**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Sevgi ATEŞ**

# $Al/Al_2O_3$ün SÜLFÜRİK ASİT +GLİKOL İÇERİSİNDE DEĞİŞİK DERİŞİM VE POTANSİYELDE GELİŞTİRİLMESİ

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2014**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# $Al/Al_2O_3$ün SÜLFÜRİK ASİT +GLİKOL İÇERİSİNDE DEĞİŞİK DERİŞİM VE POTANSİYELDE GELİŞTİRİLMESİ

**Sevgi ATEŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

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

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

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa GÖK**
**Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.**
**Proje No:** FEF2014YL1

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

# ÖZ

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

## $Al/Al_2O_3$ün SÜLFÜRİK ASİT +GLİKOL İÇERİSİNDE DEĞİŞİK DERİŞİM VE POTANSİYELDE GELİŞTİRİLMESİ

**Sevgi ATEŞ**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
**KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Birgül YAZICI
Yıl: 2014, Sayfa: 83
Jüri : Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Melih BAYRAMOĞLU

Aluminyumun anodizasyon işlemi, metal yüzeyinde oluşan oksit tabakasının; homojen, kararlı ve dayanıklı olması için gerçekleştirilen kontrollü bir oksidasyondur. Oluşturulan $Al_2O_3$ tabakasının alüminyuma tutunması, alüminyum ile bütünleşerek oluşmasından dolayı mükemmel sonuç verir. Çok sert bir tabaka olan $Al_2O_3$ filmi,aşınmaya karşı çok dayanıklı olduğundan, alüminyuma üstün özellikler kazandırmaktadır. Bu çalışmada, sülfürik asit+ glikol çözeltisinde aluminyum'un yüzeyinde anodizing yöntemiyle oksit filminin ($Al_2O_3$) geliştirilmesi hedeflenmiştir. Uygun ortam koşulları (0,5 M Glikol derişimi, 2 V) belirlendikten sonra, 7075 aluminyum alaşımının yüzeyinde oluşturulan ($Al_2O_3$) filminin korozyon davranışları, % 3,5 NaCl içerisinde araştırılmıştır. Bu amaçla, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), akım-potansiyel eğrileri ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; 0,4 M $H_2SO_4$+0,5 M Glikol ortamında anodizing uygulanan alaşımlarda oluşturulan $Al_2O_3$ filminin korozyon dayanımı, çıplak 7075 aluminyuma göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** : Anodizing, glikol, korozyon, aluminyum

## ABSTRACT

### MSc THESIS

**DEVELOPMENT OF Al/$Al_2O_3$ AT DIFFERENT CONCENTRATION AND POTANTIAL IN $H_2SO_4$+GLYCOL**

**Sevgi ATEŞ**

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

Supervisor : Prof. Dr. Birgül YAZICI
Year: 2014, Pages: 83
Jury : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Melih BAYRAMOĞLU

The Anodizing of aluminum,the oxide coating obtained on metal surface; the controlled oxidation is occurred for homogeneous,stable abd durable. $Al_2O_3$ layer adhesion to aluminum, due to the formation integrating with aluminum results excellent. $Al_2O_3$ film has a layer of very hard, for very resistant to corrosion, has provided superior properties to aluminum. In this study,The development of oxide film on the aluminium surface was aimed with anodizing method in $H_2SO_4$+Glycol solution. After the convenient conditions were determined, $Al_2O_3$ film corrosion behavior which formed on the surface of aluminum alloy 7075, was investigated in 3.5% NaCl. This purpose, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) curves, the current-potential curves, and scanning electron microscope (SEM) images were obtained. The results show that; The corrosion performance of $Al_2O_3$ film (which have anodizing in 0.4 M $H_2SO_4$+0.5 M Glycol containing) much better than bare 7075 aluminium alloy.



**Key Words**: Anodizing, glycol, corrosion, aluminium

**TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans eğitimim süresince beni her konuda yönlendiren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım çok değerli danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her konuda desteğini gördüğüm Dr.Başak DOĞRU MERT'e, Dr.Serap TOPRAK DÖŞLÜ'ye ve çalışmalarım sırasındaki dayanışmalarından dolayı, Arş. Gör.Gökmen SIĞIRCIK, Sevim AKGÜL, ve Ayşen SARI'ya teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve her konuda desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Rasiha Nefise MUTLU'ya teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, bugünlere gelmemi sağlayan maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve bu çalışma süresince beni destekleyen aileme şükranlarımı sunuyorum.

**İÇİNDEKİLER** **SAYFA**

ÖZ ..... I
ABSTRACT ..... II
TEŞEKKÜR ..... III
İÇİNDEKİLER ..... IV
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... VI
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... XII
1. GİRİŞ ..... 1
1.1. Aluminyum Oksit Oluşturma ( Anodizing ) işlemi ..... 1
1.2. Aluminyum Tarihçesi ..... 6
1.3. Aluminyum Özellikleri ..... 6
1.4. Aluminyum'un Doğada Bulunuşu ..... 7
1.5. Aluminyum Eldesi ..... 7
1.6. Aluminyum Alaşımları ..... 8
1.7. Aluminyum Kullanım Alanları ..... 9
1.8. Aluminyum Geri Kazanımı ..... 11
1.9. Aluminyum Çeşitli Ortamlardaki Korozyonu ..... 14
1.9.1. Çukur Korozyonu ..... 15
1.9.2. Aluminyumun Potansiyel-pH Diagramı ..... 17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ..... 21
3. MATERYAL VE METOD ..... 39
3.1. Materyal ..... 39
3.2. Metod ..... 40
3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması ..... 40
3.2.2. Anodizing İşlemi ..... 40
3.2.3. Korozyon Testleri ..... 41
3.2.3.1. Elektrokimyasal ölçümler ..... 41
3.2.3.2. SEM Görüntüleri ..... 41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 43

4.1. 0.4 M $H_2SO_4$ İçerisinde Çıplak Aluminyum'un Elektrokimyasal Davranışları .....43
4.1.1. AC İmpedans Ölçümleri .....43
4.1.2. Akım-Potansiyel Eğrisi.....46
4.2. Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi.....50
4.2.1. Anodizing İşleminde Uygun Potansiyelin Belirlenmesi.....50
4.2.1.1. AC İmpedans Ölçümleri .....50
4.2.1.2. Akım-Potansiyel Eğrileri .....52
4.2.2. Anodizing İşleminde Katkı Olarak Kullanılan Glikol Derişiminin Belirlenmesi .....56
4.2.2.1. AC İmpedans Ölçümleri .....56
4.2.2.2. Akım-Potansiyel Eğrileri .....58
4.3. Anodizing İşlem Koşulları Belirlenen $Al/Al_2O_3$'in Korozyon Davranışları .....60
4.3.1. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen AC İmpedans Ölçümleri.....60
4.3.2. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri.....67
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu( SEM) Görüntüleri ve Yüzey Yapısı .....68
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....71
KAYNAKLAR .....77
ÖZGEÇMİŞ .....83

**ÇİZELGELER DİZİNİ** **SAYFA**

Çizelge 3.1. 7075 aluminyum alaşımının içeriği..... 40

Çizelge 4.1. Çıplak,Glikol içeren (0.5 M) ve içermeyen koşullarda 0.4 M $H_2SO_4$ çözeltisinde anodizing uygulanan aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde farklı süreler sonucunda elde edilen Rp, Ɵ değerleri ..... 63

**ŞEKİLLER DİZİNİ** **SAYFA**


Şekil 1.1. Aluminyum Oksit Katmanı. ....4
Şekil 1.2. Aluminyum Oksit Katmanının Yakından Görünüşü. ....4
Şekil 1.3. Gözenek Gelişmesi ve Mikrografi. ....5
Şekil 1.4. Aluminyum'un Geri Dönüşümü. ....12
Şekil 1.5. Aluminyum üzerinde oluşan bir çukurun büyümesinin elektrokimyasal mekanizması. ....16
Şekil 1.6. Aluminyum için potansiyel-pH denge diyagramı. ....18
Şekil 2.1. Elektrolit Sıcaklığı. ....24
Şekil 2.2. Elektrolit ($H_2SO_4$) konsantrasyonu. ....24
Şekil 2.3. $H_2SO_4$ içerisinde poröz anodik tabakanın yapısı ....26
Şekil 2.4. Anodize edilmiş ve anodizing uygulanmamış örneğin sertliklerinin karşılaştırılması. ....26
Şekil 2.5. Taramalı elektron mikroskobu ile Al–Cu (2.7%) alaşımının görüntüsü.. ....30
Şekil 2.6. Taramalı elektron mikroskobu ile ile Al–Cu (2.7%) alaşımının görüntüsü ....30
Şekil 2.7. 1.92 M Maloik asit elektrolit içerisinde farklı kalınlıktaki anodik oksit tabakası. ....34
Şekil 2.8. 0.3 M okzalik asit elektrolit içerisinde farklı sıcaklıklarda anodik oksit tabakası. ....35
Şekil 2.9. İki adımlı sert anodizing işleminin farklı anodizasyon potansiyeleri ile 3 farklı yoğunlukta fosforik asit içerisinde gerçekleştirilmesi sonucu oluşan 2,5 μm kalınlığında AAO tabakanın SEM görüntüleri. ....36
Şekil 4.1. Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları ....44
Şekil 4.2. Çıplak aluminyum için Nyquist ve Bode eğrileri. ....45
Şekil 4.3. Korozyon akımının, $i_{kor}$ belirlenmesi için anodik ya da katodik tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline $E_{kor}$ ekstrapolasyonu. ....47
Şekil 4.4. Çıplak aluminyum için Akım-Potansiyel Eğrisi. ....48

Şekil 4.5. Çıplak alüminyum ile farklı potansiyellerde anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri.....50
Şekil 4.6. Çıplak aluminyum ve farklı potansiyellerde anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için Akım-Potansiyel eğrileri. .....53
Şekil 4.7. Çıplak,farklı derişimlerde Glikol içeren ve içermeyen ortamda aluminyum çalışma elektrotlarına ait Nyquist ve Bode eğrileri.....56
Şekil 4.8. Çıplak,farklı derişimlerde Glikol içeren ve içermeyen ortamda aluminyum çalışma elektrotlarına ait Akım-Potansiyel eğrileri. .....58
Şekil 4.9. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 2 saat bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri .....60
Şekil 4.10. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 24 saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri... .....62
Şekil 4.11. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 48 saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri. .....63
Şekil 4.12. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 72 saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri. .....64
Şekil 4.13. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 96 saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri. .....65
Şekil 4.14. Eşdeğer devre modelleri.....66
Şekil 4.15. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 96 saat sonunda elde edilen Akım-Potansiyel eğrileri. .....67
Şekil 4.16. Çıplak Al (a), 0.4 M $H_2SO_4$ (b), 0.5 M Glikol+ 0.4 M $H_2SO_4$ (c) olduğu koşullarda anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların SEM görüntüleri. .....68

Şekil 4.17. Çıplak Al (a), 0.4 M $H_2SO_4$ (b), 0.5 M Glikol+ 0.4 M $H_2SO_4$ (c) olduğu koşullarda anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 2 saat sonunda elde edilen SEM görüntüleri.....69
Şekil 4.18. Çıplak Al (a), 0.4 M $H_2SO_4$ (b), 0.5 M Glikol+ 0.4 M $H_2SO_4$ (c) olduğu koşullarda anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 96 saat sonunda elde edilen SEM görüntüleri.....70

## SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|---|---|
| E | **:** Elektrot potansiyeli (V) |
| $E_{kor}$ | **:** Korozyon Potansiyeli |
| I | **:** Akım (A) |
| Rp | **:** Polarizasyon Direnci (ω) |
| Rs | **:** Çözelti Direnci (ω) |
| Z | **:** Toplam İmpedans |
| Z' | **:** Gerçek İmpedans |
| Z" | **:** Sanal İmpedans |
| EIS | **:** Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi |
| Θ | **:** Faz Açısı |
| *f* | **:** Frekans (Hz) |
| Rpo | **:** Poröz Tabaka Direnci (ω) |
| Rf | **:** Bariyer Tabakaya Ait Film Direnci (ω) |

# 1. GİRİŞ

Aluminyum, oldukça aktif bir metaldir($E^{o}_{Al^{+3}/Al}$ = -1,662 V,SHE). Atmosfere açık koşullarda kolaylıkla oksitlenebilir ve yüzeyinde $Al_2O_3$ filmi oluşturur. Bu film yüzeyi bir miktar sertleştirmekle birlikte çok ince olmasından dolayı hiçbir endüstriyel katkı sağlamamaktadır. Bu nedenle aluminyum ve alaşımlarının endüstriyel uygulamalar için çeşitli yüzey işlemlerine tabi tutulmaktadır. Bu yüzey işlemlerinden biride anodizing işlemidir. Anodizing, aluminyum yüzey işlem diline Almanca'dan girmiş bir terimdir. Uluslararası terminolojide "Anodik Oksidasyon" veya "Anodizasyon" olarak tanımlanır. Anodizing aluminyum için çok özel bir yüzey kaplamadır. Anodizing işlemi yüzeyde yapay bir oksit tabakası oluşturma işlemidir ve bu işlem elektrokimyasal bir prosestir.

Bu çalışmanın amacı; Aluminyum yüzeyinde oksit tabakasının sülfürik asit içerisine katkı (Glikol) ilave edilerek, anodizing işlemiyle kontrollu oluşturularak geliştirilmesidir. Sülfürik asit+Glikol içerisinde uygun koşullarda oluşturulan $Al_2O_3$ filminin, çıplak ve sülfürik asit içerisinde oluşan oksit tabakasına kıyasla en kararlı, kolay bozulmayan, dış etkenlere dayanıklı ve daha homojen özellikte film oluşturulması hedeflenmiştir. Porozitesi düşük, korozyona dayanıklı bu tabakaların kararlılığı, çıplak ve sülfürik asit içerisinde oluşan $Al_2O_3$ filmlerine göre kıyaslanması korozyon testleri ile araştırılmıştır.

## 1.1. Aluminyum Oksit Oluşturma (Anodizing) İşlemi

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

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

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

Aluminyum oksit oluşumu şöyledir;

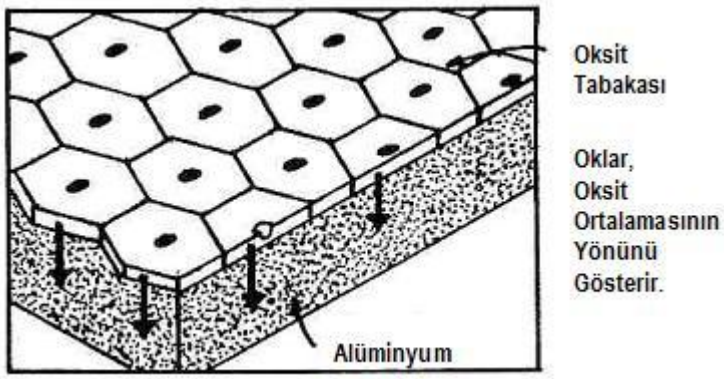
Anotta oksijen gazı salınımı gerçekleşir. Oksijen anodu kaplar çünkü bu koşullar altında en kolay enerji salınma iz yolu, oksijenin serbest bırakılmasıdır. Salınan (taze ve dolayısı ile aktif!) oksijen, temiz aluminyum yüzey ile tepkileşime geçerek aluminyum oksit ($Al_2O_3$) oluşturur (çünkü, aluminyum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

Ara yüzeyde oluşan bu ilk film tabakası, daha yoğun ve yalıtıcı doğası nedeni ile BARİYER FİLM olarak adlandırılır. Genellikle oldukça incedir (0,1 ila 0,3 mikron veya 0,000004 ila 0,000012 inç). Bu incelik nedeni ile, bariyer katman yalnızca sınırlı bir koruma sağlar ve kaplamanın inceliği ve iyi yalıtım özelliklerinin değer taşıdığı radyo kondansatörleri üretimi hariç olmak üzere, ticari uygulaması da oldukça sınırlıdır. Bu oksit katmanının kalınlığını artırmak için, başlangıçtaki bir

inçin milyonda bir birkaç basamağından öteye geçecek şekilde film yapılaşma prosesinin sürdürülebilmesi amacı ile, bu bariyer filmin çözündürülmesi veya delinmesi için bir yöntem bulunmasına gereksinim vardır. Diğer bir ifade ile istenen, bir yandan bir oksit tabakası oluşurken, prosesin devam edebilmesi için bu oksit tabakasının kimyasal olarak yeterince çözünmesini sağlayabilecek bir elektrolitin kullanılmasıdır. Yapılaşma hızı çözünme hızını aştığı müddetçe katman kalınlığı artmayı sürdürecektir. Bu denklemde tam olarak izlenen süreç iki ileri-bir geri düzenindedir. Doğal olarak her durumda proses, kaplama giderek daha kalınlaşarak, korozyona uğraması gereken aluminyuma erişmek daha da zorlaştığından ve iyonların hareket edebilmesi giderek daha da güçleştiğinden, son aşamada durma aşamasına dek varmaktadır.

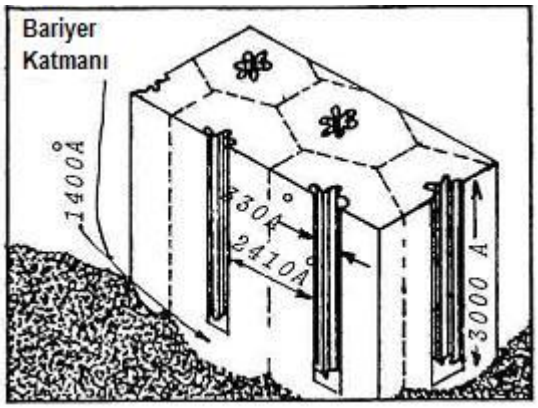
Her şey elektrolitin tipi bağlamındadır. Borik asit gibi bir elektrolit aluminyum oksidi pek az etkilediğinde sıkı ve son derece ince film. Diğer taraftan, hidroklorik asit gibi aşırı ölçüde agresif bir elektrolit kullanıldığı takdirde aluminyum çözünür ve koruyucu film yeterince hızlı biçimde oluşturulamaz.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

Bu aluminyum oksit tabakasının yapısının büyük bir önemi vardır. Bu tabaka Şekil 1.1.'de görüldüğü gibi az veya çok bir bal peteği yapısına sahiptir. Bu düzenlenme, normal bir düzenlenmedir. $Al_2O_3$ normal olarak kristal biçimli bir materyaldir. Bildiğiniz gibi doğa, yapabildiği takdirde maddeyi mümkün olduğunca serbest enerjisini düşürecek ve aynı zamanda uzayda mümkün olduğunca küçük yer kaplayacak şekilde etkilemek eğilimini sergiler. Doğa düzeni sever. İşte bu özel düzenlenme bu nedenle oluşmaktadır. Yapısal olarak bu altıgen biçimli tekne bir "alt-taneciği" ve alt-tanecikler de bir taneciği veya bütünsel film katmanı içerisindeki kristali oluşturur.




Şekil 1.1. Aluminyum Oksit Katmanı
(http://www.yuzeyislemler.com/15kitap/anodik_02.htm).

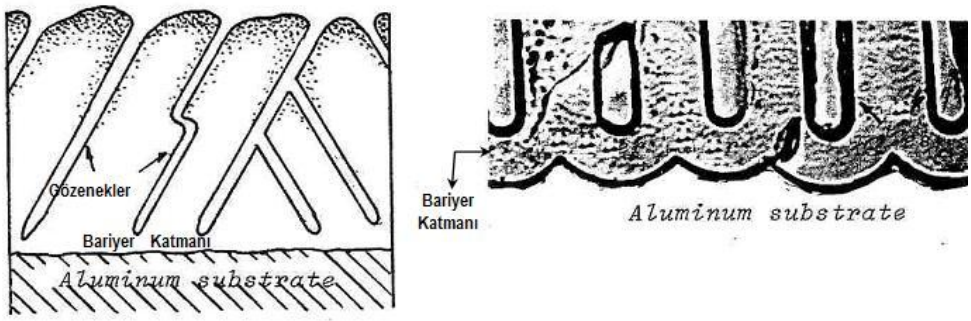
Bazı gözlemciler film yapısını kristal olmaktan ziyade amorf (biçimsiz) olduğuna inanmaktadır. Siyah noktalar, doğrudan katmanın altına dek açılan delikleri veya "gözenekleri" temsil etmektedir. Tek bir hücre bazı karakteristik boyutları ile daha ayrıntılı olarak Şekil 1.2'de görülmektedir. Yalnızca hücre yüksekliği şeklen orantılı değildir (çünkü yükseklik son derece küçüktür), bunun dışında her şey doğrudur. Bu şekle baktığınızda fark etmeniz gereken bir husus da, aluminyum oksit hücrelerinin aşağıya doğru, aluminyum metalinin içine yönelecek şekilde gelişme gösterdikleridir. Diğer sözcüklerle, kaplama içeriden kalınlaşmakta, dışarıdan kalınlaşmamaktadır.




