvturnew.htm - 4k

BARD, A.J., FAULKNER, L.R., 1980. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons Inc., Canada, 717.

BONORA, P.L., DEFLORIAN, F., FEDRIZZI, L., 1996. Electrochemical Impedance Spectroscopy As a Tool For Investigating Underpaint Corrosion. Electrochimica Acta, 41: 1073-1082.

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.

BENSALAH, W., ELLEUCH, K., FEKI, M., WERY, M., AYEDI, H.F., 2007. Optimization Of Anodic Layer Properties On Aluminium In Mixed Oxalic/Sulphuric Acid Bath Using Statistical Experimental Methods. Surface Coatings Technology, 201: 7855-7864.

BIBLIOTHEK WEB SİTESİ, sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss- online/04/04H055

CHEN-UN, Y., CHANG, H., BAI, A., YANG, Y., 2007. Pore-Size Dependence Of AAO Films On Surface Roughness Of Al-1050 Sheets Controlled By Electropolishing Coupled With Fraction Factorial Design. Surface and Coatings Technology, 201(16-17):7259-7265.

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

DE AZEVEDO, W.M., DE CARVALHO, D.D., KHOURY, H.J., DE VASCONCELOS, E.A., DA SILVA, E.F., 2004. Spectroscopic Characteristics Of Doped Nanoporous Aluminium Oxide. Materials Science Engineering, 112: 171-174.

DE SA, A.I., RANGEL, C.M., LU, Q., SKELDON, P., THOMPSON G.E., 2006. Anodic Oxidation And Dielectric Behaviour Of Aluminium-Niobium Alloys. Corrosion Science, 48: 2203-2211.

ERBİL, M., 1971. Aluminyumun Laktik Asit Çözeltisi İçinde, Korozyon Hızının Tayini, Y.L. Tezi.

_____.,1974 The Linear Polarization Measurements For Aluminum In Organic Acid Media. Chimica Acta Turcica, 2:29-41.

_____.,1975 Aluminyumun, Çeşitli Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu, Doktora Tezi

_____.,1978 Investigation Of The Properties Of Oxide Layers Formed On Aluminum By The Potentiodynamic Method. Chimica Acta Turcica, 6(2):143-160.

_____.,1978 Investigation Of The Inhıbitive Action Of Citrate And Lactate Ions In Sulphate Solutions On Aluminium By The Potentiodynamic Method. Chimica Acta Turc., 6(3):199-208.

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

_____.,1988. The Determination of Corrosion Rates by Analysis of AC Impedans Diagrams.Chimica Acta Turcica.

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

ECE.NUS.EDU.SG WEB SİTESİ, www.ece.nus.edu.sg/stfpage/eleao/EE4413/t2.pdf

JUNG, M., KIM, H.G., LEE, J.K., JOO, O.S., MHO, S., 2004. EDLC Characteristics Of CNTs Grown On Nanoporous Alumina Templates. Electrochimica Acta, 50(2-3):857-862

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.

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.

JHA, H., KIKUCHI, T., SAKAIRI, M., TAKAHASHI, H., 2007. Micro-Pattering In Anodic Oxide Film On Aluminium By Laser Irradiation. Electrochimica Acta, 52(14):4724-4733.

JİA, Y., ZHOU, H., LUO, P., LUO, S., CHEN, J., KUANG, Y., 2006. Preparation and Characteristics of Well-Aligned Macroporous films on Aluminum by High Voltage Anodization in Mixed Acid. Surface and Coating Technology, 201, 513-518

KELLY, R.G., SCULLY, J.R., SHOESMITH, D.W., BUCHHEIT, R.G., 2003. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Marcel Dekker Inc., 426.

KİMYASAL NET.COM WEB SİTESİ, electrochem.cwru.edu/ed

KO, S., LEE, D., JEE, S., PARK, H., LEE, K., HWANG, W., 2006. Mechanical Properties And Residual Stres In Porous Anodic Alumina Structures. Thin Solid Film, 515: 1932-1937.

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.

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.

MATO, S., ALCALA, G., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., QUANCE, T., GRAHAM, M.J., HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., MASHEDER, D., 2003. Oxygen Generation In Anodized Ta-Cu Alloys. Philosophical Magazine, 83(23): 2733-2746.

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.

_____., 2004. Influence Of Oxalic Acid Addition To Chromic Acid On The Anodising Of Al. Surface and Coatings Technology, 182: 117-123

MONFORT, F., 2006. Species Seperation During Coating Growth On Aluminium By Spark Anodizing. Surface and Coatings Technology, In pres.

MARZOCCHI, V., IGLESIAS, R.L., THOMPSON, G.E., BELLUCCI, F., 2007. The Influence Of Tartaric Acid Additions On The Anodizing Behaviour Of AA2024-T3 Alloy In Sulphuric Acid. Corrosion Reviews, 25(3-4):461-473.

MONTERO-MORENO, J.M., SARRET, M., MULLER, C., 2007. Influence Of The Aluminum Surface On The Final Results Of A Two-Step Anodizing. Surface and Coatings Technology, 201(14):6352-6357.

METALAST WEB SİTESİ, www.metelast.com.tr /BSAA.

