ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Derya GEDİK

ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ SODYUM DİKROMAT ve SÜLFÜRİK ASİT ANODIZING YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2008

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ SODYUM DİKROMAT ve SÜLFÜRİK ASİT ANODIZING YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

Derya GEDİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez ..../...../2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....……	İmza.....….	İmza.....….
Prof. Dr.Birgül YAZICI	Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ	Prof. Dr. Hamide KAVAK
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2007YL7

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ SODYUM DİKROMATve SÜLFÜRİK ASİT ANODIZING YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

Derya GEDİK

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Yılı: 2008, **Sayfa:** 114

Jüri: Prof. Dr. Birgül YAZICI
Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Prof. Dr. Hamide KAVAK

Bu çalışmada aluminyumun anodik oksidasyonu, sodyum dikromat ve sülfürik asit karışımında, aluminyumun anot olduğu koşullarda elektroliz işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Anodizing işlemi, çıplak aluminyum yüzeyini sertleştirerek dayanımını arttırır. Anodizing işlemi süresince yüzeyde önce hidroksit sonra oksit oluşur ve yüzey oldukça sertleşir. Çalışma farklı çözeltilerde [A (0,4 M H_2SO_4 + 3,96 g/100 ml $Na_2Cr_2O_7$, B (0,2 M H_2SO_4 + 5 g/100 ml $Na_2Cr_2O_7$ ve C (0,4 M H_2SO_4 + 5 g/100 ml $Na_2Cr_2O_7$)], farklı potansiyelde (0, 3, 6 ve 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600 ve 900 saniye) gerçekleştirilmiştir. En uygun işlem koşullarını belirlemek için; korozyon potansiyelleri belirlenmiş ve lineer polarizasyon ölçümleriyle Rp değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca ac impedans spektroskopisinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, aluminyum yüzeyinde oluşturulan oksit, üstün korozyon dayanımı göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Anodizing, Aluminyum, Korozyon

ABSTRACT

MS THESIS

DEVELOPMENT OF ANODIC COATING ON ALUMINUM BY $Na_2Cr_2O_7$ and H_2SO_4 ANODIZING

Derya GEDİK

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

Supervisor: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Year: 2008, **Pages:** 114

Jury: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Doç. Dr.Gülfeza KARDAŞ

Prof. Dr. Hamide KAVAK

In this study, anodic oxidation of aluminium was performed in aqueous solution containing both sodium dichromate and sulphuric acid, on aluminium anode, by electrolysis. Anodizing protect the aluminum by making the surface much harder than natural aluminum. Aluminum oxide is grown out of the surface during anodizing and then becomes aluminum hydrate that is extremely hard. Different solutions([A (0,4 M H_2SO_4 + 3,96 g/100 ml $Na_2Cr_2O_7$, B (0,2 M H_2SO_4 + 5 g/100 ml $Na_2Cr_2O_7$ ve C (0,4 M H_2SO_4 + 5 g/100 ml $Na_2Cr_2O_7$)]) and different potentials (0, 3, 6 ve 9 V) performed at different anodizing times (300, 600 ve 900 second) on aluminium. For the appropriate corrosion performance investigated, the corrosion potentials (E_{cor}) and the inverse polarization resistance (R_p) are determined. Also electrochemical impedance spectroscopy was used. These results showed that the oxide coating (Al_2O_3) obtained on aluminum surface exhibited important corrosion protection.

Key Words: Anodizing, aluminium, corrosion

TEŞEKKÜR

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

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

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

Tüm çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım, Goncagül KASAPLAR, Serap ÇATAL, Ali DÖNER, İbrahim ŞAHİN ve bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her konuda desteğini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR…..... III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ……. VII
ŞEKİLLER DİZİNİ…….....…….. IX
SİMGE VE KISALTMALAR XII
1. GİRİŞ 1
1.1. Aluminyum Tarihçesi ……...……...……...1
1.2. Aluminyum'un Özellikleri……...……...……...2
1.3. Aluminyum'un Doğada Bulunuşu ……3
1.4. Aluminyum'un Eldesi …….……4
1.5. Aluminyum Kullanımının Endüstrilere Göre Gruplandırılması…..…….4
1.6. Korozyon ……..…….....5
1.6.1. Aluminyumun Çeşitli Ortamlardaki Korozyonu ..….....6
1.6.1.1. Aluminyumun Korozyonuna Bulunduğu Ortamın Etkisi …….....6
1.6.2. Korozyonun Önlenmesi ……..…….....7
1.6.2.1. Korozyonun Önlenmesinde Temel Yaklaşımlar 7
1.6.2.1.(1). Malzeme Seçimi ……..…….....7
1.6.2.1.(2). Tasarım……..…….....8
1.6.3. Aluminyumun Potansiyel–pH Diyagramı 9
1.6.3.1. İki Çözünmüş Madde ……..9
1.6.3.2. İki Katı Madde ..……..……...…...……....10
1.6.3.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde ……10

1.7. Alüminyumun Yüzey İşlemleri ……. 13
1.7.1. Yüzey Hazırlama ……..……..... 13
1.7.1.1. Dekoratif Görünüm İçin Önişlemler ……..... 13
1.7.1.1.(1). Mekanik Önişlemler ……..... 14
1.7.1.1.(2). Kimyasal Önişlemler …….……..... 14
1.7.1.1.(2). (a). Yağ alma ……..……... 14
1.7.1.1.(2). (b). Matlaştırma …… 15
1.7.1.1.(2). (c). Kostik Rejenerasyonu … 15
1.7.1.1.(2). (d). Parlatma (Polisaj) ..……..... 15
1.7.1.1.(2). (e).Temizleme …… 16
1.7.2.Aluminyum Ürünlerin Üretim Yöntemine
Göre Sınıflandırılması……... 16
1.7.2.1.Ekstrüzyon Ürünleri……16
1.7.2.2.Yassı Ürünler……...16
1.7.3.3.Döküm Ürünleri……...16
1.8. Aluminyum Oksitin Elektrokimyası …….. 17
1.8.1.Tarihçesi ……..……..……... 17
1.8.2.Termodinamiği ……..…….…….. 17
1.8.3. Kinetiği …….……..…..…… 18
1.8.4. Koruyucu Tip ve Poröz Tipi Alumina ……. 18
1.8.4.1. İç ve Dış Oksit Tabakası .....……..…… 19
1.8.4.2. Uygulanan Potansiyelin Fonksiyonu Olarak Oksit
Kalınlığı …….....……..… 19
1.8.4.3. Gözenek Oluşum Mekanizması ……...….. 19
1.8.4.4. Aluminyum Oksitin Yüzeyde Oluşma Basamakları..21
1.8.4.5. Aluminyum Oksidin Oluşumunu Etkileyen
Etmenler ……21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 22
3. MATERYAL VE METOD ……..... 38
3.1. Materyal ……. 38
3.2. Metod 39

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması ……..…….. 39
3.2.2. Anodizing İşlemleri ……..39
3.2.3. Dayanım Testleri ……..…….. 40
3.2.3.1. Elektrokimyasal Ölçümler …… 40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 42
4.1. Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi ……..…..……...42
4.1.1.En Uygun Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi…….. 46
4.1.1.1. AC İmpedans Ölçümleri ……46
4.1.1.1.(1). 0,4 M H_2SO_4+ 0,15 M $Na_2Cr_2O_7$ (3,96g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (A Çözeltisi)……...48
4.1.1.1.(2). 0,2 M H_2SO_4+ $Na_2Cr_2O_7$ (5g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (B Çözeltisi)……...57
4.1.1.1.(3). 0,4 M H_2SO_4+ $Na_2Cr_2O_7$ (5g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (C Çözeltisi)……...66
4.1.1.2. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Lineer Polarizasyon Direnci Ölçümleri……74
4.1.1.3.Akım Potansiyel Ölçümleri……78
4.1.3.1.(1). 0,4 M H_2SO_4+ 0,15 M $Na_2Cr_2O_7$ (3,96g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (A Çözeltisi)……...80
4.1.3.1.(2). 0,2 M H_2SO_4+ $Na_2Cr_2O_7$ (5g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (B Çözeltisi)……...87
4.1.3.1.(3). 0,4 M H_2SO_4+ $Na_2Cr_2O_7$ (5g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (C Çözeltisi)……..…93
4.2. Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi …… 98
4.2.1. Al/Al_2O_3' in Oluşumu …….... 98
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER …….....105
KAYNAKLAR…….....107
ÖZGEÇMİŞ…….....…...114

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Çalışma elektrodunun kimyasal birleşimi (%)……..……..38

Çizelge4.1. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al_2O_3 (A çözeltisinde) elektrotlarının farklı potansiyel değerlerinde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerdeki (300, 600, 900 saniye) denge potansiyelleri……..…..44

Çizelge 4.2. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al_2O_3 (B çözeltinde) elektrotlarının farklı potansiyel değerlerinde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerdeki (300, 600, 900 saniye) denge potansiyelleri.....44

Çizelge 4.3. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al_2O_3 (C çözeltisinde) elektrotlarının farklı potansiyel değerlerinde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerdeki (300, 600, 900 saniye) denge potansiyelleri ……....45

Çizelge 4.4. Çıplak aluminyumun %3,5 NaCl içerisindeki, açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri……55

Çizelge 4.5. %3,5 NaCl içerisinde, A çözeltisi için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri …….....56

Çizelge 4.6. %3,5 NaCl içerisinde, B çözeltisi için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri ..……...65

Çizelge 4.7. %3,5 NaCl içerisinde, C çözeltisi için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri ……...……...74

Çizelge 4.8. Çıplak aluminyum elektrotunun polarizasyon dirençleri……...76

Çizelge 4.9. A çözeltisi için farklı sürelerde (300, 600 ve 900 saniye) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri……..…76

Çizelge 4.10. B çözeltisi için farklı sürelerde (300, 600 ve 900 saniye) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri…….....77

Çizelge 4.11. C çözeltisi için farklı sürelerde (300, 600 ve 900 saniye) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri…….……...78

Çizelge 4.12. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyumun korozyon potansiyeli ……86

Çizelge 4.13. A çözeltisi için atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, farklı potansiyellerde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600, 900 sn) anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri……...86

Çizelge 4.14. B çözeltisi için atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, farklı potansiyellerde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600, 900 sn) anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyeli…….....92

Çizelge 4.15. C çözeltisi için atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, farklı potansiyellerde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600, 900 sn) anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri……...98

Çizelge 4.16. %3,5 NaCl içerisinde, A, B ve C çözeltilerinin farklı potansiyellerde (0, 3, 6 ve 9 V) ve farlı sürelerde (300, 600 ve 900 s) oluşturulan Al_2O_3 elektrotlara ait Nyquist ve Bode eğrilerinden ve lineer polarizasyon dirençlerinden belirlenen etkinlikler……...……..101

Çizelge 4.17. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyuma ait akım-potansiyel eğrisinden elde edilen -0,5 V'daki I (A/cm^2) değeri…….....102

Çizelge 4.18. %3,5 NaCl içerisinde, A, B ve C çözeltilerinin farklı potansiyellerde (0, 3, 6 ve 9 V) ve farlı sürelerde (300, 600 ve 900 s) oluşturulan Al_2O_3 elektrotlara ait akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen -0,5 V'daki I (A/cm^2) değerleri……..…103

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Aluminyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramın(25^oC)……12

Şekil 1.2. Koruyucu ve poröz tip alumina için şematik diyagramı ……...19

Şekil 1.3. Sabit voltajda başlangıç büyümesi sırasındaki akım yoğunluğu eğrisinin şematik diyagramı……..……...19

Şekil 1.4. Anodization işleminin başındaki gözenek oluşum mekanizmasının şematik diyagramı……..20

Şekil 1.5. Anodizing işleminde uygulanan potansiyel ile değişen por aralığı……21

Şekil 3.1. Anodizing işleminde kullanılan sistem……...40

Şekil 3.2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği……41

Şekil 4.1. Aluminyumun, 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $Na_2Cr_2O_7$ (3,96 g/100ml) çözeltisindeki akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri……..……..42

Şekil 4.2. Aluminyumun 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $Na_2Cr_2O_7$ (3,96 g/100ml) elektrolit çözeltisinde ilk beş dakika boyunca akım yoğunluğu potansiyel değişimleri (a). 15 V potansiyelde akım yoğunluğunun zamanla değişimleri (b)……43

Şekil 4.3. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı……47

Şekil 4.4. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……48

Şekil 4.5. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……50

Şekil 4.6. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……52

Şekil 4.7. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……54

Şekil 4.8. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……57
Şekil 4.9. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……59
Şekil 4.10. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……61
Şekil 4.11. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……63
Şekil 4.12. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……66
Şekil 4.13. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……68
Şekil 4.14. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……70
Şekil 4.15. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri…….……72
Şekil 4.16. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen akım-potansiyel eğrisi….75
Şekil 4.17. Korozyon akımının, i_{cor} , belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, E_{cor} , ekstrapolasyonu….....79
Şekil 4.18. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde A çözeltisinde uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3'e ait akım-potansiyel eğrileri……..80

Şekil 4.19. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde B çözeltisinde uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3'e ait akım-potansiyel eğrileri……..87
Şekil 4.20. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde C çözeltisinde uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3'e ait akım-potansiyel eğrileri……..93

SİMGELER VE KISALTMALAR

Al : Aluminyum

Al_2O_3 : Aluminyum oksit

E : Elektrot potansiyeli (V)

E_{cor} : Korozyon potansiyeli (V)

E_{ocp} : Açık devre potansiyeli (V)

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

I : Akım (A)

Rp : Polarizasyon direnci (Ω)

1.GİRİŞ

Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Demir ve alaşımlarından sonra, endüstride en çok kullanılan ikinci metal aluminyumdur. Saf aluminyumun çekme dayanımı düşük olmakla birlikte pek çok elementle alaşımlandırılarak mekanik özellikleri geliştirilebilir. Aluminyumun yüzeyinde oksit (Al_2O_3) oluşumuyla metalin korozyona karşı dayanımının arttığı ileri sürülmektedir. Aluminyum yüzeyinde anodik oksit oluşumu, yapısı ve kimyasal davranışlarının incelenmesi yaygın olarak çalışılan bir konudur. Anodik oksit oluşumu oksit/ elektrolit ve alaşım/oksit ara yüzeylerinde katyon ve anyonların taşınmasıyla gerçekleşir. Elektroliz yöntemiyle aluminyum oksitin oluşumuna; potansiyel, sıcaklık, elektrolit tipi ve derişim etki etmektedir.

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

1.1. Aluminyum'un Tarihçesi

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

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

Alüminyumun endüstriyel çapta üretimi ise, 1886 yılında ABD'de Charles Martin Hall ve Fransa'da Paul T. Heroult'un birbirlerinden habersiz olarak yaptıkları elektroliz yöntemi ile başlamıştır. Bu, günümüzde halen kullanılan yöntem olduğundan, 1886 yılı alüminyum endüstrisinin başlangıç yılı olarak kabul edilir. 1886 yılında Werner von Siemens'in dinamoyu keşfi ve 1892 yılında K.J.Bayer'in, boksitten alümina eldesini sağlayan Bayer prosesini bulması ile alüminyumun endüstriyel çapta üretimi çok kolaylaşmış ve bu en genç metal, demir çelikten sonra dünyada en çok kullanılan ikinci metal olmuştur.

1.2.Aluminyum'un Özellikleri

Saf alüminyumun özellikleri ;

- Kimyasal sembol Al
- Atom numarası 13
- Atom Ağırlığı 26.98
- Kafes Yapısı YMK
- Yoğunluğu (20 ^{o}C) 2.6989 gr/cm3
  (660 ^{o}C de sıvı) 2.37 gr/cm3
- Kaynama sıcaklığı 2300 ^{o}C
- Ergime sıcaklığı 660.24 ^{o}C
- Ergime ısısı 94.6 cal/gr

Bu özellikler alüminyuma ilave elementlerin etkisi ile değiştirilebilir. Alüminyumun metal olarak özellikleri bir çok durumda onun ideal ve ekonomik bir malzeme olmasını sağlar. Alüminyumun genel özellikleri aşağıda özetlenmiştir :

- Alüminyum hafiftir. Aynı hacimdeki bir çelik malzemenin ağırlığının ancak üçte biri kadar ağırlıktadır.
- Alüminyum, hava şartlarına, yiyecek maddelerine ve günlük yaşamda kullanılan pek çok sıvı ve gazlara karşı dayanıklıdır.
- Alüminyumun yansıtma kabiliyeti yüksektir. Gümüşi beyaz renginin bu özelliğe olan katkısı ile beraber gerek iç gerekse dış mimari için cazibeli bir görünüme sahiptir. Alüminyumun bu güzel görünümü, anodik oksidasyon

(eloksal), lâke maddeleri vs. gibi uygulamalar ile uzun müddet korunabilir. Hatta, birçok uygulamada tabii oksit tabakası bile yeterli olur.

- Çeşitli alüminyum alaşımlarının mukavemeti, normal yapı çeliğinin mukavemetine denk veya daha yüksektir.
- Alüminyum elastik bir malzemedir. Bu nedenle ani darbelere karşı dayanıklıdır. Ayrıca, dayanıklığı düşük sıcaklıklarda azalmaz. (Çeliklerin, düşük sıcaklıklarda ani darbelere karşı mukavemeti azalır.)
- Alüminyum, işlenmesi kolay bir metaldir. Öyle ki, kalınlığı 1/100 mm. den daha ince olan folyo veya tel haline getirilebilir.
- Alüminyum ısı ve elektriği bakır kadar iyi iletir.
- Alüminyuma şekil vermek için döküm, dövme, haddeleme, presleme, ekstrüzyon, çekme gibi tüm metotlar uygulanabilir.

Alüminyum 40-540 N/mm^2 ortalama mukavemeti ile bir çok kullanım alanı için optimum çözümler sunmaktadır.

Alüminyum gerek ısı, gerekse elektrik açısından çok iyi bir iletkendir. Saf halde iken iletkenlik amacından başka uygulamalarda kullanılmaz. Buna karşın, Al alaşımları mutfak eşyalarından uçak ve uzay araçlarına dek sayısız uygulama alanlarında kullanılır.

1.3. Alüminyum'un Doğada Bulunuşu

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

1.4.Aluminyum'un Eldesi

Alüminyum, yüzyıldan beri, tüm dünyada aynı yöntemle elde edilmektedir. Alüminyum eldesi, iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, Bayer metodu ile boksit cevherinden alümina elde edilir. İkinci aşamada ise, elektroliz ile alümina'dan alüminyum elde edilir. Alümina tesisleri, genellikle boksit cevherlerinin yanına kurulur. Madenden çıkarılan boksit cevheri, sudkostik eriyiği ile muamele edilerek alüminyum hidroksit eldesi gerçeklesir. Bu islem sonucunda olusan erimeyen kalıntılar (kırmızı çamur) ayrılır ve alüminyum hidroksitin kalsinasyonu ile "alümina" (alüminyum oksit) elde edilir. Bundan sonraki asama, "alümina"nın "alüminyum"a dönüstürülmesidir. Beyaz bir toz görünümündeki alümina, elektroliz işleminin yapılacağı hücre adı verilen özel yerlere alınır. Burada amaç, alüminyumu oksijenden ayırmaktır. Elektroliz işlemi için 4-5 volt gerilimde doğru akım uygulanır. Dipte biriken aluminyumun alınması ile işlem tamamlanır. Genel olarak, ağırlıkça 4 birim boksitten 2 birim alümina ve 2 birim alüminadan da 1 birim alüminyum elde edilir.

1.5.Aluminyum Kullanımının Endüstrilere Göre Gruplandırılması

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

- İnşaat
- Ambalaj
- Taşıt Araçları
- İletken olarak
- Mühendislik Uygulamaları
- Su arıtma
- Dayanıklı tüketim aletleri (cihazlar, mutfak araç gereçleri, vs.)
- Makine imalatı
- Yüksek saflıkta alüminyum ,elektronik ve CD lerde

- Toz haline getirilmiş alüminyum boyalara gümüşümsü renk vermede kullanılır. Alüminyum pulcukları (özellikle ahşap boyamada), astar boyalarına da katılabilir. Böylece kurumayla birlikte alüminyum pulcuklar su geçirmez bir tabaka oluşturur.
- Kolay şekillendirilebilir oluşu ve yüksek ısı iletkenliğinden ötürü, yeni bilgisayarların CPU'larının ısı uzaklaştırıcılarında alüminyum kullanılır. bakır ısı uzaklaştırıcıları daha küçük olmalarına karşın daha pahalı ve yapımları daha zordur.
- Alüminyumun çok hızlı oksitlenme özelliği, katı roket yakıtı olarak ve diğer piroteknik kompozisyonların üretiminde kullanılmasına yol açar.

1.6.Korozyon

Metallerin hemen hemen hepsi doğada bileşik halinde bulunurlar. Bu bileşiklerden ilave malzeme, enerji, emek ve bilgi kullanmak suretiyle metal veya alaşım üretilir. Üretilen metal ve alaşımların ise tekrar kararlı durumları olan bileşik haline dönme eğilimleri yüksektir. Bu nedenle, metaller içinde bulundukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek önce iyonik duruma, sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönmeye çalışırlar. Böylece, kimyasal değişime veya bozunuma uğrarlar. Sonuçta, metallerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerinde istenmeyen bazı değişiklikler meydana gelir ve bu değişiklikler bazı zararlara yol açar. Hem metal malzemelerin bozunma reaksiyonuna, hem de bu reaksiyonun neden olduğu zarara korozyon adı verilir. Genel anlamda ise; ortamın kimyasal ve elektrokimyasal etkilerinden dolayı metalik malzemelerde meydana gelen hasara korozyon denir. Metal, korozyon hücresinin anodunu oluşturur ve yükseltgenerek iyonları halinde sulu ortama geçer. Korozyon hücresinin katodunda herhangi bir maddenin indirgenmesi gerekir.

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

Katot: (saf su için)

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

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

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

1.6.1. Aluminyumun Çeşitli Ortamlardaki Korozyonu

Alüminyum ve alüminyum alaşımlarının korozyona karşı metalin yapısından doğan bir dayanıklılık özelliği vardır. Alüminyum periyodik cetveldeki konumuna göre aktif bir metal olmakla birlikte yüzeyindeki koruyucu, yüzeye sıkıca bağlı, belli belirsiz oluşmuş koruyucu bir oksit filmi nedeniyle kararlı bir elementtir. Bu film tabakası bozulsa bile birçok ortamda yeniden oluşur. Yeni üretilmiş bir alüminyum yüzeyinde havada oluşan film tabakası 50 – 100 Aº kalınlığındadır.

1.6.1.1.Aluminyumun Korozyonuna Bulunduğu Ortamın Etkisi

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

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

suyun fazla etkin olmaması yanında, bazı sular aluminyumun oyuk korozyonuna sebep olurlar.

Sulu asitler aluminyum alaşımları için koroziftir. HF, HCl ve HBr konsantrasyonunun %0,1'in altındaki değerler hariç, aluminyum alaşımları için oldukça korozif olup aşınma hızı da sıcaklıkla artmaktadır. Borik asit çözeltileri bütün konsantrasyonlarda ihmal edilecek kadar az etkirler. Kromik ve fosforik asit karışımı, büyük bir konsantrasyon aralığında, yüksek sıcaklıklarda bile aktif değildir. Aluminyum alaşımları oda sıcaklığında, pek çok organik asitlere karşı dayanıklıdır. Aluminyum meyve asitlerine karşı da dayanıklıdır.

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

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

1.6.2. Korozyonun Önlenmesi

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

a) Malzeme ile ilgili parametreler

b) Ortamla ilgili parametreler

1.6.2.1. Korozyonun Önlenmesinde Temel Yaklaşımlar

1.6.2.1.(1). Malzeme Seçimi

Malzeme seçimi, malzemenin kullanılacağı tesisin amacı, bulunduğu coğrafi koşullar, çalışma koşullarının kimyasal ve fiziksel yapısı, çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, hammaddeden ürüne kadar her aşamada malzemenin temas edebileceği ara ürünler vb. dikkate alınarak uzun bir planlama ve araştırma sonucu yapılmalıdır.

İşletme koşullarında tek tür malzemenin kullanımı genelde pek ekonomik olmadığı için, kullanılabilecek değişik malzemelerin birbirine göre yapısal ve galvanik farklılıkları çok önemlidir. Malzeme seçerken kullanılması olası her malzeme için nelerin, hangi koşullarda korozif olabileceği araştırılmalıdır. Ön elemeden geçen ve kullanılabileceği anlaşılan malzemeler mutlaka test edilmelidir. Seçilecek malzemenin ekonomik değeri de önemlidir.

1.6.2.1.(2). Tasarım

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

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

b) Çözeltinin daha az korozif hale getirilmesi

c) İnhibitör kullanlarak korozyonun önlenmesi

d) Anodik koruma

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

1.6.3. Aluminyumun Potansiyel –pH Diyagramı

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

Katı maddeler: Al ve Al_2O_3

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

Reaksiyonlar Ve Denge Formülleri

1.6.3.1. İki Çözünmüş Madde

Al^{+3} ve AlO_2^- arasındaki denge

$$Al^{+3} + 2\,H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4H^+ \quad (1.5)$$

$$\log(AlO_2^-)/(Al^{+3}) = -20.30 + pH \quad (1.6)$$

$$\Sigma\, \upsilon_i \mu_i = 0 \quad (1.7)$$

$$\mu^o AlO_2^- + RT \ln aAlO_2^- + 4\,\mu^o H^+ + 4RT\ln a\,H^+ - \mu^o Al^{+3} - RT\ln a\,Al^{+3} - 2\,\mu^o H_2O - 2RT\ln a\,H_2O = 0 \quad (a\,H_2O = 0) \quad (1.8)$$

$$RT\ln (aAlO_2^- / aAl^{+3}) + RT\ln aH^+ = 2\,\mu^o H_2O + \mu^o Al^{+3} - \mu^o AlO_2^-$$
$$RT.\,2{,}303\log((aAlO_2^- / aAl^{+3}) + 4.\,2{,}303.\,RT\log aH^+ \quad (1.9)$$

$$\log (aAlO_2^- / aAl^{+3}) = (2\,\mu^o H_2O + \mu^o Al^{+3} - \mu^o AlO_2^-) / (2{,}303.\,RT) + 4\,pH \quad (1.10)$$

$$\log (aAlO_2^- / aAl^{+3}) = [(2.(-56662)+(-115000)-(-200710)\text{cal}.4{,}18\text{j/cal}) / (2{,}303.\,8{,}314.\,298{,}15)] + 4\,pH \quad (1.11)$$

$$\log (aAlO_2^- / aAl^{+3}) = -20{,}30 + 4\,pH \quad (1.12)$$

Al^{+3} ve AlO_2^- üstün oldukları alanların sınırı

Al^{+3} / AlO_2^- pH = 5,07

$$4\,pH = 20{,}30 \quad pH = 5{,}07 \quad (1.13)$$

1.6.3.2. İki Katı Madde

Aluminyum oksidin beş formu bulunmaktadır; hydrargillite, bayerite, böhmite, corundum, amorphous hydroxide. Aluminyum ve oksitleri arasındaki denge

$$Al + 3\ H_2O \rightarrow\ Al_2O_3 + 6H^{+} + 6e^{-} \quad (1.14)$$

$$a.E_0 = -1.550 - 0.0591pH \quad (1.15)$$

$$b.E_0 = -1.535 - 0.0591pH \quad (1.16)$$

$$c.E_0 = -1.505 - 0.0591pH \quad (1.17)$$

$$d.E_0 = -1.494 - 0.0591pH \quad (1.18)$$

$$e.E_0 = -1.471 - 0.0591pH \quad (1.19)$$

$$\mu^o\ Al_2O_3 + RT\ ln\ a\ Al_2O_3 + 6\ \mu^oH^+ + 6RTln\ a\ H^+ - \mu^o\ Al - RTln\ a\ Al - 3\ \mu^o\ H_2O - 3RTln\ a\ H_2O - 6.F.E = 0 \quad (1.20)$$

$$E = [((\mu^o\ Al_2O_3 - 3\ \mu^o\ H_2O) / (6.96500)).\ 4{,}18] - (2{,}303\ RT/F\ ).$$
$$E = [(-384530)-3.(-56662)] / (6.\ 96500)] - 0{,}059\ pH$$
$$E = -1{,}550 - 0{,}059\ pH \quad (1.21)$$

1.6.3.3. Bir Katı Madde Ve Bir Çözünmüş Madde

Aluminyum oksitlerinin çözünürlüğü

$$2Al^{+3}\ + 3\ H_2O \rightarrow\ Al_2O_3 + 6H^{+} \quad (1.22)$$

$$a.\log(Al^{+3}) = 5.70 - 3pH \quad (1.23)$$

$$b.\log(Al^{+3}) = 6.48 - 3pH \quad (1.24)$$

$$c.\log(Al^{+3}) = 7.98 - 3pH \quad (1.25)$$

$$d.\log(Al^{+3}) = 8.55 - 3pH \quad (1.26)$$

$$e.\log(Al^{+3}) = 9.66 - 3pH \quad (1.27)$$

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

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

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

$\log a\ Al^{+3} = [((-384530)-2.(-115000)-3.(56662))/ (2{,}303.\ 2.\ 8{,}314.\ 298{,}15)] - 3.pH = 5{,}70 - 3.pH$ (1.31)

$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2AlO_2^- + 2H^+$ (1.32)

$a.\log(AlO_2^-) = -14.60 + pH$ (1.33)

$b.\log(AlO_2^-) = -13.82 + pH$ (1.34)

$c.\log(AlO_2^-) = -12.32 + pH$ (1.35)

$d.\log(AlO_2^-) = -11.76 + pH$ (1.36)

$e.\log(AlO_2^-) = -10.64 + pH$ (1.37)

$2\ \mu^o AlO_2^- + 2\ RT \ln aAlO_2^- + 2\ \mu^o H^+ + 2RT\ln a\ H^+ - \mu^o Al_2O_3 - RT \ln a\ Al_2O_3 - \mu^o H_2O - RT\ln a\ H_2O = 0$

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

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

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

$\log\ AlO_2^- = -14{,}6 + pH$ (1.38)

$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^-$ (1.39)

$E_0 = 1.663 + 0.0197 \log(Al^{+3})$ (1.40)

$\mu^o Al^{+3} + RT\ln a\ Al^{+3} - \mu^o Al - RT\ln a\ Al - 3.F.E = 0$ (1.41)

$E = [(\mu^o Al^{+3} / 3.\ F).\ 4{,}18 + (2{,}303.\ RT \log Al^{+3})/ 3.\ F]$ (1.42)

$$E = (115000/\ 3.\ 96500).\ 4{,}18 + 0{,}0197 \log Al^{+3} \quad (1.43)$$

$$E = 1{,}663 + 0{,}0197 \log Al^{+3} \quad (1.44)$$

$$Al + 2H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4H^+ + 3e^- \qquad E_0 = 1.262 - 0.0788pH + 0.0197\log (AlO_2^-) \quad (1.45)$$

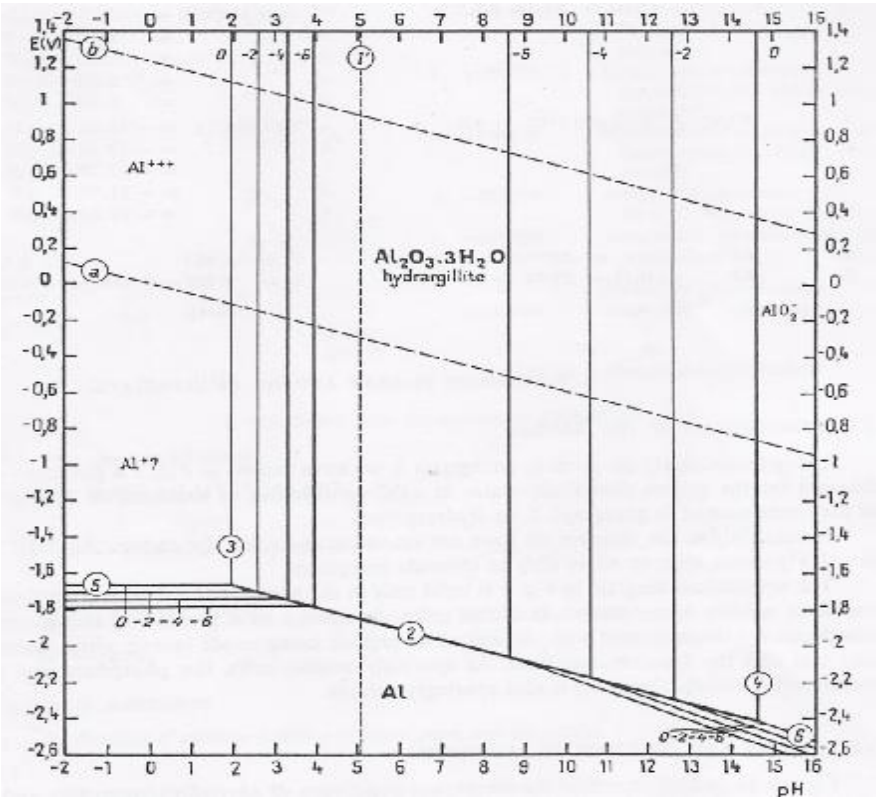
$\mu^o\ AlO_2^- + RT\ \ln a AlO_2^- + 4\ \mu^o H^+ + 4RT\ \ln a\ H^+ - \mu^o\ Al - RT\ln a\ Al - 2\mu^o\ H_2O - 2\ RT\ln a\ H_2O - 3.F.\ E = 0$

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

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

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

$$E = -1{,}262 - 0{,}0788\ pH + 0{,}0197 \log AlO_2^- \quad (1.46)$$



Şekil 1.1. Aluminyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (25 ºC)

1.7.Aluminyumun Yüzey İşlemleri

Yüzey işlemler, ürünün estetik görünümünü iyileştirmek ve/veya korozyon ve aşınmaya karşı direncini arttırmak için yapılır. Ayrıca, aluminyum profilin, ısı emme veya yansıtma ile elektriksel özellikleri de yüzey işlemleri ile değiştirilebilir. Eloksal, aluminyum yüzey işlem dilimize Almanca'dan girmiş bir terimdir (eloxal). Uluslararası terminolojide "Anodic Oxidation (Anodik Oksidasyon)" veya "Anodising / Anodizing (Anodizasyon / Anodize)" olarak tanımlanır. Eloksal, alüminyum için çok özel bir yüzey kaplamadır; elektrokimyasal bir proses ile yapılır. Kullanılan elektrolit, genelde asidik bir çözeltidir. Kaplanacak alüminyum elektroliz işleminin "anot"udur. Belirli ve kontrol edilen bir akım (genellikle doğru akım) yoğunluğu, kaplanacak aluminyum (iş parçası) ile uygun bir katot arasında, yine belirli bir süre için geçirilir. Bu süre, oluşacak eloksal tabakasının özellik ve kalınlığına göre belirlenir. İşlem sırasında ısı ortaya çıkar ve elektrolitin sıcaklığını sabit tutmak için bu ısının işlem ortamından alınması (elektrolitin soğutulması) gerekir. Eloksal kaplama (anodik oksidasyon), aluminyum ürünlere uygulanan en önemli yüzey işlemlerinden birisidir. Eloksal işlemi, yetmiş yıldan beri gerek dekoratif, gerekse endüstriyel uygulamalar için kullanılmaktadır. Mimari uygulamalar için eloksal tabakasının renklendirilmesi amacı ile birçok çalışmalar yapılmış ve prosesler geliştirilmiştir. Bu proseslerin çoğu, eloksal tabakasının gözenekli (poröz) yapısının, renk verici pigmentleri barındırması esasına dayanmaktadır. Birçok yüzey işlem prosesi öncesinde, yüzeyi hazırlamak amacı ile, "yüzey önişlemleri (yüzey hazırlama)" uygulanır. "Yüzey önişlemleri" ile, yüzeyin dekoratif görünümü değiştirilebileceği gibi, esas yüzey işlemle oluşturulacak tabakanın iyi tutunması için yüzeyin tutunma kabiliyeti geliştirilebilir

1.7.1. Yüzey Hazırlama

1.7.1.1. Dekoratif Görünüm İçin Önişlemler

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

1.7.1.1.(1). Mekanik Önişlemler

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

1.7.1.1.(1). Kimyasal Önişlemler

Kimyasal önişlemler, sonuçta istenen yüzey kalitesine göre seçilir. Sonuçta mat yüzey elde etmek için sodyum-hidroksit içeren eriyiklerde dağlama (kostikleme) yapılırken, parlak yüzey eldesi için de asit içeren eriyiklerle kimyasal daldırma veya elekrokimyasal parlatma metotları kullanılır. Parlatma için kullanılan eriyiklerde, fosforik, sülfürik, nitrik, kromik asitlerin tamamı veya birkaçı bulunabilir. Kimyasal önişlemler, birkaç etaptan oluşur. Matlaştırmaya yönelik kostikleme veya parlatma işlemlerinden önce, yüzeye aşındırıcı tesirde bulunmayan bir temizleyici (yağ alma) işlem uygulanır. Kostikleme veya parlatma işlemini ise, yüzeyde oluşacak reaksiyon kalıntılarını temizlemeye yönelik bir asitle temizleme işlemi takip eder.

1.7.1.1.(2).(a). Yağ alma

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

1.7.1.1.(2).(b). Matlaştırma

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

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

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

Kostiğin bu şekilde geri kazanımı ile elde edilen faydalar şunlardır:

- Matlaştırma işleminde kullanılan sud-kostik tasarrufu,
- Atık su arıtım giderlerinden tasarruf,
- Ticari değeri olan bir katı atık.

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

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

1.7.1.1.(2).(e). Temizleme

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

1.7.2. Aluminyum Ürünlerin Üretim Yöntemine Göre Sınıflandırılması

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

1.7.2.1. Ekstrüzyon Ürünleri

Ekstrüzyon yöntemi ile çeşitli kesitlerde aluminyum profil, çubuk, boru elde edilir. Alüminyum, ekstrüzyon işlemine çok uygun bir metaldir. Böylece, kullanım amacına uygun şekil ve ölçülerde pek çok ürün, başka bir biçimlendirme işlemine gerek kalmadan ekonomik bir şekilde üretilir.

1.7.2.2. Yassı Ürünler

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

1.7.2.3. Döküm Ürünleri

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

1.8. Aluminyum Oksitin Elektrokimyası

1.8.1.Tarihçesi

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

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

1.8.2.Termodinamiği

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

$$2Al_{(K)} + 3/2\ O_2 \rightarrow \alpha\ Al_2O_{3\ (K)} \qquad \Delta G^\circ = -1582\ kJ/mol \qquad (1.47)$$

$$2Al_{(K)} + 3H_2O_{(S)} \rightarrow \alpha\ Al_2O_{3\ (K)} + 3\ H_{2\ (g)b} \quad \Delta G^\circ = -871 kJ/mol \qquad (1.48)$$

Eğer aluminyum elektrokimyasal anotlanırsa; anotta oksit büyür.

$$2Al_{(K)} + 3H_2O_{(S)} \rightarrow\ Al_2O_{3\ (K)} + 6H^+ + 6e^- \qquad (1.49)$$

Katotda hidrojen gazı gelişir.

$$6H^+ + 6e^- \rightarrow 3\ H_{2\ (g)} \qquad (1.50)$$

Kompleks anyonların olmadığı kabul edilirse, Nernst eşitliği;

$$E = E^{\circ} - (RT/zF) \ln Q \quad (1.51)$$

$$E = -1.550 - 0.0591\ pH \quad (1.52)$$

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

1.8.3. Kinetiği

Oksit filmi boyunca geçen akım yoğunluğu

$$j = ja + jc + je \quad (1.53)$$

ja anyonun akım yoğunluğuna katkısı, jc katyonun akım yoğunluğuna katkısı ve je elektronun akım yoğunluğuna katkısıdır.