Şekil 1.2. Aluminyum Oksit Katmanının Yakından Görünüşü
(http://www.yuzeyislemler.com/15kitap/anodik_02.htm).

Doğal olarak bir bal peteğinde, her alanda böylesi bir mükemmellik yoktur. Hiçbir şey daima mükemmel değildir: Şekildeki gözenekler direkt olarak aşağıya

yönelmiş doğrultuda görünebilirler ancak unutulmamalıdır ki, bu bir idealize edilmiş çizimdir. Gerçekte, üzerinde gelişmiş oldukları aluminyum kristali başlangıçta belirli bir açısal konumda bulunduğundan, bu gözeneklerin de izledikleri doğrultu dikeyden farklı bir açı oluşturmaktadır. Gerçekte bazı gözenekler diğer gözeneklerle birleşmektedir. Gözeneklerin daha yakından görünümleri Şekil 1.4.'deki gibidir. Ancak böylesi bir durum filmin tüm yapısı için söz konusu değildir. Uzun yıllar boyunca bu mikroskopik boyut altı gözeneklerin varlığından kuşku duyulmuşsa da, bu gün için varlıkları her türlü kuşkudan uzak olarak saptanmıştır. Şekil-1.3.(b) bir elektron mikroskopu sayesinde alınan görüntüyü yansıtmaktadır.




(a) (b)

Şekil 1.3.Gözenek Gelişmesi (a) ve Elektron Mikrografi (b) (http://www.yuzeyislemler.com/15kitap/anodik_02.htm).

Şekil 1.3.(a) açıklıkla bu gözeneklerin ve üzerinde yer aldıkları bariyer katmanının düzenliliğini göstermektedir. Dantelleşme etkisi, etkileşimin olduğu yerde aşağı doğru inen boru hatları gibi etki gösteren gözeneklerin üstündeki katmanın gelişmesinin sonucudur.

Elektrolit aluminyumu iyonize eden elektrik akımı ile birlikte gözenek içerisinden akmaktadır. Etki, dantelleşme biçimi sonucu oluşacak şekilde, çevrenin tam merkezinde en yüksek, çevre sınırlarında da en düşüktür. Hemen yakındaki ara yüzey üzerinde yeni bir bariyer katman oluşmakta ancak elektrolitin kimyasal etkisi, gözenek deliği biraz daha derinleşecek şekilde devam etmekte ve nihayet akım akışı duruncaya dek proses yinelenmektedir. Bunun anlamı, akımı kesseniz de, kesmeseniz de gözeneklerin, akımı kesecek kadar derin ve tıkalı duruma gelmeleridir ( http://www.yuzeyislemler.com/15kitap/anodik_02.htm).

### 1.2. Aluminyum’un Tarihçesi

İsmini Yunanca alum mineraline verilen isim olan "alumen" den almıştır. İlk olarak 1825`de Hans Christian Örsted tarafindan 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.

### 1.3. Aluminyum'un Özellikleri

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

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

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

### 1.4. Aluminyum'un Doğada Bulunuşu

Aluminyum, yer kabuğunda en çok bulunan üçüncü elementtir. Bunun anlamı, insan var oldukça, yeterli aluminyum her zaman var olacaktır. Günümüzün en geçerli aluminyum 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 aluminyum eldesi için de çalışmalar devam etmektedir. Yerkabuğunda bol miktarda (%7,5 - 8,1) bulunmasına rağmen serbest halde çok nadir bulunur ve bu nedenle bir zamanlar altından bile daha kıymetli görülmüştür.

### 1.5. Aluminyum'un Eldesi

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

Alümina tesisleri, genellikle boksit cevherlerinin yanına kurulur. Madenden çıkarılan boksit cevheri, sudkostik eriyiği ile muamele edilerek aluminyum hidroksit eldesi gerçekleşir. Bu işlem sonucunda oluşan erimeyen kalıntılar (kırmızı çamur) ayrılır ve aluminyum hidroksitin kalsinasyonu ile "alümina" (aluminyum oksit) elde edilir.

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

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

Yukarıda sözedilen işlemler ile elde edilen aluminyum "birincil aluminyum" (primary aluminium) olarak tanımlanır. Aluminyum, ekstrüzyon, haddeleme ve döküm işlemleri ile çeşitli yarı- ürün ve ürünler haline dönüştürülür. Ekstrüzyon yöntemi ile çeşitli kesitlerde aluminyum profil, çubuk, boru, lamalar ve filmasin elde edilir. Aluminyum, ekstrüzyon işlemine çok uygun bir metaldir. Böylece, kullanım amacına uygun şekil ve ölçülerde pek çok ürün, başka bir biçimlendirme işlemine gerek kalmadan ekonomik bir şekilde üretilir.

### 1.6. Aluminyum Alaşımları

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

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

sıcak dayanımı yükselir, akıcılığı artar. Silisyum miktarı artınca işlenmeye karşı sertlik meydana gelir.

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

### 1.7. Aluminyum'un Kullanım Alanları

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

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

Aluminyumun sağlamlığı yanında sahip olduğu dekoratif görünüm, anodik oksidasyon ile bir bakıma ölümsüzleşir. İnşaat sektöründe; aluminyum ekstrüzyon, yassı-ürünler ve döküm ürünleri kapı/pencere doğramaları, cephe/çatı kaplamaları ve aksesuarların yapımında kullanılır. Aluminyum, en kullanışlı ambalaj malzemelerinden birisidir. Aluminyum, kontenyer imalatından ilaç kutularına kadar çok çeşitli ambalaj uygulama alanına mükemmel cevap verir. Banyoda diş macunu tüpünden, marketlerdeki sayısız ürünler (çikolata vb.) mutfakta folyoya sarılı fırın yemekleri ve buzdolabındaki soğuk meşrubatlara kadar, aluminyum pek çok ürünü sarar ve korur. Aluminyum, ulaşım sektöründe taşıt araçlarının üretiminde kullanılan en önemli malzemelerden birisidir. Aluminyum kullanımının yaklaşık % 25'i taşıt araçlarının üretimine aittir. Taşıt araçları ne kadar 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 L 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, otoyol parafet ve köprülerinde aluminyum kullanımı artmaktadır. Deniz araçlarında, özellikle teknelerde aluminyum süper-yapı sistemleri ile ağırlık merkezi daha aşağıya çekilmekte ve böylece teknenin dengesi artırılmakta ve daha çok kullanım hacmi sağlanmaktadır. Küçük teknelerin ve yatların yelken direkleri aluminyumdan yapılmaktadır. Bir uçağın ağırlıkça % 70'i aluminyumdan oluşmaktadır. Aluminyum alaşımlarının hafifliği yanısıra sağlamlığı, uçakların ve dolayısı ile havacılık sektörünün gelişmesine en büyük katkıyı yapmıştır. Duraluminyum (aluminyum-bakır) alaşımlarından sonra gelecekte en önemli uçak malzemesi aluminyum-lityum alaşımlan olacaktır. Aluminyum-lityum alaşımlan ile, uçakların % 15 hafiflemesi mümkündür. Aluminyum son derece iletken bir metaldir. Bu nedenle, tüm aluminyum kullanımının Avrupa'da % 10'u, ABD'de % 9'u, Japonya'da % 7'si elektrik ve elektronik sektöründe kullanılmaktadır. Aluminyumun bu alanda en çok kullanıldığı yer, elektrik nakil hatlarıdır. Çelik özlü aluminyum iletkenler, yüksek voltajlı elektrik nakil hatlarında tercih edilen tek malzeme olmuştur. Aluminyum, yeraltı kablolarında, elektrik borularında ve motor bobin sarımında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Elektronikte, aluminyum kullanım yerleri arasında, şaseler, yongalar, transistör soğutucuları, data kayıt diskleri ve elektronik cihazların kasaları bulunmaktadır. Makina elemanları uygulamalarında, yüksek dayanım/ağırlık oranı, korozyona dayanımı ve işleme kolaylığı, aluminyumun üstün özellikleridir. Hafifliği nedeniyle, büyük ve tek parçaların manüpülasyonu mümkün olur. Hassas toleranslarda işleme kolaylığı sayesinde, standart birimlerden büyük parçaların yapılması mümkün olur. Karmaşık kesitli parçaların üretiminde, aluminyum ekstrüzyonu büyük avantajlar sağlar. Vites kutuları, motor blokları ve silindir kafaları kolaylıkla aluminyum döküm ile yapılır. Son uygulamalarda krank mili yataklarında aluminyum kullanılması, bu parçaların uzun ömürlü olmasını sağlamıştır. Son yıllarda otomotiv piyasasında yanlışlıkla "çelik jant" denilen gösterişli, parlak, boya ve bakım gerektirmeyen "hafif alaşımlı" jantlar "aluminyum"dur.

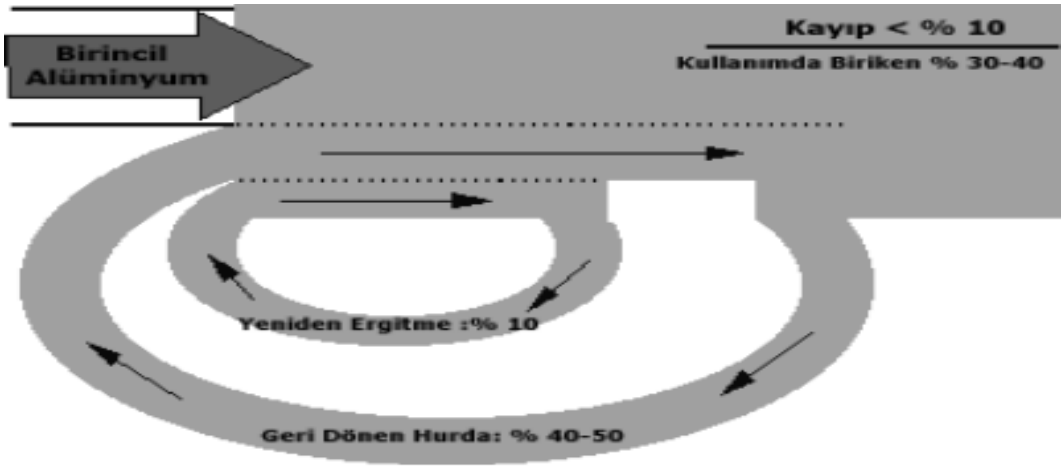
### 1.8. Aluminyumun Geri Kazanımı

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

1.İşlem ve döküm ürünlerinin üretimi sırasında oluşan geri kazanma olasılığı %100 olan Yeni Hurda,

2.Kullanım ömrünü doldurmuş geri kazanma olasılığı yapısı, şekli ve et kalınlığına göre %30-95 arasında değişen Eski Hurda

Bir ülkede değerlendirilen yeni hurda miktarı aluminyum sanayiinin kapasitesi ve kapasite kullanım oranı ile; eski hurda miktarı ise ülkenin aluminyum geçmişi ile doğru orantılıdır. Aluminyumun geri dönüşümü ile ilgili uygulamalar iki kategoride tanımlanmaktadır: Kapalı ve Açık Döngü Geri dönüşüm




Şekil 1.4. Aluminyumun Geri Dönüşümü.

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

vardır. Kapalı ve açık döngü geri dönüşüm arasında seçim yapılırken, metalin en yüksek artı değeri kazanması için piyasadaki hurda yeterliliği, geri dönüşümün ekonomikliği gibi hususlar dikkate alınmaktadır.

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

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

### 1.9. Aluminyumun Çeşitli Ortamlardaki Korozyonu

Korozyon, metalin çözeltiye geçmesidir. Bağışıklık, metal potansiyeli metalin çözeltiye geçmesini önleyecek kadar düşük olmasıdır. Pasiflik ise, bir metalin yüzeyinin bir oksit tabakası ile kaplanması sonucu, metalin daha pozitif bir potansiyel kazanmasıdır. Bir metal veya alaşımın termodinamik olarak tepkime vermesi gereken bir ortamda korozyona karsı koyması olayıdır. Bir metal korozif ortama konulduğunda ya korozyona uğrar, ya çözeltiden hiç etkilenmez (bağışıklık) ya da pasifleşir.

Aluminyum alaşımları tarafından gösterilen yüksek korozyon direnci, koruyuculuğu fazla olan oksit filminin oluşmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu filmin moleküler hacmi yaklaşık olarak aluminyum hacminin 1,5 katı olup dolayısıyla sıkışık bir yapıda 18 bulunmaktadır. Aluminyumun pH'ın 4 ile 8,5 değerleri arasındaki su içerisinde $Al_2O_3.2H_2O$ şeklinde bir filmle pasifleşmiş konumdadır. Bu sınırlar sıcaklık ve mevcut oksit filminin yapısına bağlıdır. Sulu bir çözeltiye daldırılan aluminyum yüzeyindeki ilk korozyon ürününün aluminyum hidroksit olduğu ileri sürülmektedir. Aluminyum hidroksit daha sonra hidratlaşmış oksite veya oksit katmanlarına dönüşür (Polat, 1997).

Sıcaklık ve çözelti türbülansı gibi çevresel etkenler aluminyumun korozyon direnci üzerinde önemlidir. Aluminyum alaşımının kendisiyle ilgili etkenler içerisinde; yüzeyin hacmi, ortam, yüzeyin ısı kapasitesi, alaşım katkı etmenleri ve yüzey bozuklukları sayılabilir.

Aluminyumun amfoterik özelliği nedeniyle asitli ve bazlı ortamlarda çözünür. Asitli ortamdaki çözünme, bazlı ortamlara göre daha küçüktür. Bazlı çözeltiler ise aluminyum için çok daha koroziftir. Ortamda aktifleyici iyonlar bulunuyorsa korozyon daha da artar ve metal hidrojen çıkısı ile hızla çözünür. Bu nedenle bazı ortamlarda aluminyum kullanımı olanaksızdır denilebilir (Polat, 1997).

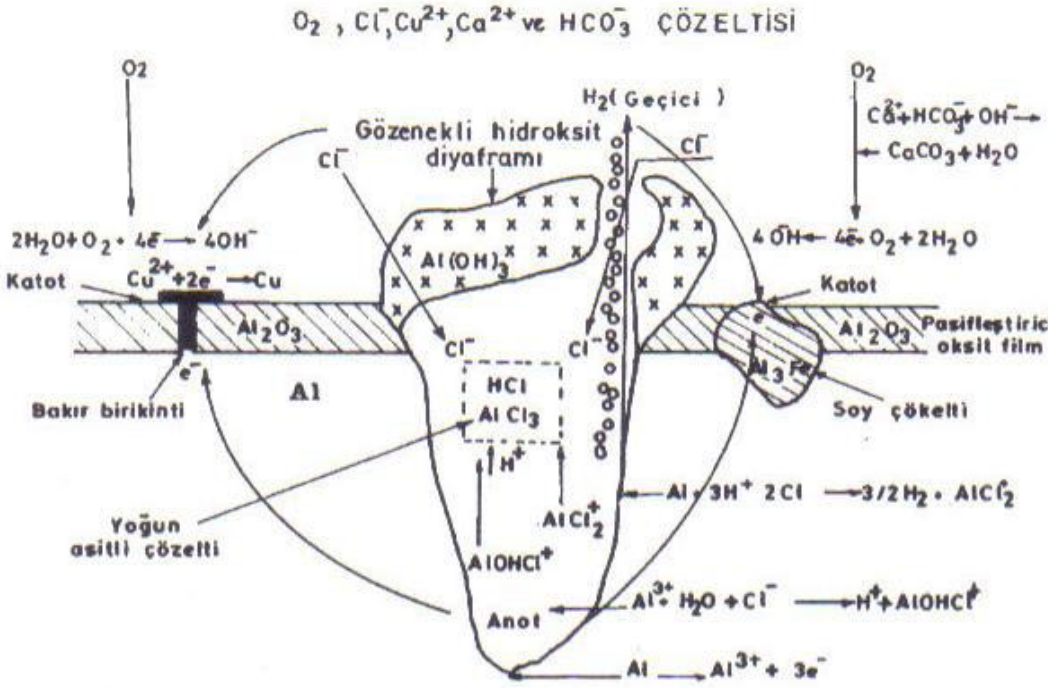
Özellikle klorür gibi aktif iyonların bulunduğu çeşitli sulu çözeltilerde, bu iyonların oksit içine kolayca girmesi nedeniyle, oksit dayanıklılığını yitirmekte ve aluminyumun çukur, aralık korozyonu ve gerilimli korozyon çatlaması gibi yerel korozyonuna sebep olmaktadır. Bunlardan özellikle çukur korozyonu çok tehlikeli sonuçlar doğurur (Üneri, 1990).

### 1.9.1. Çukur Korozyonu

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

Metal yüzeyinde çukur korozyonunun olabilmesi için metalin çukur oluşturma potansiyeli ya da “pasiflik bozulma potansiyeli” denilen belirli limit bir potansiyele sahip olması gerekir. Söz konusu potansiyel genel olarak transpasivasyon potansiyeli olarak da bilinir. Ancak bu potansiyelden daha küçük potansiyellerde de (kritik çukur oluşma potansiyeli) çukur oluşması gerçekleşebilir.

Oksit filmi içinde belirli bir bozuk bölgede adsorplanan klorür ($Cl^-$) gibi aktifleyici bir iyon çukur korozyonunu başlatır. Çukur oluşma potansiyeline ulaşıldığında, oksit filminin ince olduğu bölgelerde elektriksel alan çok yüksek olacağından klorür gibi aktifleyici iyonları adsorpsiyonu kolay olur. Adsorplanan $Cl^-$ iyonu oksit içine kolayca difüzlenir ve oksit filminin bölgesel çözünmesi başlar. Çukur oluşumunun hemen ardından büyüme otokatalitik olarak sürer (Erbil, 1985).




Şekil 1.5. Aluminyum üzerinde oluşan bir çukurun büyümesinin elektrokimyasal mekanizması (Üneri, 1998).

