ETİLEN GLİKOL+SÜLFÜRİK ASİT İÇERİSİNDE 7075 ALUMİNYUM ALAŞIMI ÜZERİNDE ALUMİNYUM OKSİT TABAKASININ GELİŞTİRİLMESİ

Sevgi ATEŞ, Rasiha Nefise MUTLU, Başak DOĞRU MERT, Birgül YAZICI

Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01330 Balcalı, Adana/Turkiye

ÖZET: Bu çalışmada, 7075 aluminyum (Al) alaşımının korozyon dayanımının arttırılması amacıyla, Al yüzeyindeki oksit tabakasının geliştirilmesi hedeflenmiştir. 7075 Al'un anot, Pt katot ve Ag/AgCl'nin referans elektrot olarak kullanıldığı üç elektrot sistemine 2 V sabit potansiyel 30 dak. boyunca uygulanmıştır. Elektrolit derişiminin etkisinin belirlenmesi için 0,0;0,1;0,5;0,6;0,7;1,0;1,5 M Etilen Glikol (EG) içeren 0,4 M H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Oksit ile kaplanmamış ve kaplanmış 7075 Al'un korozyon davranışları %3,5 NaCl içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi, akım-potansiyel eğrileri yardımıyla araştırılmıştır. Elde edilen bulgulara göre; en uygun katkı derişimi 0,5 M EG 'dır ve bu çözeltide oluşturulan Al_2O_3 tabakası 7075 Al'un korozyon direncini yaklaşık 20 kat arttırmıştır.

Anahtar Kelimeler: 7075 Aluminyum, Etilen Glikol, Korozyon

THE DEVELOPMENT OF THE ALUMINUM OXIDE LAYER ON 7075 ALUMINUM ALLOY IN ETHYLENE GLYCOL+SULFURIC ACID

ABSTRACT: In this study, the development of oxide layer on 7075 aluminum alloy (Al) was aimed in order to increase the corrosion resistance of Al. A conventional three-electrode set up, exposed to atmosphere, was used for 30 minutes at 2 V potential. The 7075 Al, a platinum sheet, an Ag/AgCl were used as anode, counter and reference electrode, respectively. To determine the effect of electrolyte concentrations 0.0;0.1;0.5;0.6;0.7;1.0;1.5 M Ethylene Glycol (EG) containing in 0.4 M H_2SO_4 are used. The uncoated and coated oxide of 7075 Al corrosion behavior were investigated in 3.5% NaCl by electrochemical impedance spectroscopy,current-potential curves. The results show that; 0,5 M EG is most suitable concentration and the corrosion resistance of 7075 Al has increased about 20 times than Al_2O_3 which is obtained in this solution.

Keywords: 7075 Aluminum, Ethylene Glycol, Corrosion

1. GİRİŞ

Aluminyumun keşfi ve üretim teknolojisinin geliştirilmesi, diğer pek çok metale göre oldukça yeni olmasına rağmen günümüzde diğer tüm demir dışı metallerden daha fazla miktarlarda üretilmektedir (1,2). Tüketimde, aluminyum ve alaşımlarının demir-çelik ile mukayese edilecek duruma gelmesi, son yıllarda elektrik, kimya, tıp, inşaat, havacılık ve otomotiv sanayinde ve bunların yan kollarında her geçen gün artan bir şekilde kullanılması, bu metalin önemini gün geçtikçe artırmaktadır. Hafif metal sınıfından olan aluminyumun bu önemi, yumuşak ve demirden üç kat daha hafif, mukavemetin ağırlığına oranının yüksek olması, yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olması, kolay işlenebilirliği, korozyona dayanıklılığı, dekoratifliği, soğuk ve sıcak olarak şekillendirilebilirliği gibi özelliklere sahip olmasındandır (3).