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

$$ji = jo \exp(\beta E) \quad (154)$$

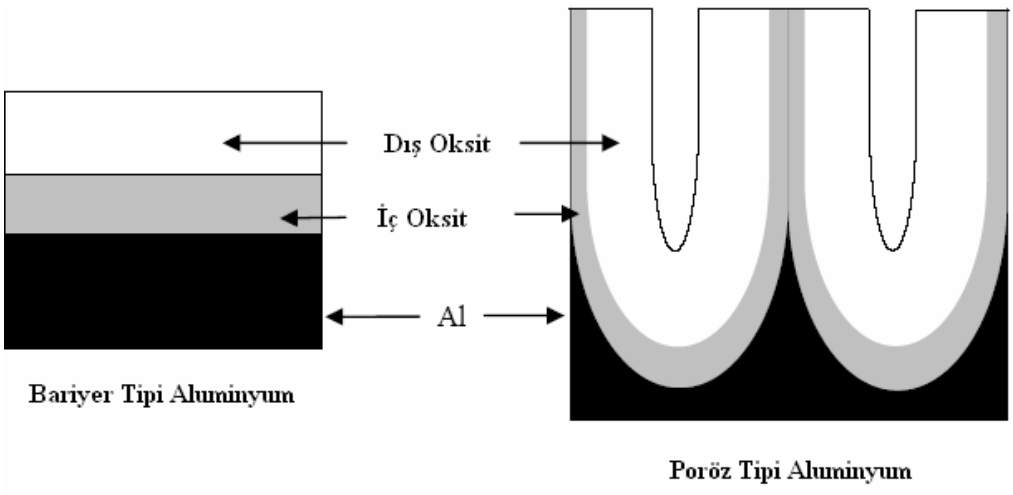
Auminyum oksit için; $jo = 1.10^{-16}\text{-}3.10^{-2} mA/cm^2$ ve $\beta = 1.10^{-7}\text{-}5{,}1.10^{-6}$ cm/V'dur.

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

1.8.4. Koruyucu Tip ve Poröz Tipi Alumina

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

1.8.4.1. İç ve Dış Oksit Tabakası

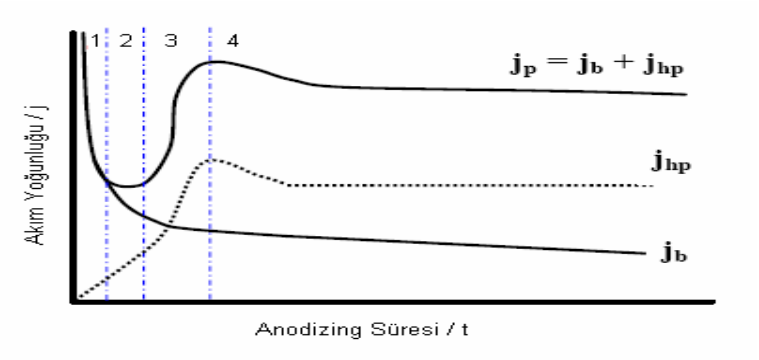


Şekil 1.2. Koruyucu ve poröz tip alumina için şematik diyagramı

1.8.4.2. Uygulanan Potansiyelin Fonksiyonu Olarak Oksit Kalınlığı

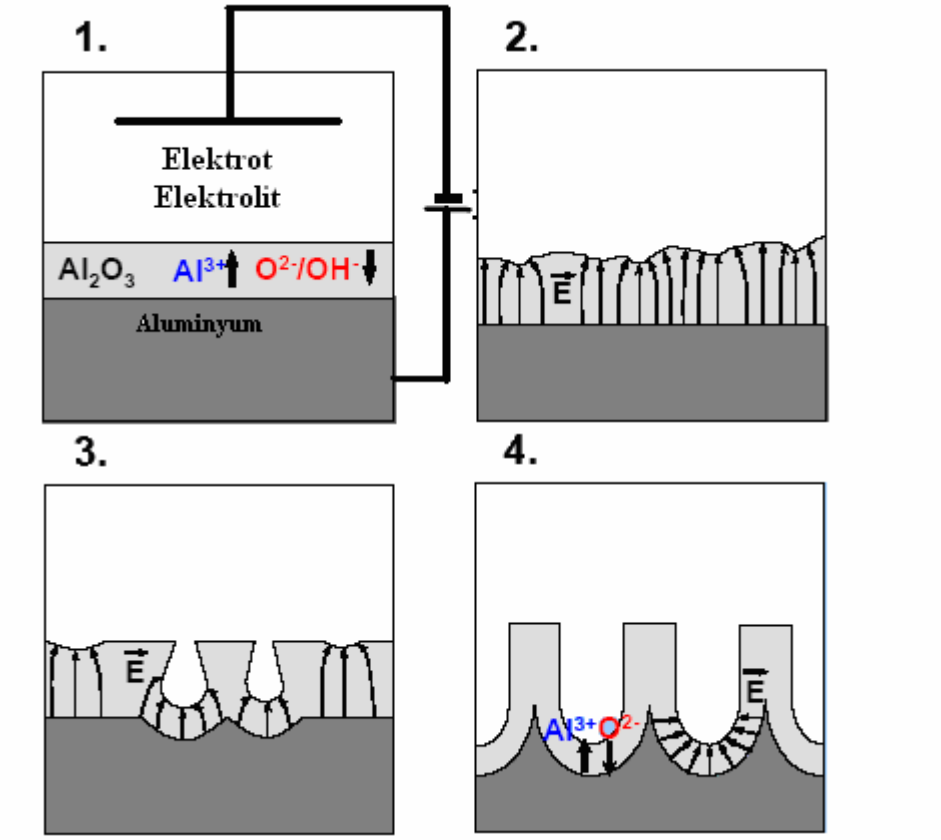
Koruyucu tip alumina filmindeki 500 ~ 700 V aralığındaki analiz voltajına karşılık olarak elde edilebilen en fazla kalınlığın 1μm'den daha az olduğu söylenir. Sınır voltajının üzerinde filmin dielektrik olarak bozulması meydana gelir. Diğer yandan poröz alumina filminin kalınlığı zamandan bağımsız olduğu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

1.8.4.3. Gözenek Oluşum Mekanizması



Şekil 1.3. Sabit voltajda başlangıç büyümesi sırasındaki akım yoğunluğu eğrisinin şematik diyagramı.

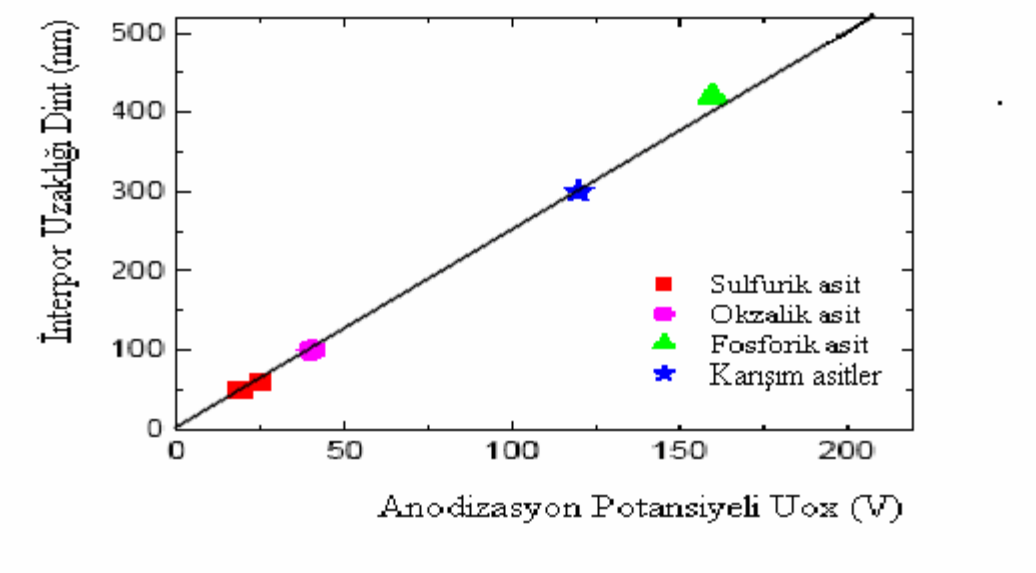
Şekil 1.3'de jb ve jp sırasıyla koruyucu film ve poröz film için akım yoğunluğunu gösterir. jph hipotetik (varsayılan) akım yoğunluğunu belirtir genellikle jp ve jb arasındaki farktır.



Şekil 1.4. Anodizing işleminin başındaki gözenek oluşum mekanizmasının şematik diyagramı.

Şekil 1.4'te 1. bölge tüm alan üzerinde koruyucu oksit oluşumu; 2. bölge yüzey dalgalanmasından kaynaklanan bölgesel alan dağılımı; 3. bölge elektriksel alan ve / veya sıcaklık alan çözülmesi tarafından por oluşumu tarafından gözenek oluşması; 4. bölge kararlı por büyümesi görülmektedir.

1.8.4.4. Aluminyum Oksitin Yüzeyde Oluşma Basamakları



Şekil 1.5. Anodizing işleminde uygulanan potansiyel ile değişen por aralığı

Şekil 1.5'de kendiliğinden düzenlenen poröz alumina yapılarının sadece özel şartlar altında oluşacağını gösterir. Örneğin, şekil 1.5 'de görüldüğü gibi por aralığı 50, 65, 100, 420 ve 500 nm olan yapılar sırasıyla sülfürik asitte 19 ve 25 V'da , okzalik asitte 40 V'da, fosforik asitte 160 ve 195 V'da oluşur.

1.8.4. 5. Aluminyum Oksidin Oluşumunu Etkileyen Etmenler

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

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

M. Erbil, (1971), bu çalışmada aluminyum malzemelerin süt-yoğurt endüstrisinde kullanılmaları nedeniyle bu ortamdaki korozyonu esas alınmış ve ileri çalışmalarda süt ve yoğurt içindeki korozyonu inceleyebilmek için ön çalışma olarak birkaç farklı konsantrasyonda laktik asit ile, içinde süt ve yoğurtta bulunan iyonların sınırlı bir kısmını ihtiva eden ortamlar hazırlanmıştır. Aluminyum levhaların, bu ortamlarda, lineer polarizasyon metodu ve ağırlık azalması tayini yolu ile korozyon hızı tayin edilmiştir.

Ağırlık azalması yoluyla bulunan korozyon hızı, lineer polarizasyon metoduna göre bulunan korozyon hızı ile karşılaştırılarak, Stern ve Geary tarafından korozyon hızı tayini için ileri sürülen teorik formülün aluminyuma uygulanıp uygulanmayacağı araştırılmıştır. Aluminyumun korozyonunun bulunduğu ortam, alaşım yapısı, temas ettiği yabancı maddeler gibi pek çok parametreden etkilendiği bulunmuştur. Sonuç olarak, laktik asit çözeltileri içinde aluminyumun korozyonu için Stern ve Geary denklemlerinde Üneri'nin teklif ettiği 0,026 sabitini kullanarak, polarizasyon direnci metodu ile korozyon hızının tayin edilebileceği belirlenmiştir.

S. Üneri, M. Erbil, (1974), Potasyum sitrat ve sodyum sitrat karışımında farklı laktik asit pH larında liner polarizasyon tekniği ve ağırlık kaybı ölçümleri kullanılarak aluminyumun korozyon hızı (Alcan C.C Sheet Ingot IS type) belirlenmiştir. Stern ve Geary eşitliği için önerilen B=0,026 V sabitinden hesaplanan korozyon akımı bu sistemde ağırlık kaybı ölçümleri ile tutarlıdır.

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

zamanda pasiflik akımına ulaşılmakta ve akım yüksek potansiyellere kadar değişmemektedir. Sitrik asit ve 0,1 M Na_2SO_4 çözeltilerinin en az korozif ortamlar olduğu saptanmıştır.

S. Üneri, M. Erbil, (1978), Bu çalışmada potansiyodinamik metod ile Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, bunlardan ikisinin karışımı ve sitrat tuzları içinde aluminyum üzerinde oluşan anodik oksit tabakasının özellikleri çalışılmışlardır. Aynı zamanda bu çözeltilerde katodik polarizasyon eğrileri sağlanmıştır. Na_2SO_4 ve NaCl çözeltileri içinde Cl^- iyonunun çukurlaşma ve kritik çukurlaşma potansiyeline etkisi araştırılmıştır. Akım-potansiyel eğrileri üzerinde elektrotların farklı önişlemlerinin etkisi gösterilmiştir.

S. Üneri, M. Erbil, (1978), Bu çalışmada potansiyodinamik metod ile sitrat tuzlarının Na_2SO_4 veya $Al_2(SO_4)_3$ çözeltileri içindeki, sitrik asitin Na_2SO_4 içindeki inbite edici hareketleri ile Na_2SO_4 içinde laktik asit ve sitrat tuzlarının sinerji hareketi araştırmışlardır. Sülfürik, sitrik ve laktik asit çözeltilerinde aluminyumun pasifliği aynı pH ta belirlenmiştir.

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

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

B. Yazıcı, G.Tatlı, (1995), Değişik metallerin 2N NaCl çözeltisinde pH 5'te davranışlarını potansiyokinetik yöntemle (V=6mV/dk) araştırmışlardır. Elde edilen bulgulara göre, elektrotlarda farklı akım yoğunluklarında ve aşırı

gerilimlerde oksijen indirgenmesi ve hidrojen gazı oluşumu, olmak üzere iki katodik olay oluşmaktadır. Aktivasyon denetimli hidrojen gazı oluşumu ile difüzyon denetimli oksijen indirgenmesinin hızları elektrotlara bağlı olarak değişmektedir. Oksijen indirgenmesi; soy bir metal olan platinin katalitik etkisinden dolayı daha az aşırı gerilimde oluşmakta, fakat bu pozitif potansiyelde başlayan olayın sürmesi en az katodik aşırı gerilim ile en hızlı olarak demir katotta gerçekleşmektedir. Hidrojen iyonunun indirgenmesi; en az aşırı gerilimle platin ve civa çeliği katotlarda başlarken, negatif potansiyele ulaşan bu olayın sürmesi en az katodik aşırı gerilim ile en hızlı olarak aluminyum ve civa çeliğinde oluşmaktadır. Elde edilen deneysel sonuçlara göre; hidrojen gazı eldesi için en verimli ve en ekonomik katotlar aluminyum ve civa çeliği olarak önerilmiştir.

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

G. Arslan ve ark., (1996), Çalışmalarında 0,1M Na_2SO_4 içerisinde demir ve aluminyumun korozyon davranışları üzerine tiyoürenin inhibisyon etkisi, çeşitli konsantrasyonlarda (0, 5, 15, 50 mM) asidik ortamlarda kütle kaybı, polarizasyon direnci ve korozyon potansiyelleri belirlenerek araştırılmıştır. pH=5 de elde edilen sonuçlara göre; demirin korozyon hızı 15 mM tiyoüre içeren ortamlarda azalmaktadır. Aluminyumda ise tiyoürenin etkisi fazlaca saptanamamıştır.

B. Yazıcı ve ark., (1997), Aluminyum ve demir elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde değişik konsantrasyonlarda LAB ve LAS içeren çözeltilerde (30, 150, 300 ppm) akım potansiyel davranışını incelemişlerdir. Ayrıca teorik olarak belirlenen korozyon hızları, deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Demir elektrot için korozyon hızı, artan LAB ve LAS konsantrasyonu ile azalmaktadır. Bu durum deterjan moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanmasından kaynaklamaktadır. Aluminyum için değişik LAB ve LAS konsantrasyonlarında

korozyon potansiyellerinin çok fazla değişmediği görülmüştür. Fakat aluminyum elektrot için polarizasyon direncinin artan LAB konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiştir. Bu durum korozyon hızının, artan LAB konsantrasyonu ile azaldığını göstermektedir. Korozyon hızının azalması, LAB gibi yüzey aktif maddelerin metal yüzeyindeki aluminyum oksit üzerine adsorplanarak, klorür iyonlarıyla yerdeğiştirmesinden kaynaklanmaktadır.

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

F. Mansfeld ve ark., (1998), Sıcak seryum ve irityum tuzlarının çözeltilerinde aluminyum alaşımlar için borik sülfürik asit anodizing yöntemini (BSAA) çalışmışlardır. Soğuk nikel florür çözeltisi, saf su ve seyreltik kromat çözeltileriyle yapılan önceki çalışmalarla bu yöntemi kıyaslamışlardır. BSAA yöntemi uygulanmış 2024, 6061 ve 7075 aluminyum alaşımların, 0,5N NaCl çözeltisinde, 7 gün boyunca bekletilmesiyle impedans spektrumlarını elde etmişlerdir. Farklı kaplama çözeltileri için korozyon direncinin zamanla değişimini incelemişlerdir. Seyreltik kromat çözeltisi ile oluşturulan anodik oksit kaplamanın dış tabakasındaki porların açık olduğunu fakat sıcak kaplama uygulamaları ve soğuk nikel florür elektrolitlerinin kullanıldığı koşullarda oluşturulan anodik kaplamada porların oksit/hidroksit tabakasıyla kapandığını belirlenmişlerdir.

B. Yazıcı ve ark., (1998), Elektroliz yöntemiyle platin elektrot üzerinde 1M Na_2SO_4 ve değişik konsantrasyonlarda tiyoüre içeren çözeltiler içerisinde, değişik pH'larda, tiyoürenin hirojen çıkışına etkisini incelemişlerdir. Teorik ve deneysel ayrışma gerilimlerini belirlemişlerdir. Sabit 5 V potansiyelde farklı

sürelerde katot üzerinde açığa çıkan hidrojen hacimlerini ölçüp, hidrojen verimlerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre en iyi hidrojen verimi 50 mM tiyoüre içeren Na_2SO_4 içerisinde elde edilmektedir.

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

M. Maejima ve ark., (2000), Mobilden sülfür bileşikleri emdirilmiş aluminyum üzerindeki anodik oksit filminin sürtünme davranışlarını incelemişlerdir. Anodik oksit filminin yağlanması ve aşınma direncini geliştirmek, çatlamayı önlemek için tabakayı yoğunlaştırmak ve makaslama gerilimini azaltmanın yanı sıra filmi sertleştirmenin gerektiğini bulmuşlardır. Bu bakış açısından, yağlı ve sert anodik oksit filmi geçmişte çok çalışılmıştır, fakat tamamen memnun edici sonuçlar henüz sağlanamamıştır. Bu makalede, (NH) MoS sulu çözeltisi içinde anodik oksit filminin tekrardan anotlanması çalışması rapor edilmiştir. Filmi sıkıştıran bir iç gerilim yaratmak, çatlak oluşumunu bastırmak ve sürtünme katsayısını azaltmak için mobilden sülfür ve bileşikleri filmin 20 nm yarıçaplı gözeneklerine doldurulmuştur.

A. Timinskas ve ark., (2001), Anodizing işlemi uygulanan aluminyum yüzeyindeki oksit porlarına çeşitli metallerin (Co,Cu,Ni,Zn) elektrokaplamasını çalışmışlardır. Oksit yapısının poröz olması için fosforik asitte anodizing işlemi uyguladıktan sonra elektrotlar floroborat çözeltilerinde ($Ni(BF_4)_2$, 0,87 M; $Zn(BF_4)_2$, 0,17 M; NH_4BF_4, 0,38 M) elektrokaplama işlemini alternatif çift potansiyostatik puls yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Porlarda bakır 0 ile –0,4 V potansiyel aralığında kaplanırken, kobalt –0,7V ile –0,9V arasında kaplanmıştır. SEM sonuçları ile oksit porlarındaki Co-Cu kaplamanın meydana geldiği desteklenmiştir.

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

I. De Graeve ve ark., (2002), Aluminyumun anodik oksidasyonuna ısı transferinin etkisini incelediler. Sülfürik asit içindeki aluminyumun anodizing işleminde konvektif ısı transferinin sabit akım yoğunluğuna etkisi wall-jet elektrot reaktörde gözden geçirilmiştir. Anodik film kalınlığının homojenliği bölgesel elektrot sıcaklığı dağılımına bağlı olduğu bulunmuştur. Bölgesel sıcaklık ne kadar yüksekse bölgesel oksit kalınlığının da o kadar büyük olduğu gözlenmiştir. Artan bölgesel sıcaklık gözenek dibindeki bölgesel alan destekli oksit çözünmesini arttırmıştır ve sonuç olarak bölgesel akım yoğunluğunu attırtıcı hareket etmiştir. Oldukça yüksek akım yoğunluğunda elektrot yüzeyinde bölgesel özellikler gelişmiştir. Buna yüksek başlangıç bölgesel yükselişi eşlik etmiştir. Böyle bölgesel özelliklerin uygunluğu yaralı oksit büyümesini sınırlandırmıştır.

S. Ono ve ark., (2003), Dört önemli elektrolit içinde oluşturulan anodik filmlerinin por-doldurma tekniği ile ölçülen porozitelerinin artan voltaj ile azaldığını yaptıkları çalışma ile bulmuşlardır. Benzer voltajda poroziteleri karşılaştırıldığında sülfürik asit, okzalik asit, kromik asit, fosforik asit içinde oluşan filmlerin porozitesi sülfürik asitten fosforik asite doğru gittikçe arttığı ve voltaj 10 V'dan daha düşük bir voltaja düştüğü zaman porozitenin (özellikle film fosforik asit içerisinde oluştuğunda) dikkate değer şekilde arttığını bulmuşlardır. Por çapı poroziteden hesaplanılmış ve por-doldurma tekniği ile ölçülen hücre çapı 5 V'un altına kadar azalan voltaj ile azalmıştır. Bununla birlikte 5 V'tan daha küçük voltajlarda hücre çapı azalırken por çapı artmıştır. Özdeş voltajda bu dört elektolit içinde oluşan filmlerin por ve hücre çapları sülfürik asit, okzalik asit, kromik asit ve fosforik asit sırasında artmıştır.

I. De Graeve ve ark., (2003), Sülfürik asit içinde aluminyumun DC-anodizing işlemine sıcaklık etkisi incelenmiştir. Makroskopik anodik film

kalınlığı değişimleri ve yerel yanma etkilerine neden olduğu için aluminyumun anodizing işlemi sırasında ısı üretilmektedir. Var olan çalışmada, kontrollü ısı transferinin başlangıcını mümkün kılarak wall-jet elektrot reaktörde sülfürik asit içindeki geleneksel anodozing işlemi araştırılmıştır. Artan bölgesel film kalınlığı artan lokal elektrot sıcaklığı ile ilişkilendirilmiştir. Lokal sıcaklık ne kadar artarsa bölgesel film kalınlığının da o kadar artacağı bulunmuştur. Bu lokal anodizing dengesini sürdürmek için lokal akım yoğunluğu artışı, var olan por dibindeki alan-destekli oksit çözünmesi artışı göz önüne alınarak açıklanılmıştır. Lokal dönüşümlü voltametri ve kapasitans ölçümleri anotlanmış aluminyum örneklerinde değişmemiş bir bariyer oksit filmini ortaya çıkarmıştır.

I. De Graeve ve ark., (2003), Sülfürik asit içinde aluminyumun anodizing işleminde film kalınlığına lokal ısı gelişiminin etkisini incelediler. Oksit kaplı aluminyum elektrotun joule ısınması anodizing sırasındaki en önemli ısı kaynağıdır ve ısı gidermenin boyutu elektrolit akışına yani konveksiyona bağlıdır. Farklı elektrolit sıcaklıklarında, çeşitli galvanostatik ve potentiyostatik anodizing şartları için, elektrot yüzeyi boyunca ısı transfer konveksiyonunun homojen olmadığı bulunmuştur, yani wall-jet elektrot reaktörde lokal sıcaklık dağılımı belirlenmiştir. Homojen olmayan bu sıcaklık yüzünden anodik film bir kalınlık dağılımı göstermiştir. Bundan başka, daha yüksek akım yoğunluğunda veya daha az yoğun elektrolit sıcaklığında, kesin galvanostatik şartlar altındaki anormal anodizing davranışları yüksek sıcaklık pikler ve artan oksit kalınlığı noktaları ile ilişkilendirilmiştir. Lokal film kalınlığının lokal sıcaklık dağılımı ile ilişkilendirilmesiyle daha yüksek lokal sıcaklık, daha büyük lokal film kalınlığı daha büyük lokal oksidasyon akımı anlamına gelmektedir. Bu bağlantı lokal anodizing dengesini sürdürmek için lokal akım yoğunluğu artışını gerektiren por dibindeki alan-destekli oksit çözünmesi artışı göz önüne alınarak açıklanmıştır. Transmisyon elektron mikroskopisi, siklik voltametri ve kapasitans ölçümleri kullanıldığı zaman anotlanmış aluminyum örneği üzerindeki değişmemiş bir bariyer oksit filminin ölçümü ile önceki bilgiler desteklenmiştir.

V. Moutarlier ve ark., (2003), Sülfürik asit anodizing işleminde molibdatın konsantrasyonuna bağlı olarak Al_2O_3 oluşumunu ve korozyon davranışlarını incelemişlerdir. 150 g/L H_2SO_4 çözeltisine farklı

konsantrasyonlarda Na_2MoO_4 (0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 M) ilave ederek anodizing çözeltisi oluşturulmuştur. 2024 Al alaşımlar dönüşümlü 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.

A., Matsuzaki ve ark., (2003), Çelik levha ile kaplanmış olan %55' lik Al-Zn alaşımının artan korozyon direnci için organik birleşiklerle kaplama geliştirilmiştir. Çözünmeyen kromik birleşiklerin, fosfatın, organik reçinenin ve özellikle biçimlenmiş çelik levhanın yüzeyinde oluşan çatlakları kendi kendine düzelten etkiye sahip olan korozyon koruyucuların gelişmesi yeni kaplama tekniğidir. Bu kaplama, iyi görünen ve çözünmeyen kromun kalıplaşmış bölümünün korozyona karşı organik reçine ile kaplama ve kromat ile kaplama en iyi yöntemdir.

G., Alcala, ve ark., (2003), Nano çentikleme kullanarak bariyer tipi anodik alumina filminin mekanik özelliklerini araştırdılar. Bu çalışma amonyum pentaborat elektrolit içinde aluminyum üzerinde oluşan bariyer tipi anodik alumina filminin mekanik özeliklerini belirlemek için nano çentikleme tekniğini kullanmıştır. 45 nm deriliğinde çentik kullanıldığında ve maksimum yük 0,5 mN olduğunda, 480 ve 600 nm film kalınlığı kullanıldığında esneklik katsayısının ve sertliğinin sırasıyla 140 ve 8.5 GPa değerinde olduğu bulunmuştur. Daha derin bir çentik, daha yüksek yükte ve daha ince kalınlıktaki filmler için, daha düşük değerler sağlanmıştır. Sertliğin azalmasının uygulanan kurallar ile tutarlı olduğu gözlenmiştir. Bu kural substrat etkilerinde kurtulmak için çeltik derinliği film kalınlığının % 10'nu geçmemelidir. Substrat özellikleri daha sığ derinlikler için

katsayı ölçümlerini etkilemesine rağmen iki en kalın film için sonuçların benzerliği film özelliğinin akla uygun olduğunu göstermiştir.

D. Chidambaram ve ark., (2003), Bu çalışma AA2024-T3 Aluminyum alaşımında kromatın fiziksel taşınımı ile kaplama tekniği (CCC) kullanılarak, yüzeyin sıyrılarak yeniden pasifleştirilmesi ve sonrasında alüminyum alaşımının korunan yüzeyinde Cr^{+6} iyonlarının göçünün teorisini değerlendirmişlerdir. Dikromatın kullanıldığı bu çalışmada çıplak aluminyum yüzeyinin Cr^{+6} iyonlarının sıyrılması sonucu tekrar pasifleştiği ve bu sayede korumanın gerçekleştiği görülmüştür. Bu yöntem alaşımdaki saf alüminyum ile Cr^{+6} 'nın yerdeğiştiği CCC prosesine model olan basit bir sistemdir. Açık devre potansiyel ölçümleri Senkrotron Infread mikrospektroskopi (SIRMS) ve ikincil iyon kütle spektroskopisi kullanılarak yeniden pasifleştirme davranışı değerlendirmişler ve sonuçlar kromat iyonunun çok hareketli olduğunu göstermiştir. Koruyucu yüzeyden Cr^{+6} iyonlarının sıyrılarak yavaş göçü 0,05 NaCl'de potansiyelin artmasından dolayı yeniden pasifleşmeye neden oldu. Sonuç olarak koruyucu metal yüzeyinden oksidasyonun sıyrılarak göç ettiği SIMS ve SIRMS tarafından kesinleşti. SIRM sonuçları Al^{+3} – Cr^{+6} kompleksinin çukurlarda oluştuğunu göstermiştir.

J. Ren ve ark., (2003), Anodizing uygulanmış 2024 aluminyum alaşımın farklı derişimlerdeki NaCl çözeltilerinde, korozyon sonucu oluşan çukurların yapısını ve elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. 2024 aluminyum alaşımı 180 g/L H_2SO_4 çözeltisinde 20^oC'de, $15mA/cm^2$ sabit akım yoğunluğu uygulayarak 30 dk boyunca anodizing işlemine tabi tutmuşlardır. Bu sayede oluşturulan örneklere NaCl çözeltisinde potansiyostatik polarizasyon uygulamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre 3 evre tespit etmişlerdir. İlk evrede akımın zamanla düştüğünü belirlemişlerdir ve logi=n.logt ile ilişkilendirmişlerdir n sayısını alaşımın pasivasyon eğilimini belirleyen sabit bir katsayı olarak tanımlamışlardır. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça n değeri artmaktadır. İkinci evrede artan klorür iyonu konsantrasyonu ile indüksiyon zamanının doğrusal azaldığını gözlemlemişlerdir. İndüksiyon zamanından sonra çukurların oluştuğunu ve akımın hızla yükseldiğini belirlemişlerdir. Üçüncü evrede akım sabit bir değere ulaştığında, çukurların büyümesinin ohmik düşüş ile kontrol altına alındığını

yorumlamışlardır. Çukur oluşumunun gözlendiği potansiyel ile klorür iyon derişimi arasında Ep = A - B.log [Cl^-] olarak ifade edilen bir ilişki kurmuşlardır. 2024 Al alaşımı ile aynı koşullarda anodizing işlemine tabi tutulan %99,99 saflıktaki aluminyum örneklere 0,5 M NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon uyguladıktan sonra her iki örnek için de SEM görüntülerini kıyaslamışlardır. Anodizing uygulanan saf aluminyumun korozyon performansının alaşıma kıyasla daha iyi olduğunu belirlemişlerdir.

S. Shingubara, (2003), Poröz alumina şablonları kullanarak nano materyallerin üretimi üzerine çalışmıştır. Kendiliğinden düzenlenme metodu ile nano üretim metodları örneğin elektron demetine maruz kalma sistemi gibi pahalı litrografik aletler kullanılmaksızın seri üretime olanak sağlamasından dolayı oldukça dikkat çekmiştir. Poröz alumina yüksek şekilde düzenli boyutu birkaç yüzden birkaç onluğa düşen nano çukur serileri üreten böyle kendiliğinden düzenleme metodu aracılığıyla aluminyumun anodik oksidasyonu boyunca elektrokimyasal olarak üretilebilmektedir. Bu makalede poröz alumina bilimi ve teknolojisi, nano çukur serisinin kendiliğinden düzenlenmesi ve mekanizması, poröz alumina şablonları kullanarak nano yapı oluşumunun çeşitli mekanizmaları, optik ve manyetik nano oluşumu, elektronik nano alet üretimindeki perspektifler ve kimyasal/biyolojik algılayıcı ve membranlar hakkındaki en son araştırmaları gözden geçirmiştir.

A. Jagiminas ve ark., (2003), Anodizing elektrolitlerinden, sülfürik, okzalik, fosforik, kromik ve borik asitleri kullanarak aluminyumun anodizing işlemi sırasında bu asit çözeltilerine ilave edilen Cu, Ni, Co ve Sn tuzlarının elektrot yüzeyindeki porlara birikimini incelemişlerdir. AC potansiyeli altında oluşturulan poröz Al_2O_3'in özellikleri, metalin bu potansiyelde iyonlaşmasına bağlı olarak değişir. Çözeltinin pH'ı düştükçe oksitteki por sayısı artmaktadır. Voltametrik ve kronopotansiyometrik tekniklerin kullanıldığı çalışmada aluminyum oksit porlarının alt kısmında metal iyonları indirgenmeden önce hidrojen iyonları indirgenerek $H_{2\ (g)}$ oluşmaktadır. Bu durum çözeltilerin asidik olmasından kaynaklanmaktadır.

L. Domıngues ve ark., (2003), Çalışmalarında Borik Sülfürik Asit Anotsal Koruma (BSAA) yöntemini uygulamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre,

aluminyum yüzeyindeki oksit tabakasının fiziksel yapısı yalnızca banyo özelliklerinden değil, aynı zamanda aluminyum alaşımların türünden de etkilenmiştir. Örneklerin korozyon dirençleri geleneksel kromik asit anotsal koruma yöntemiyle elde edilen sonuçlardan farklı bulunmamıştır.

A. Pasinli, N.S. Köksal, (2004), Çelik malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla, yüzeyleri alüminyum ile kaplama yapmışlardır. Bu çalışmada, az karbonlu çelik (Ç1020) ve paslanmaz çelik (AISI 316) malzemelerin yüzeyine sıcak daldırma yöntemiyle Al kaplama yapılmıştır. Bu işlem 750 °C sıcaklıkta, 2 ve 10 dak süreyle bekletilerek uygulanmıştır. Al kaplama uygulanan numunelere, nötr ortamda 800 °C sıcaklıkta ve 1 ve 6 saat süreyle difüzyon tavlaması uygulanmıştır. Kaplama işlemi sonrası uygulanan ısıl işlemlerle yüzey mikroyapısı ve mikrosertlik ölçümler yardımıyla Al ve difüzyon tabakalarındaki kalınlık değişimi incelenmiştir.

D. Chidambaram ve ark., (2004), Aluminyum alaşımında kromatın fiziksel taşınımı ile kaplama tekniği (CCA) ve senkronton radyasyon temelli Fourier Dönüşümlü IR kullanılarak sıyrık oluşumu ilk kez çalışmışlardır. Yansıma-Adsorpsiyon IR spektroskopisi (RAIRS) ile senkronton radyasyon temelli IR spektroskopisi karşılaştırılmıştır (GAIRS). Karşılaştırma sonuçları GAIRS'nin yüzey türlerine duyarlı etki alanının artığını göstermiştir. SR-GAIRS tekniğinin kromata karşı yüksek duyarlılığının SR-RAIRS tekniğiyle yaklaşık aynı olduğu gözlenmiştir. CCC kalınlığı teorik olarak hesaplanmış ve hesaplanan kalınlık, yüzeye zarar vermeyen ve hızlı olan SR-GAIRS kullanılarak rapor etmişlerdir. Böylece senkrontron radyasyon temelli sıyrık IR spektroskopisinin, çevre koşulları altındaki yüzeyin bölgesel kimya uygulamalarında yüksek etkili bir araç olduğunu kanıtlamışlardı.

D. Chidambaram ve ark., (2004), Ticari kromat kaplama işlemi ve AA2024-T3 alaşımı arasındaki etkileşim elektrokimyasal teknik kullanılarak çalışılmıştır.Elektrokimyasal korozyon testinden önce, hekzaflorozirkonat, tetrafloroborat, florit, ferrisiyanit, kromat kullanılarakörneklerde ön işlemler yapılmıştır. Sonuçlar, işlem yapılmamış örnekler ile karşılaştırılmıştır. Başlarda hekzaflorozirkonat ile alüminyumun kimyasal etkileşimi çalışmışlardır. Yüzeyde nem artışı ve arayüzey gerilim azalması hekzaflorozirkonatın önişleminde

gözlenmiştir. Al2Cu ve AA2024T3 alaşımları için işlem yapılmamış ve önişlemli elektrokimya benzer bulunmuştur. Oksijen indirgenmesi için; katodik elektron reaksiyon hızı sistemde bakır varlığı ile yükseldiği bulmuşlardır (bakır içeriği orantılıdır). Aluminyumda, artan katodik elektron transfer reaksiyonuna ve yüzeyde bakır içeriğinin artışına neden olan katodik korozyona maruz bırakıldığı gözlenmiştir.

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

V. Moutarlier ve ark., (2004), 2024 Al alaşımın, kromik asit çözeltisindeki anodizing işlemine okzalik asitin etkisini incelemişlerdir. Ayrıca anodizing işleminde sıcaklığın etkisini belirlemişlerdir. 0,5 M kromik asit çözeltisine farklı derişimlerde (0; 0,01; 0,02; 0,03 M) okzalik asit ilave edilerek hazırlanan çözeltilerde alaşımın açık devre potansiyelinin (Eocp) zamanla değişimini izlemişlerdir. Okzalik asit derişimi arttırıldığında Eocp değeri azalmıştır. Bu durumu kromik asit çözeltisine okzalik asit ilave edildiğinde ortamda bulunan Cr^{+6} iyonlarının Cr^{+3} iyonlarına dönüşmesine bağlamışlardır. Aynı konsantrasyonda, sıcaklığın 20^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.

X. Li ve ark., (2005), Bir Al-Si alaşımının anodik oksit kaplamasının korozyon koruma özellikleri incelemişlerdir. Bu çalışmada hard anodizing (HA), anodizing (A) ve değiştirilmiş (Modifiye) anodizing (MA) gibi üç farklı teknik kullanılarak sert ve korozyondan koruyucu filmler üretmek için aluminyum oksit kaplaması Al-Si alaşım substratlar üzerine biriktirilmiştir. Potensiyodinamik polarizasyon testleri ile kaplamanın korozyon direnci değerlendirilmiştir. Bir

mikrosertlik kontrol cihazı kaplama sertliğini kontrol etmek için kullanılmış, taramalı elektron mikroskopisi (Scanning Electron Microskopy, SEM) ve enerji dağıtıcı X-ray (EDX) analizi ile kaplama mikroyapılarını ve korozyondan önceki ve sonraki kimyasal bileşimini araştırmak için kullanmışlardır. Değiştirilmiş (Modifiye) anodizing'in, çevre dostu kaplama metodu, Al-Si alaşımı için korozyon koruması iyi sert bir oksit kaplaması oluşturabileceği bulunmuştur.

A.I. de Sa ve ark., (2005), Pülverizasyon tekniği kullanarak %21,31 ve 44 oranlarında Nb içeren aluminyum alaşımlar elde etmişlerdir. Bu alaşımların 0,1 M amonyum pentaborat çözeltisinde anodizing davranışını ve dielektrik özelliklerini araştırmışlardır. RBS ve TEM analizleri ile alaşımın bileşim oranına bağlı olarak N_2O_5 ve Al_2O_3 içeren amorf oksitlerin oluştuğu belirlenmiştir. %21,31 ve 44 oranlarında Nb içeren aluminyum alaşımlar için anodik oksit oluşum oranı 1,35; 1,54; 1,64 $nm.V^{-1}$ olarak belirlenmişlerdir. Bu oranının alaşımdaki Nb oranıyla artmasını, amorf aluminyum oksit yapısının içinde N_2O_5 oluşumunun gözlenmesine ve iyonik transfer için elektrik alan kuvvetinin azalmasına bağlamışlardır. Ayrıca alaşımdaki Nb bileşiminin artmasıyla dielektrik sabitinin 11'den 22'ye doğrusal olarak arttığını belirlemişlerdir. Anodizing uygulanan alaşımda oluşan anodik oksitin dış tabakasında Nb oranının azaldığını belirlemişlerdir. Bu durumu Al^{+3} iyonlarının Nb^{+5} iyonlarına kıyasla daha hızlı göç etmesine bağlamışlardır.