Çukur içinde metal hızla çözünürken, metal yüzeyinde oksijen indirgenir. Bu olay kendiliğinden başlar ve genişler. Çukurcuk içinde metalin hızla çözünmesiyle çok miktarda artı yüklü iyonlar oluştuğundan elektriksel nötrlük koşulunu korumak için çukurcuk içine klorür iyonları göç eder. Çukurcuk içinde $AlCl_3$ derişimi artınca hidroliz sonucu hidrojen iyonu derişimi artar. Pasifleşme potansiyeli genel olarak yükselir. Hidrojen ve klorür iyonlarının her ikisi de metal ve alaşımlarının çözünmelerini kamçılarlar. Zamanla bütün olay hızlanır. Derişik çözeltilerde oksijenin çözünürlüğü gerçekte çok az olması dışında çukur içine oksijen difüzyonu olmadığından, oksijen çukurcuk içinde değil metal yüzeyinde indirgenir. Çukur

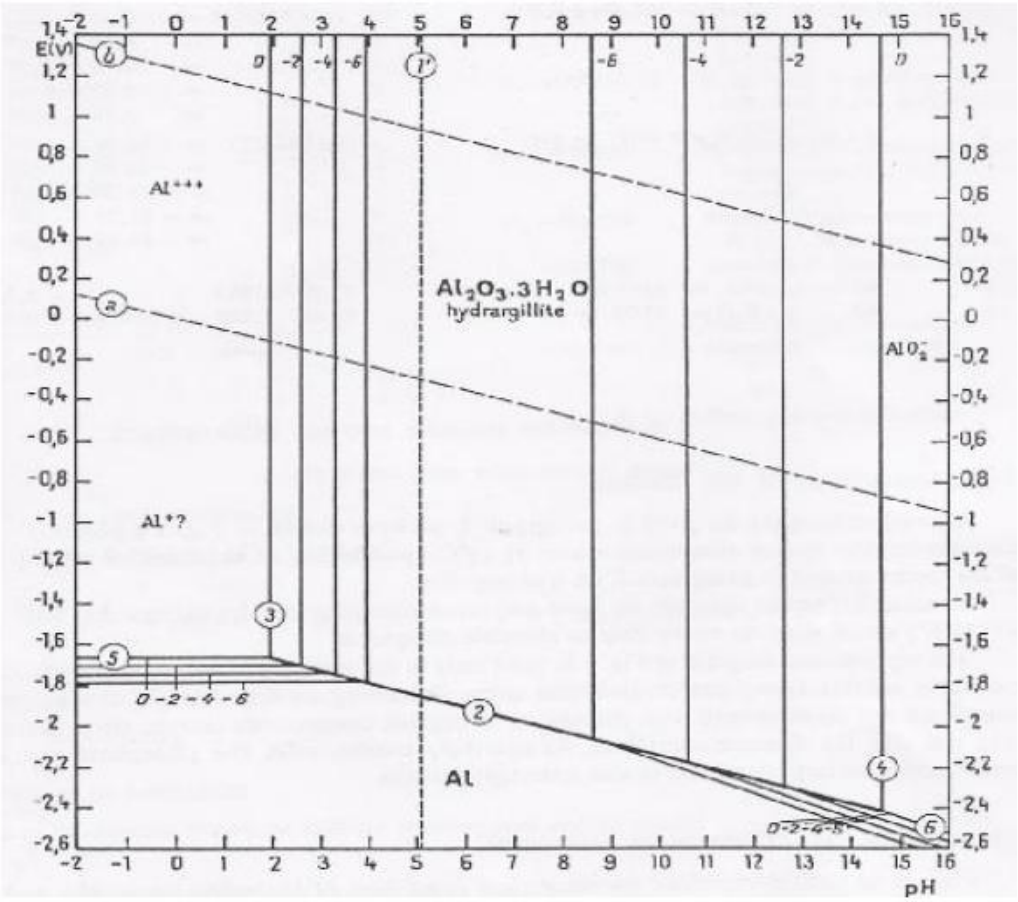
içinde ise hidrolizle oluşan hidrojen iyonunun indirgenmesi gerçekleşir. Metal yüzeyinde oksijen indirgenmesi metal yüzeyinin oksitle kaplanmasına neden olur ve korozyonu azaltır, yani metal yüzeyinde oluşan bu çukurcuklar metalin geri kalan kısmını katodik olarak korurlar. Çukurcuğun ağzında, kubbe biçiminde oluşan hidrat katmanı, çukurcuk içindeki çözeltinin seyrelmesini önler ve böylece çukur içinde korozyonunun devam etmesini sağlar

Çukur korozyonunda aşağıdaki tepkimeler oluşmaktadır.

1) $Al+3H^{+} +2Cl^{-} \rightarrow 3/2\ H_2 + AlCl_2^{+}$ (1.1)
2) $Al^{+3} + 3H_2O + Cl^{-} \rightarrow H^{+} + AlOHCl^{+}$ (1.2)
3) $Al \rightarrow Al^{+3} + 3\ e^{-}$ (1.3)
4) $2H_2O+O_2+4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ (1.4)

### 1.9.2. Aluminyumun Potansiyel –pH Diyagramı

Korozyon olayını açıklamak için Pourbaix çözelti pH'sına karsı elektrokimyasal tepkimelerin elektrot potansiyellerini grafiğe geçirerek sulu çözeltilerde çeşitli elementlerin termodinamik kararlılık bölgelerinin ayrılabileceğini göstermiş ve pek çok metal için 25°C' da saf su ortamında potansiyel-pH grafikleri elde edilerek Pourbaix Atlası adı altında toplanmıştır (Üneri, 1981). Bu diyagramlara Pourbaix Diyagramları veya potansiyel-pH diyagramları denir. Bir metalin elektrot potansiyeli ile içine daldırılmış olduğu elektolit'in pH derecesine göre termodinamik verilerden yararlanarak çizilen diyagramlardır. Bu diyagramlarda metalin ve korozyon sonucu oluşan bileşiklerin kararlı olduğu alanlar belirlenir.




Şekil 1.6. 25 ºC de aluminyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı

Aluminyum asitli ortamlarda hidrojen tepkimesi ile korozyona uğrar. Korozyon azalan pH değeri ile artar. Asitlerin önemli bir bölümüne dirençli olmayan bu metalin, nitrik asit içinde pasifleşerek korozyona dirençli hale geldiği görülür. Aluminyum derişimi %80'in üzerinde olan nitrik asitli ortamlarda güvenle kullanılır. Asetik asit, formik asit , sitrik asit, tartarik asit ve yağ asitleri aluminyumun dirençli olduğu asitli ortamlar için verebilecek diğer örnekleridir. HCl, HBr, $H_2SO_4$, $HClO_4$, $H_3PO_4$ ve Oksalik asit içeren ortamlar ise dayanıklı değildir.

Bazlı ortamlarda ; $Ca(OH)_2$, $(NH_4)_2S$, $Na_2SiO_3$ ortamlarında direnç gösterirken, LiOH, NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ olan koşullarda dirençli olmaması aluminyumun ilginç özelliğidir. Bunun nedeni $Al^{+3}$ iyonlarının hidroksil iyonları ile tepkimeye girerek suda çözünür $AlO_2^-$ iyonlarına dönüşmeleridir. Bu koşullar koruyucu oksit filminin oluşması ve yüzeyde tutunmasını zorlaştırır.

Tuz çözeltilerinde; nötr veya nötr'e yakın tuz çözeltileri (pH=5-8,5), $NH_4$, Na, K, Ca, Ba, Mg, Mn, Zn, Cd ve Al'un sülfat, nitrat, fosfat ve asetatları olan ortamlarda aluminyum alaşımları oda sıcaklığında fazla etki etmezler. $Cl^-$ ihtiva eden çözeltiler, Hg, Sn, Cu, Ag, Pb, Co, Ni gibi ağır metal tuzları olan ortamlara karşı dayanıksızdır (ÜNERİ, 1998).

# 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

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

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

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

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

- $2Al^{+3} + 9\ H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 6H_3O^+$ (2.1)

- $6F^- + 6H_3O^+ \longrightarrow 6HF + 6H_2O$ (2.2)

- $Al^{+3} + nHF \longrightarrow n\ H^+ + [AlF_n^-]^{(n-3)-}$ n=6,5,4 (2.3)

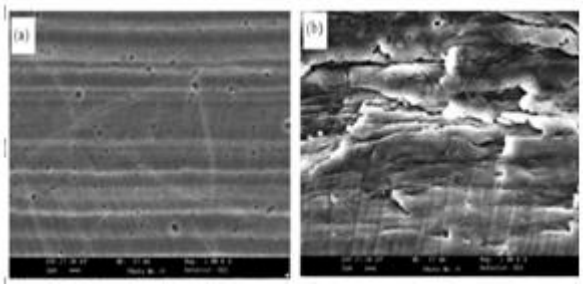
Elde edilen sonuçlardan elektroliti karıştırmanın etkinliği arttırdığını belirlemişlerdir. Ayrıca $NH_4F$ derişimine bağlı olarak oksit oluşum voltajının değişmesine rağmen por yapısının değişmediği ifade edilmiştir. Bu porların ve çukurcukların tıkanması meydana gelen sorunların giderilmesinde önem taşımaktadır. Bu nedenle A. Timinskas ve ark; 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) elektro kaplama işlemini alternatif çift potansiyostatik puls yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Porlarda bakır 0 ile –0,4 V

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

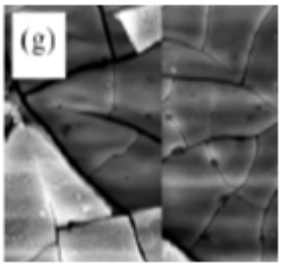
Bocchetta ve ark. (2002), Anodizing yöntemiyle 0,15 M okzalik asit çözeltisinde aluminyum oksit membran oluşturmuşlardır. SEM analizleri oksit tabakasının metal ara yüzeyi ile çözelti ara yüzeyinin farklı yapılarda olduğunu göstermiştir. Oksitin bariyer tabakasının fosforik asit çözeltisinde çözünmesinden sonra metal ara yüzeyinde yaklaşık 90 nm'lik dairesel çukurlar tespit etmişlerdir. Por sayısının sıcaklıktan bağımsız olduğunu ve yaklaşık $4x10^3$ por/$m^2$ olduğunu belirlemişlerdir.

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

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



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




Şekil 2.2.Elektrolit ($H_2SO_4$) konsantrasyon 25% (wyw) (Djozan ve ark. 2003).

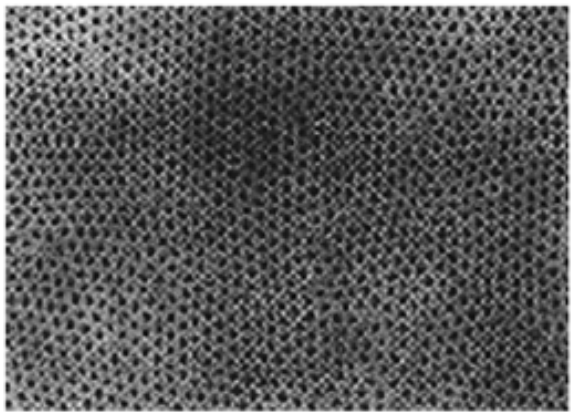
Her bir aluminyum tüp'ünün iç yüzeyinde oluşan poröz ve kararlı tabakanın kalınlığını 45 µm olarak bulmuşlardır. Aluminyum iç yüzeyinde oksit tabakasının kalınlığı 18 V'dan 35 V'a doğru gidildikçe azalmıştır. %5-25 derişimlerde sülfürik asit elektroliti kullanılmıştır. Buna göre %16 sülfürik asit elektroliti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

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

Moutarlier ve ark. (2003), Sülfürik asit anodizing işleminde molibdatın konsantrasyonuna bağlı olarak $Al_2O_3$ oluşumunu ve korozyon davranışlarını incelemişlerdir. 150 g/L $H_2SO_4$ çözeltisine farklı konsantrasyonlarda $Na_2MoO_4$ (0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 M) ilave ederek anodizing çözeltisi oluşturulmuştur. 2024 Al

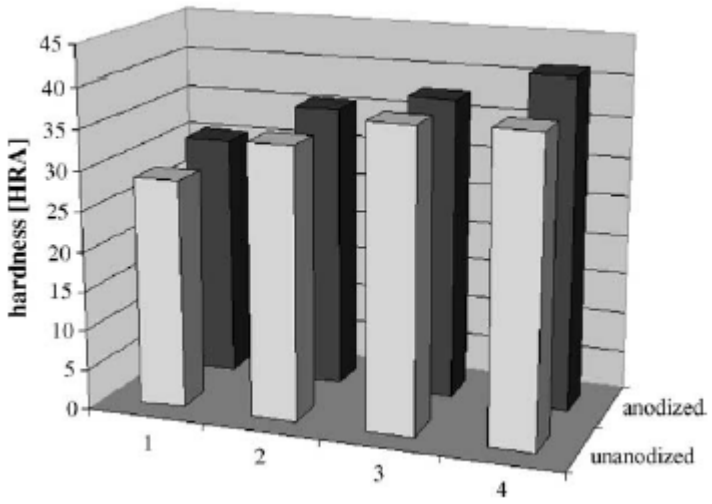
alaşımlar siklik voltametri yöntemiyle anodik oksitle kaplanmıştır. Oluşturulan kaplama kalınlığı SEM ile tespit edilmiştir. Artan molibdat konsantrasyonu ile anodik film kalınlığı belirgin bir artış göstermiştir. Anodizing uygulanan aluminyum örneklerin NaCl çözeltisinde akım potansiyel davranışlarını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

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



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

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




Şekil 2.4. Anodize edilmiş ve anodize uygulanmamış örneğin sertliklerinin Karşılaştırırılması (Konieczny ve ark. 2004).

$AlSi_{12}$ döküm alaşımı, $AlSi_{12}$ yüksek basınç altında döküm alaşımı; $AlSi_9Cu_3$ yüksek basınç altında döküm alaşımı; $AlSi_9Cu_3$ döküm alaşımı.

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

Ren ve ark. (2004), Anodizing uygulanmış 2024 aluminyum alaşımın farklı derişimlerdeki NaCl çözeltilerinde, korozyon sonucu oluşan çukurların yapısını ve elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. 2024 aluminyum alaşımı 180 g/L $H_2SO_4$ çözeltisinde 20$^oC$'de, 15 mA/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.

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

Chen ve ark. (2006), Anodizing işlemi uygulanmış aluminyumda Al-Ti kompozitinin elektriksel özelliklerinde anodizing voltajının etkisini incelemişlerdir. Al-Ti kompozitinin oksit filmi 10-90 V potansiyel aralığında optik emisyon spektroskopisi yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Deneyde hidroliz çökelmesinin

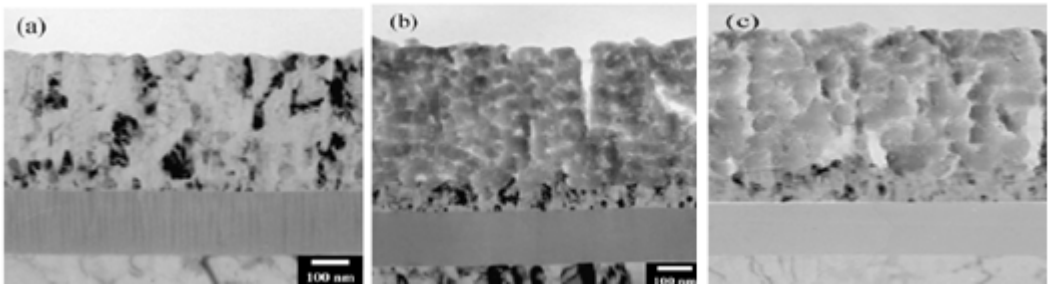
sağlanabileceği parametrelerin olduğu $Ti^{+4}$ içeren çözeltiye, daldırılmış 100 µm kalınlığında 2 $cm^2$ alana sahip aluminyum folyo kullanılmıştır . Al-Ti kompozit oksit filminin kapasitansı 25 $^oC$ de 15% amonyum adipat çözeltisinde 100 Hz'de aluminyum levha ve karşı elektrot kullanılarak ölçülmüştür. Al-Ti kompozit oksit filminin toplam kalınlığı anodizing işlemindeki potansiyel değeri ile artığı sonucuna varmışlardır. 50 V değerinde Al-Ti kompozit oksit filminin 21 nm derinliğinde, 80 V da bu değerin 38 nm derinliğinde olduğunu rapor etmişlerdir. 85 $^oC$'de 50 $mA/cm^2$ sabit akım yoğunluğunda 70 V potansiyel değerinde anodizing işlemi uygulandığında Al-Ti kompozit oksit filminin yapısında parçalanmalar gözlenmiştir.

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

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

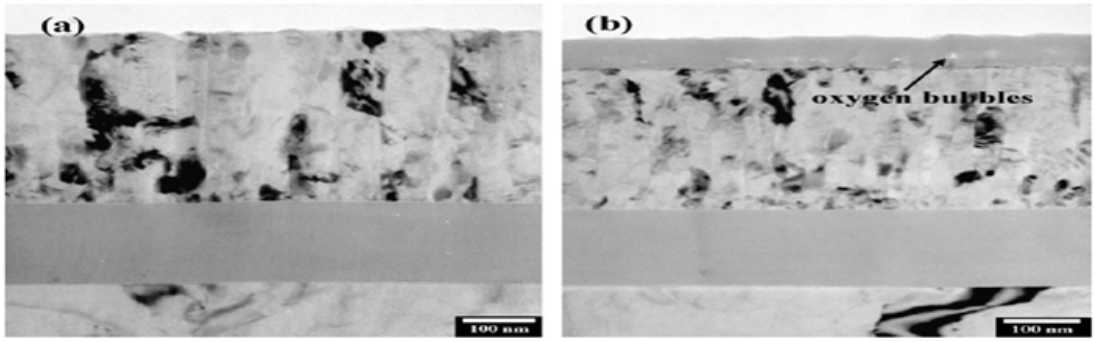
Jiang ve ark. (2007), Kromik asit anodizing işlemi ilk ticari elektrolit olup, 1923'de patent almıştır. Bunu sülfürik asit anodizing işlemi takip etmiş, 1927 de ilk patent alınmıştır. 1950 yılının ortasında okzalik asit, Japon araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Günümüzde halen anodizing işlemlerinde, bu asitler kullanılmaktadır. Bu elektrolitler yanında fosforik ve borik asitlerin kullanıldığı anodizing işlemleri de bulunmaktadır. Bu uygulamalardan biri de; Boeing'in Borik Sülfürik Asit Anotsal Koruma (BSAA) yöntemidir. Bu yöntemde sülfürik asit banyolarına borik asit katkıları yapılmaktadır. Bu asitler kromik asit vb. çevreye zararlı elektrolitlere alternatif oluşturmuştur. Bu karışım asitlerin kullanıldığı çalışmalarda kromik asit anodizing işlemi ile elde edilen oksit kalitesinde kaplamalar elde edilebilmektedir. İşlemde kaplama kalitesini etkileyen en önemli etkenlerde biri de uygulama potansiyelidir. Sisteme 15 V potansiyel uygulanmaktadır. Elde edilen kaplama sanayide geniş uygulama alanları bulmuştur.

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




Şekil 2.5. Taramalı elektron mikroskobu ile Al–Cu (2.7%) alaşımının görüntüsü. (a) 5mA/cm$^2$ akım yoğunluğunda 0,4 M sülfürik asit elektroliti içerisinde anodize edilmesi sonucu elde edilen görüntüsü,(b) 293 K'de 0,53 M tartarik asit eklenilmiş yapı, (c) 293 K'de 0.53 M tartarik asit eklenmemiş yapı (Iglesias ve ark. 2007).

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




Şekil 2.6. Taramalı elektron mikroskobu ile ile Al–Cu (2.7%) alaşımının görüntüsü.(a) tartarik asit ilave edilmeden önce 62 V anodizing potansiyeli uygulayarak 5mA/cm$^2$ akım yoğunluğunda 293 K 'de anodizasyonu sonucu elde edilen görüntü.(b) 62 V anodizing potansiyeli uygulayarak 5mA/cm$^2$ akım yoğunluğunda 0,53 M tartarik asit elektrolitinde 293 K'de anodizing sonucu elde edilen görüntü (Iglesias ve ark. 2007).

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

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

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

Goueffon ve ark. (2009), Optik aletlerde kullanılmak üzere siyah inorganik anodizing kaplama uygulaması üzerinde çalışmışlardır. Bu kaplama aluminyum yüzeyinde ısıl kontrol ile gerçekleştirilmiştir. Yöntem 2XXX ve 7XXX serisi malzemelere uygulanır. Bu çalışma ile dört ana işlem basamağının etkileri araştırılmıştır. Bunlar; ön işlemler, sülfürik asit anodizing işlemi, renklendirme ve tavlamadır. Tüm bu parametreler oksit kalitesini etkilemektedir. Bu malzemelerin

uzay araçlarında kullanılabilirliğini test etmek önemlidir. Çünkü bu malzemeler üzerinden doğrudan elektromanyetik radyasyon vb. geçmektedir. Kaplamalara termal yaşlandırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ESA ECSS-Q-70-04A testleri uygulanmıştır. Anodizing banyosuna $Co(CH_3COO)_2$ ve $(NH_4)_2S$ katkıları ile CoS oluşturulmuştur. Bu sayede siyah renkli kaplamalar elde edilmiştir. Ayrıca banyoya nikel katkısı da yapılmış ve 5 µm nin altındaki yüzeylerde tespit edilebilmiştir. Hidrotermal tavlama işleminde oksit;

$$Al_2O_3 + (n+1)\ H_2O \longrightarrow 2\ AlOOH + n\ H_2O \quad (n>1) \qquad (2.4)$$

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

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

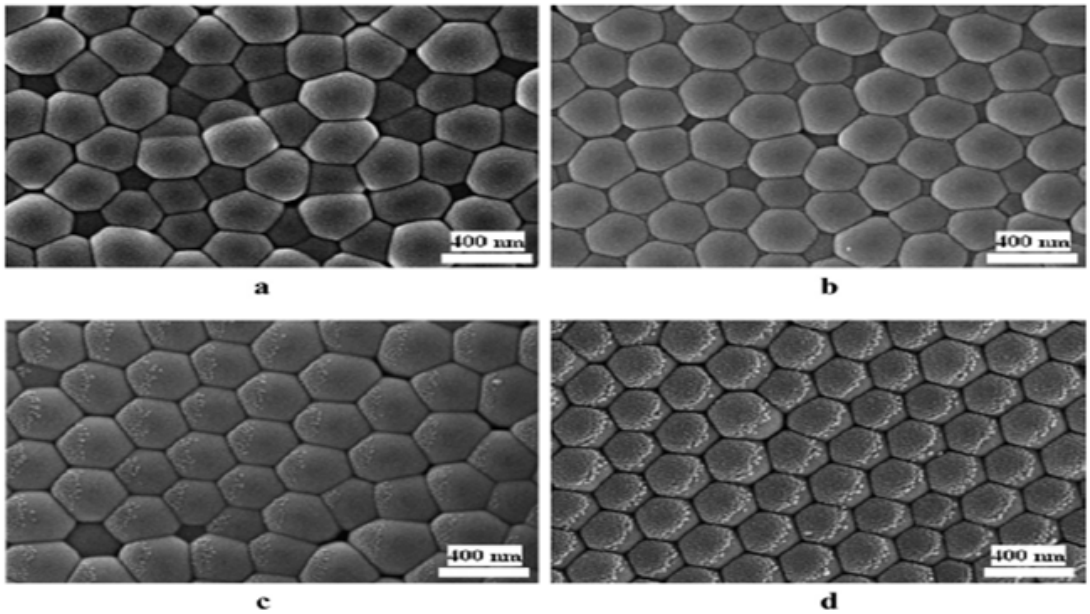
Anodizing işlemlerinde meydana gelen oksit tabakasının dayanımını arttırmak amacıyla gerçekleştirilen çalışmalara ek olarak tabakaların renklendirilmesi ile ilgili çalışmalar da mevcuttur.