NİŞANCIOĞLU, K., 1993. Recent Advances In Understanding The Electrochemistry And Corrosion Behaviour Of Aluminum Alloys and Compounds. The Corrosion Association, 5(3):67-80.

NOKTAMETAL.COM WEB SİTESİ, noktametal.com/eloksal

OHGAI, T., HOFFER, X., GRAVIER, L., ANSERMET, J., 2004. Electrochemical Surface Modification Of Aluminium Sheets For Application To Nano-Electronic devices: Anodization Aluminium And Electrodeposition Of Cobalt-Copper. Journal of Applied Electrochemistry 34: 1007-1012.

PATERMARAKIS, G., MOUSSOUTZANIS, K., 2003. A Transport Phenomenon Analysis Criterion Predicting Pitting Appearance During Al Anodizing In Sulphate Electrolytes. Chemical Engineering Communications, 190(5): 1018-1040.

PASİNLİ, A., KÖKSAL, N.S., 2004. Aluminyum Kaplanan Çelik Malzemelerde Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi. Mühendis ve Makine, 45(536): 42-45.

POURBAİX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 644s.

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., SILVERMAN, D.C., KENDIG, M.W., 1993. Electrochemical Impedance Analysis and Interpretation. ASTM Inc., Philadelphia, 480.

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

SAVAŞKAN, T., 1996. An Investigation Of Corrosion Behaviour Of Zinc-Aluminum Alloys In %2 HCl Aqueous Solution. The Corrosion Association, 8(1-3):3-10.

SATO, F., NEWMAN, R.C., 1999. Mechanism Of Activation Of Aluminum By Low-Melting Point Elements: Effect Of Zinc On Activation Of Aluminum In Pitting Corrosion. The Journal of Science and Engineering, 55(1):3-9.

SUAY, J.J., GIMENEZ, E., RODRIGUEZ, T., HABBIB, K., SAURA, J.J., 2003. Characterization Of Anodized And Sealed Aluminium By EIS. Corrosion Science, 45: 611-624.

SUN, W., MHO, S.I., YEO, I.H., 2006. Improved Electrochemical Capacitive Characteristics Of The Carbon Nanotubes Grown On The Alumina Templates With High Pore Density. Journal Of Power Sources, 163(1):304-308.

_____., 2006. EDCL Characteristics With High Specific Capacitance Of The CNT Electrodes Grown On Nanoporous Alumina Templates. Current Applied Physics 6(6):1012-1015.

SHULGOV, V., IGNASHEV, E., GURSKAJA, E., 2006. Correlation Between Formation Conditions And Breakdown Voltage Of Anodic Oxide Films On Aluminum. Microchimica Acta, 156(1-2):147-150.

SON, I.J., NAKANO, H., OUE, S., KOBAYASHI, S., FUKUSHIMA, H., HORITA, Z., 2007. Pitting Corrosion Resistance Of Anodized Aluminium Alloy Processed By Severe Plastic Deformation. Materials Transactions, 48(1):21-28.

TSANGARAKI-KAPLANOGLOU, I., THEOHARI, S., DIMOGERONTAKIS,

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

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

TÜBİTAK BİLİMSEL ARAŞTIRMALAR MERKEZİ WEB SİTESİ, biltek.tubitak.gov.tr

WIKIPEDIA.ORG. WEB SİTESİ / www.wikipediıa.org/wıkı/aluminyum

YAZICI, B., ERBİL, M., 1991. The Corrosion Of Iron In Sulphur Polluted Syntetic Seawater. Chimica Acta Turcica, 19:207-217.

_____.,1995. Investigation Of Suitable Cathodes For The Production Of Hydrogen Gas By Electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy, 20 (12): 957–965.

_____.,1995. Hydroren Evolution at Aluminum Cathodes in Citrate Solutions. Chimica Acta Turcica, 23: 225–229.

_____.,1995. Bazı Metalllerin 2N NaCl İçindeki Katodik Davranışları. Türk Kimya Dergisi, 19: 12-19.

_____.,1998. Effect Of Thiourea on The Hydrogen Yield in Electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 23 (10): 867-872.

_____.,2003, Effect Of Some Primary Alcohols On Hydrogen Yield On Platinum Cathode in Chloride Solution, International Journal of Hydrogen Energy, 28 (11): 1213-1218.

_____.,2003. The Primary Study On The Effect Of Primer Alcohols On The Hydrogen Evolution Reaction On Silver Electrode. International Journal of Hydrogen Energy, 28: 1083-1088.

ZHANG, L., ZHANG, P., FANG, Y., 2007. Magnetron Sputtering Of Silver Nanowires Using Anodic Aluminium Oxide Template: A New Active Substrate Of Surface Enhanced Raman Scattering And An Investigation Of Its Enhanced Mechanism. Analytica Chimica Acta, 591 (2):214-218.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Adana'da doğdum. 2000 yılında başladığım Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2004 yılında mezun oldum. 2004-2005 yıllarında Çukurova Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Alan Öğretmenliği Bölümü'nde Tezsiz Yüksek Lisans eğitimi aldım. 2005 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım, aynı zamanda 2005 yılında Özel Adana Uğur Dershanesi'nde Kimya öğretmeni olarak çalışmaya başladım, halen aynı eğitim kurumunda görevime devam etmekteyim.