J.M. Mantero-Mantero ve ark., (2006), 1050 aluminyum alaşımı kullanılarak anodizing işleminin iki basamağı içinde aluminyum tabakanın karakteristikleri üzerinde yüzey işlemlerinin etkisi analiz edilmiştir. Çalışma öncelikle iki ön işlem basamağına odaklanmıştır. Soyulmuş alt tabaka üzerinde asitle aşındırma ve elektroboyama bu iki basamağı oluşturmaktadır. Ön işlem prosedürü alt tabakanın kimyasal doğasını belirtmekle birlikte geliştirilmiş basamaklardaki porozün eklenmiş ön işlemlerini göstermektedir. Kaydedilmiş E-t kıvrımları yüksek anotlama potansiyelindeki yüksek rezinstanlarla birinci bariyer tabakadan denyelerle en iyi aluminyum tabakasının oluştuğunu ispat etmiştir. Yüzey açma basamağının zamanı aluminyum substratın bozucu etkisi olmaksızın aluminyum kalıntılardan yüzeyin temizlenmesi ile belirlenmiştir. Deneysel

koşulların iyileştirilmesi poröz anodik aluminyum oksit tabakanın bozulmasıyla birkaç yüz nm uzunluğunda bölgeler görülmüştür.

S.J. Garcia-Vergara ve ark., (2006), Fosforik veya sülfürik asit elektrolitte alumina filmlerinin morfolojisine bakırın etkisini araştırmak için püskürtme ile depo edilmiş Al-Cu alaşım tabakaları ve Al-Cu/Al çift tabakası kullanılmıştır. Sonuçlar aluminyumda oluşan filmlerin lineer porozitesi ile karşılaştırıldığında alaşım tabakalarının anodizing sırasıda porların irregular morfolojilerinin gelişimini göstermiştir. Daha da fazlası, film büyüme hızı ve alaşımın tükenme hızı son derece düşük olduğu gözlemlenmiştir. Çünkü alaşımda bakır katılımı sırasında oksijen üretilmiştir. Oksijen gelişiminin azalması ile film gelişimi hızlanmıştır, aynı zamanda ve çift tabakada bakırın azaltılışını takip eden lineer morfoloji tekrardan kurmuştur. İrregular por morfolojisinin anodik aluminanın arasındaki oksijen kabarcıklarının tesirinden etkilenen gerilim-uzaklaştıran por gelişiminden ortaya çıktığı düşünülmüştür.

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

G. Patermarakis ve ark., (2006) , Aluminyum anotlama doyurulmuş ve doyurulmamış oksalik asit çözeltisi ve sülfürik asit içinde ve H_2SO_4+Al_2 $(SO_4)_3$ çözeltileri benzer sıcaklıkları konsantrasyonlar, anyonun etkisini gösteren akım yoğunluğu ve poröz tabaka üzerindeki nano partiküler misel formdaki elektronun yoğunlaştırılması ve poröz anodik aluminyum filmlerin geliştirilmesi için mekanizmalar üzerindeki duvar yüzeyleri incelenmiştir. Filmlerin nano yapısı ve

gelişimi için mekanizma ve kinetikler oksalat ve sülfat çözeltilerinde aynı olduğu kronopotantiometri ve kinetiklerinde görülmüştür. Bunlardaki bariyer tabaka içerisindeki sokulmanın derinliği benzer türlerdeki anyonların küçük miktarlarını içeren türlere mal edilmiştir ve oksalat çözeltisi içerisindeki filmin büyümesi sırasında por duvarları ve onların oksit çözeltisinin mekanizma basamaklarındaki partikülleri bu yolla oranlı kontrollü hale gelmiştir. Yoğunlaştırılmış $H_2C_2O_4$ ve $Al_2(SO_4)_3$ miselleri çözeltilerinde yüksek oksalik asitte filmin büyüme mekanizması ve kinetiği daha iyi sonuçlar sağlamıştır. Büyüme mekanizması üzerinde bilinen ilerleme sonuçları anodik filmin kinetiği bazı bilimsel ve teknolojik uygulamalar için iyi yapısal metotlar sağlanmıştır.

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

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

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

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

3. MATERYAL METOT

3.1. Materyal

Doğru akım kaynağı (MRS-3003L3) : İki elektrot tekniği ile elektroliz işleminde doğru akım kaynağı kullanılmıştır.

Avometre (Sinometre M840D) : İki elektrot tekniği ile elektroliz işlemi sırasında devreden geçen akımın izlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

Termostat : Ortam sıcaklığını sabit bir değere ayarlamada kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotları : Çalışma elektrotları olarak;

Elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan silindir aluminyum elektrotlar

i. Çıplak aluminyum
ii. Yüzeyi oksit ile kaplı aluminyum

Çizelge 3.1 Çalışma elektrodunun kimyasal birleşimi (%)

Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Al
0,48	0,43	1,98	0,14	2,63	5,51	0,001	0,18	88,65

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

Karşı Elektrot : 2 cm^2 yüzey alanına sahip platin elektrot.

Elektrolit :

1. Anodizing işleminde kullanılan elektrolitler:

A. 0,4 M H_2SO_4 + 3,96 g/100ml $Na_2Cr_2O_7$

B. 0,2 M H_2SO_4 + 5,00 g/100ml $Na_2Cr_2O_7$

C. 0,4 M H_2SO_4 + 5,00 g/100ml $Na_2Cr_2O_7$

2. Oluşan Al/Al_2O_3 ün dayanımını belirlemek amacıyla kullanılan elektrolit: %3,5 (w/V) NaCl.

Elektrokimyasal analiz cihazı (Ivium Electrochemical Analyzer): AC impedans eğrileri ve akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı : Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Mekanik parlatıcı : Her ölçüm öncesinde etkinleştirecek olan yüzey 180-320-600-1200 giritlik zımpara kağıtları kullanılarak bir mekanik parlatıcıda parlatılarak homojen olması sağlanmıştır.

Polyester: Elektrotun iletkenliği, silindirin tabanlarından birine tutturulan bakır tel yardımıyla sağlanırken, kullanılacak yüzey dışında tamamı polyester ile kaplanarak dış çevre teması engellenmiştir.

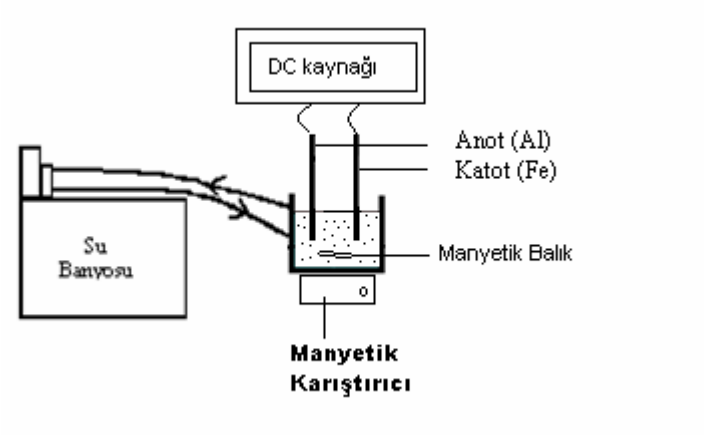
3.2. Metod

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan çalışma elektrotları silindirik metal çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilmiş, taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece çalışma yüzeyi açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan aluminyum elektrotunun yüzey çapı 0,5 cm dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce değişik tanecik boyutlu (180-320-600-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanıp çözeltiye daldırılmıştır.

3.2.2. Anodizing İşlemleri

0,4 M H_2SO_4 + 3,96 g/100ml $Na_2Cr_2O_7$, 0,2 M H_2SO_4 + 5,00 g/100ml $Na_2Cr_2O_7$, 0,4 M H_2SO_4 +5,00g/100ml $Na_2Cr_2O_7$ elektrolitlerinde aluminyumun anodizing işlemi için uygun potansiyel ve süre belirlemek amacıyla Şekil 3.1'de gösterilen elektroliz sistemi kullanılmıştır. Anodizing işleminde kullanılan bu sistemde anot; aluminyum, katot olarak; demir elektrotlar kullanılmıştır. İşlem süresince çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Uygulama sıcaklığının sabit tutulabilmesi için termostat kullanılmıştır. Deneyde uygulanacak potansiyel belirlenmiş ve her işlemde bu potansiyele 5 dakikada ulaşıldıktan sonra, potansiyel farklı süreler boyunca sabit tutulmuştur. İşlem sonunda elektrotlar saf sudan geçirildikten sonra dayanım testlerini uygulamak için % 3,5 NaCl çözeltisinde iki saat bekletilmiştir.



Şekil 3.1. Anodizing işleminde kullanılan sistem**i**

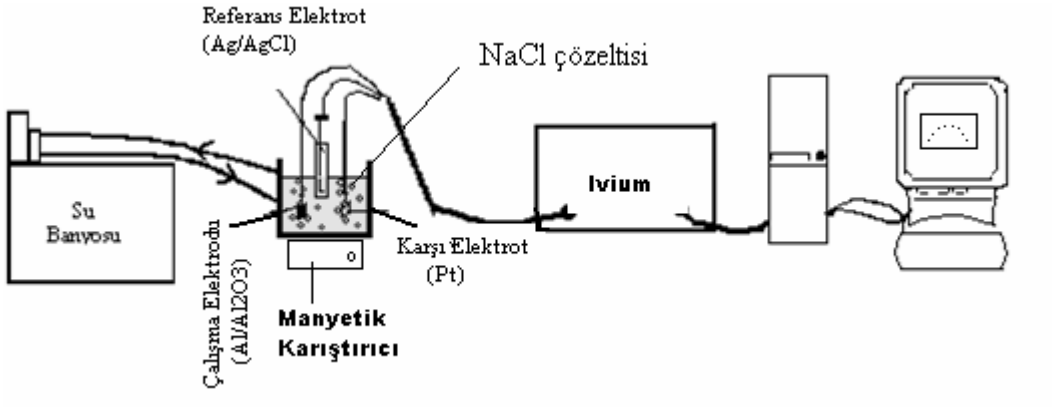
3.2.3. Dayanım Testleri

3.2.3.1. Elektrokimyasal Ölçümler

Aluminyum yüzeyinde oluşturulan oksit tabakasının dayanımını belirlemek için;

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

Deneysel verilerin eldesinde elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Polarizasyon eğrileri (i-t), (E-t), AC impedans ve korozyon potansiyeli E_{cor} belirlenmişir. İmpedans Ölçümleri ve akım potansiyel eğrileri üç elektrot tekniği ile elektrokimyasal analiz cihazı (Ivium Electrochemical Analyzer) kullanılarak yapılmıştır. % 3,5 luk NaCl çözeltisi içerisinde platin karşı elektrot, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot olarak kullanılmıştır ($Ag,AgCl/Cl^-$). Çalışma elektrotları yüzeyi kaplanmış aluminyum kullanılarak 10^5 – 10^{-3} Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak, AC impedans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen korozyon potansiyelinden başlayarak +10mV, -10mV aralığında taranarak İ-E eğrileri elde edilmiştir. Bu eğriler kullanılarak Rp hesaplanmıştır. Açık devre potansiyelleri ve polarizasyon dirençleri (Rp) belirlendikten sonra -1,8 -0,5 V aralığında 5 mV tarama hızı ile akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

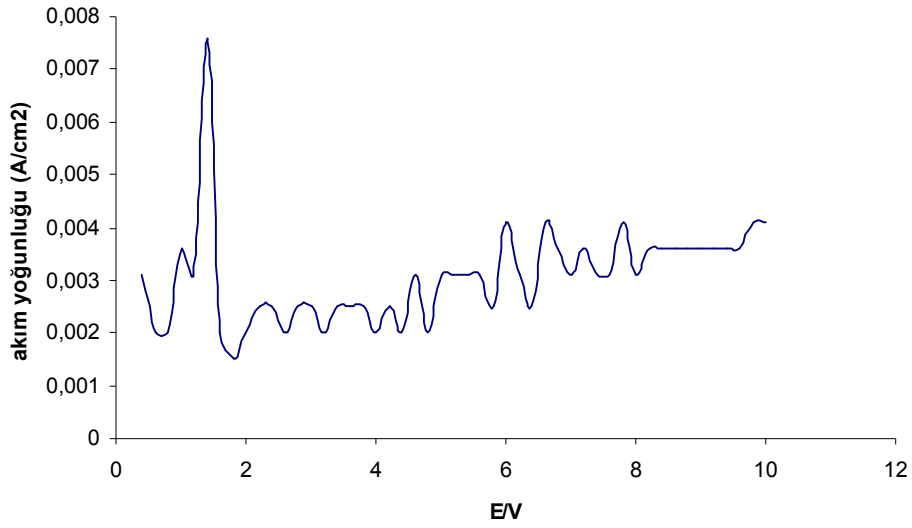


Şekil 3.2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi

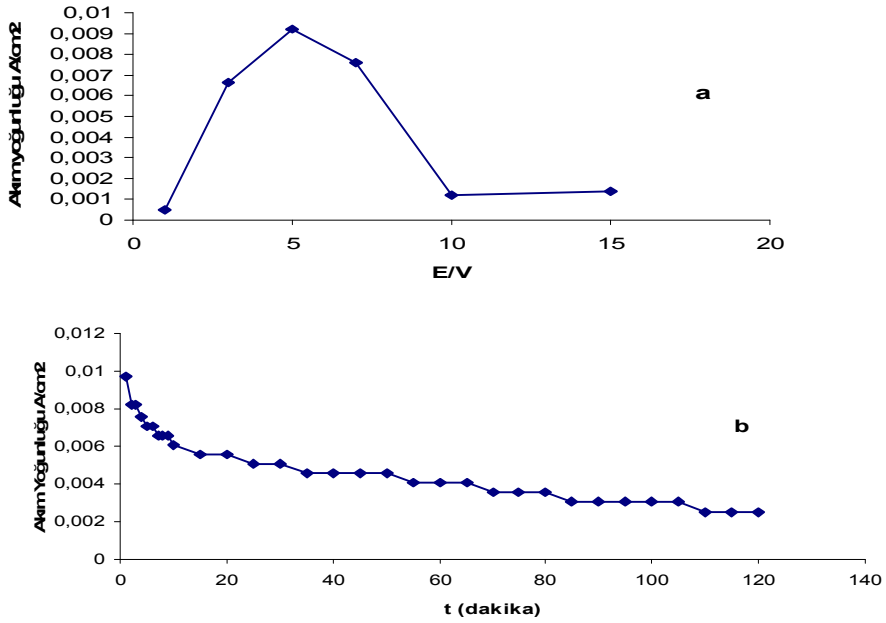
0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $Na_2Cr_2O_7$ (3,96 g/100ml) elektrolit çözeltisine daldırılan aluminyum elektrotlara uygulanacak anodik potansiyeli belirlemek amacıyla 0,2 V/dk tarama hızı ile Şekil 4.1 de gösterilen akım yoğunluğu potansiyel eğrisi elde edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 1,5 V civarında akım yoğunluğu değerinde gözle görülür belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu artış 2 V civarında düşmeye ve 2 V dan sonra belirgin bir artış ve azalış gözlenmemiştir. Bu nedenle ekonomik şartlarda göz önünde bulundurularak çalışmamızda 0, 3, 6, 9 voltluk potansiyel uygulanmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.1. Aluminyumun, 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $Na_2Cr_2O_7$ (3,96 g/100ml) çözeltisindeki akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri

Şekil 3.1 'de görülen deney düzeneğine uygulanan akım-potansiyel ve zaman değişimleri Şekil 4.2 de verilmiştir. İşlemin ilk beş dakikasında 15 V potansiyele kadar akımdaki değişimleri (Şekil 4.2.a.) ve 15 V sabit potansiyelde zamanla değişen akım değerleri verilmiştir (Şekil 4.2.b.). Şekil 4.2.a'da görüldüğü gibi, uygulanan potansiyel artığında sisteme ait akım yoğunluğu da artmaktadır fakat 5 V'dan sonra azalmış ve 10 V ile 15 V arasında akım yoğunluğu neredeyse sabitlenmiştir. İlk 5

dakika sonunda 15 V potansiyele ulaşıldığında akım yoğunluğu değeri 1,400.10^{-3} A / cm^2 olmaktadır. Bu potansiyel değeri sabit tutulup zamanla akım yoğunluğundaki değişim gözlendiğinde; ilk 20 dakika boyunca akım yoğunluğu değerlerinde azalma, gözlenirken çalışma aralığını belirlemek amacıyla 120 dakikaya kadar potansiyel uygulanmış ve belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Bu nedenle ekonomik şartlarda göz önünde bulundurularak çalışma süresi 5, 10 ve 15 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Aluminyumun, 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $Na_2Cr_2O_7$ (3,96 g/100ml) elektrolit çözeltisinde ilk beş dakika boyunca akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri (a). 15 V potansiyelde akım yoğunluğunun zamanla değişimleri (b).

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

Farklı potansiyellerde (0, 3, 6, 9 V), farklı sürelerde (300, 600, 900 s) ve farklı çözeltilerde (A, B, C çözeltisi) elde edilen Al_2O_3'ün %3,5 NaCl çözeltisinde 2 saat bekledikten sonra ölçülen açık devre potansiyelleri Çizelge 4.1 - 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al_2O_3 (A çözeltisinde) elektrotlarının farklı potansiyel değerlerinde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerdeki (300, 600, 900 saniye) denge potansiyelleri

Açık Devre Ptansiyeli/V			
Uygulanan potansiyel/V	Uygulanan süre/s		
	300	600	900
0	-0,641	-0,623	-0,706
3	-0,717	-0,682	-0,564
6	-0,597	-0,690	-0,730
9	-0,633	-0,645	-0,581

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi 300 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyellere kayma 6 V potansiyelde gözlenmiştir. 600 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyellere kayma 0 V potansiyelde gözlenmiştir. 900 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyellere kayma 3 V potansiyelde gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al_2O_3 (B çözeltinde) elektrotlarının farklı potansiyel değerlerinde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerdeki (300, 600, 900 saniye) denge potansiyelleri

Açık Devre Ptansiyeli /V			
Uygulanan potansiyel/V	Uygulanan süre/s		
	300	600	900
0	-0,636	-0,726	-0,713
3	-0,707	-0,672	-0,686
6	-0,755	-0,623	-0,636
9	-0,755	-0,600	-0,590

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi 300 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyellere kayma 0 V potansiyelde gözlenmiştir. 600 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyellere kayma 9 V potansiyelde gözlenmiştir. 900 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyellere kayma 9 V potansiyelde gözlenmiştir.

Çizelge 4.3 . %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al_2O_3 (C çözeltisinde) elektrotlarının farklı potansiyel değerlerinde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerdeki (300, 600, 900 saniye) denge potansiyelleri

Açık Devre Ptansiyeli /V			
Uygulanan potansiyel	Uygulanan süre/s		
	300	600	900
0	-0,719	-0,617	-0,631
3	-0,695	-0,677	-0,718
6	-0,656	-0,588	-0,618
9	-0,626	-0,586	-0,580

Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi 300 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyellere kayma 9 V potansiyelde gözlenmiştir. 600 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyellere kayma 9 V potansiyelde gözlenmiştir. 900 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyellere kayma 9 V potansiyelde gözlenmiştir.

A, B ve C çözeltilerinin üçünü kıyalayacak olursak; 300 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyele kayma A çözeltisinde ki 6 V potansiyelde gözlemiştir. 600 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyele kayma C çözeltisinde ki 9 V potansiyelde gözlemiştir. 900 saniye süre ile uygulanan potansiyel değerleri içerisinde en soy potansiyele kayma A çözeltisinde ki 3 V potansiyelde gözlemiştir.

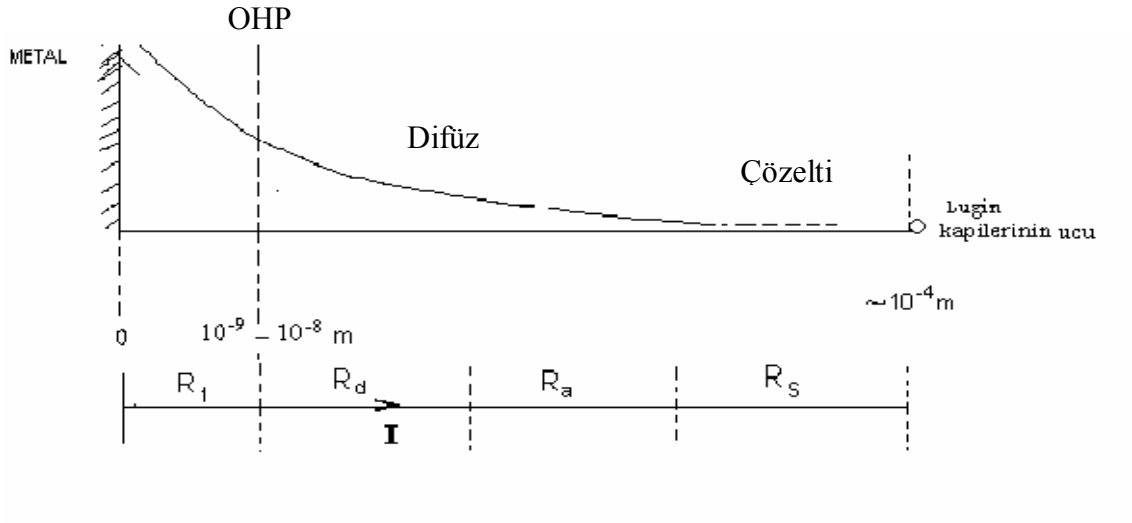
4.1.1. En Uygun Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi

4.1.1.1. AC İmpedans Ölçümleri

AC impedans yöntemi ile metal yüzeyinde uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmediğinden metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili ayrıca bilgi eldinilebilmektedir (Erbil, 1987). Alternatif akım yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrileri, eşdeğer devre modelleri ve devre elemanları anodizing uygulanan aluminyumun dayanımlarının açıklanmasında yol göstericidir (Scully, 1993).

Metal / çözelti ara yüzeyi Şekil 4.3' de görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür (Erbil 1987; 1988; Erbil, Dehri 2000; Erbil ve ark.2002). Metal / çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} – 10^{-8} m uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alış verişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşturmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci (Rt) ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini (Rd), birikintilerin direnci (Ra) ve çözelti direncini (Rs) içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani Rp = Rt + Rd + Ra + Rs olmalıdır. Burada yük transfer direnci (Rt) polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.

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



$R_p = R_t + R_d + R_a + R_s$

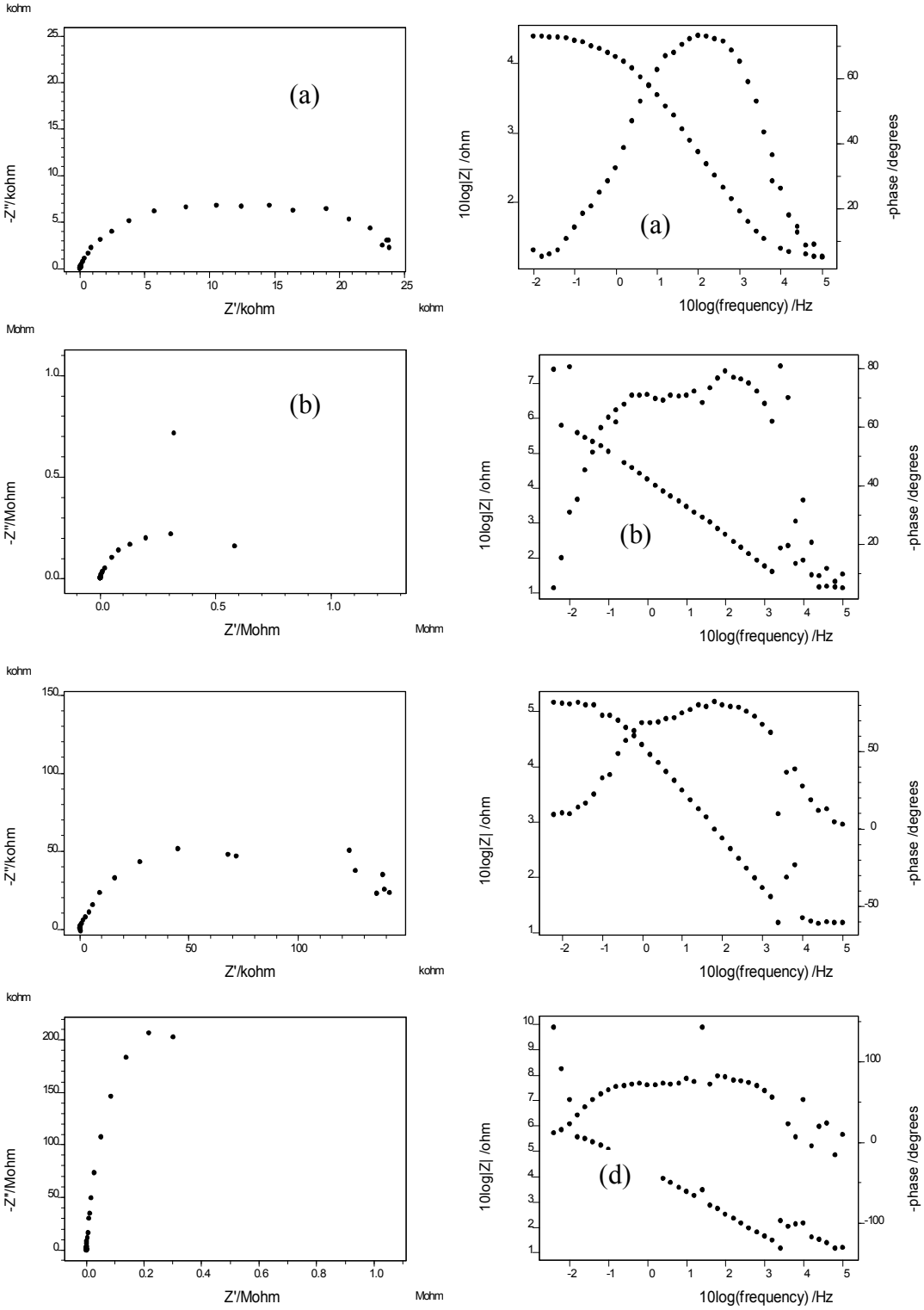
R_p= polarizasyon direnci
R_t= Faradaik direnç ya da yük transfer direnci
R_d= difüz tabaka direnci
R_a= birikintilerin direnci
R_s =çözelti direnci

Şekil 4.3. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 2002)

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

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

4.1.1.1.1. 0,4 M H_2SO_4+ 0,15 M $Na_2Cr_2O_7$ (3,96g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (A Çözeltisi)

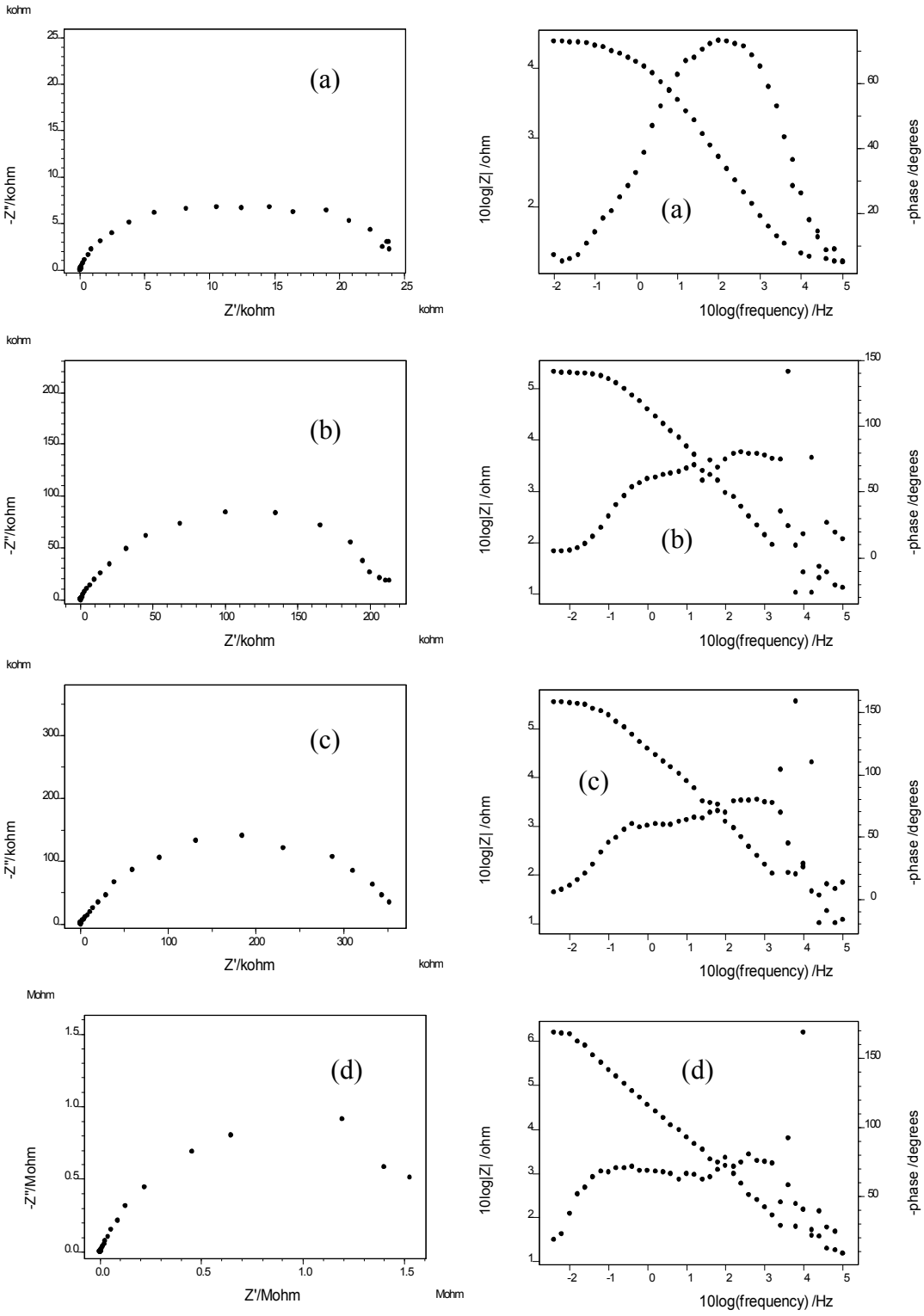


Şekil 4.4. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.4.'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.4.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ($2{,}480.10^4$ Ω'dur) . 0 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara başlayan ve düşük frekans bölgesinde çok fazla saçılmaya uğrayan bir şekil görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~$62{,}000.10^4$ Ω'dur. (Şekil 4.4.b) 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara başlayan ve düşük frekans bölgesinde çok fazla saçılmaya uğrayan bir şekil görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$11{,}283.10^4$ Ω'dur. (Şekil 4.4.c) 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken 85^0 lik açı ile ilerlediği görülmektedir. ~$65{,}200.10^4$ Ω'dur. (Şekil 4.4.d)

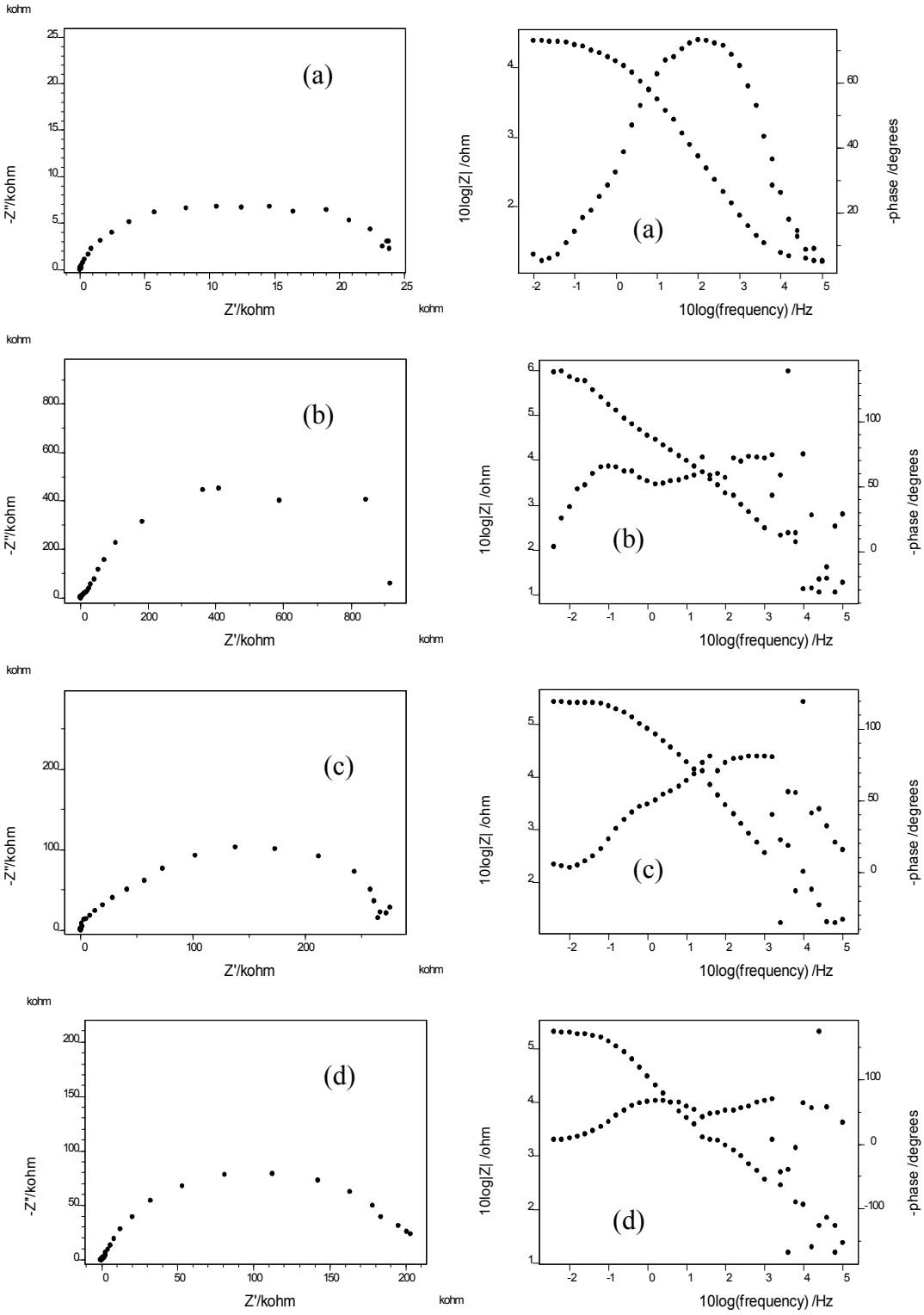
Anodizing işlemi metal yüzeyinde anodik oksit oluşumunu sağlayarak, aluminyumun dayanıklılığını arttırmıştır (Şekil 4.4). Elde edilen Nyquist diyagramlarında yüksek frekans bölgesi, aluminyum yüzeyindeki poröz tabakanın davranışını, düşük frekans bölgesi ise bariyer tabakanın davranışını belirlemektedir (Moutarlier, 2003).

Şekil 4.4.a da görülen eğri ile farklı sürelerde anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlara ait eğrilerin (4.4) kıyaslanması; malzemenin, çalışılan ortamdaki (%3,5 NaCl) direncine anodizing işleminin dayanımı hakkında bilgi verir.



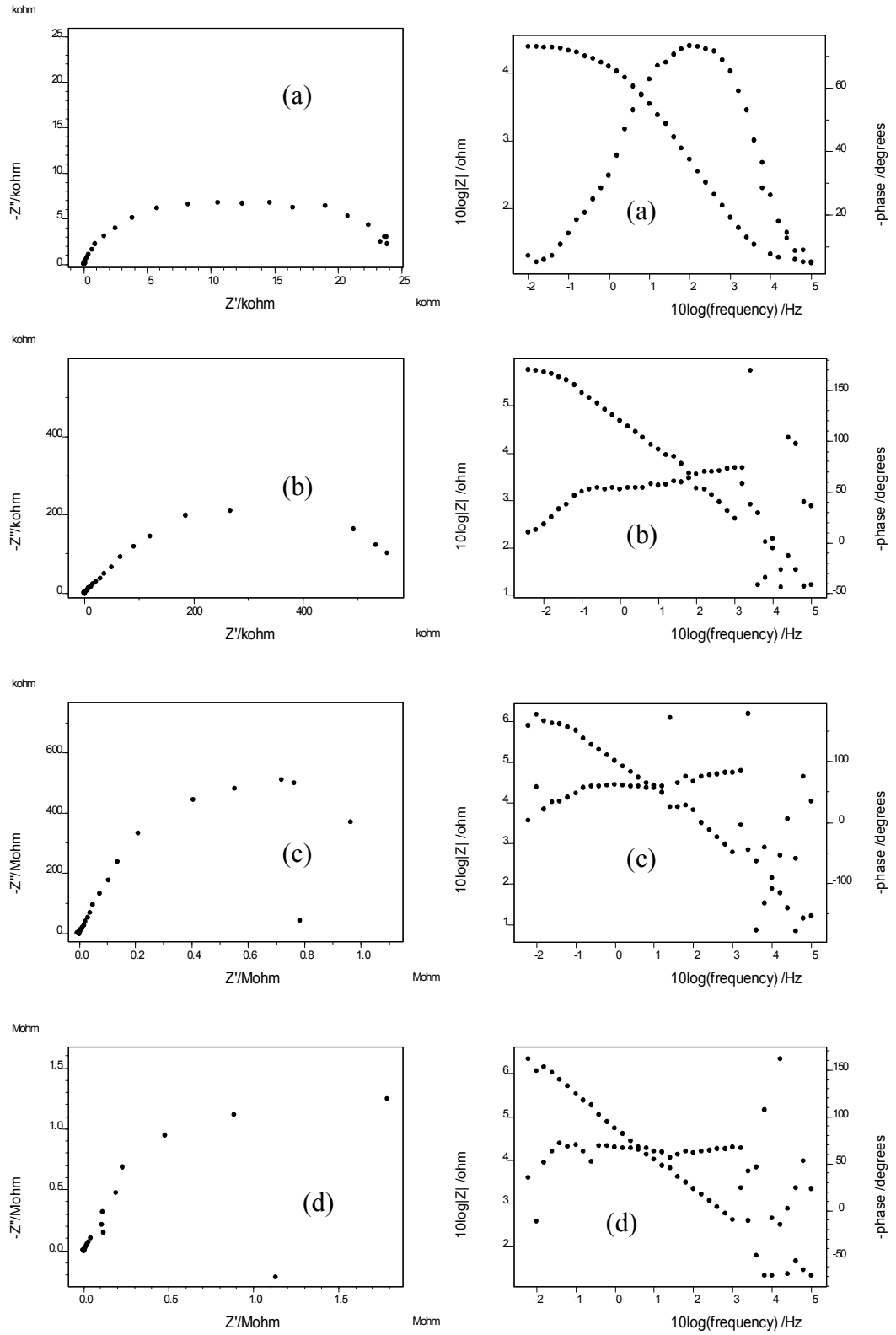
Şekil 4.5. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.5.'te %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.5.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~2,480.10^4 Ω'dur . 3 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik bir lup görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~21,300.10^4 Ω'dur (Şekil 4.5.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik bir lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~38,000.10^4 Ω'dur. (Şekil 4.5.c) 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde başlayan orta frekans bölgesinde saçılarak düşük frekans bölgesinde tam kapanma görülmeyen yarı eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~172,000. 10^4 Ω'dur. (Şekil 4.5.d)



Şekil 4.6. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.6.'te %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.6.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $2{,}480.10^4$ Ω'dur. 6 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara başlayan ve düşük frekans bölgesinde çok fazla saçılmaya uğrayan bir şekil görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~92,450 10^4 Ω'dur (Şekil 4.6.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik bir lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$26{,}490.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.6.c). 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik bir lup görülmektedir . Belirlenen direnç değeri ~$21{,}800.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.6.d).