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

poröz yapı ile karşılaşılmıştır. Dahası elektrot sıcaklığı, oksitin oluşum oranına elektrolit sıcaklığından daha çok etki etmiştir.

Spathis ve ark. (2012), Anodize edilmiş 1050 Al-alaşımının 3 M NaCl çözeltisinde içinde gerilim çukur korozyonuna eğilimini incelenmiştir. Anodik kaplamalar 25 ºC'de 4 M $H_2SO_4$ içerisine 0,015 M oksalik asit, malonoik asit, tartarik asit, maloik veya sitrik asit ilave edilip/edilmeksizin gerçekleştirilmiştir. Korozyonun belirlenmesi için SCC(Stres Corrosion Craking) testi kullanılmıştır. Kaplamanın kalınlığı ve dayanımı ölçülmüştür. Elde edilen bulgular neticesinde anodizing işleminde karboksilik asidin eklenmesi sonucu daha az poröz yapının oluşmasına ve daha etkili oksit tabakası ve kaplamanın antikorozif özelliklerinin artmasına yol açmıştır. % Hata artışı en az oksalik ve tartarik asitte gözlenirken, en fazla maleik asit içinde gözlenmiştir(Gerilim düzeyine parelel olarak bu artış söz konusudur). En iyi oksit kalınlığı 4 M $H_2SO_4$ içerisinde sağlanmış, yoğunluk en fazla maleik asit içersinde tespit edilmiştir. Kararsız, çözünür klorür komplekslerinin çeşitlerinin oluşumuna klorit iyonlarının varlığı yol açmıştır. Bununla birlikte $Al(OH)^{++}$, $Al(OH)_2{}^{++}$ gibi aluminyum katyonları ile çukur oluşumu ve yayılması gerçekleşmiştir. Daha yoğun oksit tabakasının, klorit adsorpsiyonu engelleyici, çatlak yayılması ve çukur oluşumu önlediği belirlenmiştir.

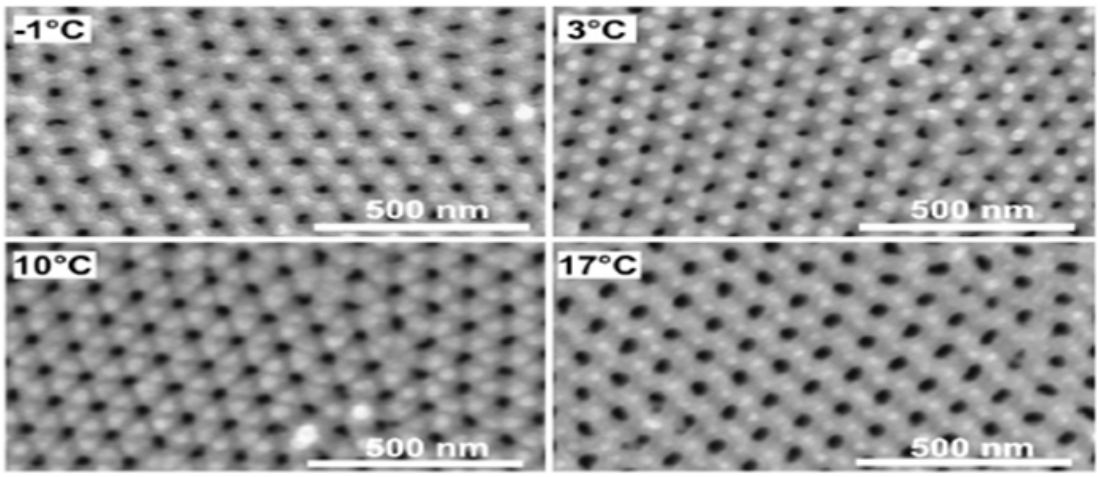
Ren ve ark. (2012), Aluminyumun, maloik asit çözeltisindeki (0,48 M, 1,92 M ve 3,84 M, 14°C) anodik filmin morfolojisini ve davranışını incelemişlerdir. Maloikasit çözeltisinde aluminyumun anodizing işlemi için voltaj-zaman cevabı ölçülmüş, fakat oluşma voltajı çok yüksek bulunmuştur(70-100 V). Artan elektrolit konsantrasyonu ile elektrolit viskozitesi artmış ve yüksek viskozite filmin oluşum hızını azaltmıştır. Malonik asit konsantrasyon artışı ile kritik akım yoğunluğu azalmıştır(10 $mA/cm^2$). Malonik asit için anodizasyon işlemi soucu oluşan oksit yüzeyi nispeten zayıftır, porların çekirdeklenmesi çok zordur ve buda daha büyük bariyer kalınlığı ve daha büyük hücreli yapı demektir.




Şekil 2.7. 1.92 M Maloik asit elektrolit içerisinde farklı kalınlıktaki anodik oksit tabakası (a) 15 µ, (b) 80 µ ,(c) 170 µ ve (d)370 µ (Ren ve Ark. 2012).

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

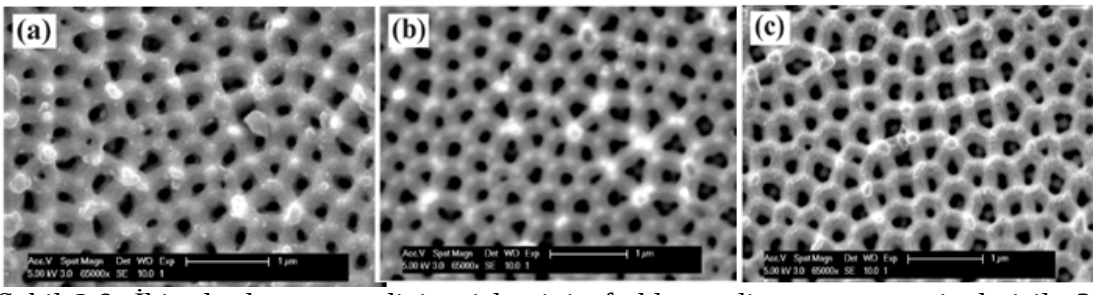
Zaraska ve ark. (2013), 0,3 M okzalik asit içerisindeki aluminyumun çeşitli koşullarda (-1, 3, 10 ve 17 $^{o}$C ve 30, 40, 50 ve 60 V) iki aşamalı anodizasyonunu incelenmişlerdir. 0,3 M okzalik asitle 8 saat anodizasyon sonrasında oksit yüzeyi, %6 $H_3PO_4$ ve 1:8 $H_2CrO_4$ ile 45$^{o}$C de 12 saat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




Şekil 2.8. 0.3 M okzalik asit elektrolit içerisinde farklı sıcaklıklarda anodik oksit tabakası (Zaraska ve Ark. (2013).

Patermarakis ve ark. (2013), Yılında yapılan çalışma ile poröz anodik alumina filminin normal ve anormal geliştirilmesinde kontrol mekanizmaları, parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Al 25 V'da 90 dk 0-35 $^{o}$C değerlerinde 0,25-1,53 M $H_2SO_4$ çözeltisi içinde anodize edilmiştir. Anodizing de kronoampermetri metodu izlenmiştir. Geniş aluminyum yüzeyinin anodizingi esnasında normal filmin gelişmesi bütün aluminyum yüzeyinde homojen olarak gerçekleştirilebilmiştir.

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




Şekil 2.9. İki adımlı sert anodizing işleminin farklı anodizasyon potansiyeleri ile 3 farklı yoğunlukta fosforik asit içerisinde gerçekleştirilmesi sonucu oluşan 2.5 μm kalınlığında AAO tabakanın SEM görüntüleri.(a) 1 wt % 195 V,(b) 5 wt % 175 V,(c) 10 wt % 160 V (Buıjnsters ve ark. 2013).

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

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

$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-} \quad (2.5)$$

$$H_2O \rightarrow 2O^{2-} + 4H^{+} \quad (2.6)$$

$$2Al^{+3} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 \quad (2.7)$$

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

Nasırpouri ve ark. (2013), AFM ile anodik aluminyum oksit yapısının yüzeyinde meydana gelen değişimleri incelemiştir. Anodizing zamanı, voltajı ve elektroliti içeren birbirinden farklı koşullarda iki adımlı anodizing uygulayarak anodik aluminyum oksit filmini üretmişler, AFM ile görüntülemişlerdir. İlk adımı

çözünme olan iki adımlı anodizing yöntemi sonucunda anodik oksit film yapısında artış oluşmuştur. Bu artışın sebebini; orantılı olarak zaman ve voltaja bağlı olunabileceği görüşünü ileri sürmüşlerdir .

Michalska ve ark. (2013), Düşük saflıkta ki aluminyum ile yüksek saflıkta aluminyum kullanarak sülfürik asit (0,3M) ve glikol (3:2,v/v) karışımı içerisinde, çeşitli voltajlarda (15, 20, 25, 30, 35 V), -1 ºC'de iki adımlı anodizing yöntemiyle oluşturulan nanoporöz anodik aluminyum oksit yapısı üzerinde çalışmışlardır. Oluşturulan bu anodik aluminyum oksit yapılarının kaliteleri karşılaştırılmıştır. 0,3 M $H_2SO_4$ ve glikol karışımında düşük saflıkta ki aluminyum ile yüksek saflıkta aluminyum'dan elde edilen aluminyum oksit tabakasının por çaplarının 30,3-51,5 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Sadece $H_2SO_4$ içeren elektrolit olması durumunda por çaplarının genelde 20 nm'den daha az olduğu belirlenmiştir. Düşük saflıkta ki aluminyum ile yüksek saflıkta aluminyum yapraklarından hazırlanan aluminyum oksit tabakalarının por kaliteleri arasında farklı özellikler olmadığı tespit edilmiştir.

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

# 3.MATERYAL VE METOD

## 3.1. Materyal

**Kimyasallar** : Sülfürik Asit ($H_2SO_4$), Glikol, NaCl

**Çözeltiler:**

i. 0,4 M $H_2SO_4$ çözeltisi anodizing işlemi ve AC İmpedans ile Akım-Potansiyel ölçümleri için kullanılmıştır.

ii. 0,4 M $H_2SO_4$+X M Glikol (0,1 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 M) çözeltisi anodizing işlemi için kullanılmıştır.

iii. Korozyon testlerinde kullanılmak üzere; % 3,5 NaCl çözeltisi hazırlanmıştır.

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

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

**Çalışma Elektrotları :**

1. Elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan polimerle kaplanmış, 0,5 cm yarıçapında aluminyum silindir elektrotlar kullanılmıştır.

i. Çıplak aluminyum(CAl)

ii. Yüzeyi oksit ile kaplı aluminyum($Al/Al_2O_3$)'dur.

**Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 604 D) :** Anodizing işlemi ve AC impedans eğrileri ile akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi CHI 604 D Elektrokimyasal Analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

**Metal parlatıcı :** Elektrot yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

**Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) :** Yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler

sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde kullanılır.

## 3.2. Metod

### 3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

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. Çalışma elektrotlarının yüzey alanı 0,785 $cm^2$ dir.

Çizelge 3.1. 7075 aluminyum alaşımının içeriği

| Alaşım | %Si | %Cu | %Mn | %Zn | %Fe | %Ti | %Mg | %Cr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7075 | 0.40 | 0.60 | 0.30 | 5.60 | 0.50 | 0.20 | 2.5 | 0.30 |

### 3.2.2. Anodizing işlemi

Aluminyum çalışma elektrotunun yüzeyi mekanik parlatma işlemi uygulanmıştır. CHI 604 D Elektrokimyasal Analiz cihazında aluminyum elektrotlar anot, platin katot, referans elektrot ise gümüş-gümüş klorür elektrot ($Ag/AgCl^-$) olacak şekilde kullanılmıştır.

i. Uygun potansiyeli belirlemek için ; oda sıcaklığında,atmosfere açık koşullarda 0,4 M $H_2SO_4$ elektroliti içerisinde farklı potansiyeller (0,5-2 V) 30 dakika boyunca uygulanarak anodizing işlemi uygulanmıştır.
ii. Uygun katkı derişimini belirlemek için; aynı koşullarda belirlenen 2 V potansiyelde 0,4 M $H_2SO_4$ elektroliti içerisine farklı derişimlerde (0,1 ;

0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 M) glikol katkısı yapılarak anodizing işlemi uygulanmıştır.

### 3.2.3. Korozyon Testleri

#### 3.2.3.1 Elektrokimyasal Ölçümler

Bu ölçümler üç elektrot tekniğinden yararlanılarak, atmosfere açık koşullarda ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sistemde çalışma elektrotu olarak anodizing işlemi uygulanmış($Al/Al_2O_3$) ve uygulanmamış (CAl) olan aluminyum elektrotlar kullanılmıştır. Karşı elektrot Pt, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrotdur ($Ag,AgCl/Cl^-$).

%3,5 NaCl çözeltisine daldırılan çalışma elektrotları,açık devre potansiyelleri değerinde, $10^5$ – $10^{-3}$ Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak elektrolit karıştırılmadan, AC İmpedans ölçümleri farklı saatlerde (2, 24, 48, 72, 96 saat) gerçekleştirilmiştir. Açık devre potansiyelleri (Eocp) -1,8 V aralığında 5 mV tarama hızı ile akım-potansiyel eğrileri 96 saat süre sonunda elde edilmiştir.

#### 3.2.3.2. SEM Görüntüleri

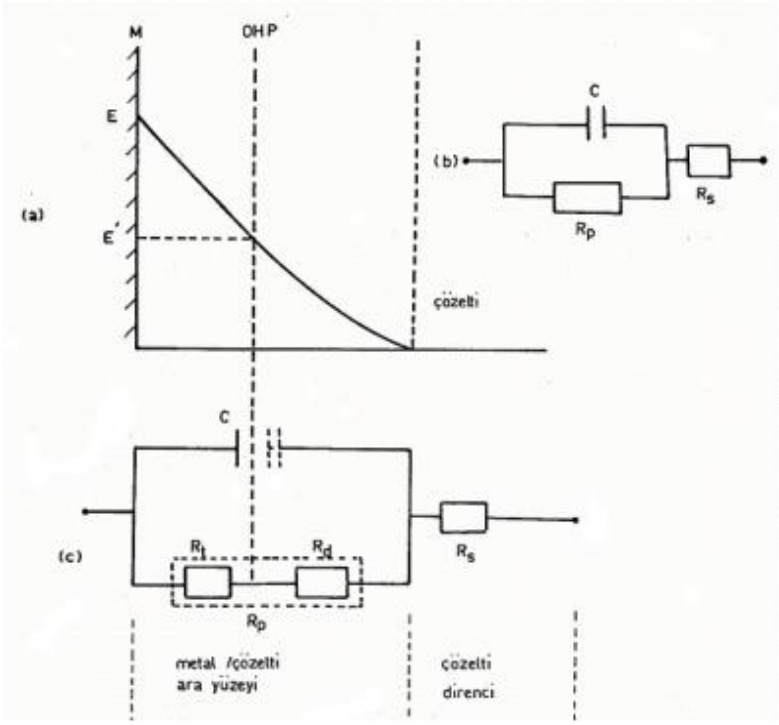
Anodizing işlemi uygulanmış ve uygulanmamış olan aluminyum elektrotların,doğrudan ve %3,5 NaCl içerisinde farklı sürelerde (2, 96 saat) bekletildikten sonra, SEM görüntüleri elde edilmiştir .

# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. 0,4 M $H_2SO_4$ İçerisinde Çıplak Aluminyum'un Elektrokimyasal Davranışları

### 4.1.1. AC İmpedans Ölçümleri

Metal / çözelti ara yüzeyinin Şekil 4.1' de görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür (Erbil, 1987). Metal / çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık $10^{-9}$ –$10^{-8}$ m uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alış verişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips yada daire oluşturmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci (Rt) ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini (Rd), birikintilerin direnci (Ra) ve çözelti direncini (Rs) içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. 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 genellikle yarım daireye çok yaklaşmaktadır.Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta, aluminyum yüzeyinde oluşan ince oksit filmi gerçek bir kondansatöre yakın özellik göstermektedir (Erbil, 1987).




**M:** Metal,

**E:** Metalin elektrolit içindeki potansiyeli,

**E':** Zeta potansiyeli,

**OHP:** Dış Helmholtz tabakası,

**C:** Çift tabakanın kapasite değeri,

**Rt:** Yük transfer direnci,

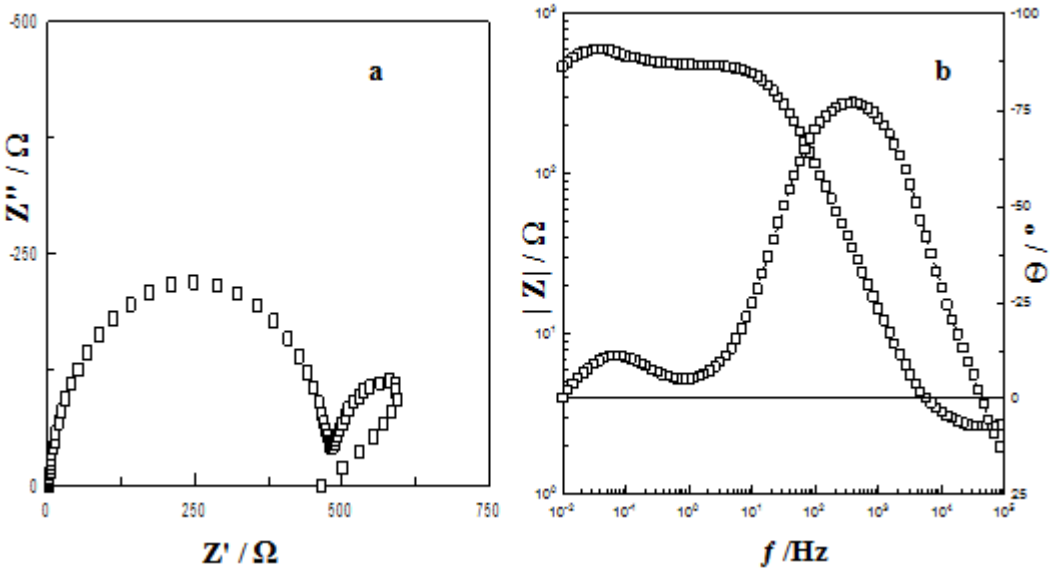
**Rd:** Difüz tabaka direnci,

**Rp:** polarizasyon direnci

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

AC impedans yöntemi ile 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, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili dirençlerin toplamı hakkında bilgi edinilebilmektedir (Erbil, 1987). Alternatif akım yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrileri, eşdeğer devre modelleri ve devre elemanları anodizing uygulanan aluminyumun dayanımlarının açıklanmasında yol göstericidir (Scully, 1993).