Aluminyum malzemesinin üstün korozyon direnci doğada kendiliğinden oksit tabakası kaynaklanmaktadır (4). Bu oksit tabakası aluminyum malzemesini ileri korozyon oluşumlarına karşı korumaktadır. Ancak doğal olarak oluşan oksit tabakası son derece ince olduğundan kimyasal veya mekaniksel kuvvetlere karşı direnci düşüktür. Aluminyum yüzeyinde oluşan bu oksit tabakasını kalınlaştırarak direncini arttırmayı sağlayan birçok

teknik mevcuttur.Üç elektrot metodu bu teknikler arasında kolayca uygulanabilmesi açısından öne çıkmaktadır. Kontrollu koşullarda oluşturulan oksit tabakasının yapısı elektrolitin konsantrasyonuna, uygulanan voltaja, alaşım türüne ve elektrolit sıcaklığına bağlıdır (5,6). Son zamanlarda aluminyum yüzeyinde kontrollü olarak oluşturulan oksit tabakasının yapısına ve kalınlığına etki eden parametreler, % 3 $H_2C_2O_4$, %4 H_3PO_4, %4 H_2SO_4, % 3 CrO_3 elektrolitleri içerisinde ayrı ayrı incelenip sonuçlar karşılaştırılmıştır. İstenilen özellikteki oksit tabakasının en iyi H_2SO_4 çözeltisinde elde edildiği belirlenmiştir (7).

Bu çalışmanın amacı; 7075 aluminyum yüzeyinde daha kararlı, homojen, dış etkenlere dayanıklı Al_2O_3 tabakaları oluşturulması için üç elektrot tekniğiyle 0,4 M H_2SO_4 çözeltisine ilave edilen EG katkısının en uygun derişiminin belirlenerek, katkı ilavesiyle oluşturulan kaplamaların kararlılığının korozyon testleri ile kıyaslanmasıdır.

2. MATERYAL VE METOD

Çalışma elektrotları olarak, 0,785 cm^2 yüzey alanına sahip, (w.%) : 0,40 Si; 0,60 Cu; 0,30 Mn; 5,6 Zn; 0,50 Fe; 0,20 Ti; 2,5 Mg; 0,3 Cr bileşiminde 7075 aluminyum alaşımından hazırlanan kaplanmamış aluminyum (Al), yüzeyi oksit ile kaplanmış aluminyum (Al/Al_2O_3) çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak platin levha, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot($Ag/AgCl,Cl^-$) kullanılmıştır.

Deneyde 0,4 M H_2SO_4+X M EG (0,0;0,1;0,5;0,6;0,7;1;1,5 M) çözeltisi üç elektrot sistemi ile kaplama işleminde kullanılmıştır. Kaplanmamış ve kaplanmış elektrotların AC İmpedans ile akım-potansiyel eğrileri 0,4 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde elde edilmiştir. Korozyon testlerinde kullanılmak üzere; % 3,5 NaCl çözeltisi hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Kaplama işlemi ve AC İmpedans eğrileri ile akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi CHI 604 D Elektrokimyasal Analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