Şekil 4.7. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.7.'te %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.7.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $2{,}480.10^4$ Ω'dur . 9 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~$54{,}900.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.7.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara başlayan ve düşük frekans bölgesinde çok fazla saçılmaya uğrayan bir şekil görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$115{,}000.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.7.c). 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara başlayan ve düşük frekans bölgesinde çok fazla saçılmaya uğrayan bir şekil görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$180{,}800.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.7.d).

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

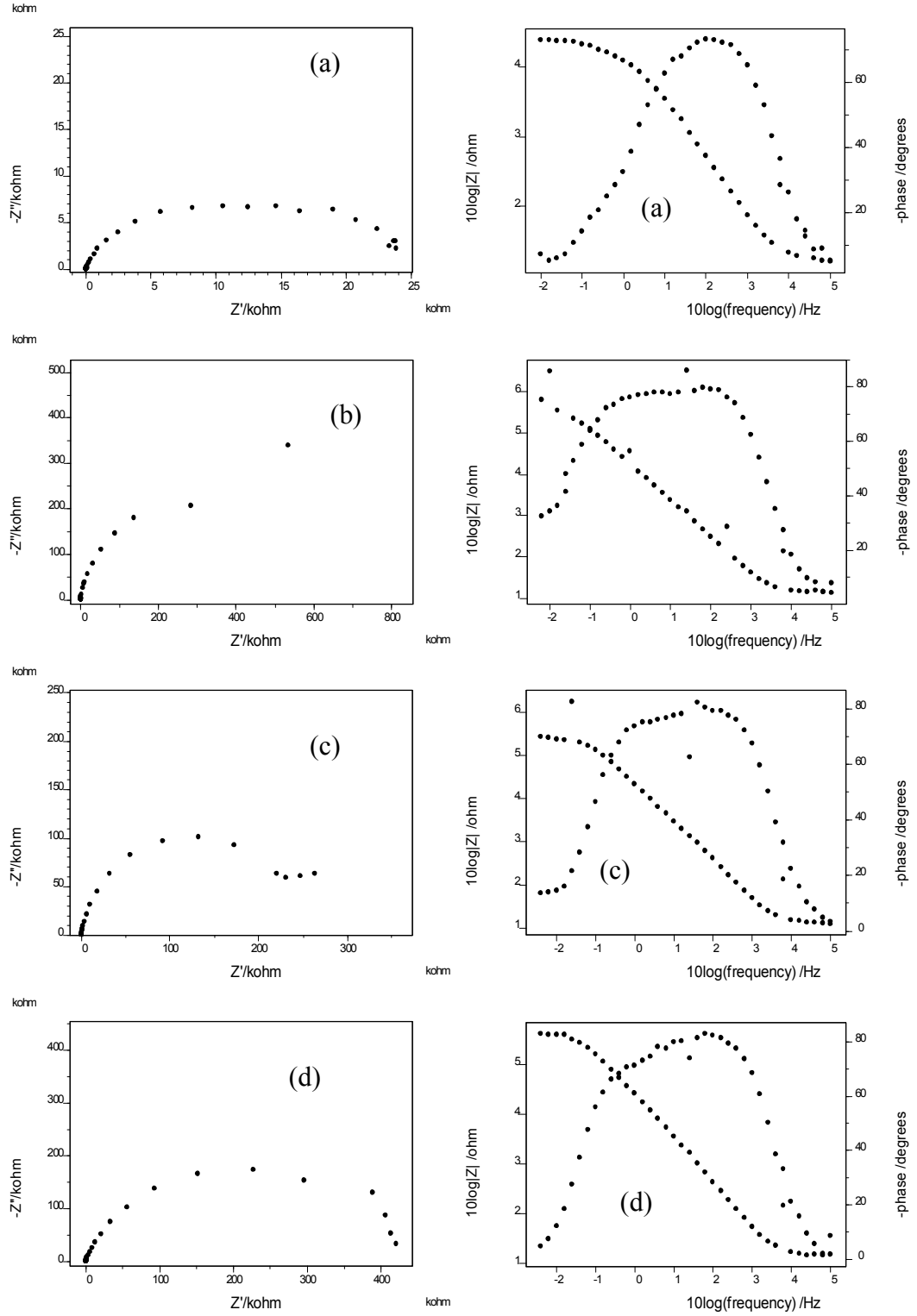
Çıplak	**Rp Ω 10^4**
Aluminyum (Al)	2,480

Çizelge 4.5. %3,5 NaCl içerisinde, A çözeltisi için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Rp Ω 10^4			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	62,00	11,283	65,200
3	21,300	38,000	172,000
6	92,450	26,490	21,800
9	54,900	115,000	180,800

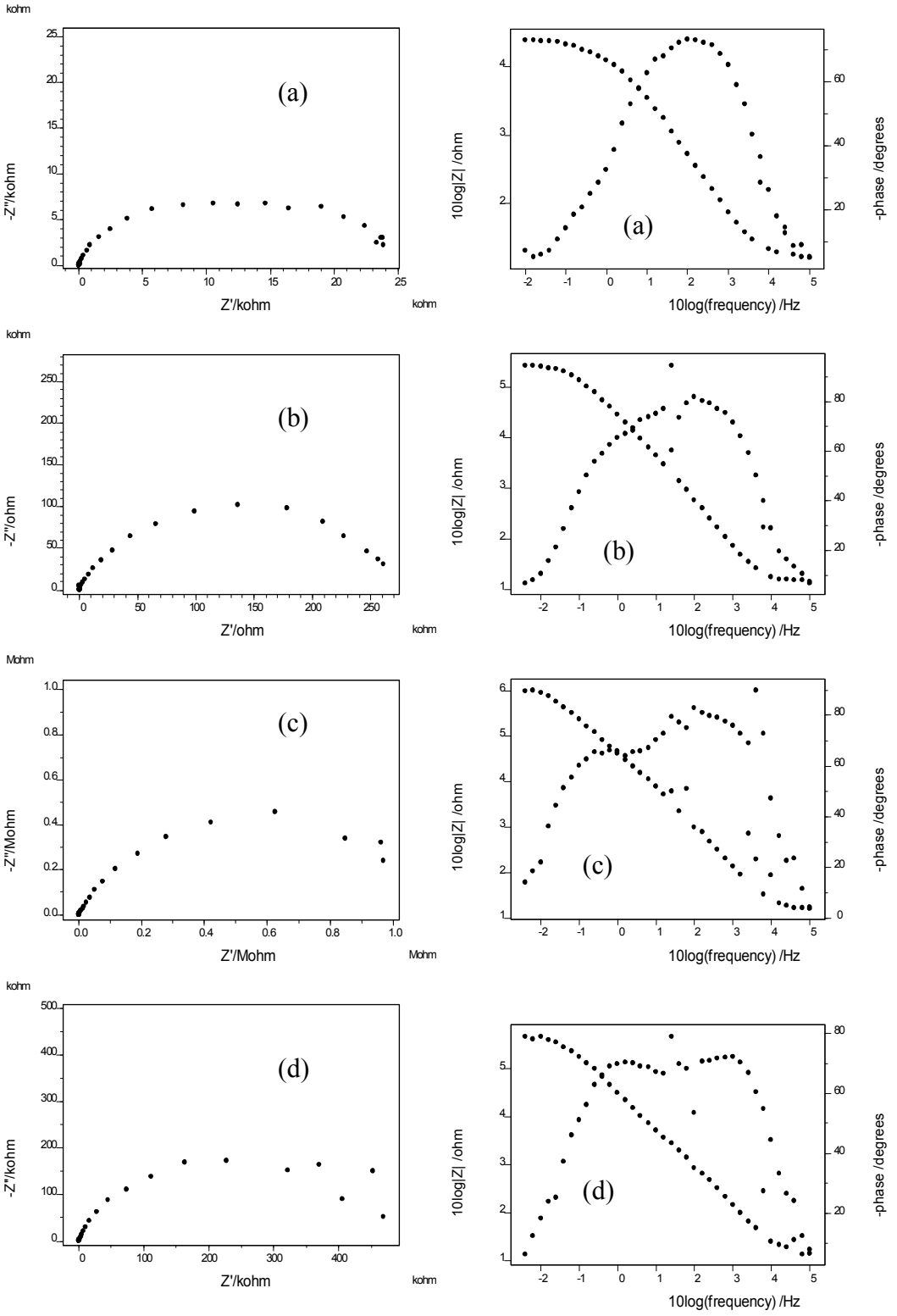
%3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve farklı potansiyellerdeki (0, 3, 6, 9V) anodizing uygulanan aluminyum elektrotların açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en yüksek direnç değeri, 0 V potansiyel için 900 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 900 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 26,29 kat artmıştır. 3V potansiyel için 900 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 900 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 69,36 kat artmıştır. 6V potansiyel için 300 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 300 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 37,38 kat artmıştır. 9V potansiyel için 900 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 900 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 72,90 kat artmıştır.

4.1.1.1.2. 0,2 M H_2SO_4 + $Na_2Cr_2O_7$ (5g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (B Çözeltisi)



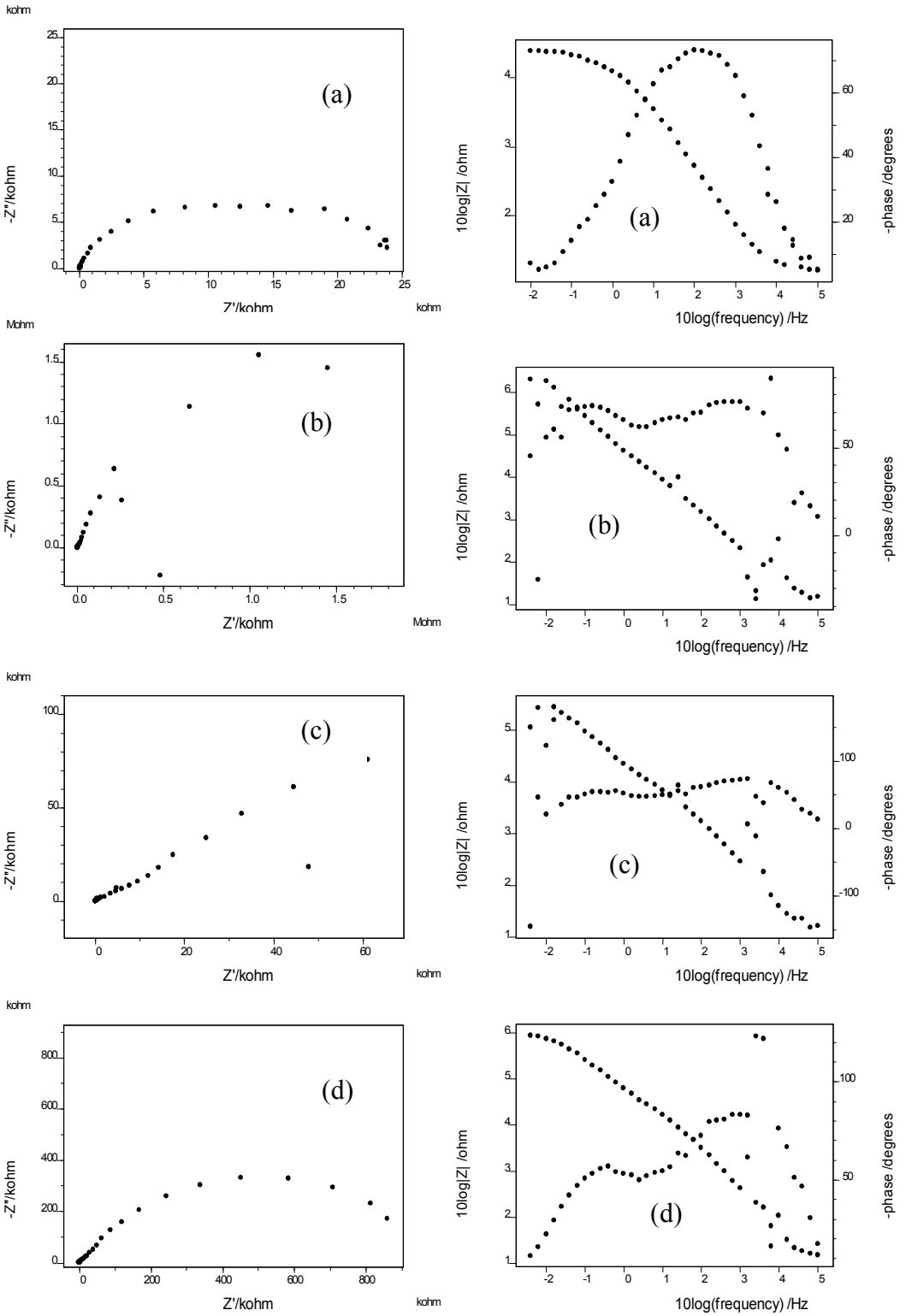
Şekil 4.8. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.8.'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.8.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $2{,}480.10^4$ Ω'dur. 0 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara uğrayan bir şekil görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~$54{,}700.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.8.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden kapanmayan yarı eliptik bir lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$26{,}360.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.8.c). 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde başlayan orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~ $42{,}020.\ 10^4$ Ω'dur (Şekil 4.8.d).



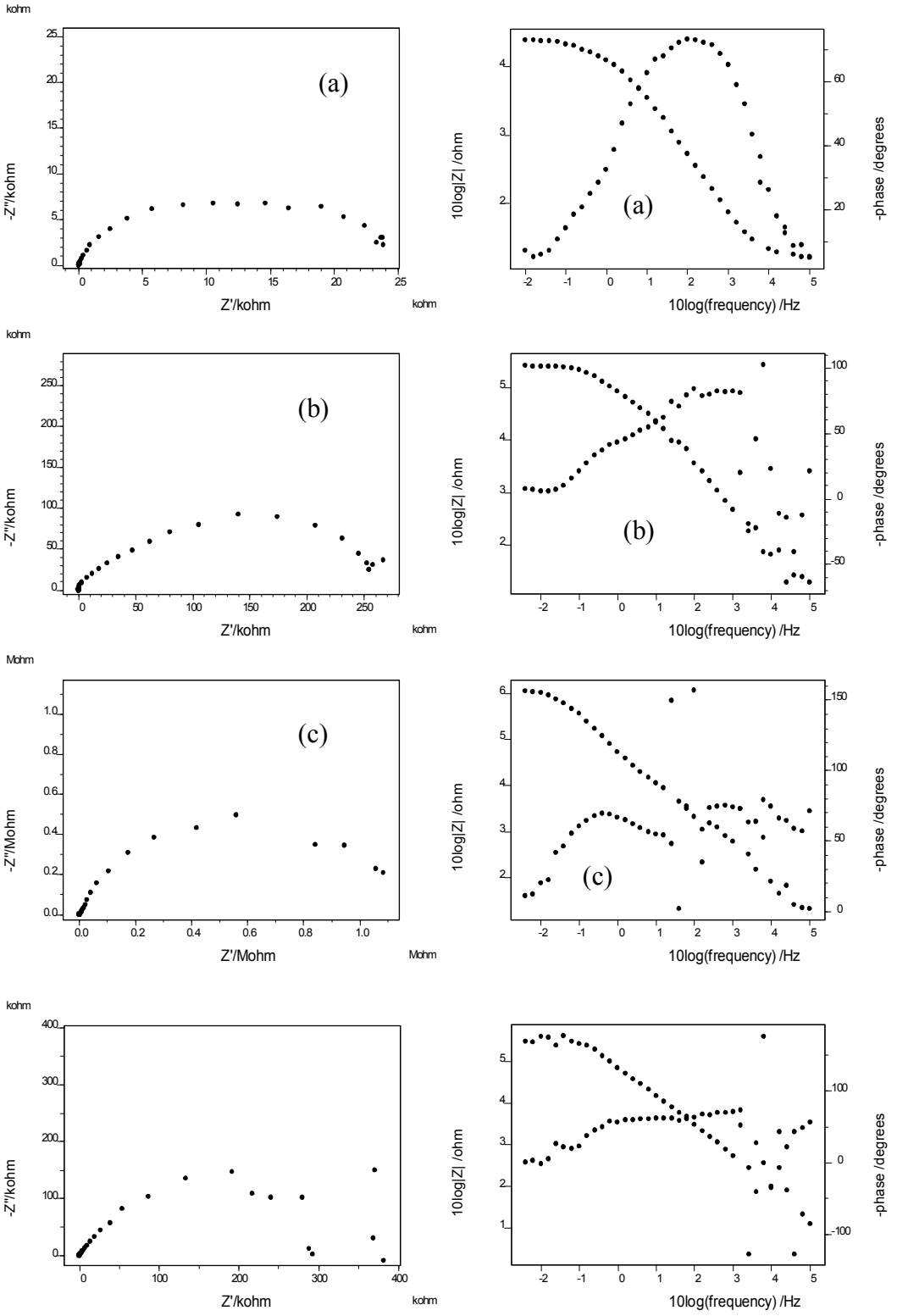
Şekil 4.9. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.9.'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.9.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $2{,}480.10^4$ Ω'dur . 3 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~$27{,}080.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.9.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden kapanmayan yarı eliptik bir lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$111{,}600.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.9.c). 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde başlayan orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde saçılmaya başlayan yarı eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$46{,}800.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.9.d).



Şekil 4.10. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.10.'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.10.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $2{,}48.10^4$ Ω'dur. 6 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara uğrayan bir şekil görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri $\sim 202{,}000.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.10.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara uğrayan bir şekil görülmektedir. Belirlenen direnç değeri $\sim 24{,}100.\ 10^4$ Ω'dur (Şekil 4.10.c). 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde başlayan orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden tam kapanmyan yarı eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri $\sim 112{,}900.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.10.d).



Şekil 4.11. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

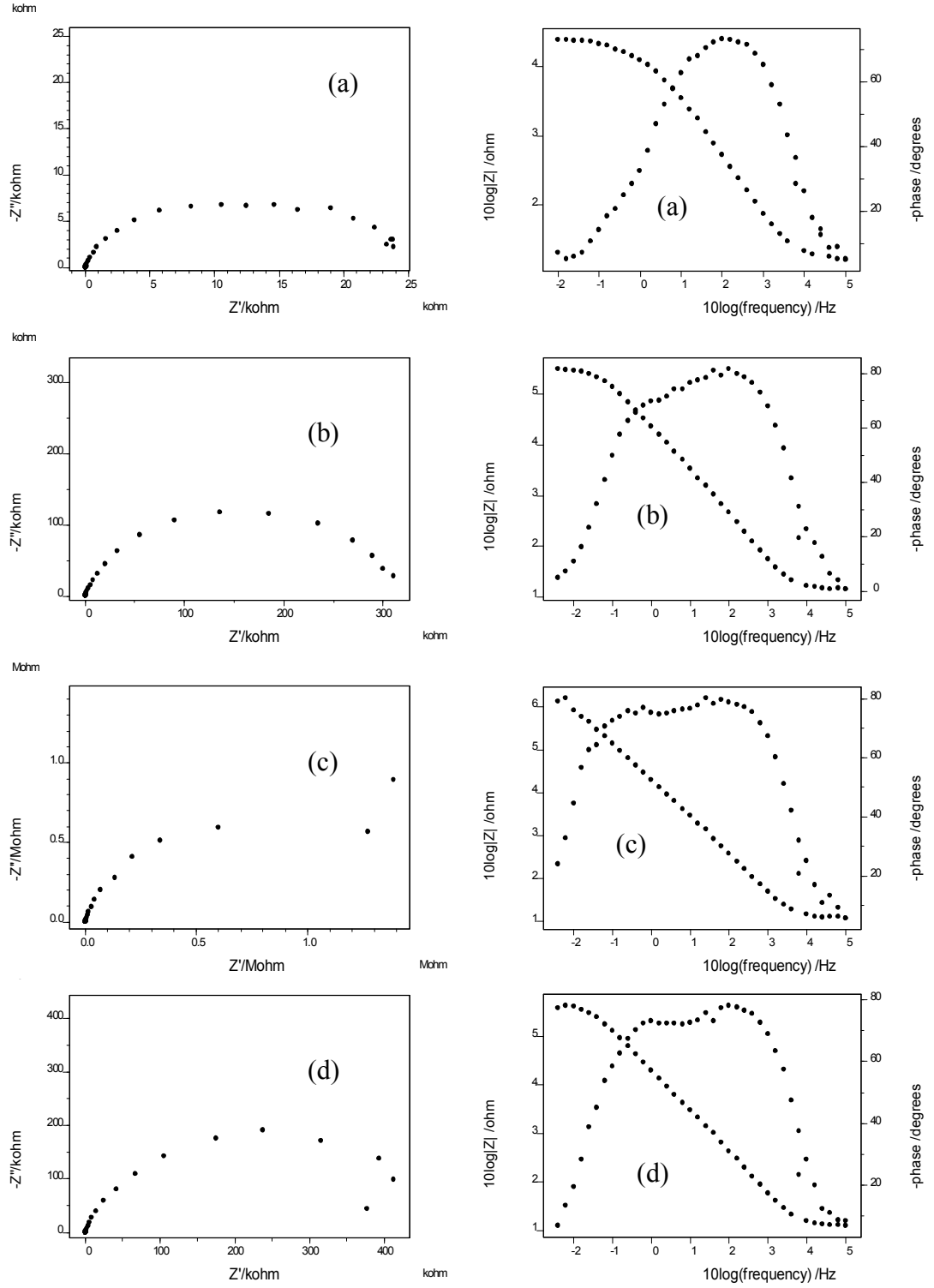
Şekil 4.11.'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.11.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $2{,}480.10^4$ Ω'dur . 9 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~$26{,}300.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.11.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden kapanmayan yarı eliptik bir lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$112{,}000.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.11.c). 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde ; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara uğrayan bir şekil görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$36{,}280.10^4$ Ω'dur. (Şekil 4.11.d)

Çizelge 4.6. %3,5 NaCl içerisinde, B çözeltisi için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Rp Ω 10^4			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	54,700	26,360	42,020
3	27,080	111,600	46,800
6	202,000	24,100	112,900
9	26,300	112,000	36,280

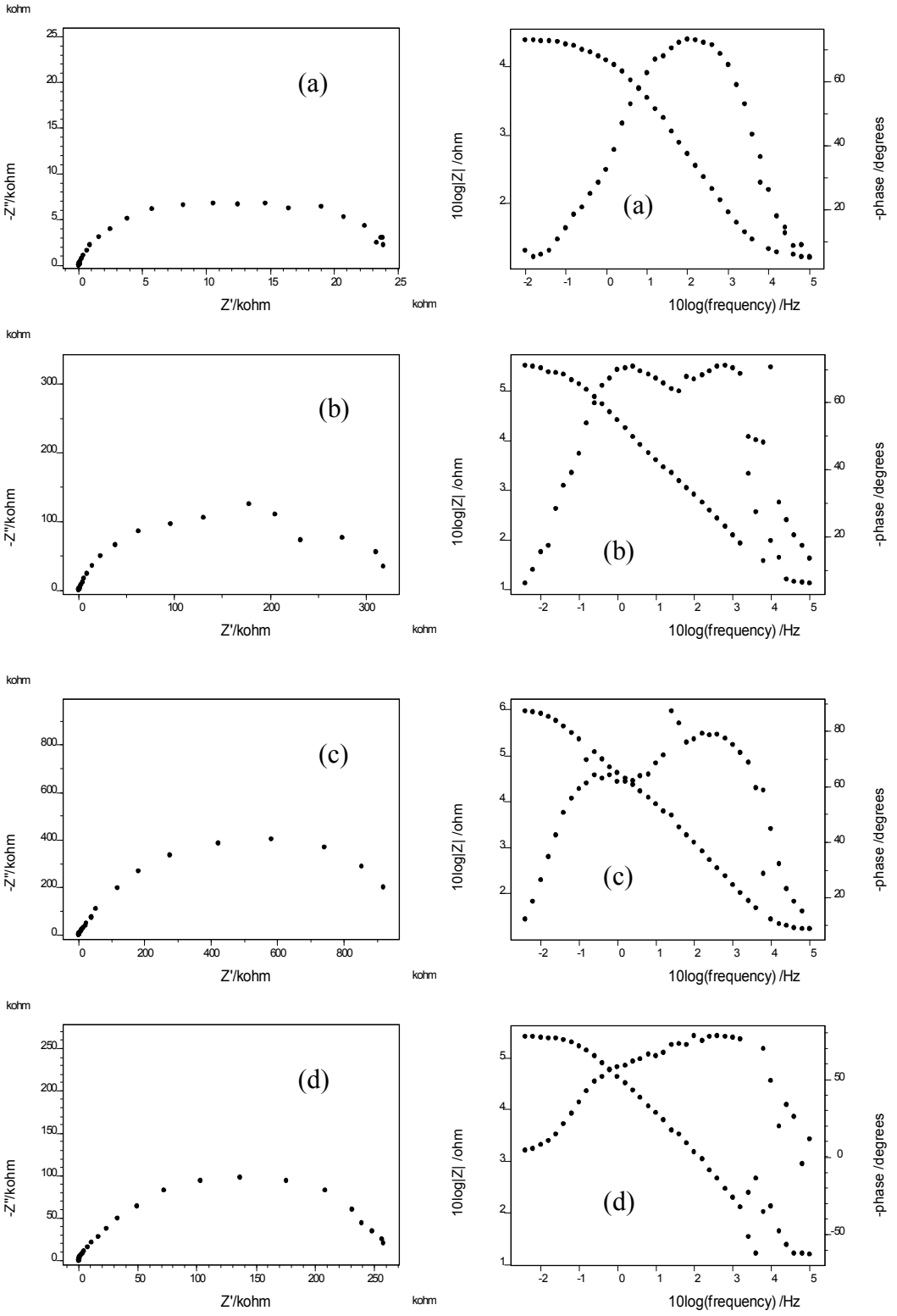
%3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve farklı potansiyellerdeki (0, 3, 6, 9V) anodizing uygulanan aluminyum elektrotların açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.6'da verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en yüksek direnç değeri, 0 V potansiyel için 300 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 300 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 22,06 kat artmıştır. 3V potansiyel için 600 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 600 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 45,00 kat artmıştır. 6V potansiyel için 300 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir.300 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 81,45 kat artmıştır. 9V potansiyel için 600 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 600 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 45,16 kat artmıştır.

4.1.1.1.3. 0,4 M H_2SO_4 + $Na_2Cr_2O_7$ (5g /100ml)'da Elde Edilen Bulgular (C Çözeltisi)



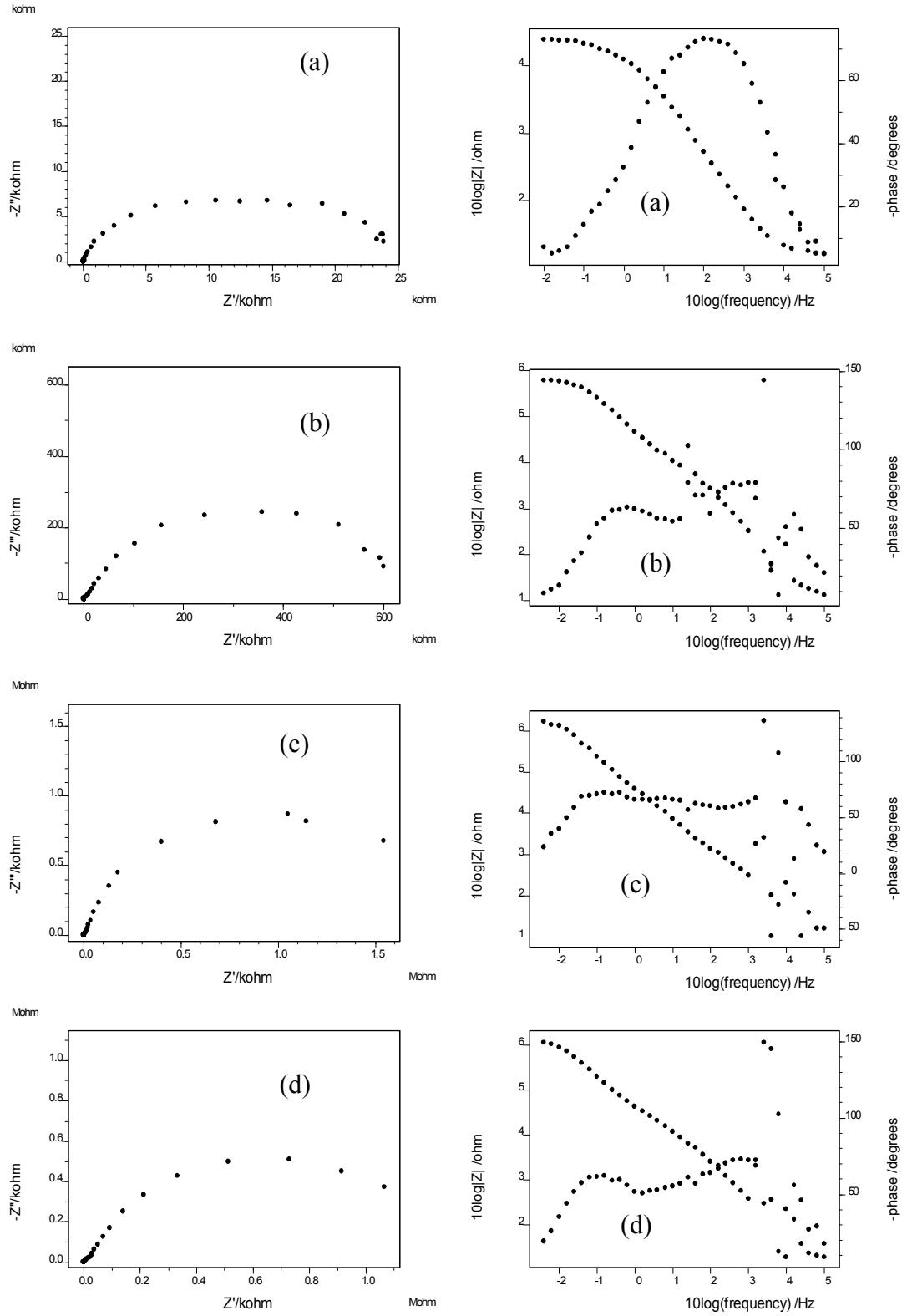
Şekil 4.12. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.12.'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.12.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $2{,}480.10^4$ Ω'dur. 0 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde son bulan yarı eliptik lup görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~$32{,}800.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.12.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayıp orta frekans bölgesinde saçılmlara uğrayan bir şekil görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$119{,}600.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.12.c). 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde başlayan orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden tam kapanmayan yarı eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$44{,}210.10^4$ Ω'dur. (Şekil 4.12.d)



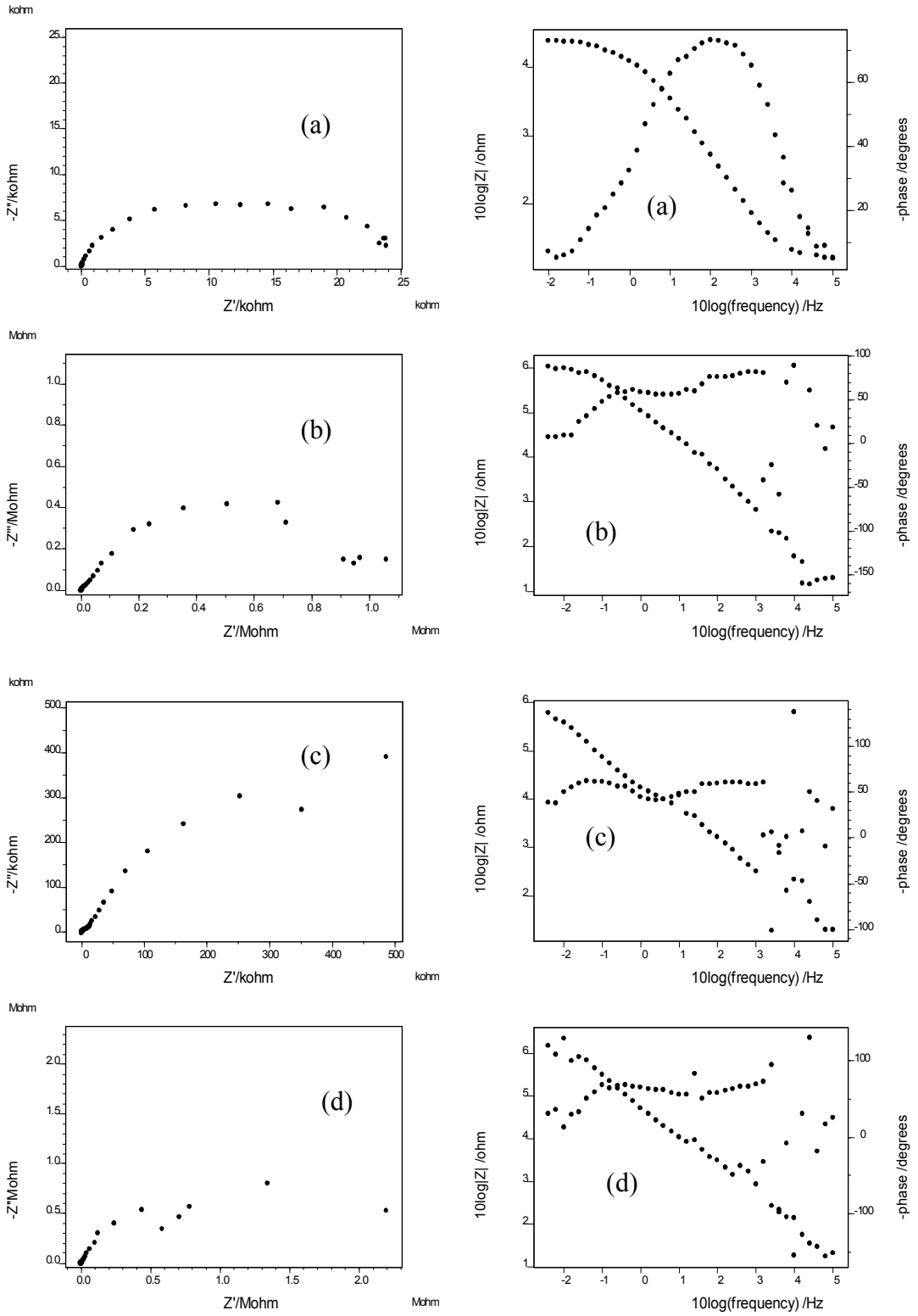
Şekil 4.13. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.13.'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.13.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $2{,}480.10^4$ Ω'dur . 3 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde devam ederken iki luplu (tam belirgin olamyan) şekil görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~$31{,}760.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.13.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden itibaren başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden kapanmayan yarı eliptik bir lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$99{,}700.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.13.c). 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde başlayan orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$26{,}320.10^4$ Ω'dur. (Şekil 4.13.d)



Şekil 4.14. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.14.'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.14.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $2{,}480.10^4$ Ω'dur. 6 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~$67{,}500.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.14.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara uğrayan bir şekil görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$195{,}300.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.14.c). 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde başlayan orta frekans bölgesinde devam ederken tam olarak kapanmayan yarı eliptik lup gözlenmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$124{,}900.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.14.d).



Şekil 4.15. 3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.15.'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Çıplak aluminyum için kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan yarı eliptik lup görülmektedir (Şekil 4.15.a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $2{,}480.10^4$ Ω'dur. 9 V için 300 saniyelik anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara uğrayan bir şekil görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~$127{,}600.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.15.b). 600 saniyelik anodizing işleminin sonucunda elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara uğrayan bir şekil görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$50{,}460.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.15.c). 900 saniyelik anodizing işlemi uygulandığında oluşan şekil incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesinde devam ederken saçılmalara uğrayarak iki luplu (tam belirgin olmayan) bir şekil görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~$267{,}800.10^4$ Ω'dur. (Şekil 4.15.d)

Çizelge 4.7. %3,5 NaCl içerisinde,C çözeltisi için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Rp Ω 10^4			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	32,800	119,600	44,210
3	31,760	99,700	26,320
6	67,500	195,300	124,900
9	127,600	50,460	267,800

%3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve farklı potansiyellerdeki (0, 3, 6, 9V) anodizing uygulanan aluminyum elektrotların açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.7'da verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en yüksek direnç değeri, 0 V potansiyel için 600 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 600 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 48,23 kat artmıştır. 3V potansiyel için 600 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 600 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 40,20 kat artmıştır. 6V potansiyel için 600 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 600 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 78,75 kat artmıştır. 9V potansiyel için 900 saniye anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. 900 saniye anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 107,98 kat artmıştır.

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

Korozyon hızının belirlenmesinde, laboratuar ve işletme koşullarında kolayca uygulanabilen, elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan, polarizasyon direnci yöntemi kullanılır. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzenek kurulsa bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında

doğrudan uygulanması sakıncalıdır. Oysa Stearn ve Geary'e göre akım potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolayı çizgiseldir. Çizgisel olan 7 mV'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

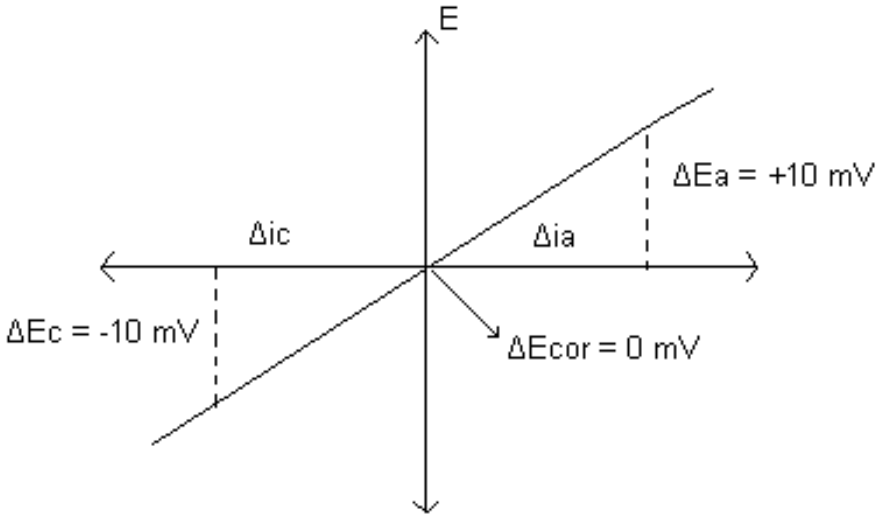
$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{i_{cor}} \cdot \frac{b_a . b_c}{2{,}3.(b_a + b_c)}$$

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

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

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

Bu bağıntıda, R_p, polarizasyon direnci, B ise anodik (b_a) ve katodik (b_c) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. ΔE / Δi = akım potansiyel eğrisinin eğimidir. Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen akım-potansiyel eğrisi

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım

uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta belirlenirse (yaklaşık 10 mV aralığında), hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yöne uygulanır. Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur (Erbil, Segem).