Şekil 4.2. 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde 5 dakika bekletilen çıplak aluminyumun Nyquist ve Bode eğrileri, sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak $10^5$ – $10^{-3}$ Hz frekans aralığında elde edilmiştir.



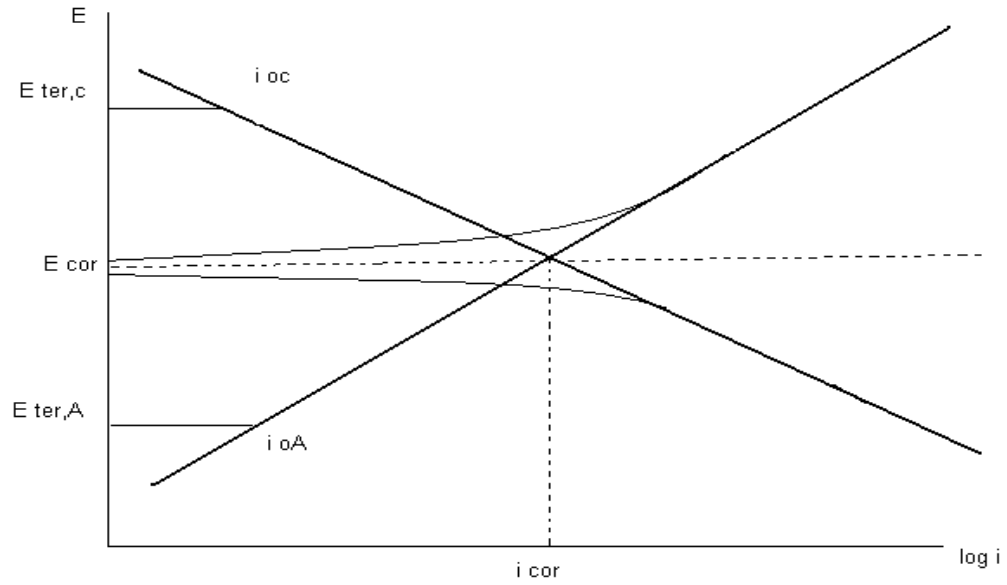

Şekil 4.2. Çıplak aluminyum için Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri

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

Şekil.4.2.b'de Yüksek frekans bölgesi, yüzeye kadar ulaşabilen çözeltinin etkisini belirlemek için önemli iken, toplam polarizasyon direncinin belirlenmesi için düşük frekans bölgesinde ulaşılan direnç değerinin de mutlaka doğrulukla belirlenmesi gerekir. Nyquist diyagramlarinin tüm frekans aralığındaki değişimi ve özellikle yüksek ve düşük frekans bölgelerinde, öncelikli olarak değerlendirilmek üzere,toplam impedans (Z) ile faz açısının (Ɵ) frekansla değişimini gösteren Bode diyagramlarıdan da yaralanılır. Frekansın sıfır ve sonsuz olduğu koşullarda faz açısı sıfır olmalıdır. Ara frekans değerlerinde faz açısının bir maksimum değere kadar değiştiği görülmektedir. Faz açısının maksimum olduğu frekanslar Nyquist diyagramının maksimum noktasına karşılıktır (Erbil, 2012). Bode eğrisinde görülen bölge ($10^5$ Hz -$10^{-2}$ Hz ) aralığında, doğal oksit tabakasının direnci ve yüzeydeki porlarda oluşan yük transfer direncinin etkilerinin göstermektedir. Şekil'den de görüldüğü gibi faz açısının maksimum olduğu frekans değeri ($1{,}4x10^3$ Hz), Nyquist diyagramının maksimum noktasına karşılıktır. Düşük frekans bölgesinde görülen yarı eliptik lup'un faz açısının maksimum olduğu nokta (77 º) belirlenerek, böylece faz açısının düşük frekanslarda da artacağı söylenebilir.

### 4.1.2. Akım-Potansiyel Eğrisi

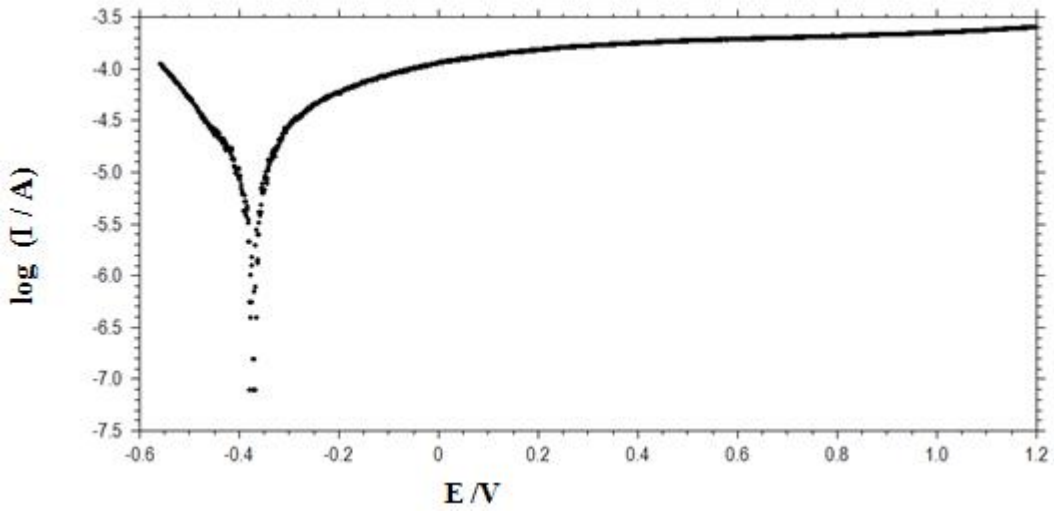
Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri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




Şekil 4.3. Korozyon akımının, ikor , belirlenmesi için anodik ya da katodik tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, Ekor , 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.

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




Şekil 4.4. Çıplak aluminyum için akım-potansiyel eğrisi

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

$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-} \qquad (4.1)$$

$E_0 = 1.663 + 0.0197 \log(Al^{+3})$

$\mu_{o\ Al+3} + RT\ln a\ Al^{+3} - \mu o_{\ Al} - RT\ln a\ Al - 3.F.E = 0$

$E_{\ Al/Al}^{+3} = [(\mu_{o\ Al+3} / 3x\ F)x\ 4{,}18 + (2{,}303x\ RT \log Al^{+3})/ 3x\ F]$

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

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

Bu anodik bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmektedir. Şekil 4.4'de eğride görüldüğü gibi çözünmeden kaynaklanan akım artışı -0,371 V 'dan 0,402 V'a kadar devam etmektedir. 0,402 V akım değeri; $1{,}76 \times 10^{-4}$ mA iken 1,19 V potansiyelde $2{,}51 \times 10^{-4}$ mA'dir. Böylece akım değerinin çok fazla değişmediği

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

$$2Al^{+3}{}_{(aq)} + 3H_2O_{(S)} \longleftrightarrow Al_2O_{3\,(k)} + 6H^+_{(aq)} \qquad (4.2)$$

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

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \quad (P_{H2}=1atm) \qquad (4.3)$$

$$E_{H^+/H2} = RT/F \ln aH^+$$
$$E_{H^+/H2} = -0{,}0592\ pH$$

$$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \quad (pO_2=1atm) \qquad (4.4)$$

$$E_{O2/OH^-} = -0{,}40 + RT/F \ln pO_{2(g)}{}^{1/2}/a^2OH^-$$
$$E_{O2/OH^-} = -0{,}40 - 0{,}059\ pOH$$
$$pOH + pH = 14$$
$$E = 1{,}23 - 0{,}059pH$$

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

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

$$½\ O_{2\,(g)} + 2\ H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad (4.5)$$

$$2\ H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)} \qquad (4.6)$$

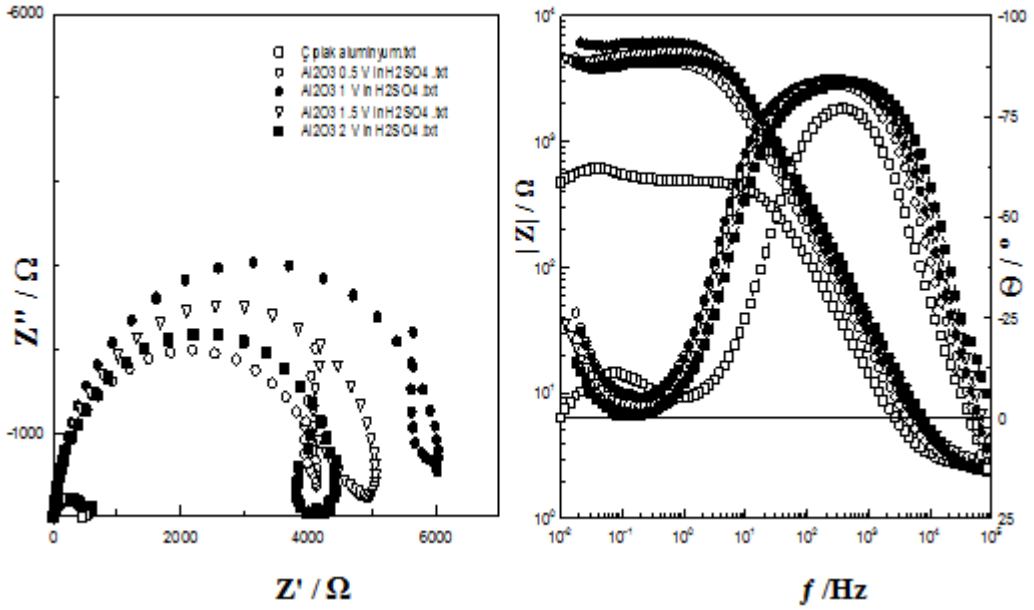
olmaktadır.

### 4.2. Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi

#### 4.2.1. Anodizing İşleminde Uygun Potansiyelin Belirlenmesi

##### 4.2.1.1. AC İmpedans Ölçümleri

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




Şekil 4.5. Çıplak aluminyum ile farklı potansiyellerde ( 0.5-2 V) anodizing uygulanan çalışma elektrotları için (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.

Anodizing işlemi metal yüzeyinde oksit oluşumunu sağlayarak, aluminyumun dayanıklılığını artırmıştır. Bu işlem aluminyumun metalik görünüşünün korunduğu tek yüzey işlemidir. Anodik kaplamalar küçük ve muntazam gözeneklidir. Gözenek

boyutu genelde anodizasyon voltajına bağlıdır ve tipik olarak 1 nm/V mertebesindedir. Değişik elektrolitler kullanarak 10~250 nm çapında gözenek elde etmeyi mümkün kılınabilir (Sheasby, 1993).

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

1 V (•) anodizing potansiyeli ile elde edilen eğriye bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra tekrar açılan ikinci lup görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 6105 Ω olup bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar ve bu değer ~2,876 Ω dur.

1.5 V (Ñ) anodizing potansiyeli ile elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra tekrar açılan ikinci lup görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 4893 Ω olup bu değer polarizasyon direncidir. Oluşan eğrinin başlangıç noktası çözelti direncini karşılar ve bu değer ~2,931 Ω dur.

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

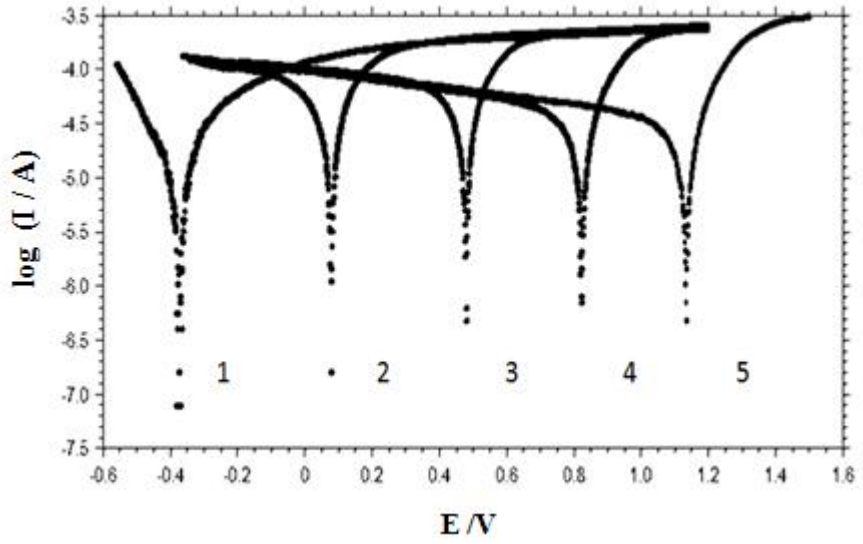
Düşük frekans bölgesinde $10^{-1}$ ile $10^{-2}$ Hz değerleri arasındaki bölgede indüktif etkinin varlığı görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde oluşan indüktif etki, yeniden oluşan aktif bölgelerin relaksa (durulması) olması (Barsoukov ve ark, 2005:

Amstrong ve ark, 1972) ve aktif bölgelerde elektroaktif türlerin yeniden oluşması ile ilgilidir (Amstrong ve ark, 1972). Şekil 4.5. (a.b)'den görüldüğü gibi bu bölgede ($10^{-1}$ ile $10^{-2}$ Hz) meydana gelen indüktif etkinin etkisiyle; bariyer tabakanın çözünmeye başladığı söylenebilir.

Şekil 4.5 (b)'den de görüldüğü gibi faz açısının (~83,57$^{o}$) maksimum olduğu frekans değeri (~4x$10^{3}$ Hz), Nyquist diyagramının maksimum noktasına karşılıktır. Faz açısı çıplak aluminyumda ~77$^{o}$ iken anodizing uygulan aluminyumda ~83,57$^{o}$ e artmıştır. Böylece Bode diyagramlarından elde edilen eğrilere göre anodizing işlemi sonucu oluşan polarizasyon dirençleriyle orantılı olarak faz açısılarının (Ɵ) arttığı ve yarım daire şeklideki lupların oluşumuyla frekans aralığının'da genişlediği görülmektedir. Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesi, aluminyum yüzeyindeki poröz tabakanın davranışını, düşük frekans bölgesi ise bariyer tabakanın davranışını belirlemektedir (Moutarlier, 2003).

#### 4.2.1.2. Akım-Potansiyel Eğrileri

Şekil 4.6'de çıplak ve farklı potansiyellerde (0,5-2 V) 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde 30 dakika anodizing işlemi uygulanan aluminyumun, sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, açık devre potansiyeli ile 1,5 V'luk potansiyel aralığında, 5 mV/s tarama hızıyla 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri görülmektedir.




**1**. Çıplak aluminyum
**2**. $Al_2O_3$ 0.5 V $H_2SO_4$'de
**3.** $Al_2O_3$ 1 V $H_2SO_4$'de
**4.** $Al_2O_3$ 1.5 V $H_2SO_4$'de
**5.** $Al_2O_3$ 2 V $H_2SO_4$'de

Şekil 4.6**.** Çıplak aluminyum ve farklı potansiyellerde (0.5-2 V) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.6. incelendiğinde, çıplak aluminyum için akım-potansiyel davranışları 4.1.2'de açıklanmıştır. Şekil 4.6.'de görüldüğü gibi farklı potansiyellerde (0,5-2 V) anodizing uygulaması aluminyum'un (1) denge potansiyelini daha pozitif potansiyellere kaydırmıştır. Bu değer çıplak aluminyum için -0,371 V iken, 0,5 V (2) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için 0,0809 V olmaktadır. Bu potansiyelde geçen akım $1,6x10^{-4}$ mA dir. 0,0809 V'dan itibaren soy potansiyele gidildikçe akım önce artmakta, daha pozitif potansiyellerde ise daha yavaş artarak bir sınır değere yaklaştığı görülmektedir. Aluminyumun anodik çözünmesi ve tersinir elektrot potansiyeli (4.1) numaralı denklemde verilmiştir. Bu anodik bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmektedir. Şekil 4.6'da eğride görüldüğü gibi çözünmeden kaynaklanan akım artışı 0,0809 V'dan 0,3978 V'a kadar devam etmektedir. 0,3978 V akım değeri; $1,82x10^{-4}$ mA iken 1,19 V potansiyelde $2,51x10^{-4}$ mA'dir. Böylece akım değerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Bu potansiyeller arasında aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik ($Al_2O_{3(k)}$)

oluşturması olasıdır. Bu olay (4.2) numaralı tepkime ile gösterilmektedir. Buna karşın katodik tepkime genellikle oksijen ve/veya hidrojen indirgenmeleri olur. 0,0809 V / -0,337 V potansiyel aralığında gerçekleşen katodik olaylar (4.5-4.6) numaralı tepkimelerle verilmektedir.

1 V (3)'da anodizing işlemi uygulanan aluminyum için denge potansiyeli 0,481 V olmaktadır. Bu potansiyelde geçen akım $4,7x10^{-4}$ mA dir. 0,481 V'dan itibaren soy potansiyele gidildikçe akım önce artmakta, daha pozitif potansiyellerde ise daha yavaş artarak bir sınır değere yaklaştığı görülmektedir. Aluminyumun anodik çözünmesi ve tersinir elektrot potansiyeli (4.1) numaralı denklemde verilmiştir. Bu anodik bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmektedir. Şekil 4.6'da eğride görüldüğü gibi çözünmeden kaynaklanan akım artışı 0,481 V'dan 0,737 V'a kadar devam etmektedir. 0,737 V'da akım değeri; $2,06x10^{-4}$ mA iken 1,19 V potansiyelde $2,51x10^{-4}$ mA'dir. 1 V'da anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumun denge potansiyelinden daha soy potansiyellerdeki akım-potansiyel davranışı incelendiğinde; ~ 0,737 V ile ~ 1,19 V potansiyeller arasında pasif davranış göstererek akım değerlerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu potansiyeller arasında aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik ($Al_2O_{3(k)}$) oluşturması olasıdır. Bu olay (4.2) numaralı tepkime ile gösterilmektedir. Buna karşın katodik tepkime genellikle oksijen ve/veya hidrojen indirgenmeleri olur. 0,4810 V / -0,319 V potansiyel aralığında gerçekleşen katodik olaylar (4.5-4.6) numaralı tepkimelerle verilmektedir.

1,5 V (4)'da anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için denge potansiyeli 0,82 V olmaktadır. Bu potansiyelde geçen akım $7x10^{-4}$ mA dir. 0,82 V'dan itibaren soy potansiyele gidildikçe akım önce artmakta, daha pozitif potansiyellerde ise daha yavaş artarak bir sınır değere yaklaştığı görülmektedir. Aluminyumun anodik çözünmesi ve tersinir elektrot potansiyeli (4.1) numaralı denklemde verilmiştir. Bu anodik bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmektedir. Şekil 4.6'de eğride görüldüğü gibi çözünmeden kaynaklanan akım artışı 0,82 V'dan 1,14 V'a kadar devam etmektedir. 1,14 V'da akım değeri; $2,32x10^{-4}$ mA iken 1,19 V potansiyelde $2,51x10^{-4}$ mA'dir. 1,5 V'da anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumun denge potansiyelinden daha soy potansiyellerdeki akım-

potansiyel davranışı incelendiğinde; ~ 0,82 V ile ~ 1,19 V potansiyeller arasında pasif davranış göstererek akım değerlerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu potansiyeller arasında aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik ($Al_2O_{3(k)}$) oluşturması olasıdır. Bu olay (4.2) numaralı tepkime ile gösterilmektedir. Buna karşın katodik tepkime genellikle oksijen ve/veya hidrojen indirgenmeleri olur. 0,82 V / -0.34 V potansiyel aralığında gerçekleşen katodik olaylar (4.5-4.6) numaralı tepkimelerle verilmektedir.