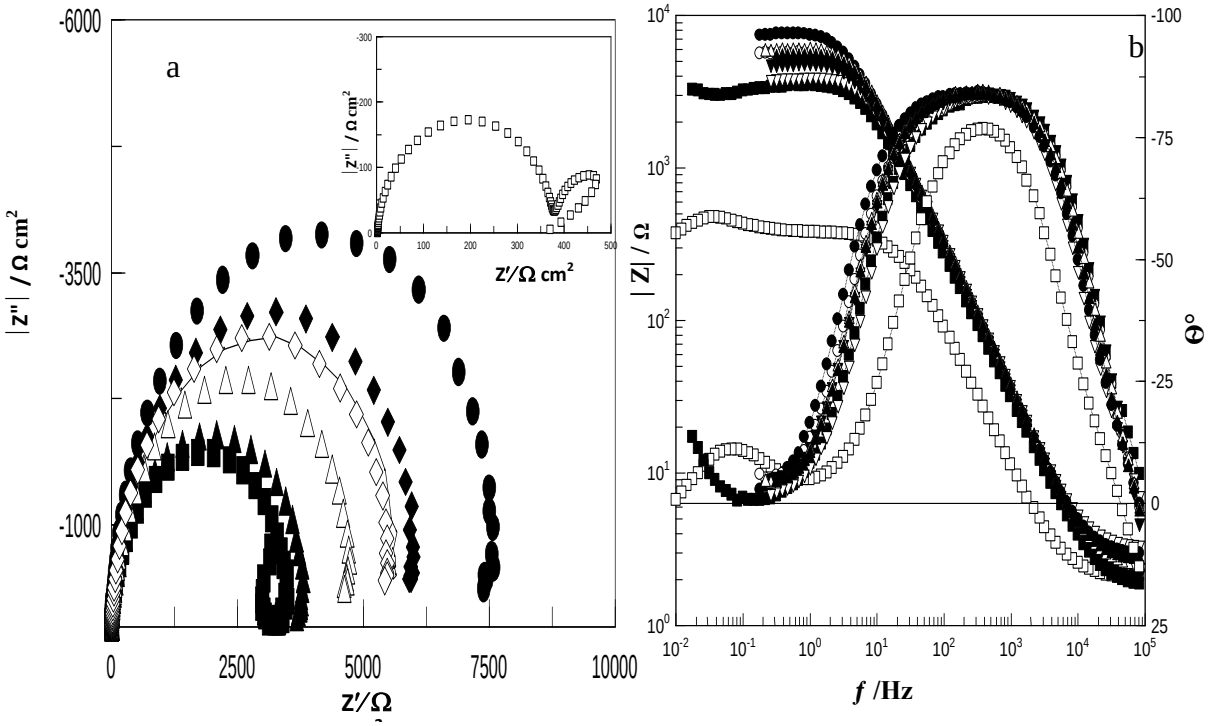
Çalışma elektrotlarını hazırlamak amacıyla; 7075 aluminyum alaşımından 1 cm çapında silindirik çubuklar 5 cm uzunluğunda kesilerek, taban alanlarından bir tanesi delinmiş ve iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece çalışma yüzeyi açıkta kalacak şekilde polyester ile kaplanmıştır. Aluminyum yüzeyinde Al_2O_3 oksit kaplaması üç elektrot sistemi ile oluşturulmuştur. Uygun katkı derişimini belirlemek için; 2 V'da,30 dakika, 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine farklı derişimlerde (0,0;0,1;0,5;0,6;0,7;1;1,5 M) EG katkısı yapılarak kaplama işlemi uygulanmıştır. En uygun katkı derişimi 0,5 M'dır. Böylece üç elektrot sistemiyle kaplanan elektrotlar, %3,5 NaCl çözeltisine daldırılarak, korozyon dayanımları belirlenmiştir. Sistemde çalışma elektrotları olarak; kaplanmamış (Al) ve kaplanmış (Al/Al_2O_3) olan aluminyum elektrotlar; karşı elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot ($Ag,AgCl/Cl^-$) kullanılmıştır. %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan elektrotlara açık devre potansiyelleri değerinde, $10^5 - 10^{-3}$ Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak, farklı saatlerde (24, 48 ve 72 saat) elektrokimyasal impedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Üç Elektrot Tekniğiyle Oksit Tabakasının Geliştirilmesinde Katkı Olarak Kullanılan Etilen Glikol (EG) Derişiminin Belirlenmesi

3.1.1. AC İmpedans Ölçümleri

Üç elektrot tekniğinde kullanılan 0,4 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisine, daha kararlı ve dayanıklı aluminyum oksit tabakası oluşturmak için, katkı olarak kullanılan EG çözeltisinin etkili olduğu en uygun derişimin belirlenmesi amacıyla değişik derişimler (0,0; 0,1 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 1 ; 1,5 M) kullanarak, 30 dk, 2 V potansiyel uygulanarak kontrollu koşullarda kaplamalar oluşturulmuştur. Kaplanmamış Al ve kaplanmış Al/Al_2O_3 elektrotların 0,4 M H_2SO_4 içerisindeki $10^5 - 10^{-3}$ Hz frekans aralığında Nyquist ve Bode eğrileri şekil 1'de verilmiştir.