Bu çalışmada, çıplak aluminyum, farklı potansiyel (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600 ve 900 saniye) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^{o}K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, kararlı açık devre potansiyelinden itibaren ± 10 mV'luk potansiyel aralığında, 1mV/s tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri oluşturulmuş. Bu eğrilerin eğiminden hesaplanan lineer polarizasyon direnci (R_{lp}) değerleri Çizelge 4.8-4.11'da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Çıplak aluminyum elektrotunun polarizasyon dirençleri

Çıplak	**Rp Ω 10^4**
Aluminyum (Al)	2,354

Çizelge 4.9. A çözeltisi için farklı sürelerde (300, 600 ve 900 saniye) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri

Rp Ω 10^4			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	52,510	12,250	85,350
3	25,010	44,130	186,300
6	147,900	27,390	20,210
9	65,000	323,600	421,900

Çizelge 4.8-4.9 incelendiğinde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençlerinin artış gösterdiği görülmektedir. 0V'un 900 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerlerinin ~36,26 kat arttığı görülmektedir. 3V'un 900 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerinin ~79,14 kat arttığını görüyoruz. 6V'un 300 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerinin ~62,83 kat arttığını görüyoruz. 9V'un 900 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerinin ~179,23 kat arttığını görüyoruz. Ayrıca lineer polarizasyon direnci ölçümleri ile Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin özellikle 6V 300 saniye için uyumlu olduğu görülmektedir. Bulgular değerlendirildiğinde 6V sabit potansiyel uygulaması için, en uygun anodizing süresinin 300 saniye olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. B çözeltisi için farklı sürelerde (300, 600 ve 900 saniye) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri

Rp Ω 10^4			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	68,840	32,120	67,740
3	27,750	88,630	52,350
6	300,400	30,890	84,120
9	30,310	95,690	18,760

Çizelge 4.8-4.10 incelendiğinde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençlerinin artış gösterdiği görülmektedir. 0V'un 300 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerlerinin ~29,24 kat arttığı görülmektedir. 3V'un 600 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerinin ~37,65 kat arttığını görüyoruz. 6V'un 300 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerinin ~128,36 kat arttığını görüyoruz. 9V'un 600 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerinin ~40,89 kat arttığını görüyoruz. Ayrıca

lineer polarizasyon direnci ölçümleri ile Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin özellikle 6V 300 saniye için uyumlu olduğu görülmektedir. Bulgular değerlendirildiğinde 6V sabit potansiyel uygulaması için, en uygun anodizing süresinin 300 saniye olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. C çözeltisi için farklı sürelerde (300, 600 ve 900 saniye) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri

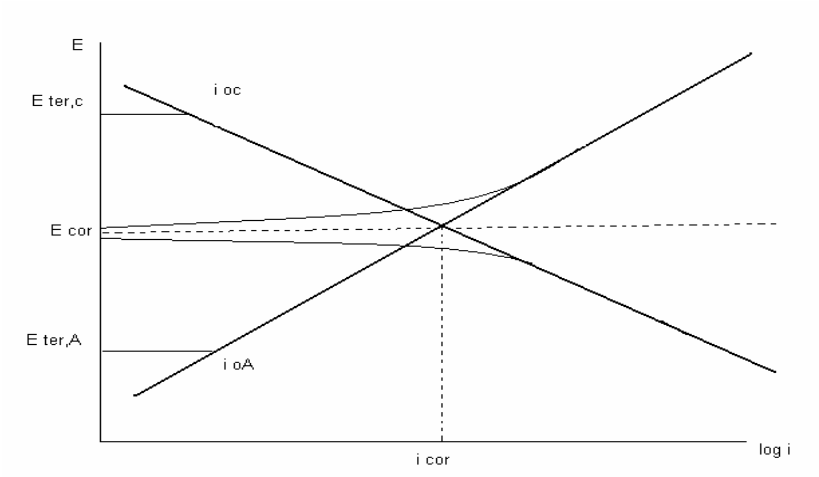
Rp Ω 10^4			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	37,570	157,900	47,270
3	32,210	101,300	26,540
6	62,340	235,400	96,880
9	136,300	54,790	72,580

Çizelge 4.8-4.11 incelendiğinde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençlerinin artış gösterdiği görülmektedir. 0V'un 600 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerlerinin ~67,48 kat arttığı görülmektedir. 3V'un 600 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerinin ~43,29 kat arttığını görüyoruz. 6V'un 600 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerinin ~100,60 kat arttığını görüyoruz. 9V'un 300 saniye uygulamalarıyla çıplak aluminyum kıyaslandığında direnç değerinin ~58,25 kat arttığını görüyoruz. Ayrıca lineer polarizasyon direnci ölçümleri ile Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin özellikle 6V 600 saniye için uyumlu olduğu görülmektedir. Bulgular değerlendirildiğinde 6V sabit potansiyel uygulaması için, en uygun anodizing süresinin 600 saniye olduğu belirlenmiştir.

4.1.1.3. Akım – Potansiyel Ölçümleri

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon

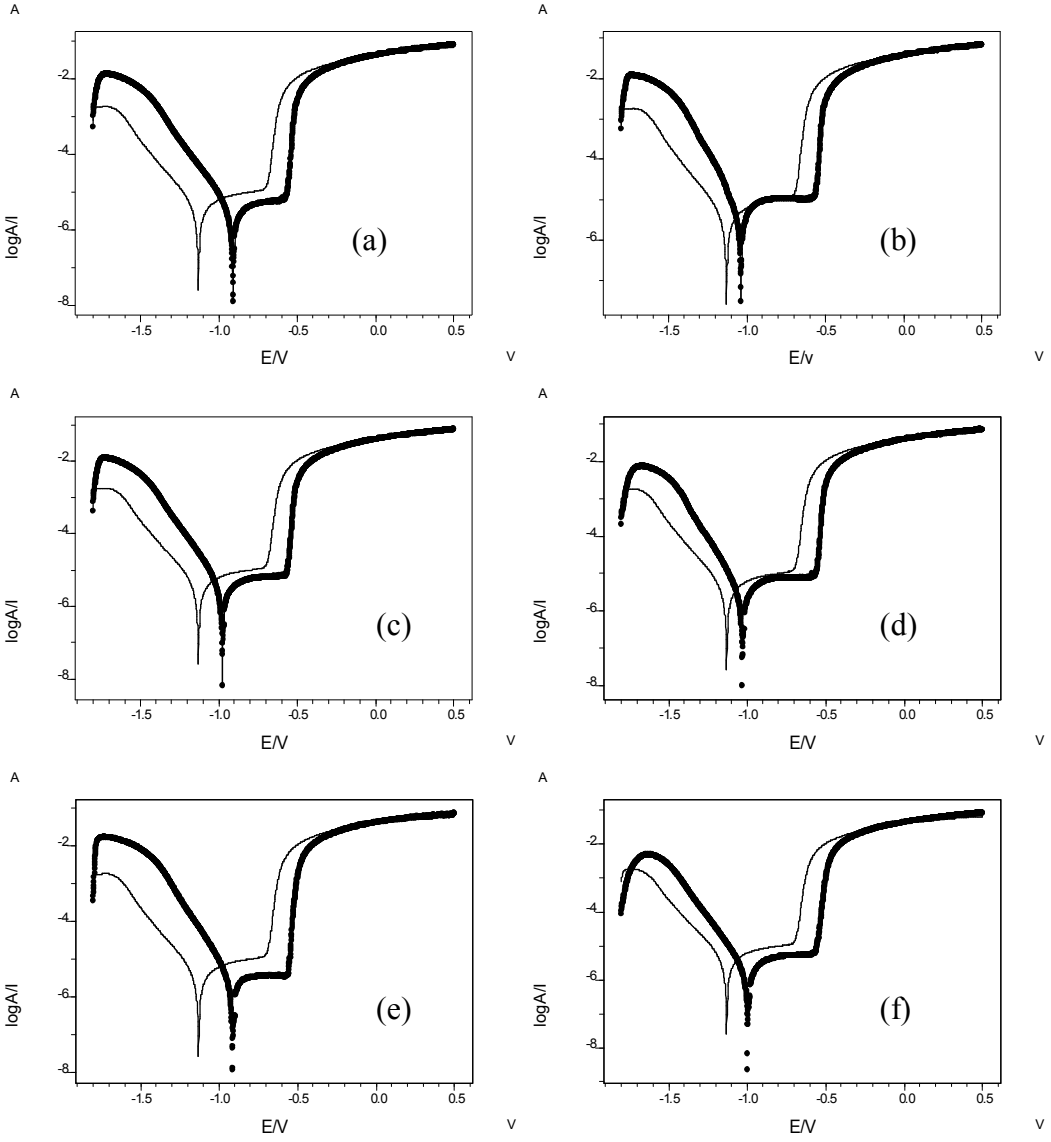
potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde keşistikleri noktanın belirlendiği akım, korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir (Şekil 4.17).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.



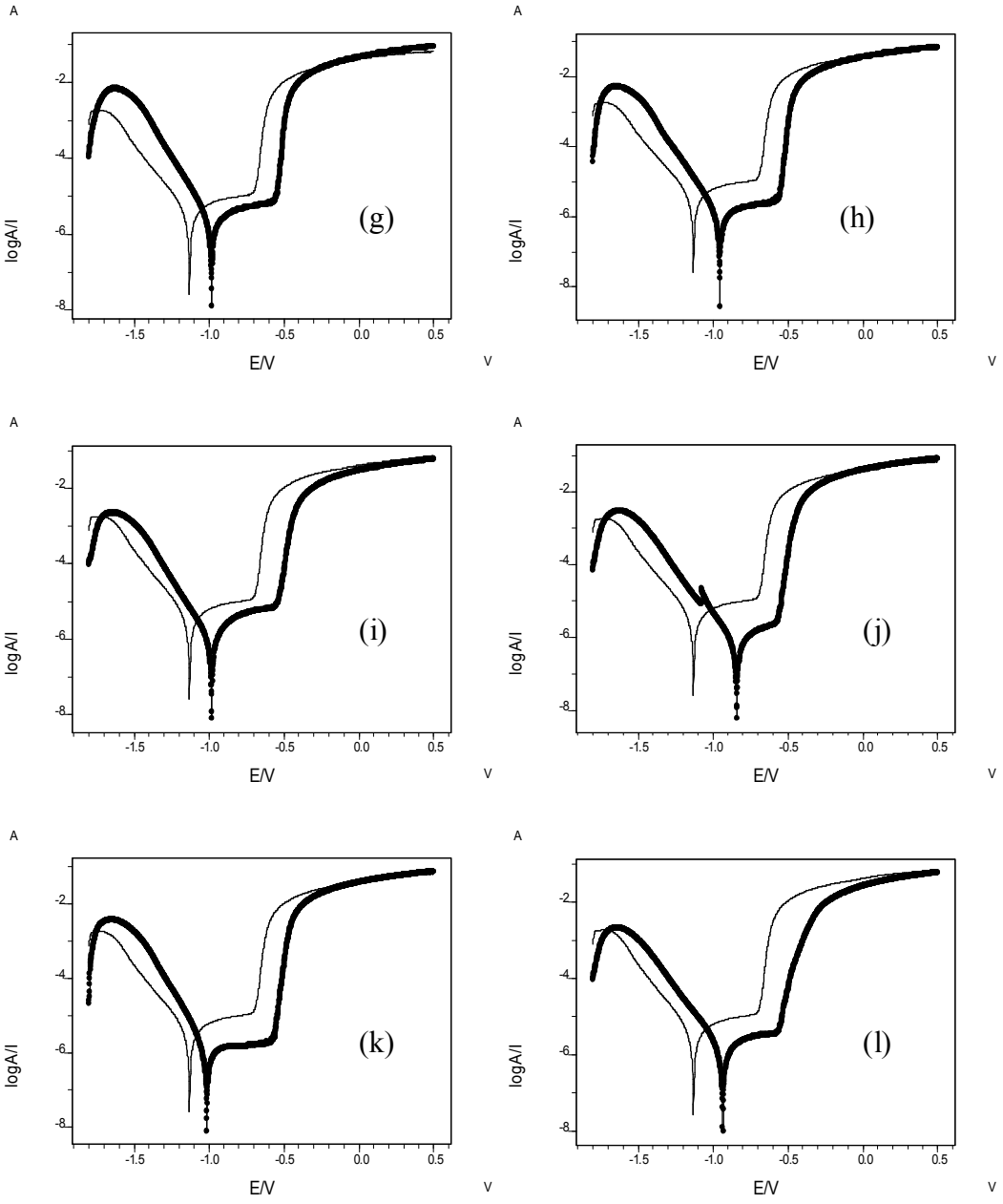
Şekil 4.17. Korozyon akımının, i_{cor} ,belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, E_{cor} , ekstrapolasyonu

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

4.1.3.1. 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $Na_2Cr_2O_7$ (3,96g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (A Çözeltisi)



Şekil 4.18. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 0V 300s (a), 0V 600s (b), 0V 900s (c), 3V 300s (d), 3V 600s (e), 3V 900s (f) A çözeltisinde uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir**.**



Şekil 4.18. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 6V 300s (g), 6V 600s (h), 6V 900s (i), 9V 300s (j), 9V 600s (k), 9V 900s (l) A çözeltisinde uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir**.**

Şekil 4.18. incelenerek, aluminyum ile farklı potansiyellerde ve farklı sürelerde anodizing uygulanan aluminyum elektrotların akım-potansiyel eğrileri kıyaslandığında; anodik ve katodik akım değerlerinin anodizing işlemi uygulanan elektrotlarda azaldığı ve korozyon potansiyellerinin daha soy potansiyellere kaydığı görülmüştür. Şekil 4.18.'de çıplak aluminyum (____) için hesaplanan korozyon potansiyeli (Ecor) -1,131 V'tur. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; ~-1,30 V ile ~-1,70 V arasında oluşacak olası katodik olay hidrojen indirgenmesidir. Çıplak aluminyumun akım-potansiyel eğrisinde, katodik bölgede oksijen indirgenmesi gözlenmemektedir. Bu durum çıplak aluminyumun korozyon potansiyelinin, oksijenin indirgenme potansiyelinden daha negatif bölgede bulunmasından kaynaklanmaktadır. ($O_{2\ (g)} + 4H^+ + 4e^-$ -----> $2\ H_2O$ E = 1,23 - 0,0592 pH (P_{O_2} = 1atm)

Şekil 4.18'de anodizing uygulanmamış olan (çıplak) aluminyum için (____), katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,780V'a kadar olan bölgede akım, artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Çıplak aluminyum için -1,747 V potansiyelde gözlenen akım değeri 1,740 mA iken -1,800 V da bu değer azalarak 0,767 mA olmuştur. Çıplak aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, aluminyum yükseltgenerek Al^{+3}'e dönüşmektedir. Bu durumda akım, korozyon potansiyelinden (-1,131 V) -1,072 V'a kadar artmakta ve -1,072 V'da 0,004 mA olmaktadır. -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında akımın çok fazla değişmediği potansiyel bölgesi pasif bölge olarak nitelendirilebilir, çünkü bu bölgede akım değişimi yaklaşık olarak 0,008 mA kadardır. Bu pasiflik bölgesinin aluminyum hidroksit/oksitten meydana geldiği düşünülen bariyer tabakadan kaynaklanması olasıdır. -0,717 V'da akım değeri 0,012 mA iken daha soy potansiyellere ilerledikçe pasifliğin ortadan kalktığı ve akımın hızla arttığı görülmektedir, -0,698 V'da akım değeri 0,01 4 mA olmaktadır. -0,717 V ile -0,698 V potansiyel aralığında akımdaki hızlı artışın nedeni pasifliği sağlayan bariyer tabakanın, anodik potansiyel altında bozulmasından kaynaklanabilir. Bu sebeple aluminyum bu anodik potansiyelde pasifleşemediğinden, tekrar çözünmeye uğramakta ve dolayısıyla akım değeri artmaktadır. -0,500 V'daki akım değeri 10,496 mA iken daha anodik potansiyellere polarizlenen aluminyumun akım değerlerindeki

artış miktarı küçülmüştür (Şekil 4.18'de ____). Bu durum tam olarak pasifleşme olarak nitelendirilmese de -0717V ile -0,698 V potansiyel aralığındaki artışa kıyasla, malzemenin çözünme hızı yavaşlamaktadır. -0,500 V'dan daha soy potansiyellerde aluminyumun gösterdiği akım-potansiyel davranışı, metal yüzeyindeki oksit tabakanın üzerindeki poröz tabakadan kaynaklanmaktadır. Bu poröz tabaka aluminyumu bariyer tabaka kadar güçlü koruyamamaktadır, çünkü porlarda korozyon devam etmekte ve akım değeri salınımlar göstermektedir. Birtakım korozyon ürünleri (aluminyum hidroksit/oksit) porları tıkayarak, elektrot yüzeyinde bazı bölgelerde akım düşüşüne neden olurken, ortamda bulunan klorür iyonlarının korozif etkisi nedeniyle, bir taraftan por oluşumu ve poröz tabakanın dejenerasyonu devam etmektedir. Bu koşullarda aluminyum yüzeyinde (negatif Gibss enerjisi sebebiyle) kendiliğinden oluşan oksit tabakası yüzeyi korozyona karşı tam olarak koruyamamaktadır (Suay, 2002, www.metalast.com). Çıplak aluminyumun 0 V potansiyelindeki akım değeri 41,275 mA iken 0,500 V potansiyele ulaşıldığında gözlenen akım 67,567 mA olmaktadır. Aluminyumu korozyona karşı korumak amacıyla, yüzey eloksal teknik olan anodizing işlemine tabi tutulduğunda; çıplak aluminyum için -1,131 V olan korozyon potansiyeli (Ecor) değeri, A çözeltisi için sırasıyla 0, 3, 6, 9 V potansiyel uygulanarak 300, 600, 900 s süre ile anodizing işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen Ecor değerleri sırasıyla ; -0,909, -1,037, -0,976, -1,029, -0,914, -0,995, -0,981, -0,953, -0,982, -0,840, -1,013, -0,933 V olarak belirlenmiştir.

0 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 900 s olduğu belirlenmiştir. -0,983 V ile -1,724 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. ($2H^+ + 2e^-$ -----> H_2 E= - 0,0592 pH). Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,688 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 900 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda 1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan asitin kuvvetli yükseltgen özellik

göstermesi ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 2,415 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 900 s anodizing uygulanan aluminyumda 40,565 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 76,094 mA olmaktadır (Şekil 4.18.c).

3 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 900 s olduğu belirlenmiştir.-1,026 V ile -1,643 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,713 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan asitin kuvvetli yükseltgen özellik göstermesi ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,870 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 900 s anodizing uygulanan aluminyumda 44,720 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 85,224 mA olmaktadır (Şekil 4.18.f).

6 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 900 s olduğu belirlenmiştir. -1,006 V ile -1,629 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi

gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,678 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 900 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan asitin kuvvetli yükseltgen özellik göstermesi ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,054 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 900 s anodizing uygulanan aluminyumda 30,156 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 60,307 mA olmaktadır (Şekil 4.18.i).

9 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 900 s olduğu belirlenmiştir. -0,596 V ile -1,605 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,708 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 900 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan asitin kuvvetli yükseltgen özellik göstermesi ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,049 mA olmaktadır. 0 V

değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 900 s anodizing uygulanan aluminyumda 26,076 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 59,658 mA olmaktadır (Şekil 4.18.l).

Tüm değerler göz önüne alındığında 9 V'da ve 900 saniyede anodizing yapılmış elektrotta akım değerleri çıplak aluminyuma – 500 V göre ~214,204 kat azaldığı görülmektedir (Şekil 4.18.l).

Çizelge 4.12. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyumun korozyon potansiyeli

Çıplak Aluminyum	E_{cor} / V
0	-1,131

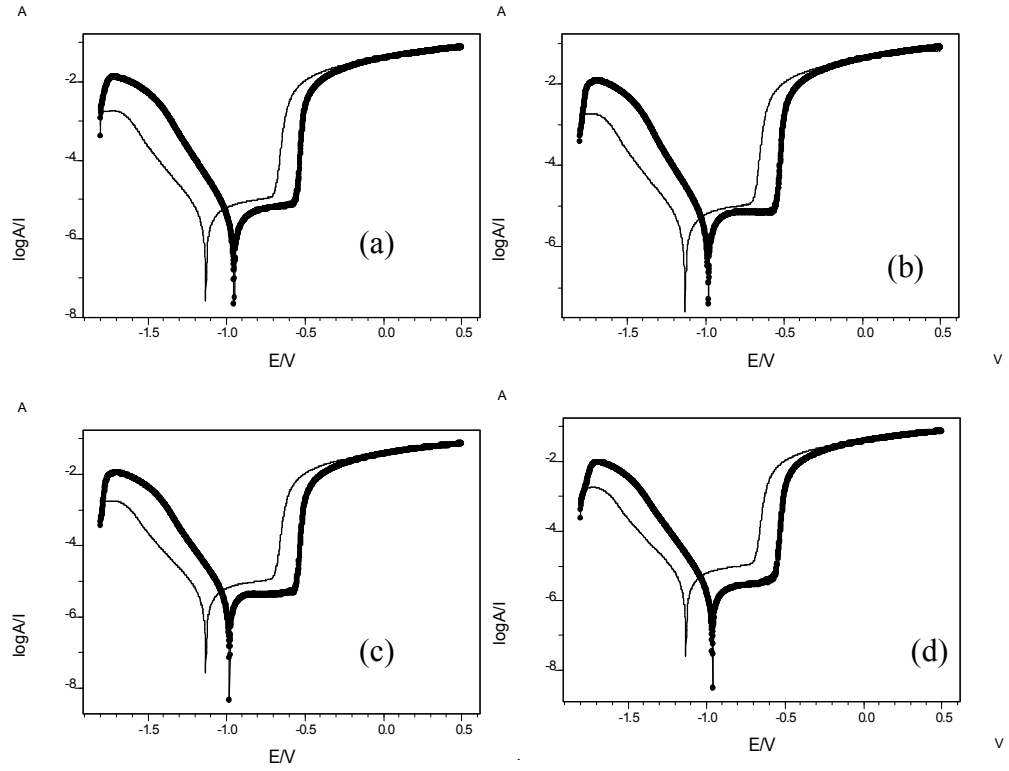
Çizelge 4.13. A çözeltisi için atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, farklı potansiyellerde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600, 900 sn) anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

E_{cor} / V			
Uygulanan potansiyel	Uygulanan süre/s		
	300	600	900
0	-0,909	-1,037	-0,976
3	-1,029	-0,914	-0,995
6	-0,981	-0,953	-0,982
9	-0,840	-1,013	-0,933

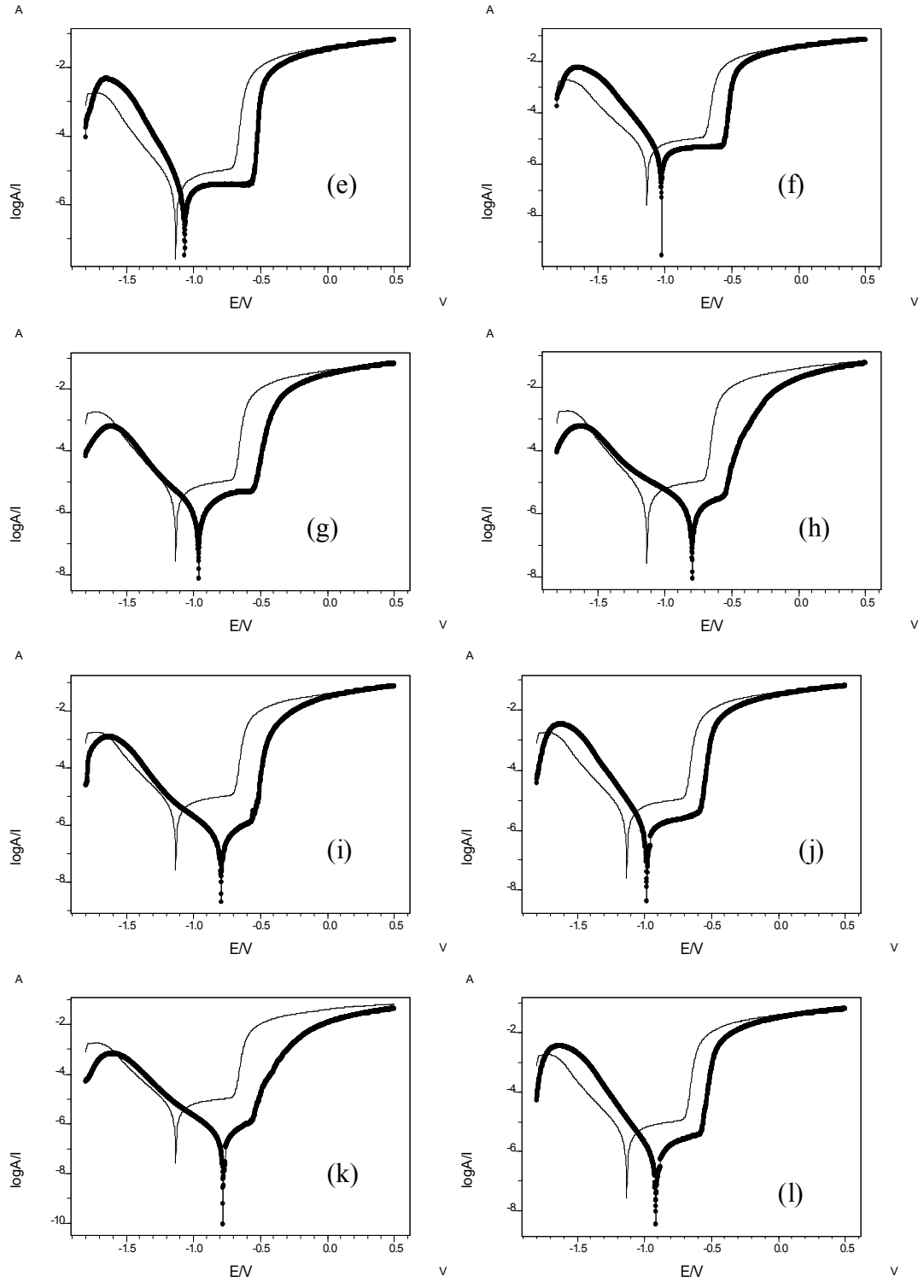
Çizelge 4.12-13 incelendiğinde, farklı işlem sürelerinde anodizing işlemi uygulanan aluminyumun korozyon potansiyelinin, çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. Bu durum anodizing işlemi uygulanan aluminyum malzemelerin çıplak aluminyuma kıyasla, % 3,5 NaCl içerisinde dayanımlarının arttığını göstermektedir. Ayrıca anodizing işleminin, çıplak aluminyuma etkilerinin anlaşılabilmesi amacıyla farklı anodizing sürelerinin sonunda

elde edilen Al_2O_3'in ve çıplak aluminyumun Şekil 4.18'deki akım potansiyel eğrileri yardımıyla belirlenen farklı potansiyeldeki akım değerleri kıyaslandığında en uygun anodizing süresi olarak 9 V potansiyel uygulandığında 900 saniye anodizing süresi olarak belirlenmiştir (Şekil 4.18.l).

4.1.1.3.2. 0,2 M H_2SO_4 + $Na_2Cr_2O_7$ (5g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (B Çözeltisi)



Şekil 4.19. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 0V 300s (a), 0V 600s (b), 0V 900s (c), 3V 300s (d) B çözeltisine uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir



Şekil 4.19. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve3V 600s (e), 3V 900s (f), 6V 300s (g), 6V 600s (h), 6V 900s (i) 9V 300s (j), 9V 600s (k), 9V 900s (l) B çözeltisine uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir

Çıplak aluminyumun 0 V potansiyelindeki akım değeri 41,275 mA iken 0,500 V potansiyele ulaşıldığında gözlenen akım 67,567 mA olmaktadır. Aluminyumun korozyona karşı korumak amacıyla, yüzey eloksal teknik olan anodizing işlemine tabi tutulduğunda; çıplak aluminyum için -1,131 V olan korozyon potansiyeli (Ecor) değeri, B çözeltisi için sırasıyla 0, 3, 6, 9 V potansiyel uygulanarak 300, 600, 900 sn süre ile anodizing işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen Ecor değerleri sırasıyla ;-0,950, -0,981, -0,980, -0,961,-1,063, -1,022, -0,959, -0,791, 0,790, -0,981,-0,778, -0,912 V olarak belirlenmiştir.

0 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 600 s olduğu belirlenmiştir. -0,960 V ile -1,681 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,758 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 600 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan sodyum dikromat miktarının arttırılmasıyla kuvvetli yükseltgen özelliğinin artması ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 600 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 1,228 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 600 s anodizing uygulanan aluminyumda 41,383 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 600 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 79,662 mA olmaktadır (Şekil 4.19.b).

3 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 900 s olduğu belirlenmiştir. -1.040 V ile -1,613 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,702 V'a kadar

olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 900 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan asitin kuvvetli yükseltgen özellik göstermesi ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,776 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 900 s anodizing uygulanan aluminyumda 36,780 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 71,274 mA olmaktadır (Şekil 4.19.f).

6 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 600 s olduğu belirlenmiştir. -0,845 V ile -1,577 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,687 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 600 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan asitin kuvvetli yükseltgen özellik göstermesi ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 600 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,030 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 600 s

anodizing uygulanan aluminyumda 19,491 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 600 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 60,044 mA olmaktadır (Şekil 4.19.h).

9 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 600 s olduğu belirlenmiştir. -0,825 V ile -1,576 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,662 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 600 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan asitin kuvvetli yükseltgen özellik göstermesi ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 600 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,013 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 600 s anodizing uygulanan aluminyumda 12,002 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 600 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 44,365 mA olmaktadır (Şekil 4.19.k).

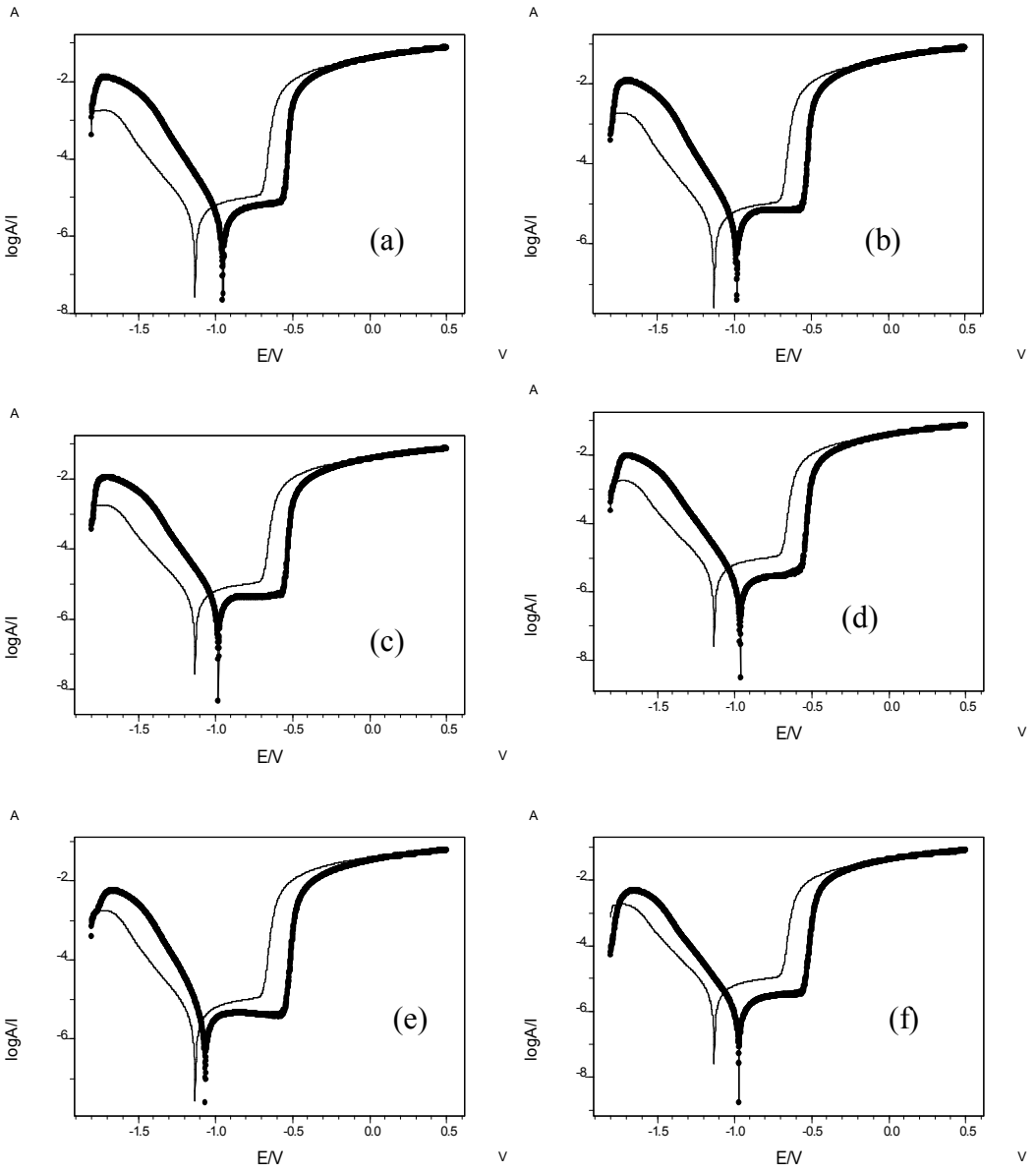
Tüm değerler göz önüne alındığında 9 V'da ve 600 saniyede anodizing yapılmış elektrotta akım değerleri çıplak aluminyuma -500 V göre ~807,385 kat azaldığı görülmektedir (Şekil 4.19.k).

Çizelge 4.14. B çözeltisi için atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, farklı potansiyellerde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600, 900 sn) anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

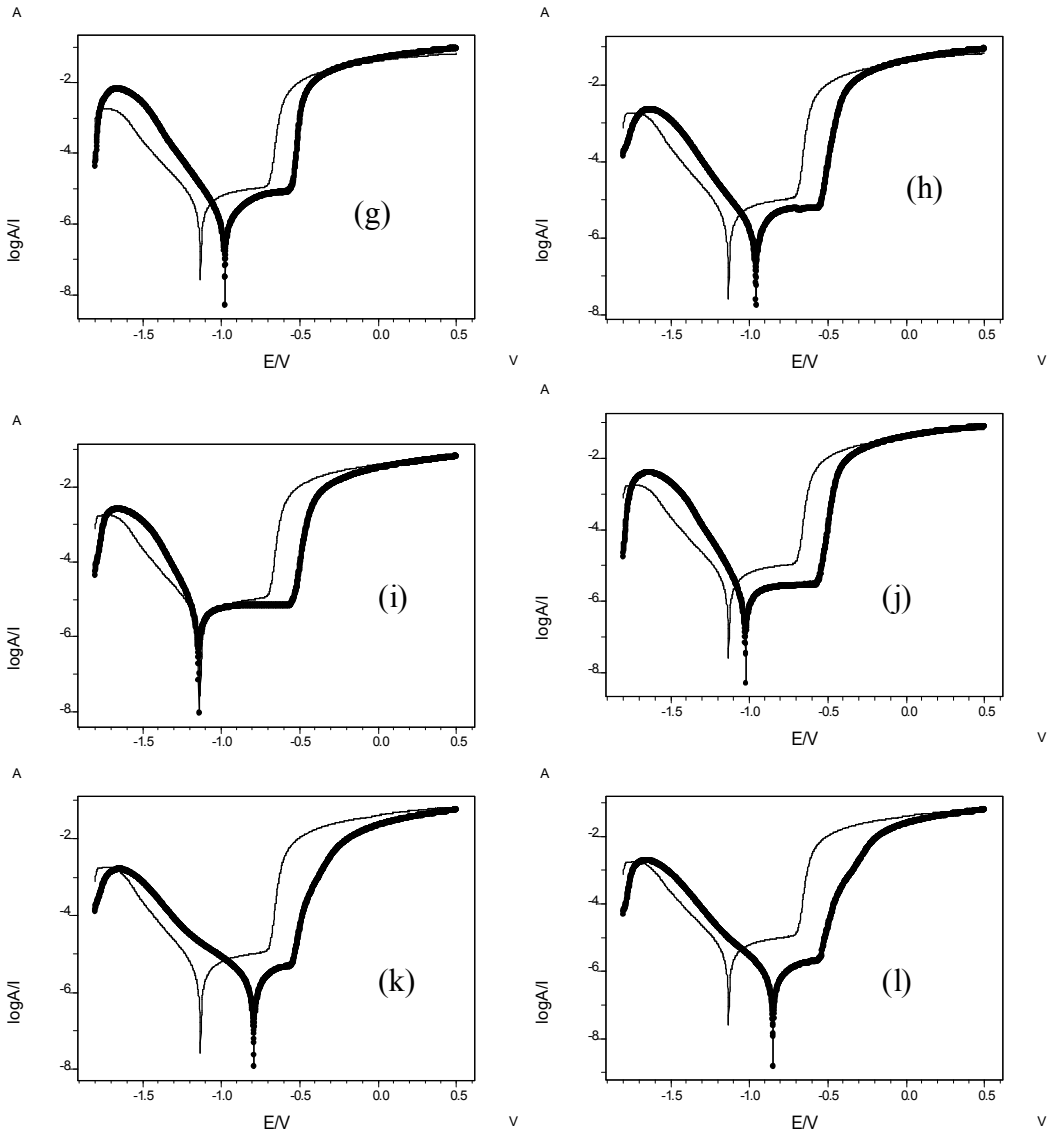
E_{cor} / V			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	-0,950	-0,981	-0,980
3	-0,961	-1,063	-1,022
6	-0,959	-0,791	-0,790
9	-0,981	-0,778	-0,912

Çizelge 4.12-14. incelendiğinde, farklı işlem sürelerinde anodizing işlemi uygulanan aluminyumun korozyon potansiyelinin, çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. Bu durum anodizing işlemi uygulanan aluminyum malzemelerin çıplak aluminyuma kıyasla, % 3,5 NaCl içerisinde dayanımlarının arttığını göstermektedir. Ayrıca anodizing işleminin, çıplak aluminyuma etkilerinin anlaşılabilmesi amacıyla farklı anodizing sürelerinin sonunda elde edilen Al_2O_3'in ve çıplak aluminyumun Şekil 4.19'daki akım potansiyel eğrileri yardımıyla belirlenen farklı potansiyeldeki akım değerleri kıyaslandığında en uygun anodizing süresi olarak 9 V potansiyel uygulandığında 600 saniye anodizing süresi olarak belirlenmiştir (Şekil 4.19.k).

4.1.1.3.2. 0,2 M H_2SO_4 + $Na_2Cr_2O_7$ (5g/100ml)'da Elde Edilen Bulgular (C Çözeltisi)



Şekil 4.20. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 0V 300s (a), 0V 600s (b), 0V 900s (c), 3V 300s (d), 3V 600s (e), 3V 900s (f) C çözeltisinde uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir**.**



Şekil 4.20. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 6V 300s (g), 6V 600s (h), 6V 900s (i), 9V 300s (j), 9V 600s (k), 9V 900s (l) C çözeltisinde uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir**.**

Çıplak aluminyumun 0 V potansiyelindeki akım değeri 41,275 mA iken 0,500 V potansiyele ulaşıldığında gözlenen akım 67,567 mA olmaktadır. Aluminyumu korozyona karşı korumak amacıyla, yüzey eloksal teknik olan anodizing işlemine tabi tutulduğunda; çıplak aluminyum için -1,131 V olan korozyon potansiyeli (Ecor) değeri, C çözeltisi için sırasıyla 0, 3, 6, 9 V potansiyel uygulanarak 300, 600, 900 s süre ile anodizing işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen Ecor değerleri sırasıyla; -0,980, -0,933, -0,936, -0,978, -1,063, -0,974, -0,955, -1,141, -1,022, -0,789, -0,846 V olarak belirlenmiştir.

0 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 600 s olduğu belirlenmiştir. -0,983 V ile -1,724 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,688 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 600 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan sodyum dikromat miktarının arttırılmasıyla kuvvetli yükseltgen özelliğinin artması ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 600 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 1,155 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 600 s anodizing uygulanan aluminyumda 43,530 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 600 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 84,760 mA olmaktadır (Şekil 4.20.b).

3 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 900 s olduğu belirlenmiştir. -1,002 V ile -1,609 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,712 V'a kadar

olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 900 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan asitin kuvvetli yükseltgen özellik göstermesi ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,302 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 900 s anodizing uygulanan aluminyumda 42,047 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 82,273 mA olmaktadır (Şekil 4.20.f).

6 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 900 s olduğu belirlenmiştir. -1,161 V ile -1,613 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,708 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 900 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan asitin kuvvetli yükseltgen özellik göstermesi ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,061mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 900 s

anodizing uygulanan aluminyumda 32,563 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 65,404 mA olmaktadır (Şekil 4.20.i).