2 V (5) anodizing işlemi uygulanan aluminyum'da denge potansiyeli çıplak aluminyuma kıyasla daha pozitif potansiyele kayarak 1,13 V olduğu görülmektedir. Bu potansiyelde geçen akım $3{,}16 \times 10^{-6}$ mA dir. 1,13 V'dan itibaren soy potansiyele gidildikçe akım önce artmakta, daha pozitif potansiyellerde ise daha yavaş artarak bir sınır değere yaklaştığı görülmektedir. Aluminyumun anodik çözünmesi ve tersinir elektrot potansiyeli (4.1) numaralı denklemde verilmiştir. Bu anodik bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmektedir. Şekil 4.6'de eğride görüldüğü gibi çözünmeden kaynaklanan akım artışı 1,13 V'dan 1,38 V'a kadar devam etmektedir. 1,38 V'da akım değeri; $2{,}69 \times 10^{-4}$ mA iken 1,49 V potansiyelde $3{,}01 \times 10^{-4}$ mA'dir. 2 V'da anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumun denge potansiyelinden daha soy potansiyellerdeki akım-potansiyel davranışı incelendiğinde; ~ 1,38 V ile ~ 1,49 V potansiyeller arasında pasif davranış göstererek akım değerlerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu potansiyeller arasında aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik ($Al_2O_{3(k)}$) oluşturması olasıdır. Bu olay (4.2) numaralı tepkime ile gösterilmektedir. Buna karşın katodik tepkime genellikle oksijen ve/veya hidrojen indirgenmeleri olur. 1,13 V / -0,365 V potansiyel aralığında gerçekleşen katodik olaylar (4.5-4.6) numaralı tepkimelerle verilmektedir.

En uygun potansiyeli seçmek için Nyquist ve Bode diagramları ile akım-potansiyel eğrileri birlikte incelendiğinde; İmpedans ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre farklı potansiyellerde (0.5-2 V) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için gözlenen en yüksek film direncinin 1 V anodizing potansiyel değerinde oluştuğu gözlenmiştir.

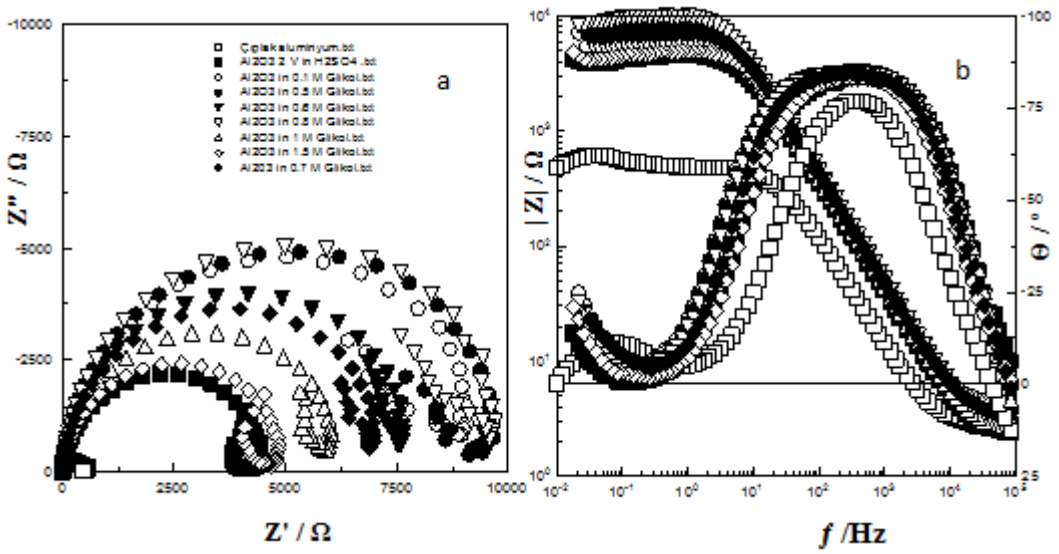
Akım-potansiyel eğrilerinde ise diğer potansiyellere kıyasla(0,5 ; 1 ; 1,5 V) en düşük akım değerinin 2 V anodizing potansiyeline ait olduğu belirlenmiştir. Bu

potansiyel değeri (2 V) ile oluşturulan oksit tabakasının anodik karakter özellikte olması sebebiyle soy potansiyellerde aluminyumun çıplak koşullara göre daha iyi korunabileceği söylenebilir.

Elde edilen bulgulara göre: akım- potansiyel eğrilerinde, Nyquist ve Bode diagramlarında görüldüğü gibi daha kararlı bir oksit oluşturduğu için, en uygun ANODİZİNG POTANSİYEL 2 V işlem olarak belirlenmiştir

### 4.2.2. Anodizing İşleminde Katkı Olarak Kullanılan Glikol Derişiminin Belirlenmesi

#### 4.2.2.1. AC İmpedans Ölçümleri




Şekil 4.7. Çıplak,farklı derişimlerde Glikol içeren ve içermeyen ortamda aluminyum çalışma elektrotlarına ait (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

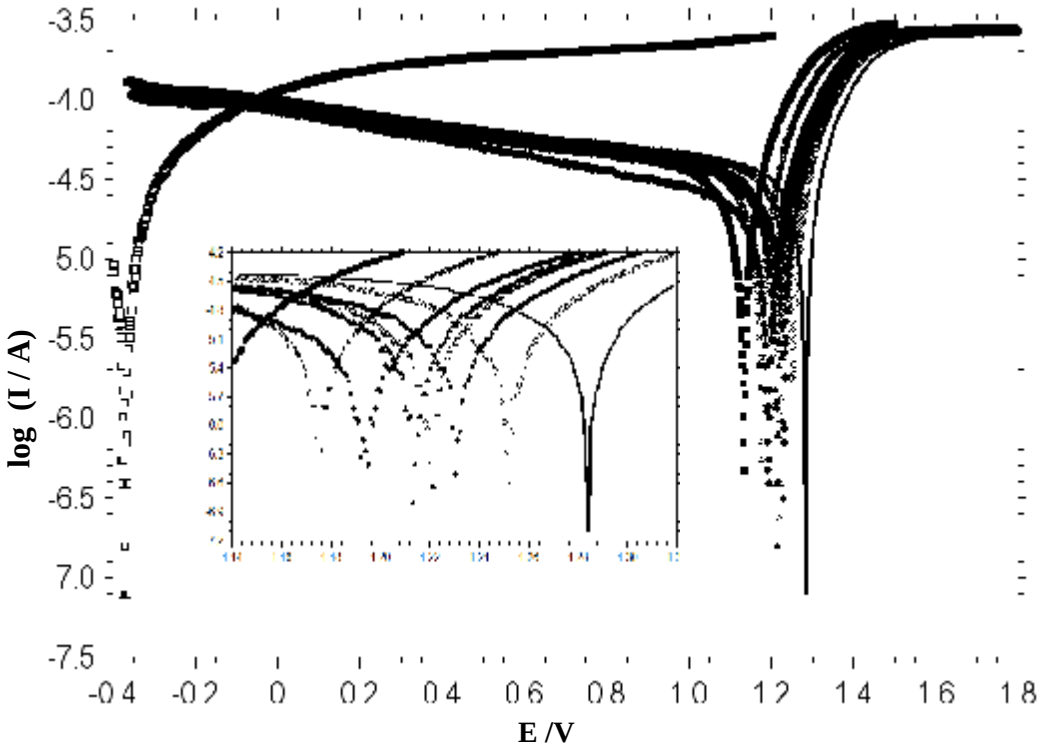
Anodizing işleminde kullanılan 0,4 M $H_2SO_4$ elektrolit çözeltisine, daha kararlı ve dayanıklı aluminyum oksit tabakası oluşturmak için, katkı olarak kullanılan glikol çözeltisinin etkili olduğu en uygun derişimin belirlenmesi amacıyla değişik derişimler (0,1 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 M) kullanarak, 2 V potansiyel uygulanarak anodizing işlemi yapılmıştır. Bu elektrotların 0,4 M $H_2SO_4$ içerisindeki $10^5 – 10^{-3}$ Hz frekans aralığında Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiştir.

Anodizing işleminin farklı derişimlerde (0,1 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 M) glikol içerisinde gerçekleştirildiği koşullarda oksitle kaplanan aluminyuma ait Nyquist ve Bode eğrisi incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra tekrar açılan ikinci lup görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen polarizasyon direnci 0,1 M (○)'da 8986 Ω, 0,5 M (·)'da 9568 Ω, 0,6 M (▼)'da 7740 Ω, 0,7 M (¨)'da 7095 Ω, 0,8 M (Ñ) 'da 9633 Ω, 1 M (Δ)'da 6028 Ω, 1,5 M (à) 'da 3626 Ω olarak belirlenmiştir. Oluşan eğrinin başlangıç noktasından belirlenen çözelti direncinin değeri ise; 0,1 M için ~3,085 Ω, 0,5 M'da 3,769 Ω, 0,6 M'da 3,249 Ω, 0,7 M'da 3,549 Ω, 0,8 M'da 3,234 Ω, 1 M'da 2,645 Ω, 1,5 M'da -5,962 Ω'dur. Böylece polarizasyon direnci ile çözelti direnci'nin çıplak ve $H_2SO_4$ içerisinde anodizing işlemi uygulanan aluminyuma kıyasla arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.7 (a)'den de görüldüğü gibi en yüksek polarizasyon direnci 0,8 M'da gözlenirken, en yüksek çözelti direnci ise 0,5 M anodizing işlem koşullarında oluştuğu gözlenmiştir.

Düşük frekans bölgesinde $10^{-1}$ ile $10^{-2}$ Hz değerleri arasındaki bölgede, 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde ki anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum'a (4.5) ait eğriye benzer şekilde görülen indüktif etkinin varlığı burada'da (Şekil 4.7. a ve b) gözlenmektedir. İndüktif etkinin oluşmasıyla bariyer oksit tabakasının çözünmeye başladığı söylenebilir. Şekil 4.7 (b)'den de görüldüğü gibi faz açısının ($85^o$) maksimum olduğu frekans değeri (~$6x10^3$ Hz), Nyquist diyagramının maksimum noktasına karşılıktır. Faz açısı çıplak aluminyum ve 0,4 M $H_2SO_4$ anodizing uygulan aluminyuma kıyasla artmıştır. Böylece Bode diyagramlarından elde edilen eğrilere göre anodizing işlemi sonucu oluşan polarizasyon dirençleriyle orantılı olarak faz açısılarının (Θ) arttığı ve yarım daire şeklideki lupların oluşumuyla frekans aralığının'da genişlediği görülmektedir.

### 4.2.2.2. Akım-Potansiyel Eğrileri

Farklı derişimlerde glikol ilave edilerek 30 dakika 2 V potansiyel değerinde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların 0,4 M $H_2SO_4$ çözeltisindeki akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.8 de verilmiştir.




Şekil 4.8. Çıplak,farklı derişimlerde Glikol içeren ve içermeyen ortamda aluminyum çalışma elektrotlarına ait akım-potansiyel Eğrileri

Bu eğrileriler (Şekil 4.8) incelendiğinde; çıplak(□) ve 0,4 M $H_2SO_4$(■) içerisinde anodizing işlemi uygulanan aluminyuma kıyasla, glikol ilave edinilen çözeltide gerçekleştirilen anodizing işleminin ardından oluşan eğriler ile belirlenen denge potansiyelinin daha pozitif potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu derişimlerde, elde edilen eğrilerden belirlenen denge potansiyelleri; 0,1 M (à) 'da 1,25 V iken, 0,5 M (–) anodizing derişiminde 1,28 V değerinde artış meydana gelmekte, 0,6 M (¨ )'da ise bu değer 1,23 V olduğu belirlenerek azalmaktadır. 0,5 M'da anodizing işleminden sonra, glikol derişimi arttıkça denge potansiyelinin pasif degerlere kaydığı ; 0,7 M (Δ) 1,22 V, 0,8 M (▲)'da 1,21 V, 1 M (•) 'da 1,19 V, 1,5

M (*)'da 1,17 V olarak elde edilen bulgulara dayanılarak söylenebilinir. Bu potansiyellerinden geçen akım değerleri incelendiğinde; 0,5 M anodizing derişiminde en düşük akım ($7.81x10^{-8}$ mA) değerinin olduğu gözlenmektedir. Bu derişimde oksit kaplanması sonucunda anot ve katot'ta gerçekleşen olayları incelendiğinde; Anotta aluminyumun anodik çözünmesi ve tersinir elektrot potansiyeli (4.1) numaralı denklemde verilmiştir. Bu bölgede aluminyum yükseltgenerek çözeltiye geçmekte, çözünmeden kaynaklı akım artışı 1,28 V'tan 1,63 V'a kadar devam etmektedir. 1,63 V'da akım değeri; $2,54x10^{-4}$ mA iken 1,79 V potansiyelde $2,61x10^{-4}$ mA'dir. Böylece denge potansiyelinden daha soy potansiyellere doğru gidildikçe akım değerlerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu bölgede oluşan aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik ($Al_2O_{3(k)}$) oluşturması olasıdır. Bu olay (4.2) numaralı tepkime ile gösterilmektedir. Buna karşın katodik tepkime genellikle oksijen ve/veya hidrojen indirgenmeleri olur. 1,28 V /-0,357 V potansiyel aralığında gerçekleşen katodik olaylar (4.5-4.6) numaralı tepkimelerle verilmektedir.

Anodizing İşleminde katkı olarak kullanılan glikol çözeltisinin etkili olduğu en uygun derişimin belirlenmesi için elde edilen bulgular değerlendirildiğinde; İmpedans ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre değişik derişimlerde (0,1 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 1 ; 1,5 M) glikol içeren çözeltilerde 2 V'ta anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için gözlenen en yüksek film direncinin 0,8 ve 0,5 M derişim değerinde oluştuğu gözlenmiştir.

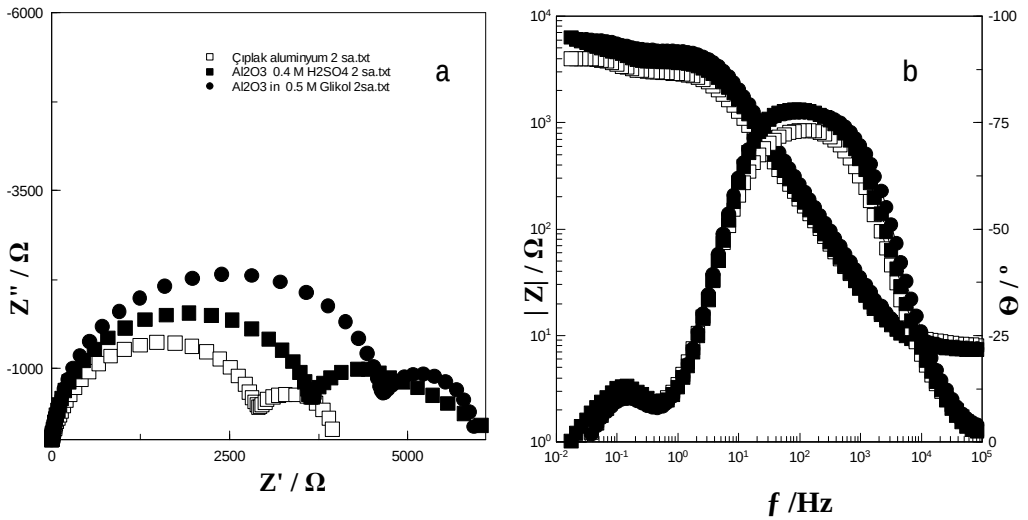
Akım-potansiyel eğrilerinde ise diğer derişimlere kıyasla en düşük akım değerinin 0,5 M derişim değerine ait olduğu belirlenmiştir. Bu derişim(0,5 M) değerinde elde eldilen eğrinin diğer derişimlere göre, daha soy potansiyellere kayarak, en kararlı oksit tabakasının oluşabileceği söylenebilinir. Ayrıca bu koşulda oluşturulan oksit tabakasının anodik karakter özellikte olması sebebiyle soy potansiyellerde aluminyumun çıplak koşullara göre daha iyi korunabilmesi söz konusudur. Elde edilen bulguların değerlendirilmesi sonucunda; glikol için en uygun anodizing derişiminin 0,5 M olduğu belirlenmiştir.

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

Bölüm 4.2'de elde edilen deneysel bulgulardan, anodizing işlemi için en uygun potansiyel (2 V) ve glikol derişimi (0,5 M) belirlenmiştir (Şekil 4.5-8). Bu koşullarda oluşturulan oksitin, korozyon davranışları elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır.

#### 4.3.1. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen AC İmpedans Ölçümleri

Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda 0,4 M $H_2SO_4$ içersinde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, kararlı açık devre potansiyeline ulaştıktan sonra, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak $10^5$ – $10^{-3}$ Hz frekans aralığında alınan ölçümlerle Nyquist ve Bode Eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.9-14).




Şekil 4.9. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 2 saat bekleme süreleri sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

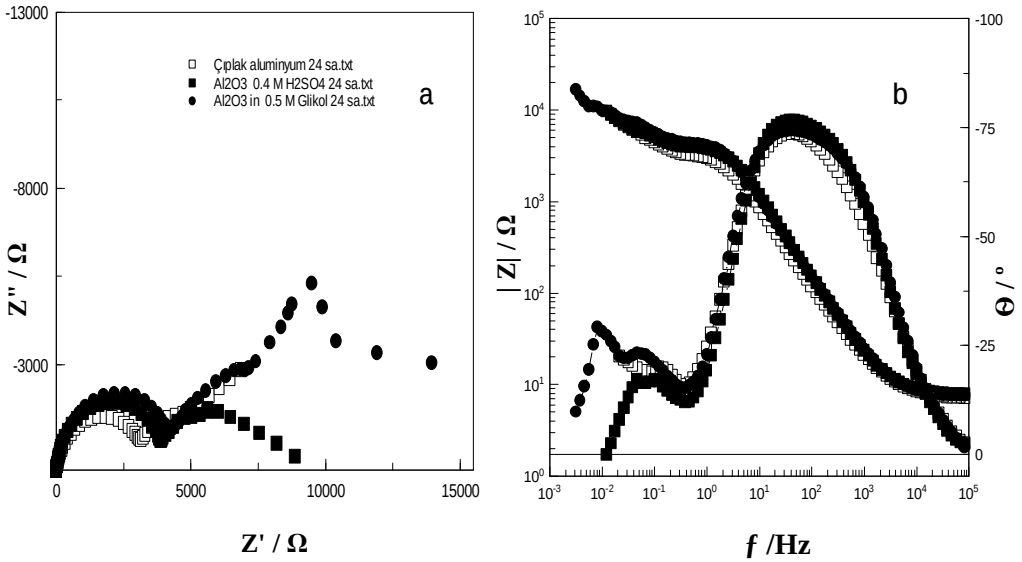
Şekil 4.9'da %3,5 NaCl içerisinde elde edilen eğriler incelendiğinde; Eğrilerde görülen ilk bölgede ($10^5$ Hz ile $10^0$ Hz aralığında), doğal oksit tabakasının

direnci ve yüzeydeki porlarda oluşan yük transfer direncinin etkilerini göstermekte, böylece poröz tabaka davranışı incelenebilmektedir. İkinci bölgede ise, $10^0$ -$10^{-2}$ Hz aralığında eğrinin kuyruk kısmı yer alarak bariyer tabaka davranışı hakkında bilgi vermektedir. Bu kısım oksidin porlarında gerçekleşen difüzyon olayı ile açıklanabilir. Özellikle $Cl^-_{(aq)}$ ihtiva eden çözeltilerde, bu korozif türler oksidin porları boyunca geçerek, porların alt kısmından metale ulaşabilir ve korozyona neden olmaktadır. Porlarda oluşan korozyon ürünleri, porları tıkayabilir, fakat yeni porlar oluşarak korozyon olayı devam ederken, korozyon ürünlerinin ve iyonların hareketleri difüzyon kontrollü gerçekleşebilir (Tüken, 2007).

Çıplak aluminyum elektrotu için elde edilen Nyquist diagramında iki farklı bölge gözlenmiştir. Toplam direnç (Rp); düşük frekans bölgesinde bariyer tabakaya ait film direnci Rf, yüksek frekans bölgesinde poröz oksit tabakasının porlarının korozyona karşı gösterdiği Rpo direnci, yük transfer direnci (Rt) ve difüz tabaka direnci Rd dirençlerinin toplamına karşılık gelir. Korozyonun gelişimi difüzyon kontrollüdür. Çizelge 4.1 incelendiğinde; Rp değerlerinin zamanla azalması, metal yüzeyindeki oksit tabakasının oldukça poröz olduğunu ve korozyonun, daldırma anından itibaren klorür iyonlarının difüzyonuna bağlı olarak başladığını ve devam ettiğini göstermektedir.