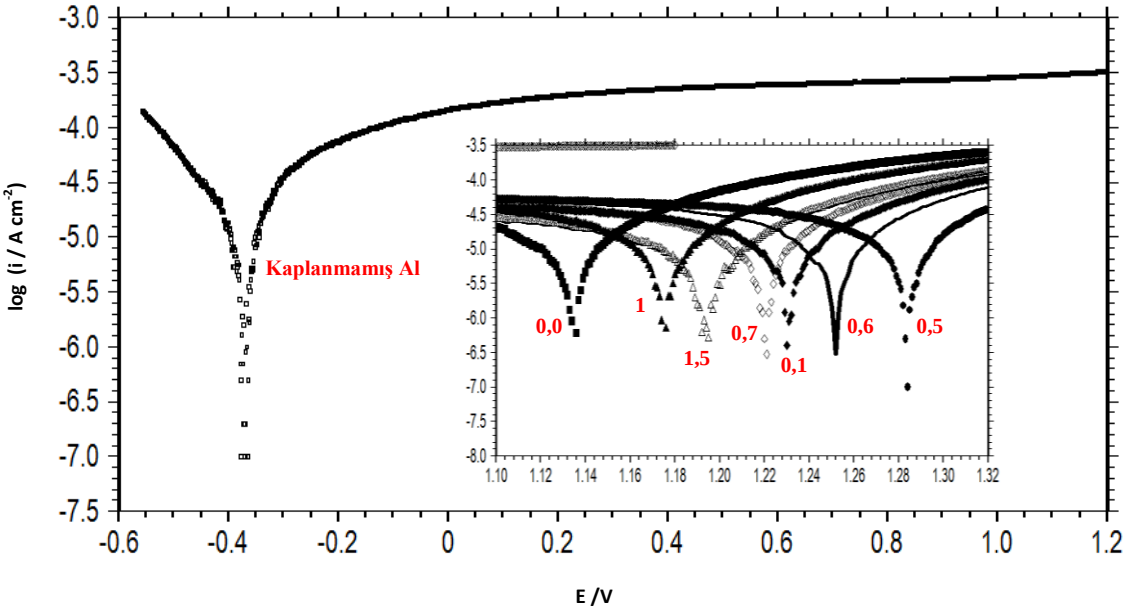
Şekil 1. Kaplanmamış Al (□) ve farklı derişimlerde (0,0(■); 0,1(–); 0,5(•); 0,6(♦); 0,7(◊); 1(Δ); 1,5(▲) M) EG içeren ortamda kaplanmış Al/Al_2O_3 çalışma elektrotlarının 0,4 M H_2SO_4 içerisindeki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal olayların aydınlatılmasında sık kullanılan bir yöntemdir. Elektrokimyasal impedans yönteminde metal yüzeyinde uygulanan küçük genlikli alternatif akım ile yüzey yapısı fazla değiştirmeden, metalin yüzeyinde oluşan direnç ve yapı hakkında bilgi sahibi olma olasılığı vardır. Bu yöntem ile belirlenen direnç, polarizasyon direnci olup; yük transfer direnci (R_t), difüz tabaka direncini (R_d), birikintilerin direnci (R_a) ve çözelti direncini (R_s) içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p = R_t + R_d + R_a + R_s$ olmalıdır (8).

Şekil 1'de verilen kaplanmamış Al için elde edilen Nyquist ve Bode diagramları incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan ikinci lup görülmektedir. Her iki lupda yarım daire şeklindedir. Elde edilen eğriden polarizasyon direnci (Rp) ~380.7 Ω cm^2 olarak belirlenmiştir. Kaplanmış Al/Al_2O_3'a ait Nyquist ve Bode eğrilerine bakıldığında; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde oluşan tam daire şeklinde bir lup görülmektedir. EG ilavesiyle birlikte oluşturulan kaplamalara ait direnç değerlerine bakıldığında; polarizasyon direncinin kaplanmamış Al'ye göre arttığı gözlenmiştir. En yüksek Rp değerinin (7555 Ω cm^2) 0,5 M EG ortamında olduğu saptanmıştır. Toplam impedans (Z) ile faz açısının (Θ) frekansla değişimini gösteren Bode diyagramları incelendiğinde faz açısının en geniş 0,5 M EG elektrolitindeki eğriye ait olduğu saptanmıştır.