9 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi sonucunda en uygun anodizing işleminin Nyquist ve Bode eğrilerinde de görüldüğü gibi 900 s olduğu belirlenmiştir. -0,893 V ile -1,704 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,644 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 900 saniye anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,072 V ile -0,717 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan potansiyel değil kullanılan asitin kuvvetli yükseltgen özellik göstermesi ile bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır, fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 10,496 mA iken 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,019 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 41,275 mA olan akım değeri 900 s anodizing uygulanan aluminyumda 25,027 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 67,567 mA olan akım değeri 900 s anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 63,921 mA olmaktadır (Şekil 4.20.l).

Tüm değerler göz önüne alındığında 9V'da ve 900 saniyede anodizing yapılmış elektrotta ki akım değerleri çıplak aluminyuma göre -0,5V'da ~552,421 kat azaldığı görülmektedir (Şekil 4.20.l).

Çizelge 4.15. C çözeltisi için atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, farklı potansiyellerde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600, 900 s) anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

E_{cor} / V			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	-0,980	-0,933	-0,936
3	-0,978	-1,063	-0,969
6	-0,974	-0,955	-1,141
9	-1,022	-0,789	-0,846

Çizelge 4.12, 4.13, 4.15. incelendiğinde, farklı işlem sürelerinde anodizing işlemi uygulanan aluminyumun korozyon potansiyelinin çoğu, çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyellere kaydığı gözlenmiştir.

4.2. Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi

4.2.1. Al/Al_2O_3 ün Oluşumu

Farklı çözeltilerinde (A, B ve C), Al anot ve Fe in katot olduğu koşullarda anotda ve katotda oluşan olası tepkimeler ve bunların tersinir elektrot potansiyelleri aşağıda verilmiştir.

Anot Al (+)

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

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

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

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

Katot Fe (-)

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

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

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

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

Bu tepkimeler incelendiğinde anotta $Al/Al^{+3}_{(aq)}$ oluşumu $H_2O/\ O_{2\,(g)}$ oluşumundan ve $H^{+}_{(aq)}/\ H_{2\,(g)}$ katotta oluşması $O_{2\,(g)}/\ OH^{-}$ oluşumundan daha istemlidir. Oksijenin çözeltide çözünmesi sınırlı olduğundan ve elektrot yüzeyinde görülen aşırı gerilimler nedeniyle katodik tepkime hidrojen indirgenmesidir. Bu koşullardaki sistemin tersinir elektrot potansiyeli: $E_{H^{+}/H_2} - E_{Al^{+3}/Al} = -0{,}059\ pH + 1.663 + 0.0197 \log(Al^{+3})$ olur. Ortamın pH'ının 6,5 olduğu bu koşullardaki tepkime($Al/Al^{+3}//H^{+}/H_2$) kendiliğinden oluşması gerekir. Ancak elektrot yüzeylerinde oluşan aşırı gerilimler nedeniyle yavaş yürüyen bu tepkimeyi hızlandırmak amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Pozitif yüklü anodun yüzeyi, elektrolitte bulunan iyonlardan; HSO_4^{-}, SO_4^{-2}, $HCr_2O_7^{-}$, $Cr_2O_7^{-2}$, ve H_2O ile kaplanırken, katot yüzeyi $H^{+}_{(aq)}$ ve çözünmüş oksijen içeren H_2O molekülleri ile örtülmüştür. Bunların yüzeyi örtmesi, aluminyumun yükseltgenmesini azaltmakta ve aşırı gerilimleri arttırmaktadır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak elektroliz olayında aşırı gerilimler yenilmekte ve yüzeyde oluşan $Al(H_2O)_{6\,ads}$, $[Al(HSO_4)^{-}(H_2O)_5]_{ads}$, $[Al(SO_4)^{-2}(H_2O)_5]_{ads}$, $[Al(H_2Cr_2O_7)(H_2O)_5]_{ads}$, $[Al(HCr_2O_7)^{-}(H_2O)_5]_{ads}$ $[Al(Cr_2O_7)^{-2}(H_2O)_5]_{ads}$, ürünleri yerine $Al_{(K)} \rightarrow Al^{+3}_{(aq)} + 3e^{-}$ şeklinde çözeltiye geçmektedir. Ancak ortamdaki $Al(H_2O)_{6\,ads} \rightarrow Al^{+3}_{(aq)} + 3e^{-}$ şeklindeki yükseltgenme ortamdaki su ile $2Al^{+3}_{(aq)} + 3H_2O_{(S)} <---> Al_2O_{3\,(K)} + 6H^{+}$ şeklinde yüzeyde homojen, pürüzsüz, aynı kalınlıkta bir örtüyü oluşturmaktadır. $Al^{+3}_{(aq)}$ katyonları kaplama/ elektrolit ara yüzeyine su ile tepkimeye girerek taşınmaktadır ve kaplama oluşumunu sağlamaktadır. O^{-2} ve OH^{-} anyonları kaplama/metal ara

yüzeyine, kaplama oluşumunu devam ettirecek şekilde, metal iyonları ile tepkimeye girerek taşınır. Kaplama oluşumu 12-14 A^o / V olacak şekilde devam eder (Kelly ve ark., 2003). Ayrıca anodizing çözeltisinde bulunan anyonlar da bariyer film oluşumuna katılabilirler, bariyer tabakanın koruyucu ve elektronik özelliklerini etkilerler (Kelly ve ark., 2003, Ren, 2004). $2Al^{+3}_{(aq)} + 3H_2O_{(S)} <---> Al_2O_{3\ (K)} + 6H^+$ şeklinde bu oluşum gerçekleştikten sonra akım elektroliz işleminde düşmekte, Şekil 4.2'de görüldüğü gibi sabit bir değere (0,0014 $A.cm^{-2}$) ulaşmaktadır**.** Katotta ise $H_{2(g)}$ oluşumunun hızı da $Al_2O_{3(K)}$'in oluşmasından itibaren azalmaktadır. Aluminyum aktif bir metal olması nedeniyle havada bile kendiliğinden 25 A^o kalınlığında $Al_2O_{3\ (K)}$ oluştuğu bilinmektedir (Erbil, 1971). Elektroliz yönteminin kullanılmasının nedeni elektrot yüzeyinde her yerde kalınlığı aynı, homojen kaplamalar elde etmek ve daha dayanımlı $Al_2O_{3(K)}$'i oluşturmaktır.

Çizelge 4.16. %3,5 NaCl içerisinde, A, B ve C çözeltilerinin farklı potansiyellerde (0, 3, 6 ve 9 V) ve farlı sürelerde (300, 600 ve 900 s) oluşturulan Al_2O_3 elektrotlara ait Nyquist ile Bode eğrilerinden ve lineer polarizasyon dirençlerinden belirlenen etkinlikler

Potansiyel(V) / Süre (s)		% Etkinlik					
		A Çözeltisi		B Çözeltisi		C Çözeltisi	
		Rp	Rp(l)	Rp	Rp(l)	Rp	Rp(l)
0V	300 s	96,00	95,52	95,47	96,58	92,44	93,73
	600 s	78,02	80,78	90,59	92,67	97,93	98,51
	900 s	96,20	97,24	94,10	96,53	94,39	95,02
3V	300 s	88,36	90,59	90,84	91,52	92,19	92,69
	600 s	93,47	94,67	97,78	97,34	97,51	97,68
	900 s	98,56	98,74	94,70	95,50	90,58	91,13
6V	300 s	97,32	98,41	98,77	99,22	96,33	96,22
	600 s	90,64	91,41	89,71	92,38	98,49	99,00
	900 s	88,62	88,35	97,80	97,20	97,97	97,57
9V	300 s	95,48	96,39	90,57	92,23	98,06	98,27
	600 s	97,84	99,27	97,79	97,54	95,09	95,70
	900 s	98,63	99,44	90,46	87,45	99,07	96,76

Çizelge 4.16'da görüldüğü gibi her iki yöntemle belirlenen etkinlikler birbirine yakın değerdedirler. A çözeltisi için; farklı anodizing potansiyelleri ve süreleri arasında en yüksek etkinlik, 9V 600, 9V 900 saniyelik anodizing işlemlerine uygulanan aluminyumlara aittir. B çözeltisi için; farklı anodizing potansiyelleri ve süreleri arasında en yüksek etkinlik, 6V 300 saniyelik anodizing işlemi uygulanan aluminyuma aittir. C çözeltisi için; farklı anodizing potansiyelleri ve süreleri arasında en yüksek etkinlik, 6V 600, 9V 900 saniyelik anodizing işlemlerine uygulanan aluminyumlara aittir.

Çizelge 4.17. %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyuma ait akım-potansiyel eğrisinden elde edilen -0,5 V'daki I (A/cm^2) değeri

Çıplak	**-0,5 V'daki I (A/cm^2)**
Aluminyum (Al)	10,496

Çizelge 4.18. %3,5 NaCl içerisinde, A, B ve C çözeltilerinin farklı potansiyellerde (0, 3, 6 ve 9 V) ve farlı sürelerde (300, 600 ve 900 s) oluşturulan Al_2O_3 elektrotlara ait akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen -0,5 V'daki I (A/cm^2) değerleri

Potansiyel(V) / **Süre(s)**		**-0,5 V'daki I (A/cm^2)**		
		A Çözeltisi	**B Çözeltisi**	**C Çözeltisi**
0V	**300 s**	2,405	1,978	1,323
	600 s	2,499	1,228	1,155
	900 s	2,415	1,592	1,779
3V	**300 s**	2,128	1,424	0,851
	600 s	1,370	0,934	0,319
	900 s	0,870	0,776	0,302
6V	**300 s**	0,579	0,038	0,702
	600 s	0,352	0,030	0,071
	900 s	0,054	0,035	0,061
9V	**300 s**	0,160	1,035	0,085
	600 s	0,205	0,013	0,042
	900 s	0,049	0,560	0,019

Çizelge 4.17 ve 4.18'de görüldüğü gibi; sabit potansiylde (-0,5 V) çıplak aluminyum farklı süre ve potansiyellerde anodizer yapılan elektrotlarındaki akım yoğunlukları verilmiştir. Çizelge 4.17'ye göre 4.18'deki tüm çözelti ve potansiyeldeki akım yoğunlukları azalmıştır. Aynı potansiyelde, farklı çözeltilerdeki azlmalar birbirine yakın değerdedir. Aynı çözeltide uygulanan potansiyel arttıkça gözlenen akım yoğunlukları azalmıştır. A çözeltisi için; farklı anodizing potansiyelleri ve süreleri kıyaslandığında, çıplak aluminyuma ait akım yoğunluğu ile bu koşullardaki akım yoğunlukları oranı en yüksek; 9V 900 saniyelik anodizing işlemleri uygulanan aluminyuma aittir. B çözeltisi için; farklı anodizing potansiyelleri ve süreleri kıyaslandığında, çıplak aluminyuma ait akım yoğunluğu ile bu koşullardaki akım yoğunlukları oranı en yüksek; 9V 600 saniyelik anodizing işlemleri uygulanan aluminyuma aittir. C çözeltisi için; farklı anodizing potansiyelleri ve süreleri kıyaslandığında, çıplak aluminyuma ait akım yoğunluğu ile bu koşullardaki akım yoğunlukları oranı en yüksek; 9V 900 saniyelik anodizing işlemleri uygulanan aluminyuma aittir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

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

- Anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri, çıplak aluminyuma kıyasla artmıştır. Farklı çözelti, farklı potansiyel ve farklı süre değerleriyle çalışılmıştır.
- Ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde anodizing uygulanan elektrotlara ait %E değerlerinin, farklı çözeltilerde (A, B, C) yakın olduğu görülmektedir. Bu durumda en ekonomik koşullardaki kaplamalar önerilmektedir. Çizelge 4.16'da görüldüğü gibi A çözeltisi için en uygun koşullar potansiyelin uygulanmadığı 300 ve 900 s'lik işlemleridir, B çözeltisi için en uygun koşul potansiyelin uygulanmadığı 300 s'lik işlemdir. C çözeltisi için en uygun koşul potansiyelin uygulanmadığı 600 s'lik işlemdir. Bu sayede potansiyel uygulanmaksızın, enerji harcamadan aluminyum anodizing işlemine tabi tutularak dayanımı arttırılmıştır. Bu durum diğer uygulamalara kıyasla ekonomik açıdan avantaj sağlamaktadır.
- A, B ve C çözeltilerinin üçünü kendi aralarında kıyaslarsak en yüksek etkinliğe sahip olan C çözeltisidir.

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

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

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

- Anodizing işlemleri uygulanan aluminyumun elektrotların korozyon potansiyelleri genellikle daha soy potansiyellere kaymıştır (Al/ -1,131V, Al_2O_3/-0,933 V). Anodizing işlemleri gerçekleştirilirken potansiyel uygulanması gereken koşullar kıyaslandığında, en uygun kaplama; A

çözeltisinin kullanıldığı, 9V potasiyelin 900 saniye süresince uygulandığı anodizing uygulaması olduğu belirlenmiştir. Anodizing işlemleri uygulanan aluminyumun elektrotların korozyon potansiyelleri genellikle daha soy potansiyellere kaymıştır (Al/ -1,131V, Al_2O_3/-0,778 V). Anodizing işlemleri gerçekleştirilirken potansiyel uygulanması gereken koşullar kıyaslandığında, B çözeltisi için, 9V potasiyelin 600 saniye süresince uygulandığı anodizing uygulaması olduğu belirlenmiştir. Anodizing işlemleri uygulanan aluminyumun elektrotların korozyon potansiyelleri genellikle daha soy potansiyellere kaymıştır (Al/ -1,131V, Al_2O_3/-0,846 V). Anodizing işlemleri gerçekleştirilirken potansiyel uygulanması gereken koşullar kıyaslandığında, C çözeltisinin kullanıldığı, 9V potasiyelin 900 saniye süresince uygulandığı anodizing uygulaması olduğu belirlenmiştir.

- A, B ve C çözeltilerinin üçünü kendi aralarında kıyaslarsak en düşük akım yoğunluğuna sahip olan B çözeltisidir. B çözeltisinin 9V 600 saniyelik anodizing yapılmış elektrotta akım değeri çıplak aluminyuma göre ~807,39 kat azalmıştır.

.

KAYNAKLAR

ARSLAN, G., ZOR, YAZICI, B., ERBİL, M., Tiyoürenin Demir ve Aluminyumlu Malzemelerin Korozyonuna İnhibitör Etkisi. V. Korozyon Sempozyumu Bildirileri, 248-257

ALCALA, G., MATO, S., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., MANN, A.B., HABAZAKİ, H., SHİMİZU, K., 2003. Mechanical Properties of Barrier-Type Anodic Alumina Films Using Nanoindentation. Surface and Coating Technology, 173 (2-3), 293-298.

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

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

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

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

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

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

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

CHİDAMBARAM, D., VASQUEZ, M.,J., HALADA, G.P., CLAYTON, C.R.,2003. Studies on the repassivation behavior of aluminum and aluminum alloy exposed to chromate solutions,35(2):226-230.

CHİDAMBARAM, D., HALADA, G.P., CLAYTON, C.R.,2004. Synchrotron radiation based grazing angle infrared Spectroscopy of chromate conversion formed on aluminum alloys,151(3): B160-B164.

_____,2004.Interactions of the components of chromate conversion coating with the constituents of aluminum alloy,151(3):B151-B159

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

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

DE GRAEVE, I., TERRYN, H., THOMPSON, G.E., 2002. Influence of Heat Transfer on Anodic Oxidation of Aluminum. Journal of Applied Electrochemistry, 32 (1), 73-83

_____, 2003. Influence of Heat Transfer on DC-Anodizing of Aluminum in Sulphuric Acid. Transactions of the Institute of Metal Finishing 81, 48-54 Part 2.

_____, 2003. Influence of Local Heat Development on Film Thickness for Anodizing Aluminum in Sulphuric Acid. Journal of the Electrochemical Society, 150 (4):B158-B155.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

GARCİA-VERGARA, S.J., EL KHAZMİ, K., SKELDON, P., THOMPSON G. E., 2006. Influence of Copper on Morphology of Porous Anodic Alumina. Corrosion Science, 48, 2937-2946.

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

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

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

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

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

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

KO, S., LEE, D., JEE, S., PARK, H., LEE, K., HWANG, W., 2006. Mechanical

Properties And Residual Stres In Porous Anodic Alumina Structures. Thin Solid Film, 515: 1932-1937.

Lİ, X., NİE, X., WANG, L., NORTHWOOD, D.O., 2005. Corrosion Protection Properties of Anodic Oxide Coatings on an Al-Si Alloy. Surface and Coating Technology, 200 (5-6), 1994-2000.

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.

MAEJİMA, M., SARUWATARİ, K., TAKAYA, M., 2000. Friction Behaviour of Anodic Oxide Film on Aluminum İmpregnated with Molybdenum Sulfide Compounds. Surface and Coatings Technology, 132, 105-110.

MATSUZAKİ, A., YAMAJİ, T., YAMASHİTA, M., 2003. Development of a new organic coating for enhancing corrosion resistance of 55 % Al-Zn alloy coated stell sheet, 169:655-657.

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

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

MARZOCCHI, V., IGLESIAS, R.L., THOMPSON, G.E., BELLUCCI, F., 2006. The Influence Of Tartaric Acid Additions On The Anodizing Behaviour Of AA2024-T3 Alloy In Sulphuric Acid. Corrosion Reviews, 25(3-4):461-473.

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

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

NETPAYLASIM WEB SİTESİ, www.netpaylasim.net/archive/index.php

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

NOKTAMETAL.COM WEB SİTESİ, noktametal.com/eloksal

ONO, S., MASUKO, N., 2003. Evalution of Pore Diameter of Anodic Porous Films Formed on Aluminum. Surface and Coating Technology, 169-170, 139-142.

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

ODEVSITEM.COM. WEB SİTESİ/ www.aluminyumsanayi.com

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

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

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

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

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

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

SHİNGUBARA, S., 2003. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates. Journal of Nanoparticle Research, 5 (1-2), 17-30.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

_____, 1978 .İnvestigations of the Properties of Oxide Layers Formed on Aluminum by Potentiodynamic Method. Chim. Acta Turc., Vol. 6, No.2, 143-160.

_____, 1978 . İnvestigations of the İnhibitive Action of Citrate and Lactate İons in Sulphate Solutions on Aluminum by Potentiodynamic Method. Chim. Acta Turc., Vol. 6, No.3, 199-208

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

YAZICI, B., YÜCEL A., 1984. İskenderun Körfezindeki Kirleticilerin Derişimleri ve Yapı MalzemelerineEtkisi. Ulusal Çevre Simpozyumu Tebliğ Metinleri, 461-472

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

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

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

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

_____., 1997. Electrooxidation of Linear Alkyl Benzene Sulfonate (LAS) on Pt Electrodes. Turk J. Chem, 23: 73-81

_____., 2000. Benzoik Asitin Klorürlü Çözeltilerdeki Demir ve Aluminyumun Korozyonu Üzerine Etkileri. Uluslar Arası Korozyon Sempozyumu, 527-533

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

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

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

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

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Adana'da doğdum. 1999 yılında başladığım Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2004 yılında mezun oldum. 2004-2005 yıllarında Çukurova Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Alan Öğretmenliği Bölümü'nde Tezsiz Yüksek Lisans eğitimi aldım. 2005 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım, aynı zamanda 2007 yılında Adana Hava Limanında Gümrük Muhafaza memuru olarak çalışmaya başladım, halen aynı kurumuda görevime devam etmekteyim.

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ SODYUM DİKROMAT ve SÜLFÜRİK ASİT ANODIZING YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

Derya GEDİK

ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada, demir ve alaşımlarından sonra en çok kullanılan metal olan aluminyumun korozyona karşı korunması amaçlanmaktadır. Metalin korozyon dayanımının arttırılabilmesi için, aluminyum yüzeyinde en kararlı, kolay bozulmayan, dış etkenlere dayanıklı aluminyum oksit tabakaları oluşturulmaya çalışılarak ; porozitesi düşük, korozyona dayanıklı bu tabakaların kararlılığı dayanım testleri ile kıyaslanmıştır.

MATERYAL METOT

Materyal;

Doğru akım kaynağı , Avometre, Termostat, Çalışma Elektrotları, Referans Elektrot, Karşı Elektrot, Elektrolit, Elektrokimyasal analiz cihazı (Ivium Electrochemical Analyzer), Manyetik karıştırıcı, Mekanik parlatıcı

Metod ;

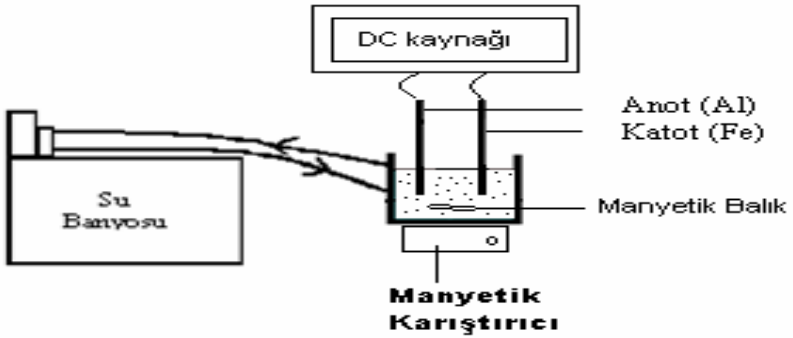
- **Elektrotların Hazırlanması**

Elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan çalışma elektrotları silindirik metal çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilmiş, taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece çalışma yüzeyi açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan aluminyum elektrotunun yüzey çapı 0,5 cm dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce değişik tanecik boyutlu (180-320-600-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanıp çözeltiye daldırılmıştır.

Aluminyum Oksidin Oluşumundaki Koşullar

- **Elektrolit tipi ve konsantrasyonu**
  - 0,4 M H_2SO_4 + 3,96 g/100ml $Na_2Cr_2O_7$ (A çözeltisi)
  - 0,2 M H_2SO_4 + 5,00 g/100ml $Na_2Cr_2O_7$ (B çözeltisi)
  - 0,4 M H_2SO_4 +5,00g/100ml $Na_2Cr_2O_7$ (C çözeltisi)
- **Anodizing Potansiyeli**
  - 0 volt
  - 3 volt
  - 6 volt
  - 9 volt
- **Anodizing Süresi**
  - 300 saniye
  - 600 saniye
  - 900 saniye

➢ Anodizing İşlemleri



Anodizing deney düzeneği

Anot:

$Al \text{ ----> } Al^{+3} + 3e^-$

$Al^{+3} + H_2O_{(S)} \text{ ----> } Al^{+3}(H_2O)_{ads}$

$2Al^{+3}(H_2O)_{ads} + 4H_2O \text{ ----> } 2\,Al(OH)_3 + 6H^+$

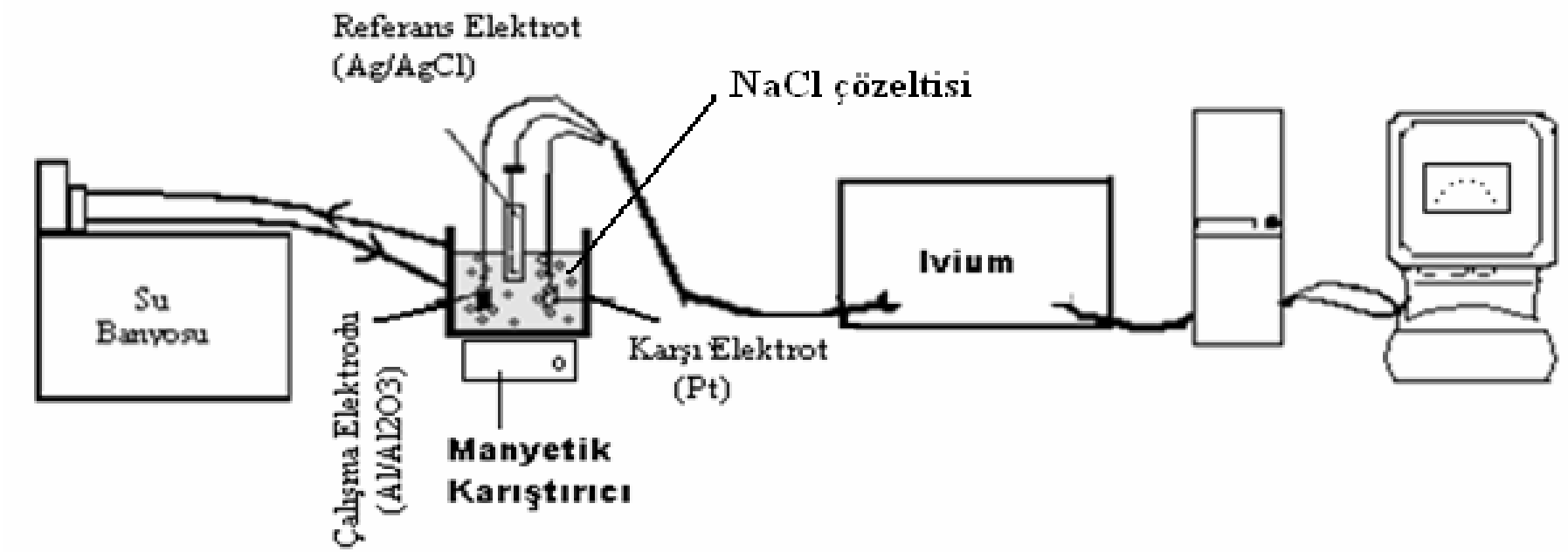
$2\,Al(OH)_3 \text{ ----> } Al_2O_{3\,(K)} + 3H_2O$

Katot:

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

Dayanım Testleri ;

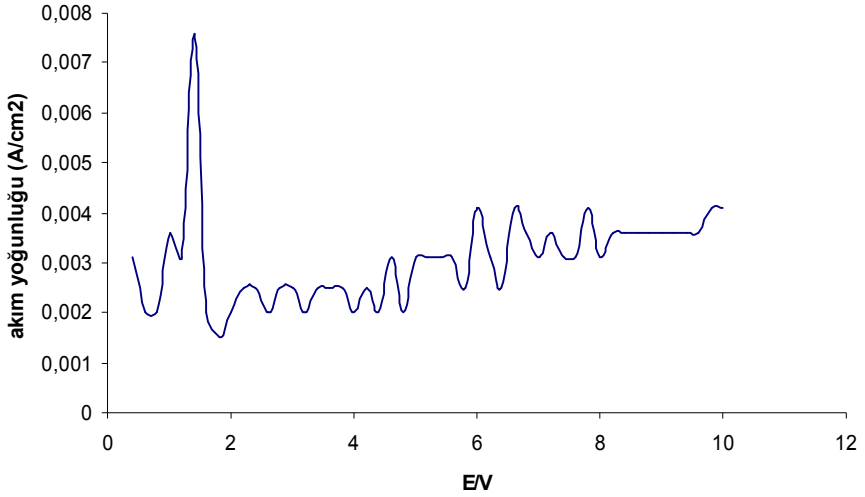
Elektrokimyasal Ölçümler



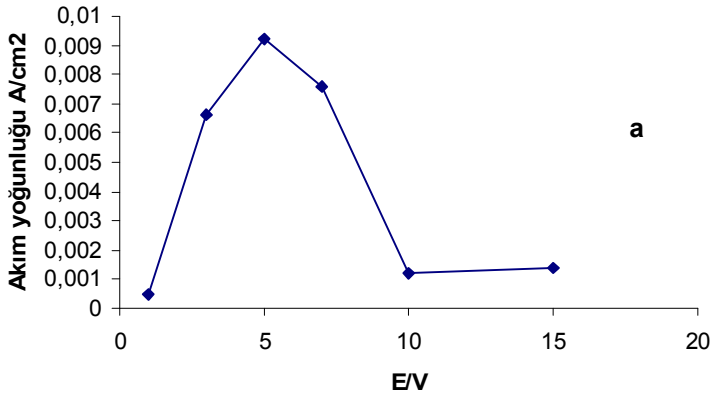
Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı deney düzeneği

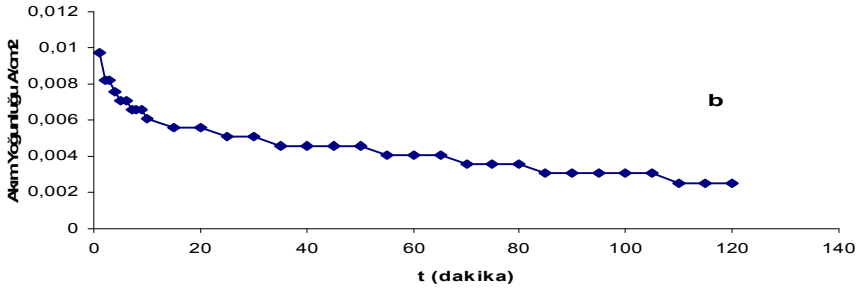
ANODIZING İŞLEM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Anodizing işlemi için 0,4 M H_2SO_4 + 0,15 M $Na_2Cr_2O_7$ (3,96g/100ml) elektrolit çözeltisine daldırılan aluminyum elektrotlara uygulanacak anodik potansiyeli belirlemek amacıyla 0,2 V/dk tarama hızı ile akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi elde edilmiştir.



Aluminyum yüzeyinin oksit ile kaplanmasını sağlamak için uygulanacak işlem sürelerini belirlemek amacıyla, zamanla değişimi takip edilen akım yoğunluğu değerlerinden yola çıkılarak, anodizing işlem süreleri belirlenmiştir.





%3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al_2O_3 (A çözeltisinde) elektrotlarının farklı potansiyel değerlerinde ve farklı sürelerdeki denge potansiyelleri

Denge potansiyeli/V			
Uygulanan potansiyel/V	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	-0,641	**-0,623**	-0,706
3	-0,717	-0,682	**-0,564**
6	**-0,597**	-0,690	-0,730
9	-0,633	-0,645	**-0,581**

%3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al_2O_3 (B çözeltisinde) elektrotlarının farklı potansiyel değerlerinde ve farklı sürelerdeki denge potansiyelleri

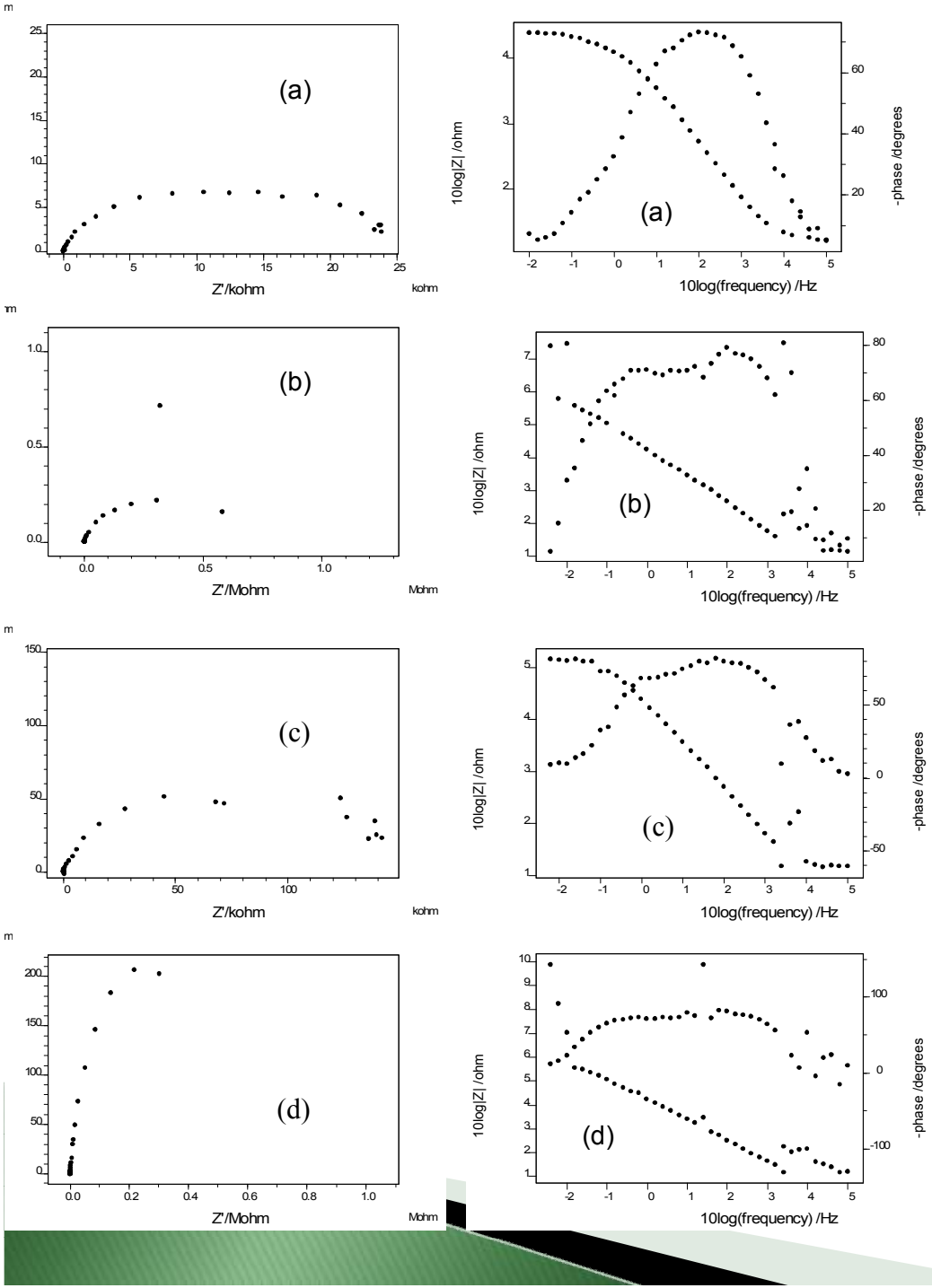
Denge potansiyeli/V			
Uygulanan potansiyel/V	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	**-0,636**	-0,726	-0,713
3	-0,707	**-0,672**	-0,686
6	-0,755	**-0,623**	-0,636
9	-0,755	-0,600	**-0,590**

%3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al_2O_3 (C çözeltisinde) elektrotlarının farklı potansiyel değerlerinde ve farklı sürelerdeki denge potansiyelleri

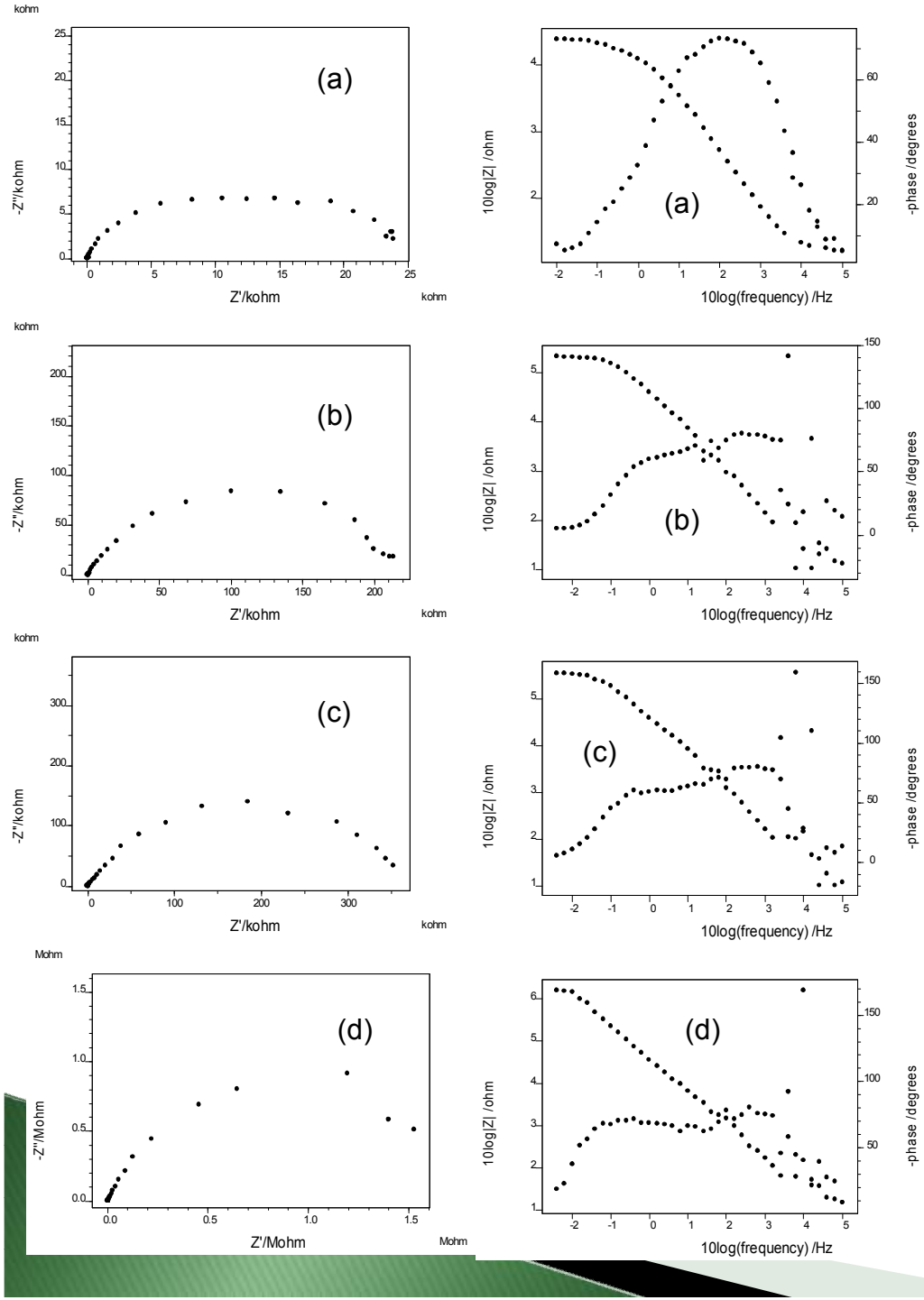
Denge potansiyeli/V			
Uygulanan potansiyel/V	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	-0,719	**-0,617**	-0,631
3	-0,695	**-0,677**	-0,718
6	-0,656	**-0,588**	-0,618
9	-0,626	-0,586	**-0,580**