Glikol içeren ve içermeyen koşullarda anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri incelendiğinde iki farklı bölge gözlemlenmiştir. 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. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen Rp değerleri Çizelge.4.1'de verilmiştir. Glikol içeren (0,5 M) ve içermeyen koşullarda anodizing işlemi gerçekleştirilen aluminyum elektrotlara ait Rp değerlerine bakıldığında; 2 saat bekleme süresinin sonunda en yüksek polarizasyon direncinin glikol ilavesi yapılarak anodizing işlemi gerçekleştirilen eğriye (6017 Ω) ait olduğu belirlenmiştir. Böylece, glikol olduğu koşullarda anodizing işlemi ile etkin bir koruma sağlandığı söylenebilir. Çizelge

4.1'de verilen Θ faz açısı değerleri kıyaslandığında ise, glikol varlığında en yüksek değerde (77.32°) olduğu görülmektedir. Elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre modeli Şekil 4.14'de (a) verilmektedir. Deneysel impedans verilerinin eşdeğer devre modeline uygunluğu Zview Software programı kullanılarak belirlenmiştir.

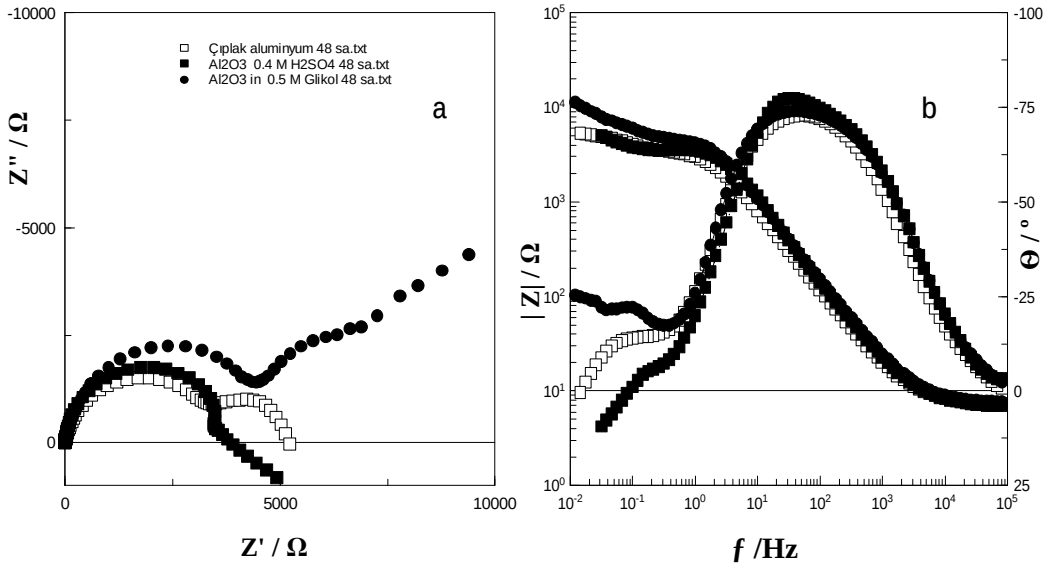



Şekil 4.10. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların % 3,5 NaCl içerisinde 24 saat sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

24 saat sonunda ise; polarizasyon direnci glikol bulunan koşullarda en fazla artış göstermektedir. Çıplak aluminyum'da düşük frekans bölgesinde bariyer tabakasına ait olan ikinci lup'un varlığı; tam olarak oluşmadığı görülmekte, 0,4 M $H_2SO_4$ içerisindeki aluminyumda ise 2.ci saatte oluşan lup varlığı 24 saat sonunda'da görülmekte ve Rp değeri artmaktadır. Glikol ilave edinilen ortamdaki aluminyuma ait eğriye bakıldığında 2 saatten farklı olarak orta frekans bölgesinden başlayan düşük frekans bölgesinde son bulan tam olarak ayrılamamış iki lup görülmektedir. Bu durum 24 saat sonunda glikol ortamında gerçekleştirilen anodik koruma etkisiyle aluminyumun oksitlenerek pasifleşme sağlanmış olabileceğinden kaynaklanabilir. Glikol ortamında elde edilen üç luplu eğri Şekil 4.14'deki eşdeğer devre (b) yardımı ile modellenmiştir. Θ faz açıları üç ortam'da da yaklaşık olarak aynı değerdedir (~74°).

Çizelge 4.1. Çıplak,Glikol içeren (0,5 M) ve içermeyen koşullarda 0,4 M $H_2SO_4$ çözeltisinde anodizing uygulanan aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde farklı süreler sonucunda elde edilen Rp, Θ değerleri

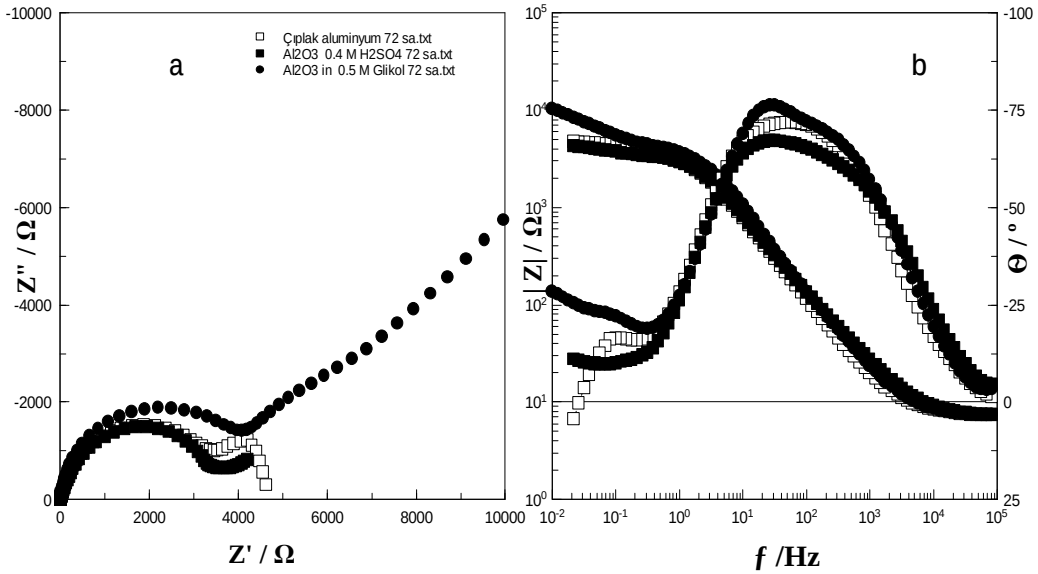
| | Çıplak Al | | 0,4 M $H_2SO_4$ $Al_2O_3$ | | 0,5 M Glikol+ 0,4 M $H_2SO_4$ $Al_2O_3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| t / (h) | Rp / (Ω) | Θ / ° | Rp / (Ω) | Θ / ° | Rp / (Ω) | Θ / ° |
| 2 | 3972 | 73.06 | 5782 | 77.15 | 6017 | 77.32 |
| 24 | 4596 | 73.55 | 9603 | 74.65 | 15780 | 74.27 |
| 48 | 5241 | 72.74 | 4930 | 73.88 | 8506 | 73.9 |
| 72 | 4700 | 71.54 | 4207 | 67.01 | 8068 | 76.17 |
| 96 | 3699 | 67.83 | 4302 | 67.85 | 8054 | 75 |




Şekil 4.11. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 48 saat sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

48 saat bekleme süresinin ardından Rp değerlerine bakıldığında; çıplak aluminyumda artarken, 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde azalmaktadır. Glikol ortamındaki Rp değeri diğer ortamlara kıyasla en yüksek değerdedir (8506 Ω). Çıplak aluminyuma ait

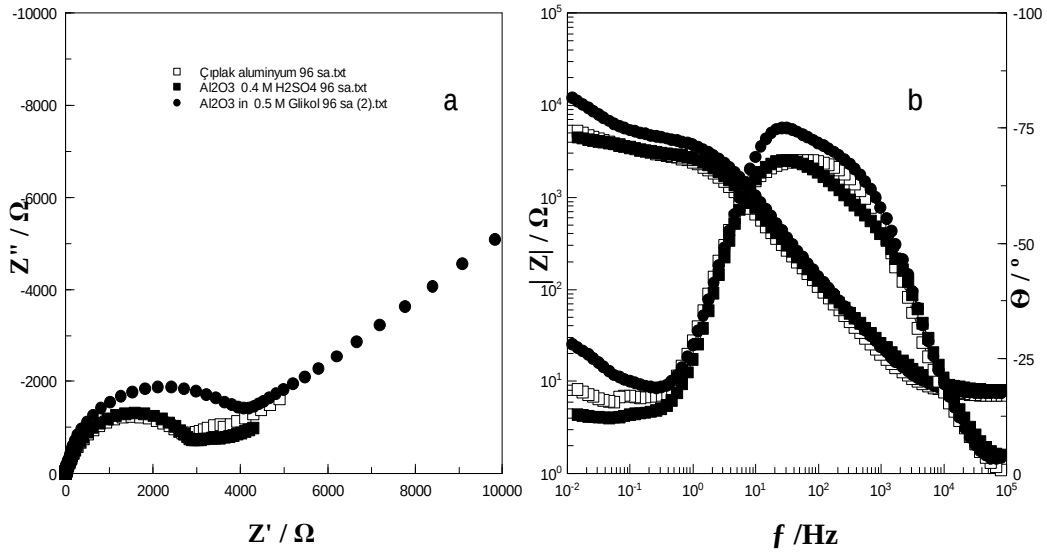
eğri'de düşük frekans bölgesinde ikinci lup'un varlığı görülerek, yüzeyin doğal oksit tabakasına ait örtüyle kapandığını söylenilebilir. 0,4 M $H_2SO_4$ ortamında oluşturulan eğri'den anodizing işlemi ile oluşturulan oksit tabakasının bozulmaya başladığı görülmektedir. Glikol ilave edilen koşullarda elde edilen eğri'ye bakıldığında 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 söyleyebiliriz. Glikol ortamında oluşturulan eğri için Şekil.4.14'de verilen modele uygun(c) bir eşdeğer devre önerilebilir. Θ faz açılarına bakıldığında; Çizelge 4.1'den glikol ortamında en yüksek değerde (~74º) belirlenmiştir.




Şekil 4.12. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 72 saat sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

72 saat sonunda: En dikkat çekici durum Θ faz açılarında görülmektedir. Çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde elde edilen eğrilerden bulunan Θ faz açıları 48 saate göre azalırken, glikol ilave edinilen ortamda'ki eğrinin Θ faz açısının belirgin bir artış (~76.17 º) gösterdiği görülmüştür. Toplam direnç değerleri; çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ ortamında azalış gösterirken, glikol olduğu koşullarda ise belirgin bir değişim söz konusu olmadığından kararlı bir durum oluşturmaktadır. Çıplak aluminyuma ait eğri, 48 saat'te oluşan eğride ki gibi yüzeyin doğal oksit tabakasıyla örtüldüğünü

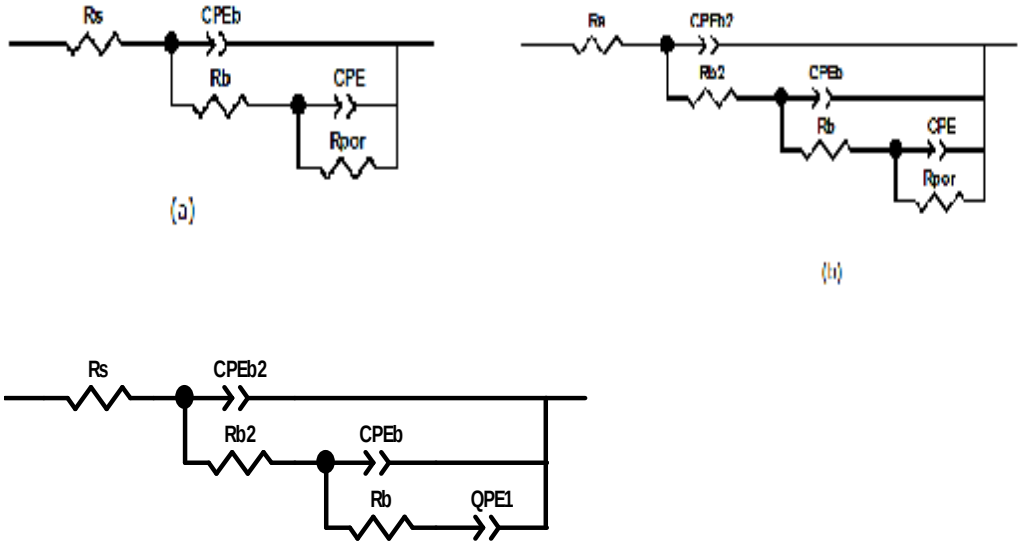
göstermektedir. 0,4 M $H_2SO_4$ ortamında oluşan eğrinin yavaş yavaş açısal konuma doğru şekil alarak, koruyucu yapı oluşturmaya meyilli olduğu düşünülmektedir. Glikol ilave edilen koşullarda düşük frekans bölgesinde oluşan açısal kısım, 48 saate göre daha net olarak 45 dereceye yaklaşmaktadır. Böylelikle glikol ortamında anodizing işlemi ile oluşturulan oksit tabakasının diğer ortamlara kıyasla, daha sıkı ve koruyucu bir yapı oluşturduğu söylenebilir. Glikol içeren ve içermeyen ortamda anodizing işlemi sonucunda elde edilen eğrilere ait eşdeğer devre modeli şekil.4.14'de (c ) ki gibi tasarlanabilir.




Şekil 4.13. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 96 saat sonunda elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

96 saat sonunda: Rp değerleri çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ içeren ortamda azalırken, glikol ilave edilen koşulda ise çok fazla değişim olmadığından sabit kalmaktadır. Bu durumda direnç değerinin azalmasının nedeni metalin çözünmesinden dolayı olabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.13 den'de görüldüğü gibi çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ içeren ortamda oksit tabakası 96 saat sonunda zamanla etkinliğini kaybetmekte, metal'in korozyona uğrayacağını göstermektedir. Rp değerinin sabit kalması ise, glikol ilavesiyle anodizing işlemi sonucunda oluşan oksit filminin, kaplanan yüzeyde etkin bir koruma sağladığını göstermektedir. Böylece

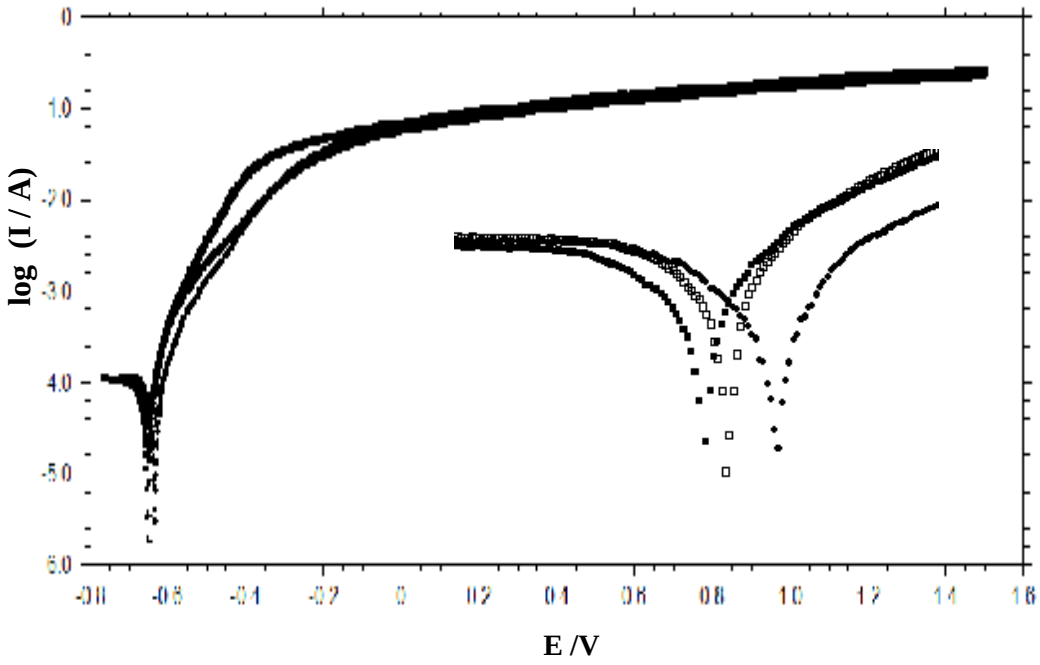
glikol olduğu koşullarda anodizing uygulamasıyla oluşturulan oksit filminin gelişiminin, metale etkin bir anodik koruma sağlayarak, diğer ortamda oluşturulan oksit filmine göre daha iyi bir bariyer etki sağladığını söylenebilinir. Üç ortamda'da düşük frekans bölgesinde oluşan açısal kısımların varlığı görülmektedir. Şekil 4.13'den de görüldüğü gibi 45◦ 'ye en yakın konum glikol ortamında elde edilen eğriye aittir. Böylece glikol ortamında anodizing uygulanarak oluşturulan oksit tabakasının diğer ortamlara (çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$) kıyasla en kararlı, sıkı ve koruyucu bir yapı oluşturduğu söylenebilir. Θ faz açıları kıyaslandığında'da, faz açısının gikol ortamında en yüksek değerde (~75 º) olduğu görülerek, bu durum desteklenmektedir. Eşdeğer devre modeli olarak üç eğri içinde şekil.4.14'de verilen model (c ) en uygundur.




Şekil.4.14. Eşdeğer devre modelleri : $R_s$= çözelti direncini,CPE;Sabit faz elementi,CPEb;bariyer tabakanın sabit faz elementi ,$R_{por}$= por direncini, $R_b$ =bariyer tabakanın (oksit) direncini, $R_{b2}$ =kompleks film (oksit) direncini,QPE1;Sabit faz elemanı'nı göstermektedir.

### 4.3.2. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri

Bu çalışmada; Çıplak, Glikol içeren ve içermeyen koşullarda 0,4 M $H_2SO_4$ içersinde anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların, % 3,5 NaCl içerisinde sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, açık devre potansiyeli ile 1,5 V'luk potansiyel aralığında, 5mV/s tarama hızıyla, 96 saat bekleme sürecinin sonunda, elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil.4.15'de görülmektedir.



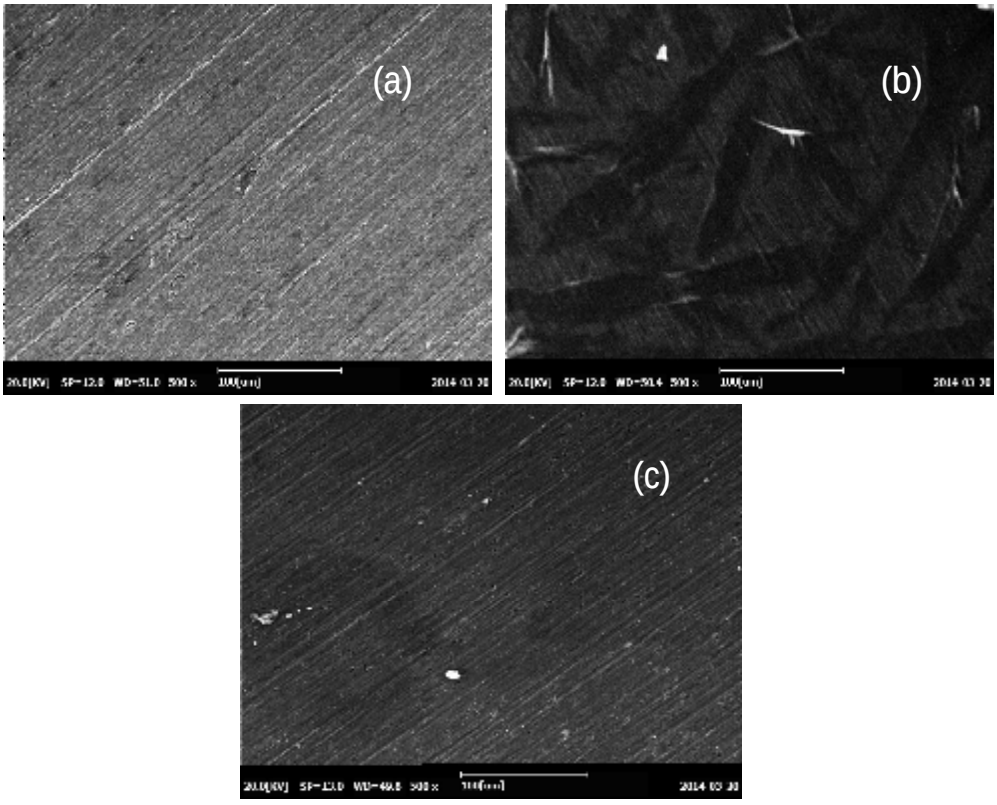

Şekil 4.15. Çıplak,Glikol içeren ve içermeyen koşullarda aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 96 saat sonunda elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Şekil.4.15'de görüldüğü gibi 96 saat bekleme süresi sonunda elde edilen akım potansiyel eğrileri incelendiğinde; glikol olduğu koşullarda (·) elde edilen eğriden belirlenen denge potansiyelinin, çıplak(□) ve 0,4 M $H_2SO_4$ (■) ortamında oluşturulan eğriden bulunan denge potansiyellerine kıyasla daha soy potansiyellere kaymış olması, bu ortamda oluşturulan oksit tabakanın daha etkin ve daha koruyucu olduğunu gösteren önemli bir kanıttır. Glikol içeren ortamda'ki eğrinin diğer durumlardaki (çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$) eğrilere kıyasla akım değerinin düşük olduğu

görülmektedir. Bu da glikol varlığında oluşturulan kaplamanın yüzeyde daha kararlı olduğunu göstermektedir.