3.1.2. Akım-Potansiyel Eğrileri

Üç elektrot tekniğiyle 0,4 M H_2SO_4 çözeltisine farklı derişimlerde (0,0-1,5 M) EG ilave edilerek, 30 dakika, 2 V potansiyel değerinde Al/Al_2O_3 elektrotlar oluşturulmuştur. Kaplanmamış Al ve kaplanmış Al/Al_2O_3 elektrotların 0,4 M H_2SO_4 içerisinde sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, açık devre potansiyeli ile 1,5 V'luk potansiyel aralığında, 5mV/s tarama hızıyla akım-potansiyel eğrileri Şekil 2' de verilmiştir.



Şekil 2. Kaplanmamış (□) ve farklı derişimlerde (0,0 (■) (0,1(–); 0,5(•); 0,6(♦); 0,7(◊); 1(Δ); 1,5(▲) M) EG içeren ortamda kaplanmış Al/Al_2O_3 çalışma elektrotlarının 0,4 M H_2SO_4 içerisindeki akım-potansiyel eğrileri

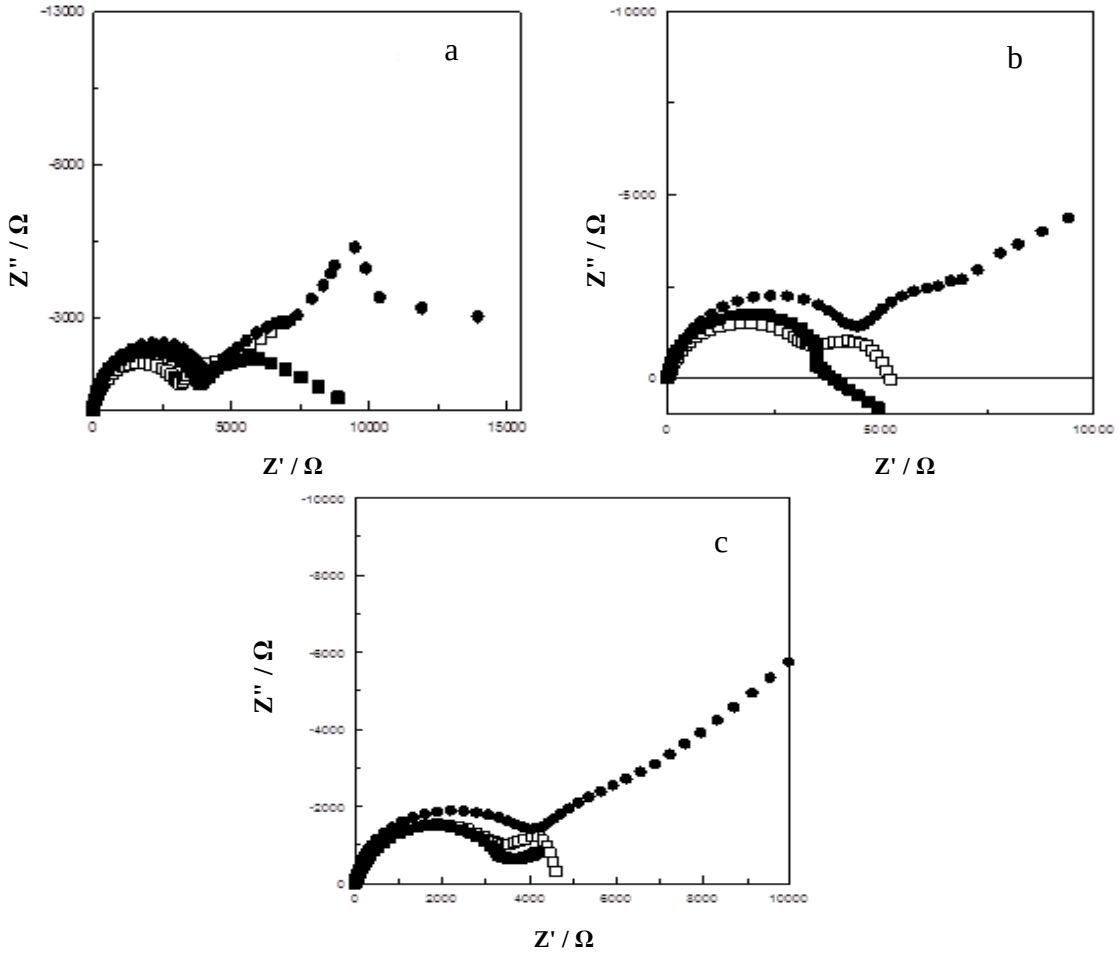
Şekil 2 incelendiğinde; kaplanmamış Al'nin çözülmesi kaplanmış Al/Al_2O_3 elektrotlara göre daha düşük potansiyellerde başlamıştır. Kaplanmış Al/Al_2O_3'a ait eğrilerden belirlenen denge potansiyelinin daha pozitif potansiyellere kaydığı görülmektedir. EG ilave edilen ortamda elde edilen eğrilerden belirlenen denge potansiyeli; 0,1 M'dan 0,5 M'a doğru artarken daha sonra azaldığı gözlenmiştir. Buna göre 0,5 M EG ortamında kaplanmış

Al/Al_2O_3 elektrodun yüzeyi daha homojen daha kararlı olduğu için denge potansiyeli en soy değerdedir.

Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde; üç elektrot sistemiyle aluminyum üzerinde daha kararlı, homojen ve daha dayanıklı oksit tabakasının en uygun 0,5 M EG katkı ortamında olduğu belirlenmiştir.

3.2. Elde edilen kaplamaların (Al/Al_2O_3'in) %3,5 NaCl İçerisinde Korozyon Davranışları

Kaplanmamış Al, 0,0 ve 0,5 M EG ilave edilen koşullarda 0,4 M H_2SO_4 içerisinde 2 V'ta 30 dakika üç elektrot tekniğiyle kaplanmış Al/Al_2O_3 elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde, 24, 48 ve 72 saat bekleme süreleri sonunda, sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, kararlı açık devre potansiyeline ulaştıktan sonra, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak, 10^5 – 10^{-3} Hz frekans aralığında ölçümlerle Nyquist Eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 3. Kaplanmamış Al(□), 0,0 (■) ve 0,5(•) M EG ilave edilmiş 0,4 M H_2SO_4 çözeltisinde kaplanmış Al/Al_2O_3 elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 24 (a), 48 (b) ve 72 (c) saat sonundaki Nyquist eğrileri.

Şekil 3'te elde edilen Nyquist diagramları incelendiğinde üç ortamda'da iki farklı bölge gözlenmiştir. Polarizasyon direnci (Rp); düşük frekans bölgesinde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan koruyucu (Al_2O_3) oksit tabakasının direncinin toplamına karşılık gelen film direnci (Rf), yüksek frekans bölgesinde poröz tabakanın porlarının direncine karşılık gelen por direnci (Rpo), yük transfer direnci (Rt) ve difüz tabaka direnci Rd dirençlerinin toplamına karşılık gelir (8). Kaplanmamış Al elektroduna ait eğriye bakıldığında; yüksek frekans bölgesinde tek bir yarım daire şeklinde bir lup, düşük frekans bölgesinde ise metal çözelti arayüzeyinde yük transferi sonucu oluşan indüktif bölge gözlenmiştir. İndüktif bölge çukur korozyonun oluştuğu ve iyonik reaksiyonların meydana geldiği bölgedir. Bu bölge doğal oksit tabakasının çözünerek agresif Cl^- iyonlarının difüzyonu sonucu oluşabilir. Bundan başka korozyon ürünlerinin difüzyonla yüzeye taşınmasıda bu bölgeyi oluşturabilen etkenler arasındadır. Kaplanmış Al/Al_2O_3 elektrotlara ait Nyguist eğrilerine bakıldığında iki lup gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde porlar içerisine oluşan korozyon ürünlerine karşı por direncine katkıda bulunan ilk lup ile düşük frekans bölgesindeki oksit tabakasına ait direnç değerlerinden oluşmuştur.