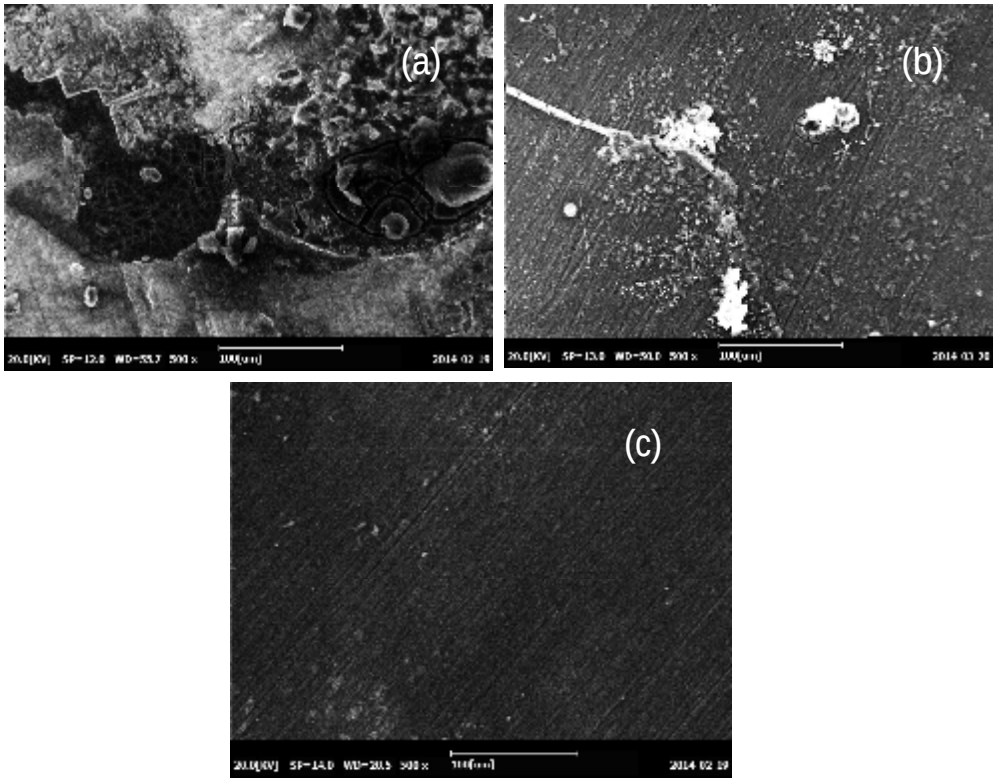
### 4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu( SEM) Görüntüleri ve Yüzey Yapısı

Taramalı elektron mikroskobu,malzemelerin yüzey yapılarının aydınlatılması amacıyla kullanılmaktadır. Bu teknikte, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranarak yüzeyde çeşitli türde sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları vb'dir. Sinyaller çeşitli türdeki dedektörler yardımıyla algılanır ve yüzey görüntüsü elde edilir (Skoog ve ark, 1998).



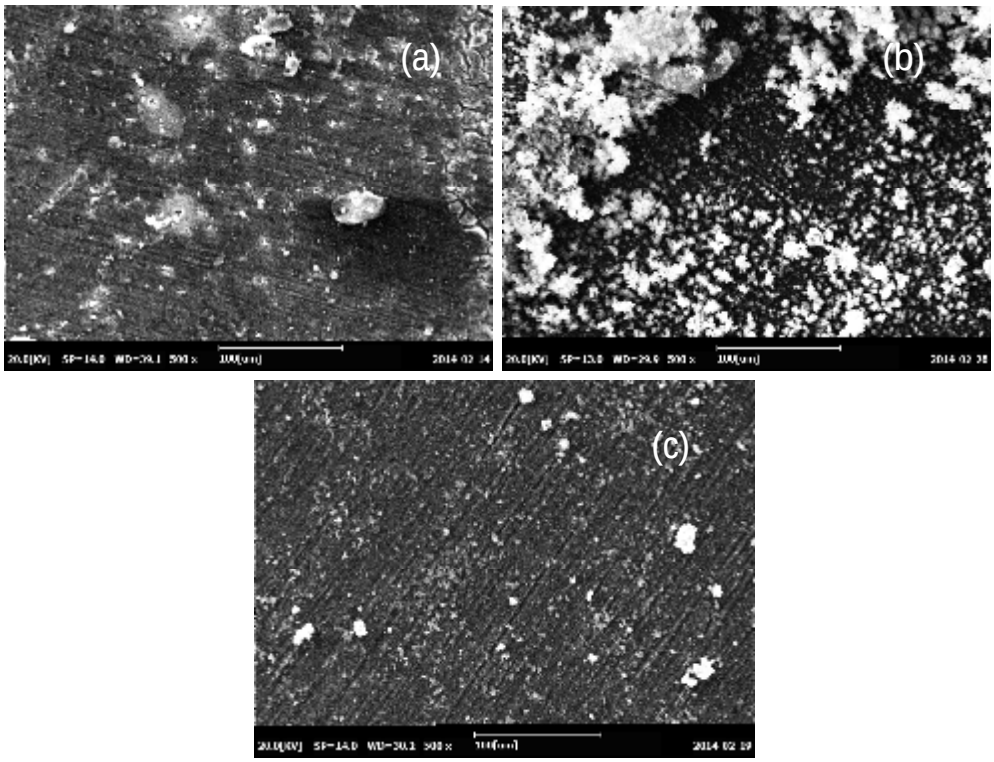

Şekil 4.16. (a) Çıplak Al,(b) 0,4 M $H_2SO_4$,(c) 0,5 M Glikol+ 0,4 M $H_2SO_4$ olduğu koşullarda anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların SEM görüntüleri

Bu çalışmada: (a) sadece zımparalama işlemi uygulanmış, (b) 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde anodizing işlemi uygulanan ve (c) 0,5 M Glikol+ 0,4 M $H_2SO_4$ olduğu koşullarda anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların yüzeylerinin yapısının Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri alınarak incelenmiştir (Şekil.4.16). Üç ortamda da elde edilen görüntülerde yüzeyde zımparalama işleminden kaynaklanan izler görülmektedir. Glikol ortamında oluşturulan oksit filmi çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ ortamında elde edilen filme kıyasla film gelişiminin her yerde daha homojen bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir.




Şekil 4.17. (a) Çıplak Al, (b) 0,4 M $H_2SO_4$, (c) 0,5 M Glikol+0,4 M $H_2SO_4$ olduğu koşullarda anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 2 saat sonunda elde edilen SEM görüntüleri

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi NaCl içerisinde 2 saat bekleme süresinden sonra alınan yüzey görüntüleri incelendiğinde, glikol ortamında elde edilen yüzey görünümü, çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ olduğu koşullardaki yüzeye kıyasla daha homojen ve daha sıkı taneli olduğu tespit edilmiştir.




Şekil 4.18. (a) Çıplak Al,(b) 0,4 M $H_2SO_4$,(c) 0,5 M Glikol+0,4 M $H_2SO_4$ olduğu koşullarda anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların %3,5 NaCl içerisinde 96 saat sonunda elde edilen SEM görüntüleri

Şekil 4.18'de görüldüğü gibi %3,5 NaCl içerisinde 96 saat bekleme süresinden sonra alınan yüzey görüntülerinde, glikol ortamında elde edilen yüzey görünümü, çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ olduğu koşullardaki yüzeylere göre en az tahribata sahiptir. Çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ ortamlarında elde edilen yüzey görüntüsünde farklı tanecik boyutunda yumrulu yapılar gözlenmektedir. Glikol ortamında elde edilen yüzeyin daha homojen ve daha sıkı taneli olduğu tespit edilmiştir. Üç ortamda'da elde edilen yüzey görüntülerinde daldıran tuz çözeltisinden kalıntılar görülmektedir.

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Alüminyum ve endüstrisi, dünyada global oyuncuların olduğu ve küreselleşmede en hızlı gelişen sektörlerden birisidir. Dünyanın birçok yöresindeki üretim tesisleri, günümüzde 5-6 firmanın eline geçmiştir. Bu sebeple, rekabet imkanlarını artıracak hayati önem taşıyan tedbirleri acilen hayata geçirilmelidir. Türk alüminyum Sektörü'nün vizyon ve hedefinin, ülke kalkınmasına katkıda bulunmak, alüminyumun tüm dünyada yaygın olarak kullanıldığı alanlarda ve çevre teknolojileri konularında dünya düzeyinde kullanımını sağlayarak daha temiz ve ekonomik açıdan daha güçlü bir ülke için yapılan mücadelede görev ve sorumluluklarını yerine getirmektir.

Bu çalışmanın amacı; aluminyum yüzeyinde sülfürik asit ve glikol çözeltisinde aluminyumun oksitinin geliştirilmesi için uygun koşullar belirlenerek, kararlı, kolay bozulmayan, dış etkenlere dayanıklı $Al_2O_3$ tabakaları oluşturulması ve porozitesi düşük, korozyona dayanıklı bu tabakaların kararlılığının korozyon testleri ile kıyaslanmasıdır. Anodizasyon, metal parçaların üzerindeki oksit tabakasının kalınlığını artırmak için kullanılan, bir elektrolitik pasifleşme veya elektrokimyasal dönüşüm süreci olarak önemli bir yer oluşturmaktadır. Anodizasyon işlemiyle metalin korozyon ve aşınma direncini artığı gibi, boya uygulamaları için yüzeyde çıplak metale göre çok daha iyi bir adezyon sağlamaktadır. Anodizasyon süreci sonunda diğer koruyucu kaplamalardakinden farklı olarak, metalin dış yüzey yapısı kalıcı olarak değişmektedir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir :

1. 7075 çıplak aluminyum elektrot'un 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde:

- AC İmpedans tekniği ile açık devre potansiyelinde, atmosfere açık koşullarda, Nyquist ve Bode eğrisi elde edilmiş ve bu eğriden polarizasyon direncinin değeri (~514,5 Ω) belirlenmiştir.
- Sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, -0,552 ile 1,2 V'luk potansiyel aralığında, 5 mV/s tarama hızında elde edilen akım-potansiyel eğrisinden denge potansiyelinin -0,371 V olduğu gözlenmiştir.

2. Anodizing işleminde uygun potansiyelin belirlenmesi amacıyla 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde akım-potansiyel eğrileri ve AC İmpedans tekniğiyle Nyquist, Bode eğrileri elde edilmiştir.

- Elde edilen bulgulara göre: akım-potansiyel eğrilerinden ve Nyquist, Bode diagramlarından farklı anodizing potansiyelleri arasında en yüksek direncin ve daha kararlı bir oksit tabakasının, 2 V anodizing işlem potansiyeli uygulandığı zaman oluştuğu gözlenmiştir. En uygun anodizing potansiyel 2 V işlem olarak belirlenmiştir ($Al_2O_3$/ 1,13 V, 4302 Ω).

3. Anodizing işleminde katkı olarak kullanılan glikol derişiminin belirlenmesi amacıyla: farklı derişimlerde Glikol+0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde anodizing uygulanmış aluminyum elektrotların 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde elde edilen bulgulara göre:

- Nyquist ve Bode eğrilerden 0,5 M glikol derişiminin ilave edildiği koşullarda anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrot'un polarizasyon direnci, çıplak ve glikol olmayan ortamda anodizing işlemine tabi tutulan aluminyuma kıyasla artmıştır ( Al/514, 5 Ω, 0,4 M $H_2SO_4$ $Al_2O_3$/4302 Ω, 0,5 M Glikol+0,4 M $H_2SO_4$ $Al_2O_3$/9670 Ω ).
- Akım-potansiyel eğrilerinden 0,5 M glikol derişiminin olduğu koşullarda, diğer derişimlere kıyasla en düşük akım değerinde olduğunu, ayrıca bu derişim değerindeki eğrinin diğerlerine göre, daha soy potansiyellere kayarak, en kararlı oksit tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. Soy potansiyellerde aluminyumun çıplak koşullara göre daha iyi korunabilmesinden dolayı glikol için en uygun anodizing derişiminin 0,5 M olduğu belirlenmiştir (Al/-0,371 V, 0,4 M $H_2SO_4$ $Al_2O_3$/1,13 V, 0,5 M Glikol+0,4 M $H_2SO_4$ $Al_2O_3$/1,28 V).

4. En uygun anodizing koşulları belirlendikten sonra, çıplak aluminyum ve bu koşullarda, glikol içeren ve içermeyen çözeltilerde oluşturulan $Al_2O_3$'in %3,5 NaCl içerisinde farklı bekleme süreleri sonucunda korozyon dayanımları incelenmiştir.

- Her üç ortamdaki elektrotların polarizasyon dirençleri, AC İmpedans yöntemiyle elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre:

2 saat daldırma süresi sonunda en yüksek Rp değerinin (6017 Ω) glikol ilavesi yapılarak anodizing uygulanan elektrota ait olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Θ faz açısının da glikol ortamında en yüksek değerde (77,32°) olması, glikol'ün metale etkin bir koruma sağladığını göstermektedir.

24 saat sonunda üç koşuldaki eğrilerin tümünde'de oksit tabakanın, ortamda bulunan ve oldukça korozif bir iyon olan klorür iyonuna karşı, direncinin artığı gözlenmiştir. En fazla artışın glikol varlığında olduğu belirlenmiştir( 15780 Ω ).

48 saat daldırma süresi sonunda çıplak aluminyum'un doğal oksit tabakasının kararlılığının arttığı gözlenmiş, 0,4 M $H_2SO_4$ içerisinde elde edilen eğriden ise oksit tabakasının korozif klorür iyonu nedeniyle bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. Çıplak aluminyuma ait Rp değerinin artması, 0,4 M $H_2SO_4$ çözeltisindeki aluminyum elektrot'un Rp değerinin azalması bu durumu doğrulamaktadır. Glikol ortamındaki aluminyum'un Rp değeri diğer ortamlara göre en yüksek olduğu belirlemiştir. Glikol ortamındaki eğride düşük frekans bölgesinde açısal kısmın oluşmaya başlaması ile örtünün yavaş yavaş daha kararlı ve daha sıkı bir konum oluşturmaya başladığı görülmüştür (Şekil 4.11).

72 saat sonunda çıplak aluminyum'a ait eğrideki mevcut oksit tabakasının varlığını koruduğu görülürken, 0,4 M $H_2SO_4$ içerisindeki eğriden ise yavaş yavaş açısal kısım oluşturmaya başladığı belirlenmiştir. Glikol ilave edilen koşullarda düşük frekans bölgesinde oluşan açısal kısım, 48 saate göre daha net olarak 45°'ye yaklaşmaktadır. Böylelikle glikol ortamında anodizing işlemi ile oluşturulan oksit tabakasının diğer ortamlara kıyasla, daha sıkı ve daha koruyucu bir yapı oluşturduğu

söylenebilir (~ Θ faz açıları Al/71,54°, 0,4 M $H_2SO_4$ $Al_2O_3$/67,01°, 0,5 M Glikol+0,4 M $H_2SO_4$ $Al_2O_3$/76,17° ).

96 saat sonunda çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ ortamında polarizasyon direnci azalırken, glikol ortamında ise sabit kalmaktadır. Direnç değerinin azalmasının nedeni metalin çözünmesinden olmaktadır. Rp değerinin sabit kalması ise, glikol ilavesiyle anodizing işlemi sonucunda oluşan oksit filminin kararlılığını ve kaplanan yüzeyde etkin bir koruma sağladığını göstermektedir (Şekil 4.13).

- Akım-potansiyel eğrilerinden 96 saat sonunda elde edilen bulgulara göre; glikol olduğu koşullardaki eğriden belirlenen denge potansiyelinin, çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ ortamında oluşturulan eğriden bulunan denge potansiyellerine kıyasla daha soy potansiyellere kaymıştır ( Al/-0,64 V , 0,4 M $H_2SO_4$ $Al_2O_3$/-0,65 V, 0,5 M Glikol+0,4 M $H_2SO_4$ $Al_2O_3$/-0,63 V).
- Glikol ortamında anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum'a ait akım değeri diğerlerine göre daha düşüktür. Bu bulgular neticesinde glikol varlığında oluşturulan kaplamanın yüzeyde daha kararlı olduğu tespit edilmiştir.

5. Yüzey yapılarındaki değişimin tespit edilmesi amacıyla %3,5 NaCl içerisinde farklı daldırma sürelerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak görüntüler elde edilmiştir.

- Hiçbir bekleme süresi olmaksızın doğrudan alınan görüntülerde;üç ortamda da yüzeyde zımparalama işleminden kaynaklanan izler olduğu tespit edilerek, homojen olarak en iyi film gelişiminin glikol içeren koşuldaki yüzeye ait olduğu görülmüştür.
- % 3,5 NaCl içerisinde 2 saat beklenildiğinde çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ ortamında SEM görüntülerinin değiştiği, yüzeyin yavaş yavaş bozulma başladığı tespit edilmiştir. Glikol içeren koşuldaki yüzeyde çok belirgin

değişim olmadığı ve diğerlerine göre daha sıkı taneli yapıda olduğu gözlenmiştir.

- 96 saat sonunda ise glikol ortamında elde edilen yüzey görünümü, çıplak ve 0,4 M $H_2SO_4$ olduğu koşullardaki yüzeylere göre en az tahribata sahip olduğu tespit edilmiştir. Böylece SEM görüntülerindende açıkça görüldüğü gibi Glikol ilavesi yapılarak uygulanan anodizing işlemi ile oluşturulan $Al_2O_3$ yapısı aluminyumun korozyon dayanımını arttırmaktadır.

## KAYNAKLAR


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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

DOĞRU MERT, B., YAZICI, B., TÜKEN, T., KARDAŞ, G., ERBİL, M., 2011. Anodizing and Corrosion Behaviour of Aluminium. Physıcochemıcal Problems of Materıals Protectıon, 47: 102-107.

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

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

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

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

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

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

_____., 1987. Alternatf 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.

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

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

IGLESIAS-RUBIANES, L., GARCIA-VERGARA, S.J., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., FERGUSON, J., BENEKE, M., 2007. Cyclic oxidation processes during anodizing of Al–Cu alloys. Electrochimica Acta, 52: 7148–7157.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Polat, R., 1997. Çesitli Elektrolitler İçinde Alüminyum Yüzeyinde Anodik Olarak Olusturulan Oksit Filmleri. Doktora Tezi, Ankara, 306 s.

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

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

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

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

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

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

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

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., 1998. Principles of instrumental analysis. Bilim Yayıncılık, Öncü Basımevi, Ankara, 381-425.

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

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

TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBIL, M., 2007. Graphite intercalated polymer coatings on stainless steel. Surface and Coating Technology, 202: 425-432.

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

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

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

ÜNERİ, S., 1981. “Korozyon ve Önlenmesi”, Ankara Üniversitesi, 129-241, 243-314 s.

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

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

.

## ÖZGEÇMİŞ

16/08/1987 yılında Antakya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin'de tamamladı. 2006 yılında başladığı Afyon Kocatepe Üniversitesi, Çay Meslek Yüksek Okulu, Kimya Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu ve aynı yıl Dikey Geçiş Sınavı'nı kazanarak, başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilimdalı'nda yüksek lisansa başladı.