24 saat sonunda elde edilen eğrilerden belirlenen Rp değerleri incelendiğinde; EG ortamındaki Rp değeri diğer ortamlara kıyasla en yüksek değerdedir. 48 saat bekleme süresinin ardından oluşan eğrilerde; kaplanmamış Al için düşük frekans bölgesinde ikinci lup'un varlığı görülerek yüzeyinin doğal oksit tabakasıyla örtüldüğü söylenebilir. 0,0 M EG ortamda ise oluşturulan Al/Al_2O_3'da oksit tabakasının yavaş yavaş bozulmaya başladığı görülmektedir. 0,5 M EG ilave edilen koşullarda elde edilen eğri'de yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde bir açısal kısımdan oluşmaktadır. Düşük frekans bölgesinde oluşan bu açısal kısım ile örtünün yavaş yavaş daha kararlı ve daha sıkı bir konum oluşturmaya başladığını söylenilebilir. 72 saat sonunda polarizasyon dirençleri kaplanmamış ve 0,0 M EG ortamında azalış gösterirken, 0,5 EG M olduğu koşullarda ise belirgin bir değişim söz konusu olmadığından kararlı bir durum oluşturmaktadır. Böylelikle 0,5 M EG ilavesiyle elde edilen oksit tabakasının diğer ortamlara kıyasla, daha sıkı ve koruyucu bir yapı oluşturduğu söylenebilir.

4. SONUÇLAR

Elde edilen sonuçlara göre; 7075 aluminyum yüzeyinde oksit tabakasının geliştirilmesinde 0,4 M H_2SO_4 elektroliti içerisine katkı olarak kullanılan Etilen Glikol'un en uygun derişim değeri 0,5 M olarak saptanmıştır. Kaplanmamış Al, 0,0 ve 0,5 M EG ortamında oluşturulan Al/Al_2O_3 elektrotların korozyon testleri %3,5 NaCl içerisinde kıyaslanmıştır. Buna göre 0,5 M EG katkısının ilavesiyle oluşturulan oksit tabakasının korozyona karşı dayanımı diğer ortamlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Böylece 0,5 M EG katkısının olduğu koşullarda oluşturulan oksit tabakasının , metale daha etkin bir koruma sağladığı tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışmayı destekleyen, Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi (Proje No : FEF2014YL1) ve TÜBITAK 2211-C programı'na teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Zhang, G.A., Xu, L.Y., Cheng,Y.F., Electrochimica Acta, **53**, 8245–8252, 2008.
2. Doğan E., İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şubat, 2006.
3. Robert E. Sanders Jr., Technology Innovation in Aluminum Products, 21-25,February, 2001.
4. M. Range, Aaron J. Pomis., Improving engineering properties through microstructural modification, May, 2006.
5. I. Tsangaraki, Kaplanogluo., Surf. & Coat. Tech., **200**, 2634-264, 2006.
6. Akolkar R., Wang Y.M, Kuo H.H., Journal of Applied Electrochemistry, **37**, 291-296, 2007.
7. Konıeczny, J., Dobrzanskı, L.A., Labısz, K., Duszczyk, J., Journal of Materials Processing Technology, **157**, 718–723, 2004.
8. ERBİL M., "Korozyon İlkeler ve Önlemler",124-125, Poyraz Ofset, Ankara, 2012.
9. Norek, M., Stępniowski J.W., Siemiaszko D., Journal of Electroanalytical Chemistry, **762**, 20–28, 2016.