0,4 M H_2SO_4+ $Na_2Cr_2O_7$ (3,96g/100ml)'da

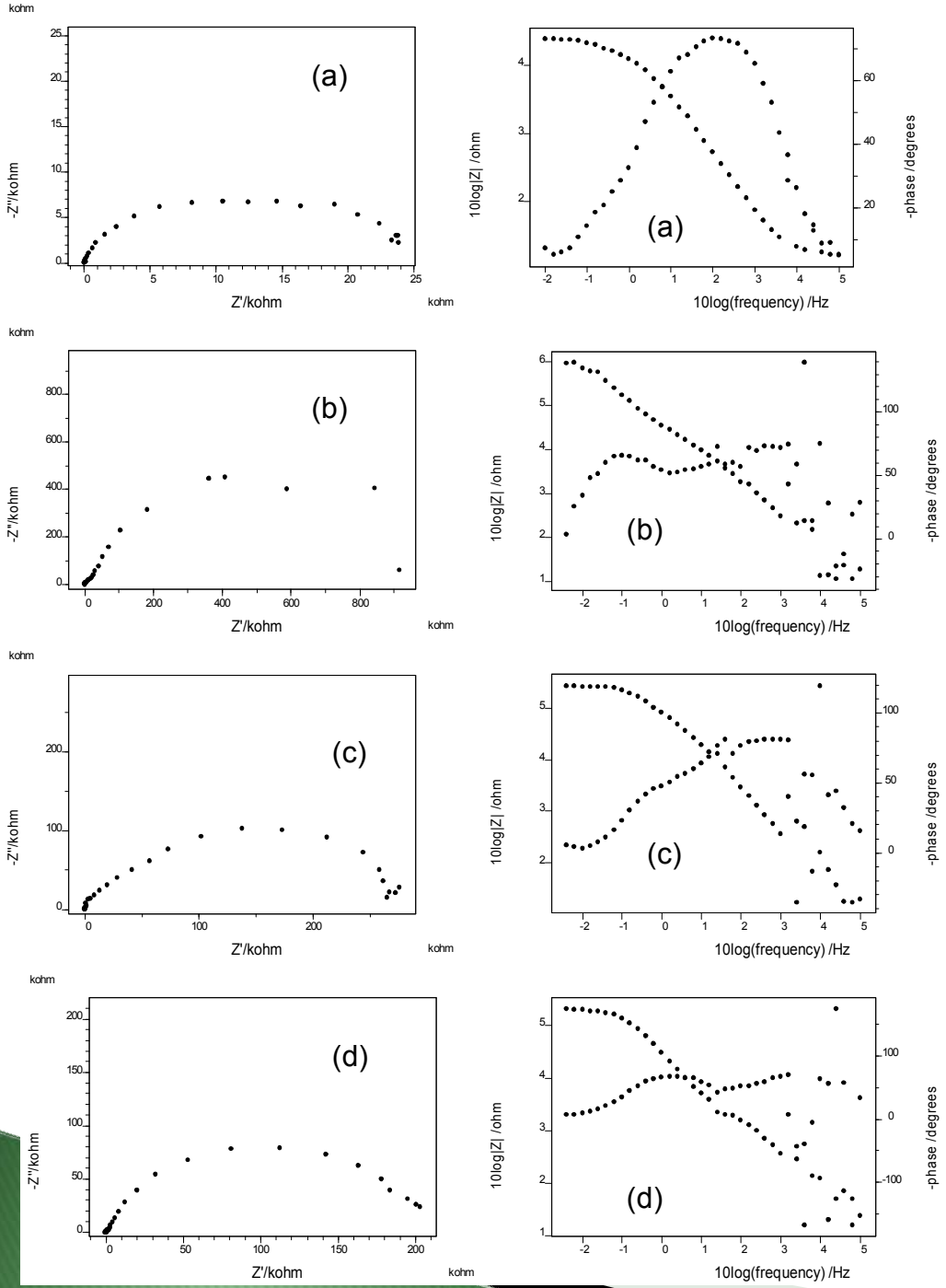
Elde Edilen Bulgular (A Çözeltisi)



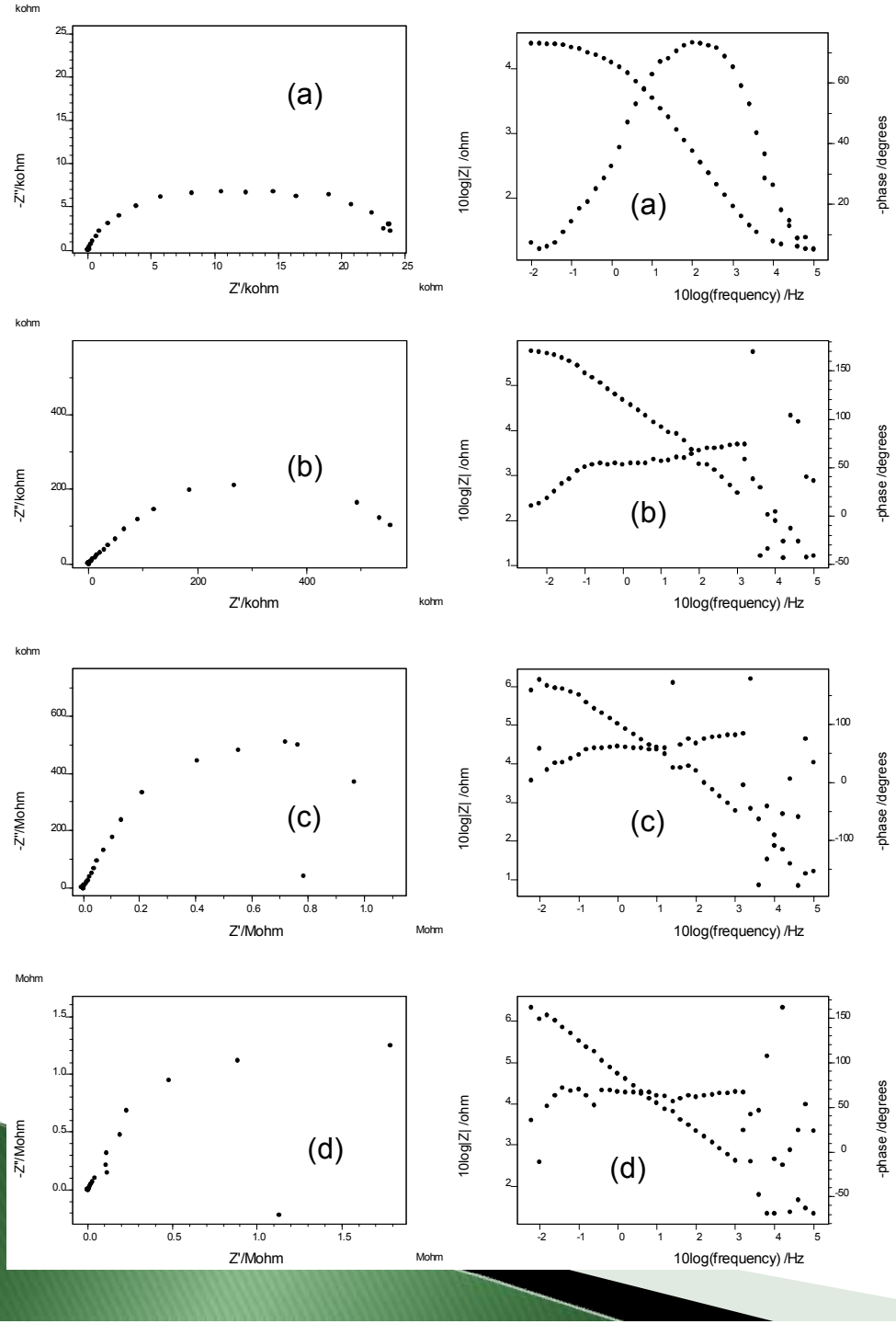
%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9V'da anodizing uygulanan (A çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

%3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon direnci (a) ve lineer polarisazyon direnci (a^1)

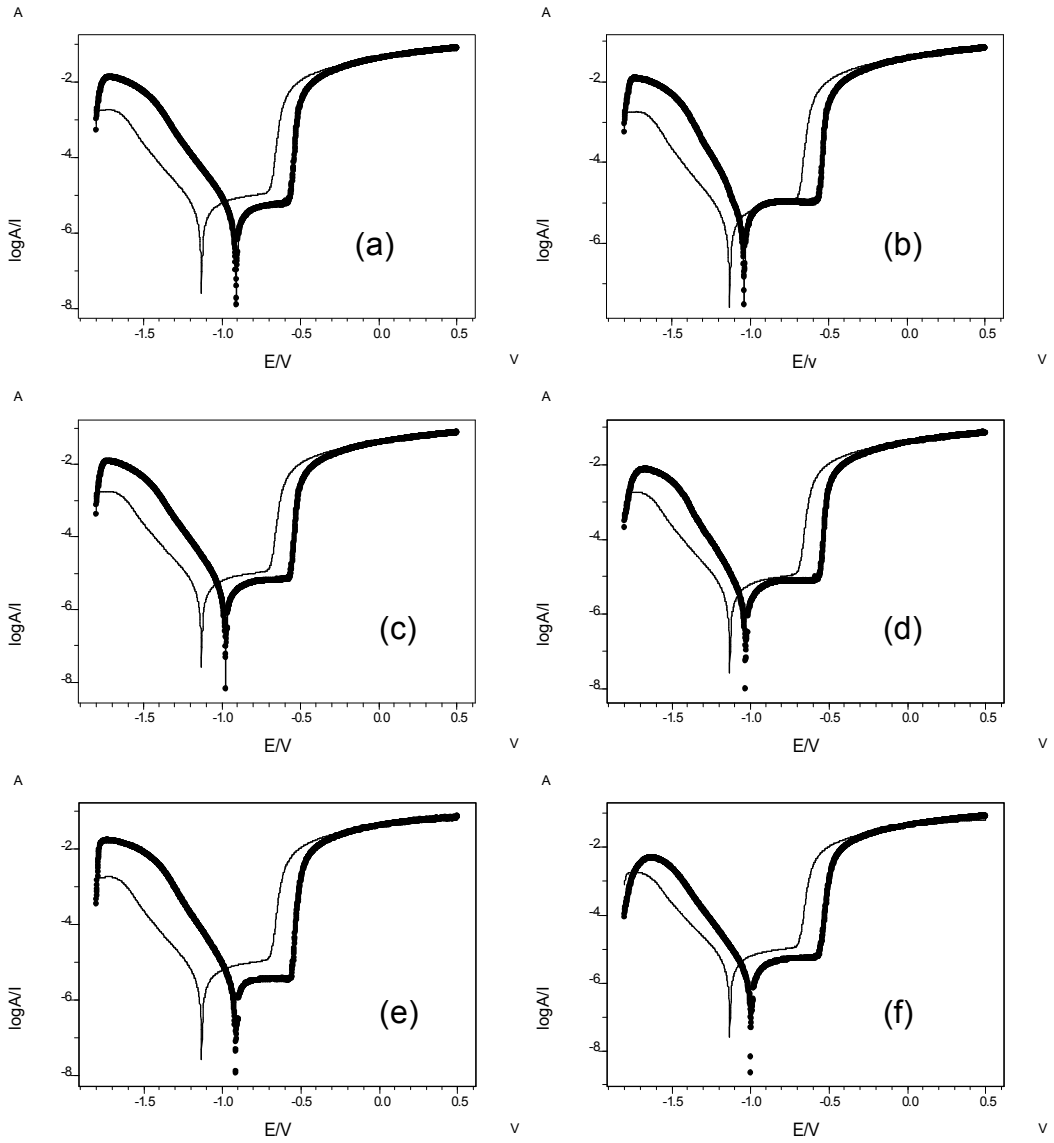
Çıplak	Rp Ω 10^4
Aluminyum (Al)	2,480 **(a)**

Çıplak	Rp Ω 10^4
Aluminyum (Al)	2, 354 **(a^1)**

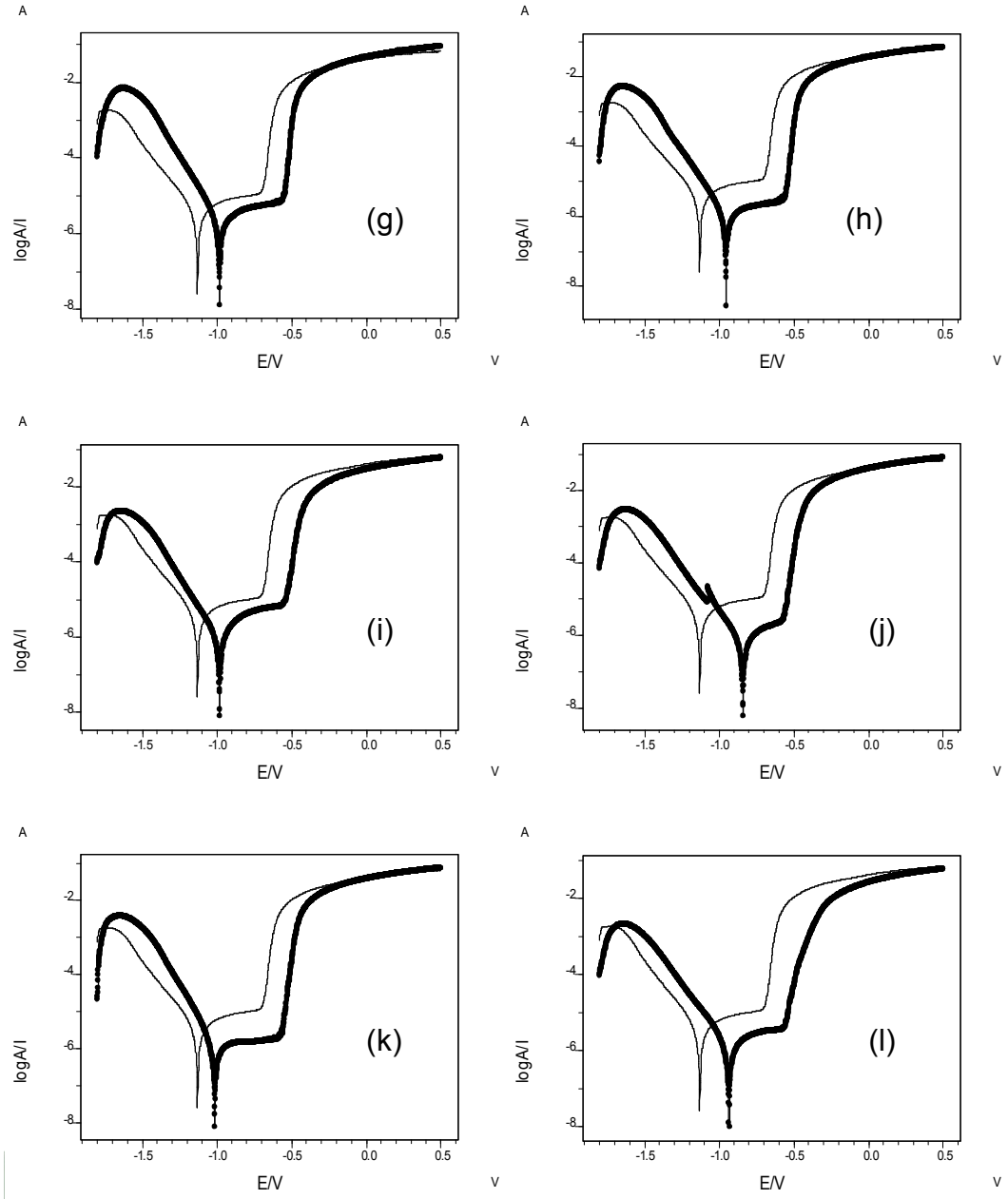
%3,5 NaCl içerisinde, A çözeltisi için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri (b) ve lineer polarisazyon dirençleri (b^1)

Rp Ω 10^4 (b)			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	62,00	11,283	**65,200**
3	21,300	38,000	**172,000**
6	**92,450**	26,490	21,800
9	54,900	115,000	**180,800**

Rp Ω 10^4 (b^1)			
Uygulanan Potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	52,510	12,250	**85,350**
3	25,010	44,130	**186,300**
6	**147,900**	27,390	20,210
9	65,000	323,600	**421,900**



- %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 0V 300s (a), 0V 600s (b), 0V 900s (c), 3V 300s (d), 3V 600s (e), 3V 900s (f) A çözeltisine uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir



- %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 6V 300s (g), 6V 600s (h), 6V 900s (i), 9V 300s (j), 9V 600s (k), 9V 900s (l) A çözeltisine uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir

Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyumun korozyon potansiyeli (a)

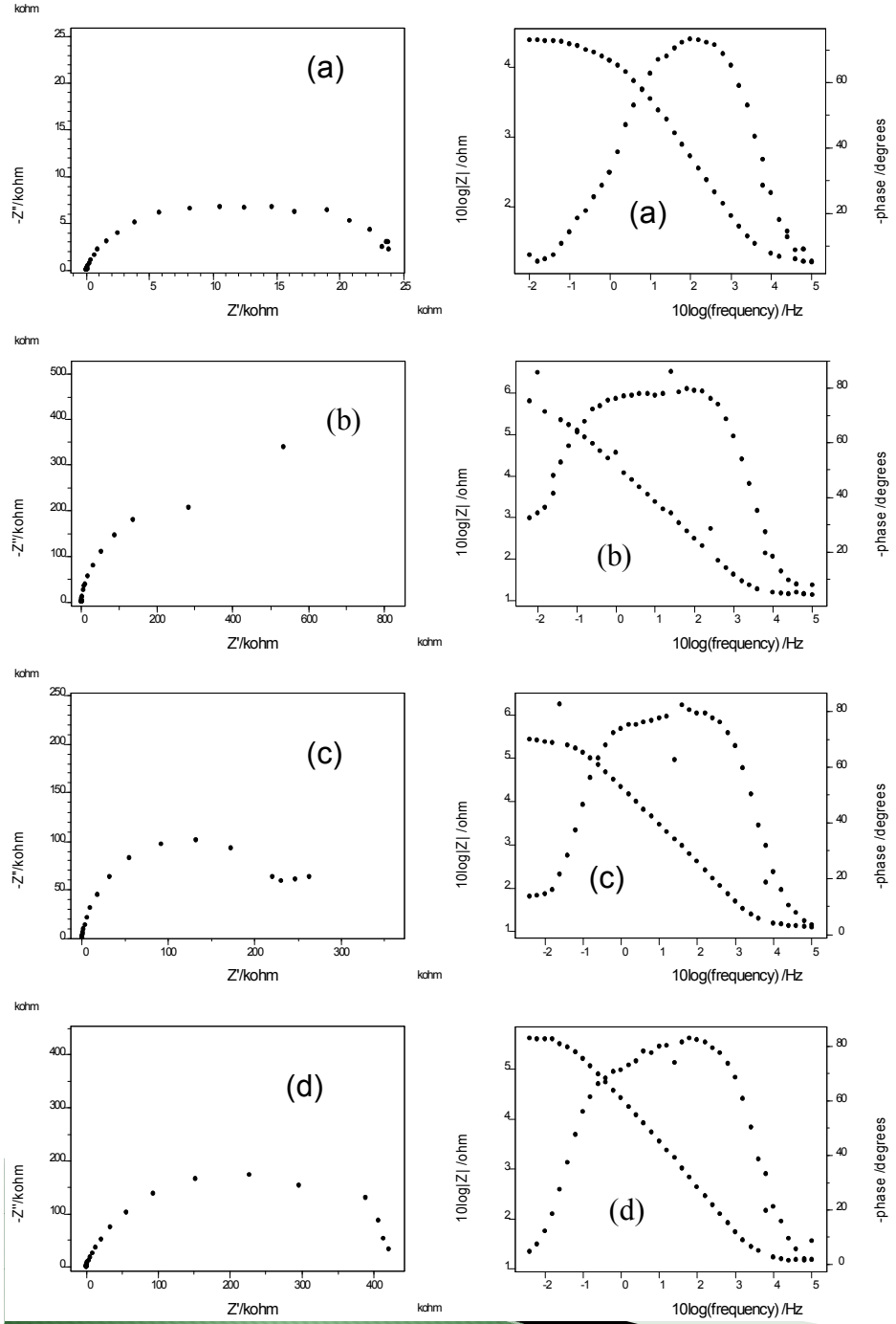
Çıplak Aluminyum	**E_{cor} / V**
0	-1,131 (a)

A çözeltisi için atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, farklı potansiyellerde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600, 900 s) anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

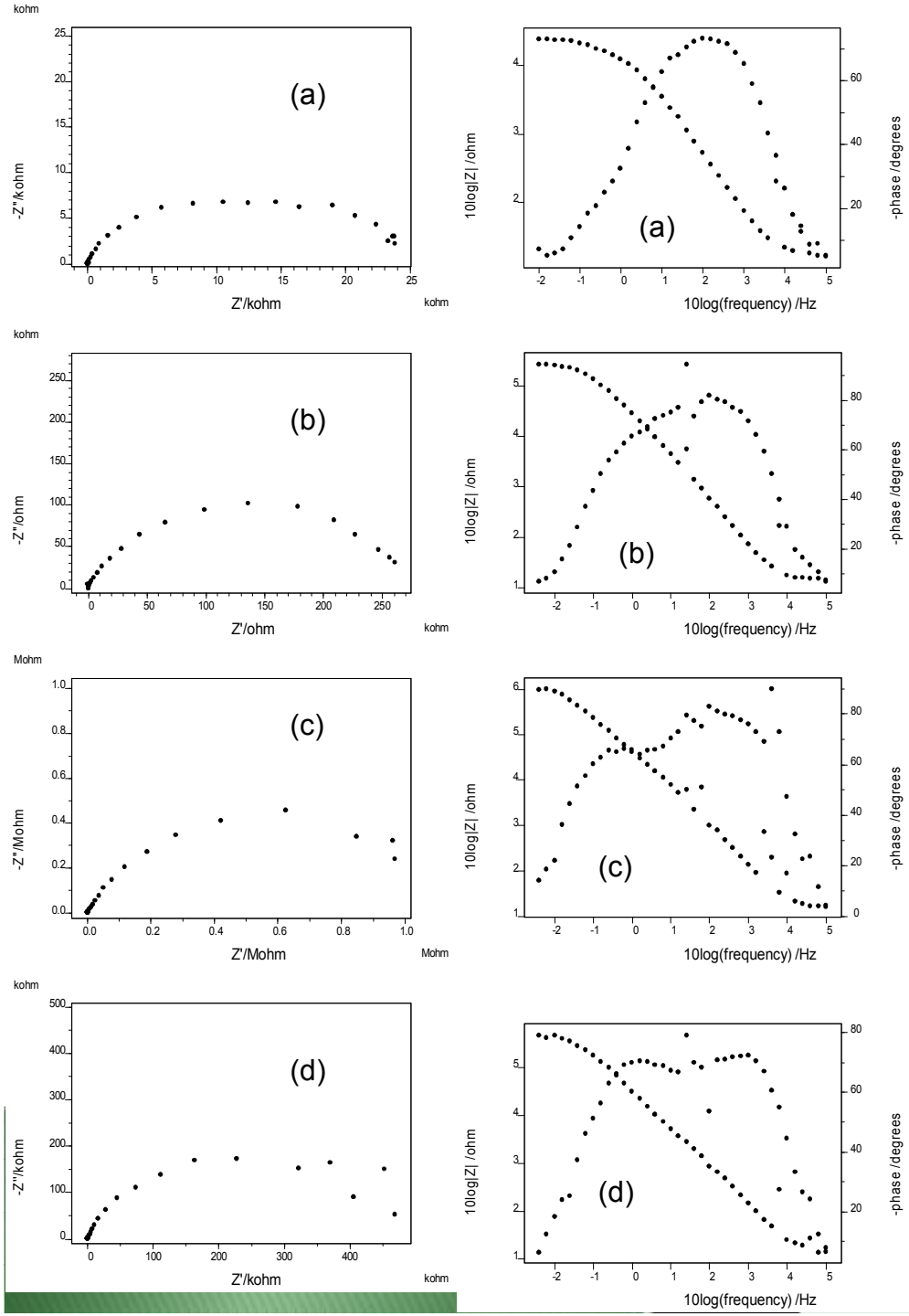
E_{cor} / V			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	**-0,909**	-1,037	-0,976
3	-1,029	**-0,914**	-0,995
6	-0,981	**-0,953**	-0,982
9	**-0,840**	-1,013	-0,933 (b)

0,2 M H_2SO_4+ $Na_2Cr_2O_7$ (5g/100ml)'da

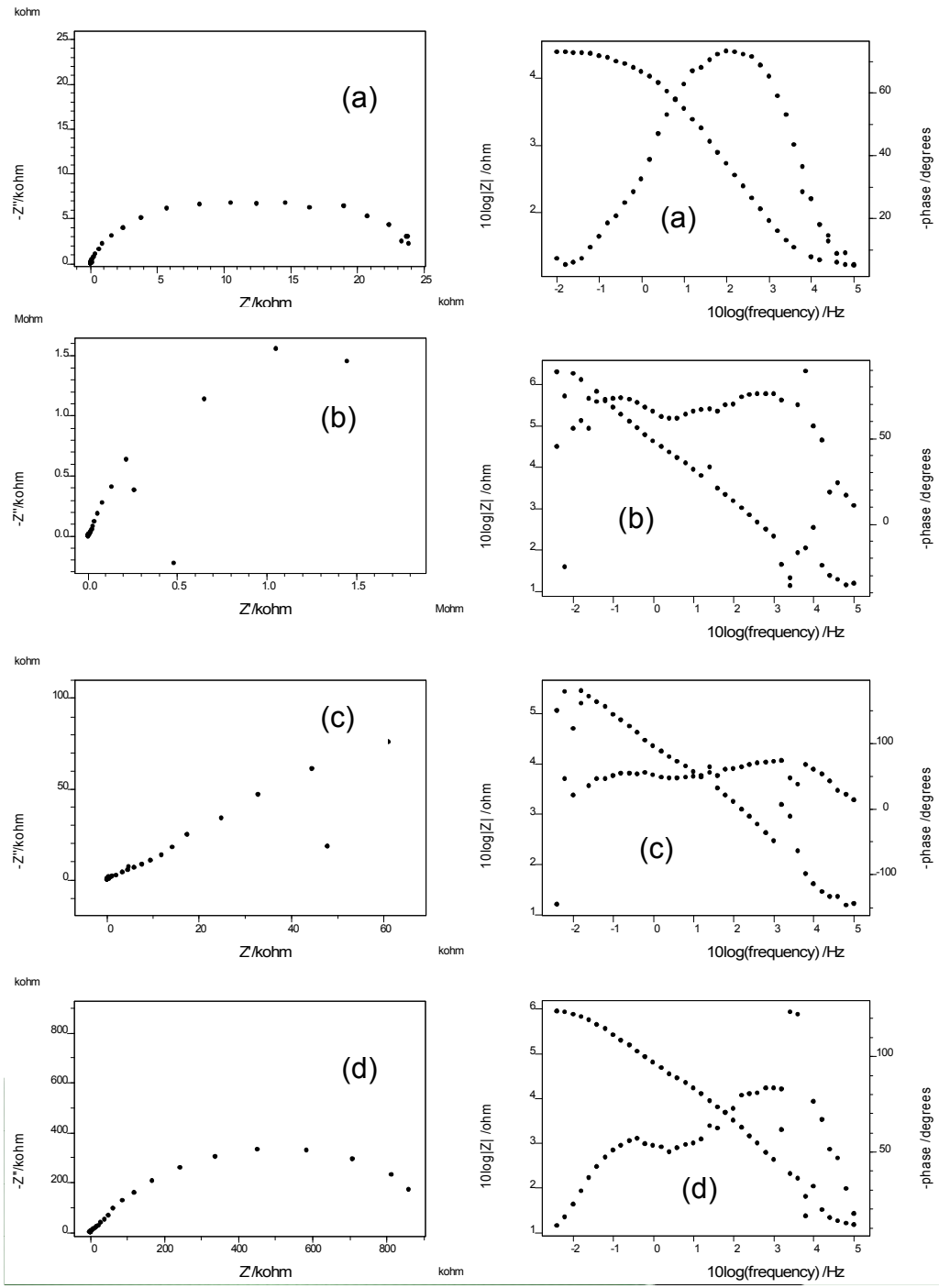
Elde Edilen Bulgular (B Çözeltisi)



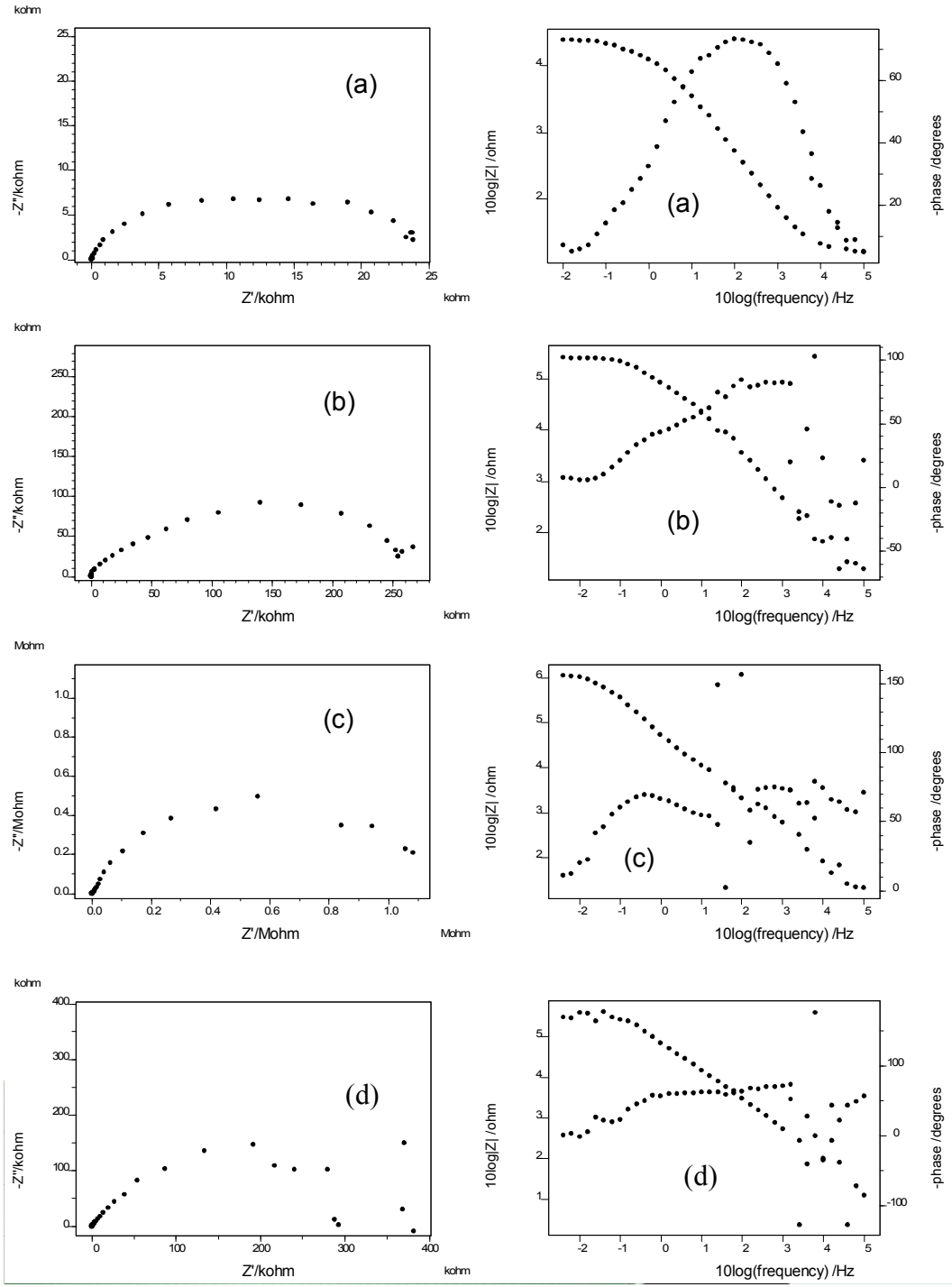
%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan (B çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

%3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon direnci (a) ve lineer polarisazyon direnci (a^1)

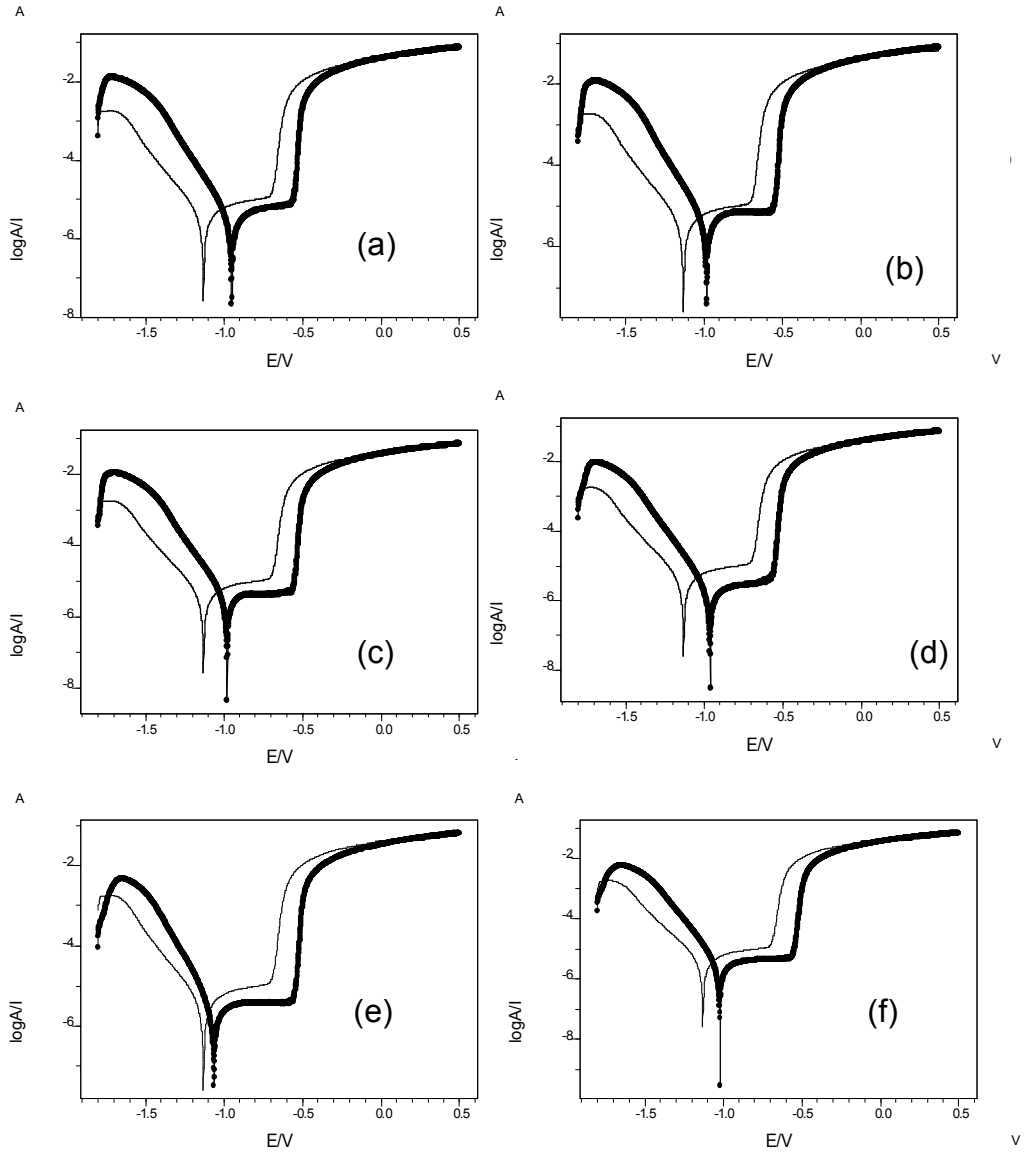
Çıplak	Rp Ω 10^4
Aluminyum (Al)	2,480 **(a)**

Çıplak	Rp Ω 10^4
Aluminyum (Al)	2, 354 **(a^1)**

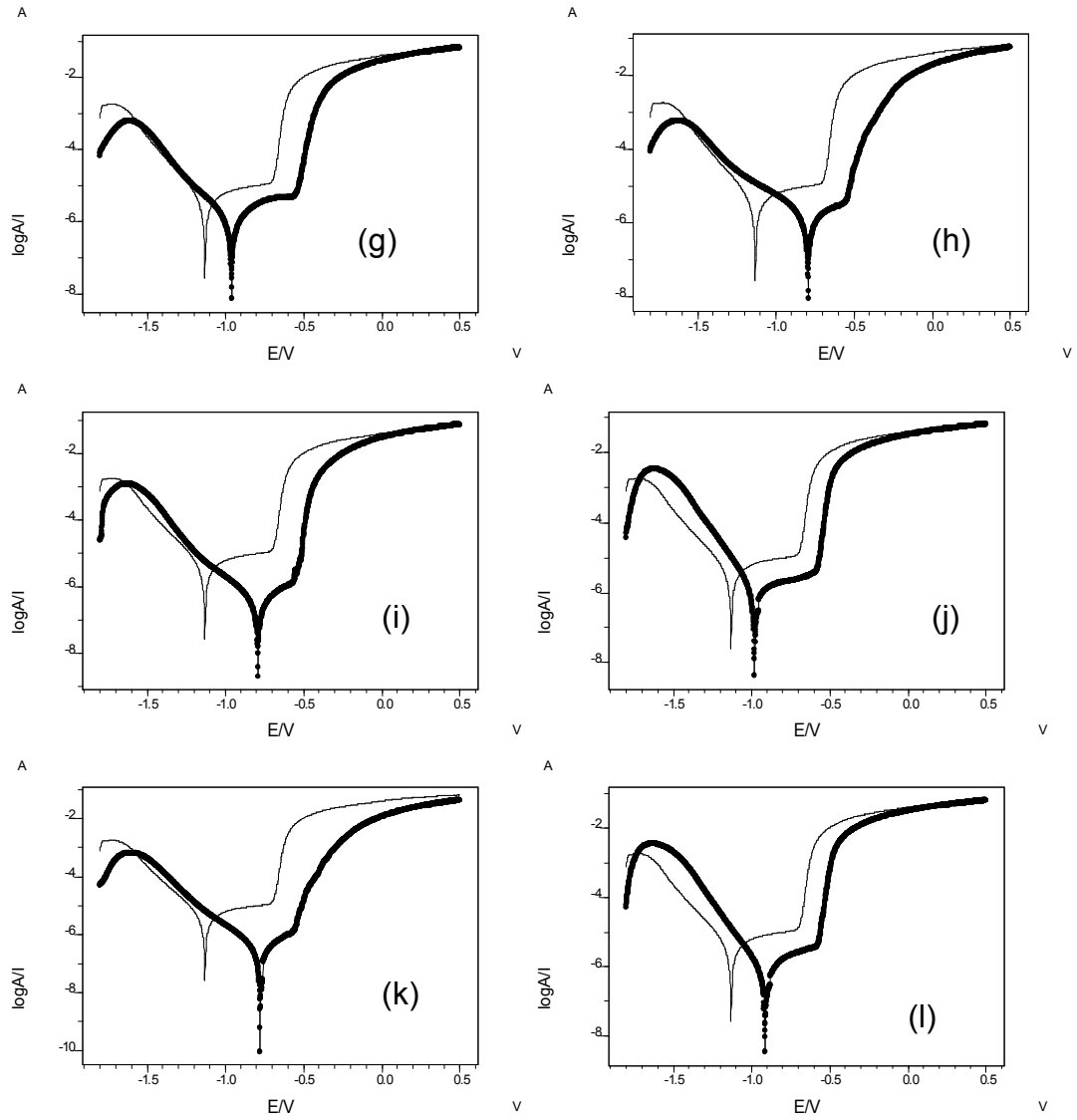
%3,5 NaCl içerisinde, B çözeltisi için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri (b) ve lineer polarisazyon dirençleri (b^1)

Rp Ω 10^4 **(b)**			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	**54,700**	26,360	42,020
3	27,080	**111,600**	46,800
6	**202,000**	24,100	112,900
9	26,300	**112,000**	36,280

Rp Ω 10^4 **(b^1)**			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	**68,840**	32,120	67,740
3	27,750	**88,630**	52,350
6	**300,400**	30,890	84,120
9	30,310	**95,690**	24,680



%3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 0V 300s (a), 0V 600s (b), 0V 900s (c), 3V 300s (d), 3V 600s (e), 3V 900s (f) B çözeltisine uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir



%3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 6V 300s (g), 6V 600s (h), 6V 900s (i), 9V 300s (j), 9V 600s (k), 9V 900s (l) B çözeltisine uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (_____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir

Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyumun korozyon potansiyeli

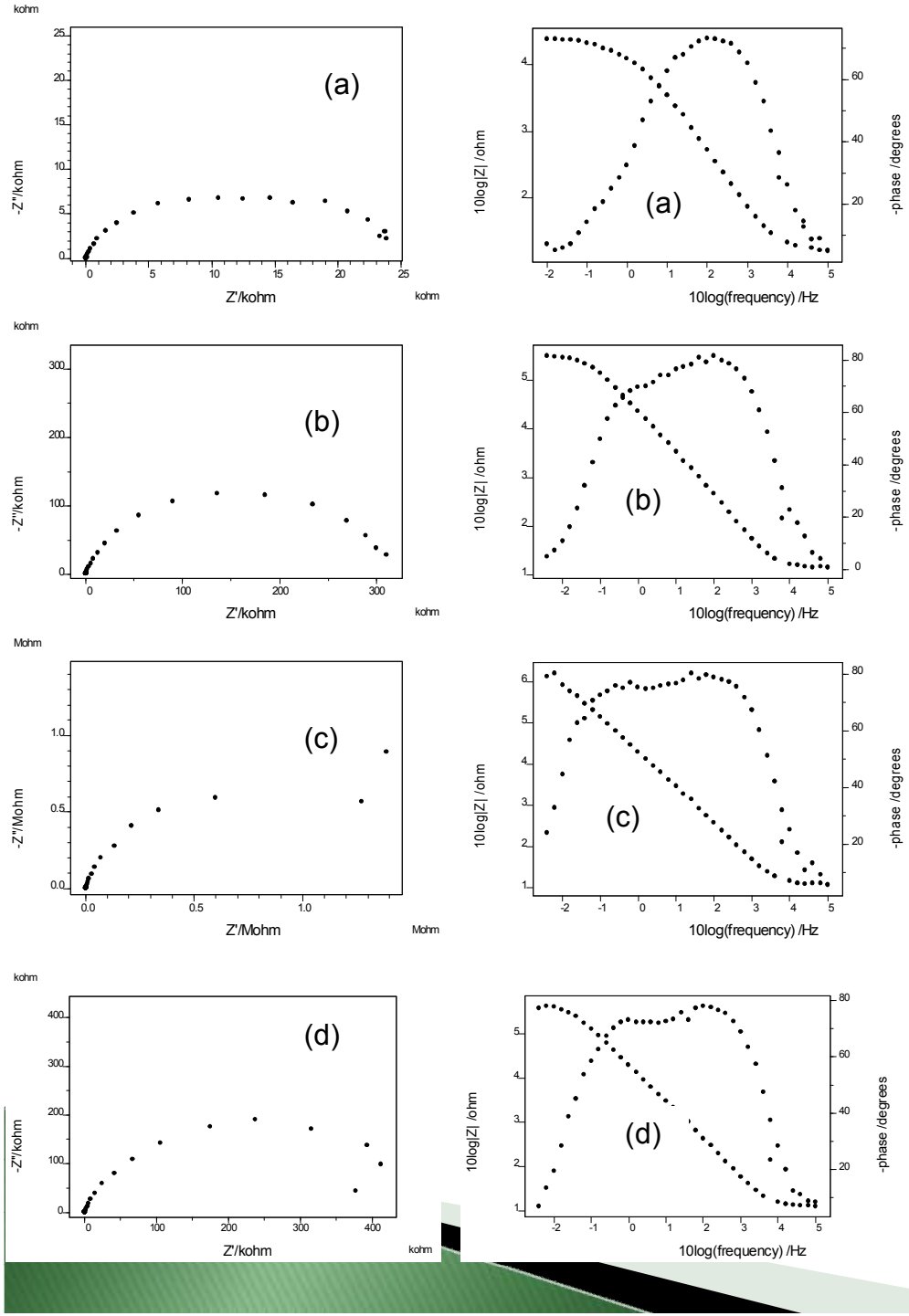
Çıplak Aluminyum	**E_{cor} / V**
0	-1,131

B çözeltisi için atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, farklı potansiyellerde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600, 900 s) anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

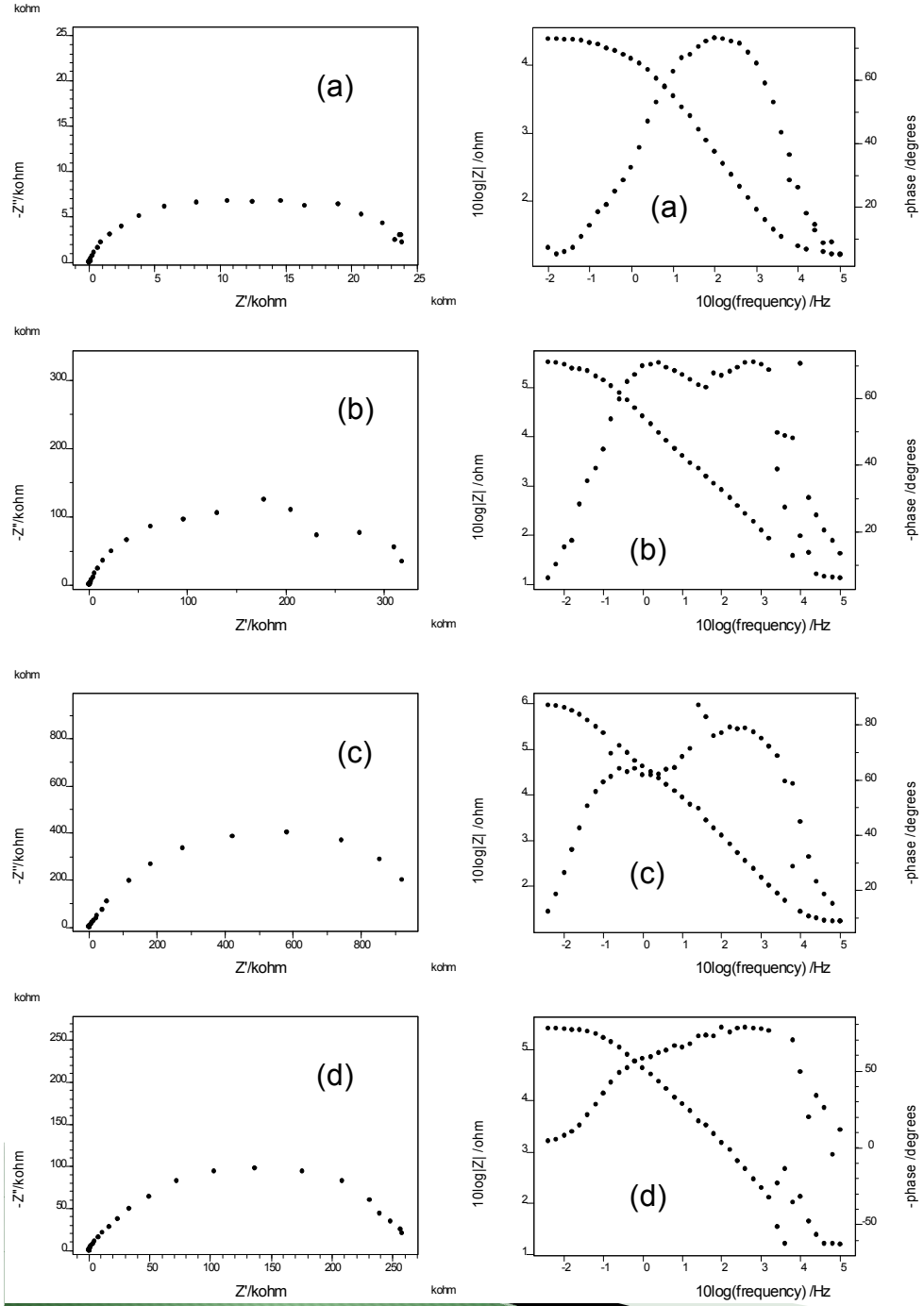
E_{cor} / V			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	**-0,950**	-0,981	-0,980
3	**-0,961**	-1,063	-1,022
6	-0,959	-0,791	**-0,790**
9	-0,981	**-0,778**	-0,912

0,4 M H_2SO_4 + $Na_2Cr_2O_7$ (5g/100ml)'da

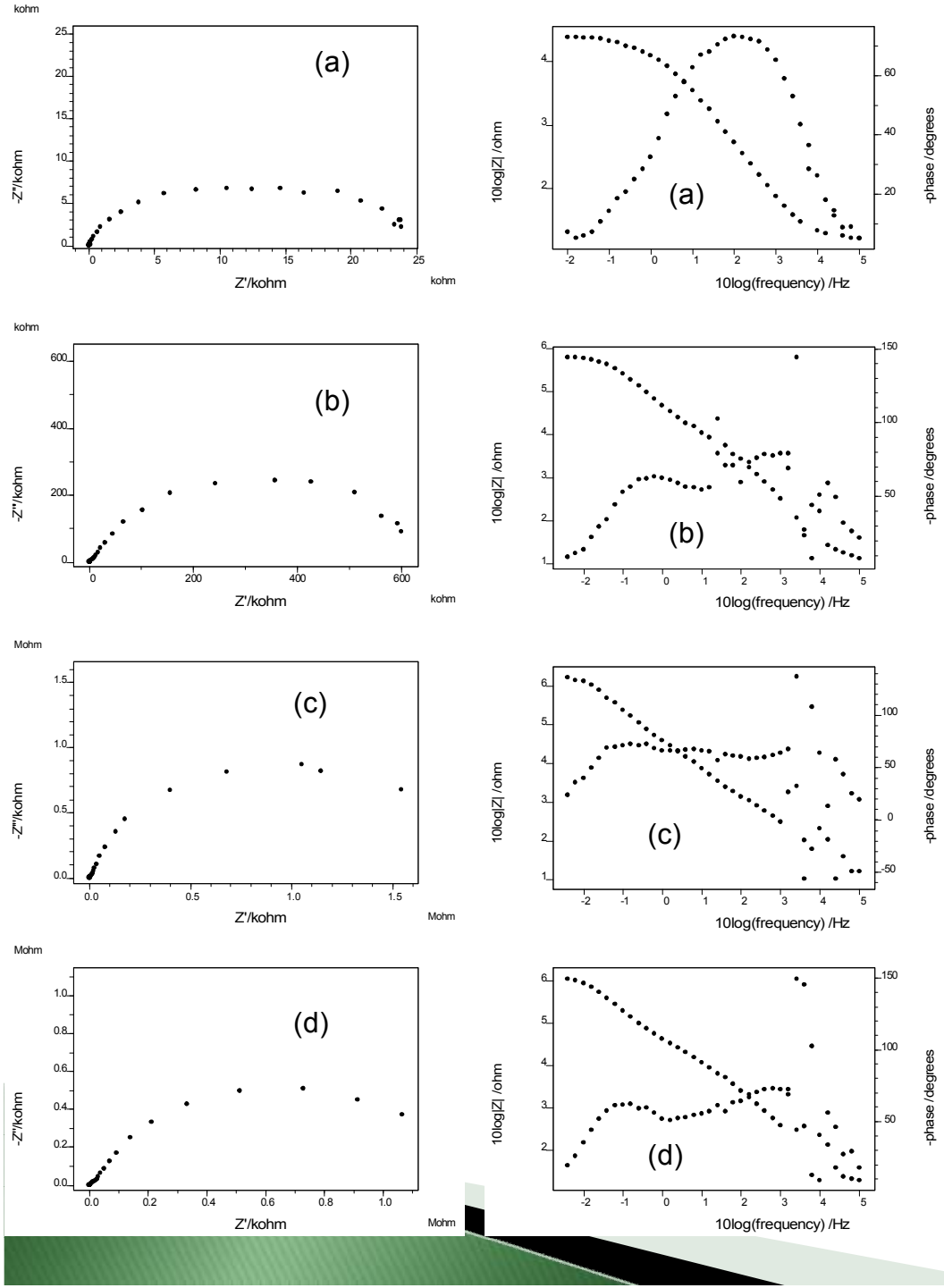
Elde Edilen Bulgular (C Çözeltisi)



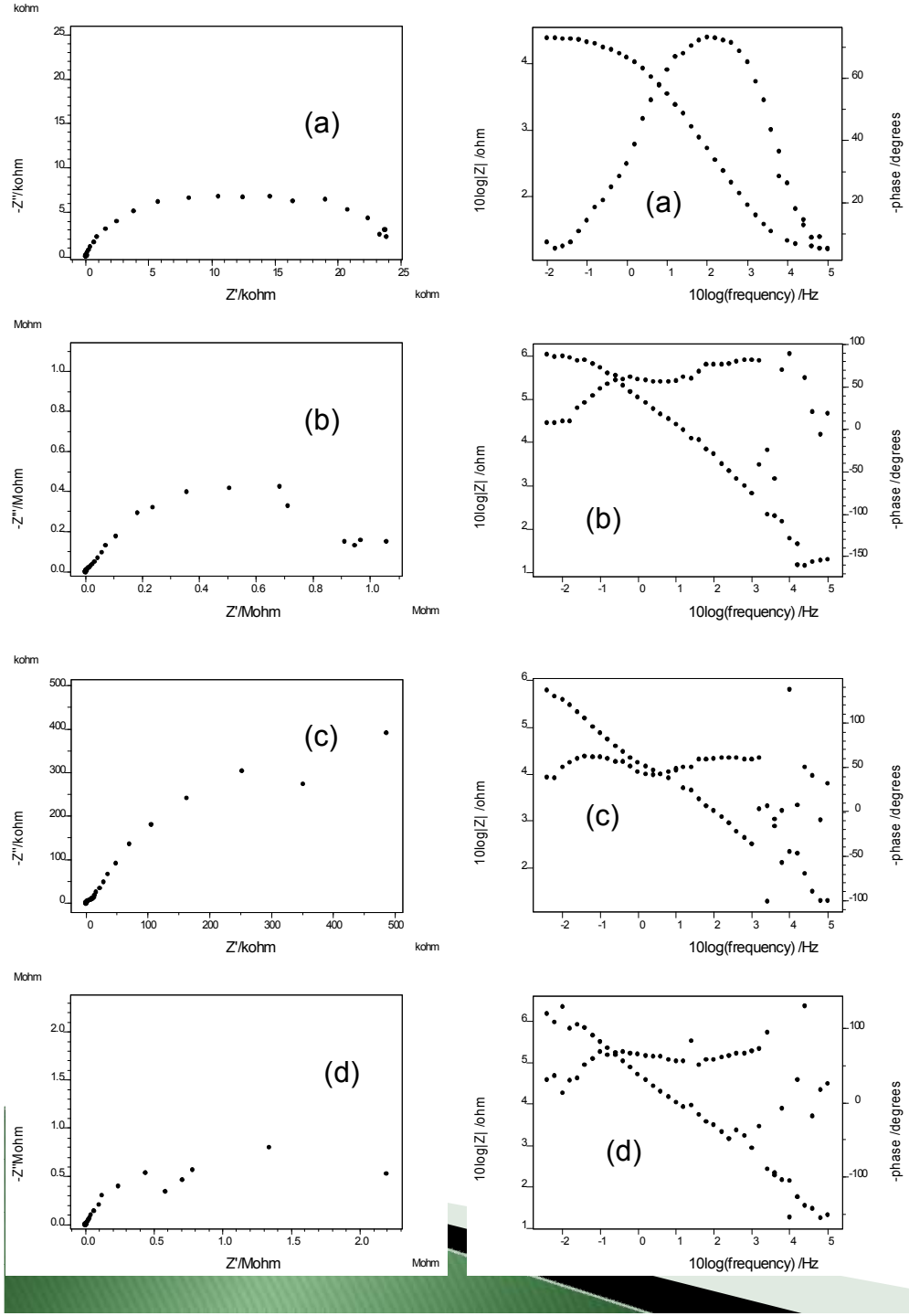
%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 0 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 3 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 6 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



%3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d) 9 V'da anodizing uygulanan (C çözeltisinde) çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

%3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon direnci (a) ve lineer polarisazyon direnci (a^1)

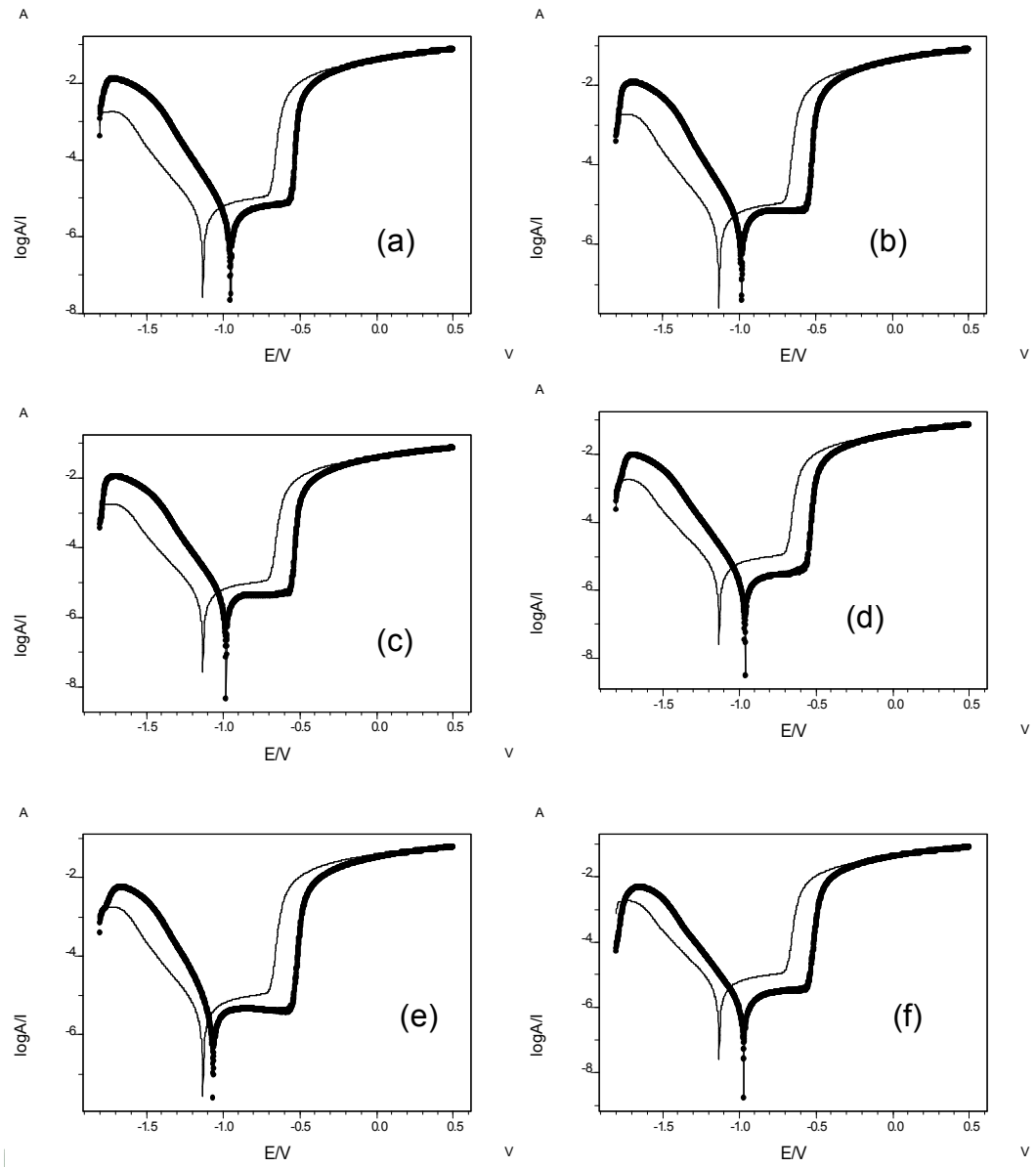
Çıplak	Rp Ω 10^4
Aluminyum (Al)	2,480 **(a)**

Çıplak	Rp Ω 10^4
Aluminyum (Al)	2, 354 **(a^1)**

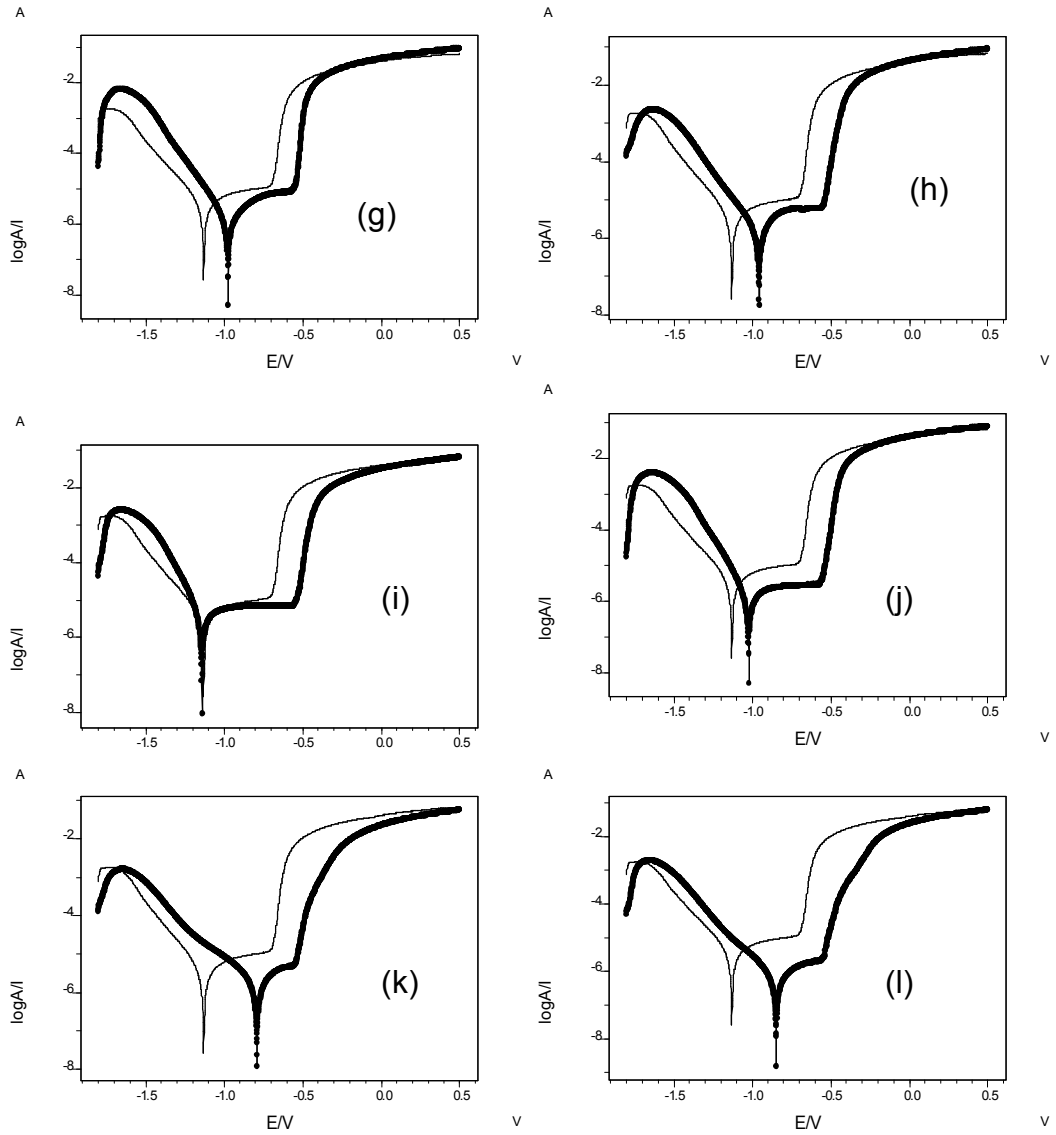
%3,5 NaCl içerisinde, C çözeltisi için açık devre potansiyelinden elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon direnci (b) ve lineer polarisazyon direnci (b^1)

Rp Ω 10^4 (b)			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	32,800	**119,600**	44,210
3	31,760	**99,700**	26,320
6	67,500	**195,300**	124,900
9	**127,600**	50,460	267,800

Rp Ω 10^4 (b^1)			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	37,570	**157,900**	47,270
3	32,210	**101,300**	26,540
6	62,340	**235,400**	96,880
9	**136,300**	54,790	72,580



%3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 0V 300s (a), 0V 600s (b), 0V 900s (c), 3V 300s (d), 3V 600s (e), 3V 900s (f) C çözeltisine uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir



%3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 6V 300s (g), 6V 600s (h), 6V 900s (i), 9V 300s (j), 9V 600s (k), 9V 900s (l) C çözeltisine uygulanan anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (____) ve farklı sürelerde ve farklı potansiyellerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (**ooo**) sembolleriyle gösterilmiştir

Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyumun korozyon potansiyeli

Çıplak Aluminyum	**E_{cor} / V**
0	-1,131

A çözeltisi için atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, farklı potansiyellerde (0, 3, 6, 9 V) ve farklı sürelerde (300, 600, 900 s) anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

E_{cor} / V			
Uygulanan potansiyel	**Uygulanan süre/s**		
	300	**600**	**900**
0	-0,980	**-0,933**	-0,936
3	**-0,978**	-1,063	-0,969
6	-0,974	**-0,955**	-1,141
9	-1,022	**-0,789**	-0,846

ELDE EDİLEN BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Farklı çözeltilerinde (A, B ve C), Al anot ve Fe in katot olduğu koşullarda anotda ve katotda oluşan olası tepkimeler ve bunların tersinir elektrot potansiyelleri aşağıda verilmiştir.

Anot Al (+)

$$Al_{(K)} \rightarrow Al^{+3}_{(aq)} + 3e^-$$
$$E^0 = 1.663 + 0.0197 \log(Al^{+3})$$

$$H_2O \rightarrow 2H^+_{(aq)} + \tfrac{1}{2} O_{2\,(g)} + 2e^-$$
$$E^0 = 1{,}23 - 0{,}059\ pH$$

Katot Fe (-)

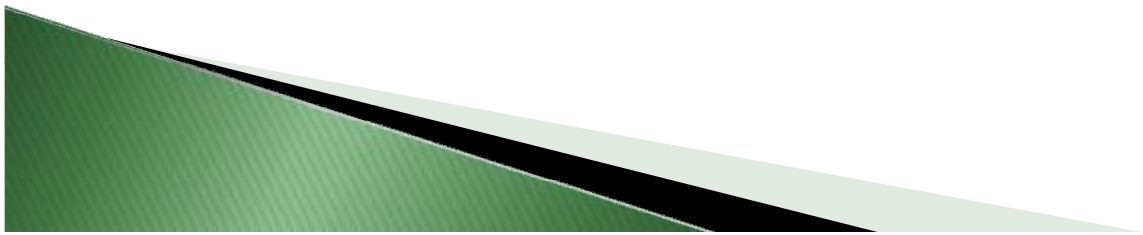
$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)}$$
$$E^0 = -\ 0{,}059\ pH$$

$$O_{2\,(g)} + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
$$E^0 = 0{,}40 - 0{,}059 \log [OH^-]/ P\,O_2 \qquad (P\,O_2 = 1\ atm)$$

Bu tepkimeler incelendiğinde anotta Al/Al^{+3} (aq) oluşumu $H_2O/\ O_{2\,(g)}$ oluşumundan ve $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ katotta oluşması $O_{2\,(g)}$ / OH^- oluşumundan daha istemlidir.

Pozitif yüklü anodun yüzeyi, elektrolitte bulunan iyonlardan; HSO_4^-, SO_4^{-2}, $HCr_2O_7^-$, $Cr_2O_7^{-2}$, ve H_2O ile kaplanırken, katot yüzeyi H^+ (aq) ve çözünmüş oksijen içeren H_2O molekülleri ile örtülmüştür. Bunların yüzeyi örtmesi, aluminyumun yükseltgenmesini azaltmakta ve aşırı gerilimleri arttırmaktadır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak elektroliz olayında aşırı gerilimler yenilmekte ve yüzeyde oluşan $Al(H_2O)_6$, $[Al(HSO_4)^-(H_2O)_5]$, $[Al(SO_4)^{-2}(H_2O)_5]$, $[Al(H_2Cr_2O_7)(H_2O)_5]$, $[Al(HCr_2O_7)^-(H_2O)_5]$ $[Al(Cr_2O_7)^{-2}(H_2O)_5]$, ürünleri yerine $Al_{(K)} \rightarrow Al^{+3}_{(aq)} + 3e^-$ şeklinde çözeltiye geçmektedir. Ancak ortamdaki $Al(H_2O)_6 \rightarrow Al^{+3}(aq) + 3e^-$ şeklindeki yükseltgenme ortamdaki su ile $2Al^{+3}(aq) + 3H_2O_{(S)} <---> Al_2O_3$ (K) + $6H^+$ şeklinde yüzeyde homojen, pürüzsüz, aynı kalınlıkta bir örtüyü oluşturmaktadır. $Al^{+3}_{(aq)}$ katyonları kaplama/ elektrolit ara yüzeyine su ile tepkimeye girerek taşınmaktadır ve kaplama oluşumunu sağlamaktadır. O^{-2} ve OH^- anyonları kaplama/metal ara yüzeyine, kaplama oluşumunu devam ettirecek şekilde, metal iyonları ile tepkimeye girerek taşınır.

Katotta ise $H_{2(g)}$ oluşumunun hızı da $Al_2O_{3(K)}$'in oluşmasından itibaren azalmaktadır. Aluminyum aktif bir metal olması nedeniyle havada bile kendiliğinden 25 A^o kalınlığında $Al_2O_{3\ (K)}$ oluştuğu bilinmektedir (Erbil, 1971). Elektroliz yönteminin kullanılmasının nedeni elektrot yüzeyinde her yerde kalınlığı aynı, homojen kaplamalar elde etmek ve daha dayanımlı $Al_2O_{3(K)}$'i oluşturmaktır. Oluşan kaplamanın kalınlığı uygulanan potansiyele (veya akıma), elektrolitin kimyasal bileşimine bağlı olarak değişir.



Potansiyel(V) / Süre (s)		% Etkinlik					
		A Çözeltisi		B Çözeltisi		C Çözeltisi	
		Rp	Rp(l)	Rp	Rp(l)	Rp	Rp(l)
0V	300 s	96,00	95,52	95,47	96,58	92,44	93,73
	600 s	78,02	80,78	90,59	92,67	97,93	98,51
	900 s	96,20	97,24	94,10	96,53	94,39	95,02
3V	300 s	88,36	90,59	90,84	91,52	92,19	92,69
	600 s	93,47	94,67	97,78	97,34	97,51	97,68
	900 s	98,56	98,74	94,70	95,50	90,58	91,13
6V	300 s	97,32	98,41	98,77	99,22	96,33	96,22
	600 s	90,64	91,41	89,71	92,38	98,49	99,00
	900 s	88,62	88,35	97,80	97,20	97,97	97,57
9V	300 s	95,48	96,39	90,57	92,23	98,06	98,27
	600 s	97,84	99,27	97,79	97,54	95,09	95,70
	900 s	98,63	99,44	93,16	90,46	99,07	96,76

Potansiyel(V) / Süre(s)		-0,5 V'daki I (A/cm^2)		
		A Çözeltisi	B Çözeltisi	C Çözeltisi
0V	**300 s**	2,405	1,978	1,323
	600 s	2,499	1,228	1,155
	900 s	2,415	1,592	1,779
3V	**300 s**	2,128	1,424	0,851
	600 s	1,370	0,934	0,319
	900 s	0,870	0,776	0,302
6V	**300 s**	0,579	**0,038**	0,702
	600 s	0,352	**0,030**	0,071
	900 s	**0,054**	**0,035**	**0,061**
9V	**300 s**	0,160	1,035	0,085
	600 s	0,205	**0,013**	**0,042**
	900 s	**0,049**	0,560	**0,019**

Çıplak aluminumun -0,5 V daki I = 10,496 A/cm^2'dir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. **Çıplak ve anodizing uygulanmış aluminyum elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde, AC impedans tekniği ile açık devre potansiyelinde, atmosfere açık koşullarda, Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden polarizasyon dirençleri belirlenmiştir.**
   - Anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri, çıplak aluminyuma kıyasla artmıştır. Farklı çözelti, farklı potansiyel ve farklı süre değerleriyle çalışılmıştır.
   - Ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde anodizing uygulanan elektrotlara ait %E değerlerinin, farklı çözeltilerde (A, B, C) yakın olduğu görülmektedir. Bu durumda en ekonomik koşullardaki kaplamalar önerilmektedir. Çizelge 4.16'da görüldüğü gibi A çözeltisi için en uygun koşullar potansiyelin uygulanmadığı 300 ve 900 s'lik işlemleridir, B çözeltisi için en uygun koşul potansiyelin uygulanmadığı 300 s'lik işlemdir. C çözeltisi için en uygun koşul potansiyelin uygulanmadığı 600 s'lik işlemdir. Bu sayede potansiyel uygulanmaksızın, enerji harcamadan aluminyum anodizing işlemine tabi tutularak dayanımı arttırılmıştır. Bu durum diğer uygulamalara kıyasla ekonomik açıdan avantaj sağlamaktadır.
   - A, B ve C çözeltilerinin üçünü kendi aralarında kıyaslarsak en yüksek etkinliğe sahip olan C çözeltisidir.

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

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

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

- Anodizing işlemleri uygulanan aluminyumun elektrotların korozyon potansiyelleri genellikle daha soy potansiyellere kaymıştır (Al/ -1,131V, Al_2O_3/-0,933 V). Anodizing işlemleri gerçekleştirilirken potansiyel uygulanması gereken koşullar kıyaslandığında, en uygun kaplama; A çözeltisinin kullanıldığı, 9V potasiyelin 900 saniye süresince uygulandığı anodizing uygulaması olduğu belirlenmiştir. Anodizing işlemleri uygulanan aluminyumun elektrotların korozyon potansiyelleri genellikle daha soy potansiyellere kaymıştır (Al/ -1,131V, Al_2O_3/-0,778 V). Anodizing işlemleri gerçekleştirilirken potansiyel uygulanması gereken koşullar kıyaslandığında, B çözeltisi için, 9V potasiyelin 600 saniye süresince uygulandığı anodizing uygulaması olduğu belirlenmiştir. Anodizing işlemleri uygulanan aluminyumun elektrotların korozyon potansiyelleri genellikle daha soy potansiyellere kaymıştır (Al/ -1,131V, Al_2O_3/-0,846 V). Anodizing işlemleri gerçekleştirilirken potansiyel uygulanması gereken koşullar kıyaslandığında, C çözeltisinin kullanıldığı, 9V potasiyelin 900 saniye süresince uygulandığı anodizing uygulaması olduğu belirlenmiştir.
- A, B ve C çözeltilerinin üçünü kendi aralarında kıyaslarsak en iyi korozyon potansiyeli sahip olan B çözeltisidir. B çözeltisinin 9V 600 saniyelik anodizing yapılmış elektrotta akım değeri çıplak aluminyuma göre ~807,39 kat azalmıştır.

KAYNAKLAR

- ALCALA, G., MATO, S., SKELDON, P., THOMPSON, G. E.,MANN, A. B., HABAZAKİ, H., SHİMİZU.,K.,2003. Mechanical Properties of Barrier-Type Anodic Alumina Films Using Nanoindentation. Surface and Coating Technology, 173 (2-3), 293-298.
- AMOR, M.P., BALL, J., 1998. The Mechanism Of Elecrograining Aluminium Sheet In Nitric/Boric Acid Electrolyte. Corrosion Science, 40: 2155-2172.
- ATERS, T., DIMOGERONTAKIS, T., DE GRAEVE, I., FRANSAER, J.,
- TERRYN, H., 2007. Influence Of The Anodizing Temperature On Porosity And The Mechanical Properties Of The Porous Anodic Oxide Film. Surface and Coatings Technology 201(16-17):7310-7317.
- ALUMINYUMSANAYI.COM. WEB SİTESİ, tımurulucakcvturnew.htm - 4k
- BARD, A.J., FAULKNER, L.R., 1980. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons Inc., Canada, 717.
- BONORA, P.L., DEFLORIAN, F., FEDRIZZI, L., 1996. Electrochemical Impedance Spectroscopy As a Tool For Investigating Underpaint Corrosion. Electrochimica Acta, 41: 1073-1082.
- BIBLIOTHEK WEB SİTESİ, sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss- online/04/04H055
- CHEN-UN, Y., CHANG, H., BAI, A., YANG, Y., 2007. Pore-Size Dependence Of AAO Films On Surface Roughness Of Al-1050 Sheets Controlled By Electropolishing Coupled With Fraction Factorial Design. Surface and Coatings Technology, 201(16-17):7259-7265.
- CHİDAMBARAM, D., VASQUEZ, M.,J., HALADA, G.P., CLAYTON, C.R.,2003.Studies on the repassivation behavior of aluminum and aluminum alloy exposed to chromate solutions,35(2):226-230.
- CHİDAMBARAM, D., HALADA, G.P., CLAYTON, C.R.,2004.
- Synchrotron radiation based grazing angle infrared Spectroscopy of chromate conversion formed on aluminum alloys,151(3): B160-B164.
- _____,2004.Interactions of the components of chromate conversion coating with the constituents of aluminum alloy,151(3):B151-B159
- DELTOMBE, E., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions by Marcel Pourbaix National Association of Corrosion Engineers Houston, Teksas, USA, 168-176
- DE AZEVEDO, W.M., DE CARVALHO, D.D., KHOURY, H.J., DE VASCONCELOS, E.A., DA SILVA, E.F., 2004. Spectroscopic Characteristics Of Doped Nanoporous Aluminium Oxide. Materials Science Engineering, 112: 171-174.
- DE GRAEVE, I., TERRYN, H., THOMPSON, G., E., 2002. Influence of Heat Transfer on Anodic Oxidation of Aluminum. Journal of Applied Electrochemistry, 32 (1), 73-83
- _____, 2003. Influence of Heat Transfer on DC-Anodizing of Aluminum in Sulphuric Acid. Transactions of the Institute of Metal Finishing 81, 48-54 Part 2.
- _____, 2003. Influence of Local Heat Development on Film Thickness for Anodizing Aluminum in Sulphuric Acid. Journal of the Electrochemical Society, 150 (4):B158-B155.
- DE SA, A.I., RANGEL, C.M., LU, Q., SKELDON, P., THOMPSON G.E., 2006. Anodic Oxidation And Dielectric Behaviour Of Aluminium-Niobium Alloys. Corrosion Science, 48: 2203-2211.

- ERBİL, M., 1971. Aluminyumun Laktik Asit Çözeltisi İçinde, Korozyon Hızının Tayini, Y.L. Tezi.
- _____.,1974 The Linear Polarization Measurements For Aluminum In Organic Acid Media. Chimica Acta Turcica, 2:29-41.
- _____.,1975 Aluminyumun, Çeşitli Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu, Doktora Tezi
- _____.,1978 Investigation Of The Properties Of Oxide Layers Formed On Aluminum By The Potentiodynamic Method. Chimica Acta Turcica, 6(2):143-160.
- _____.,1978 Investigation Of The Inhıbitive Action Of Citrate And Lactate Ions In Sulphate Solutions On Aluminium By The Potentiodynamic Method. Chimica Acta Turc., 6(3):199-208.
- _____.,1987Alternatf Akım (AC) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. Doğa Türk Kimya Dergisi, 11 (3): 100-111.
- _____.,1988. The Determination of Corrosion Rates by Analysis of AC Impedans Diagrams.Chimica Acta Turcica.
- _____.,2002. Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği İle Ölçümü ve Uygulamaları, VII. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitabı, Eskişehir, s.29.
- ECE.NUS.EDU.SG WEB SİTESİ, www.ece.nus.edu.sq/stfpage/eleao/EE4413/t2.pdf
- GARCİA-VERGARA, S.J., EL KHAZMİ, K., SKELDON, P., THOMPSON G. E., 2006. Influence of Copper on Morphology of Porous Anodic Alumina. Corrosion Science, 48, 2937-2946.
- JUNG, M., KIM, H.G., LEE, J.K., JOO, O.S., MHO, S., 2004. EDLC Characteristics of CNTs Grown On Nanoporous Alumina Templates. Electrochimica Acta, 50(2-3):857-862
- JAGMINAS, A., KUZMARSKYTE, J., MALFERRARI, L., CUFFIANI, M., 2007. A New Route Of Alumina Template Modification Into Dense-Packed Fibrilous Material. Materials Letters, 61(14-15):2896-2899.
- JIANG, X.Q., MISHRA, N., TURNER, J.N., SPENCER, M.G., 2007. Freestanding Alumina Membrane By Double-Layer Anodization. Ieee Transactions On Nanotechnology 6(3):328-333.
- JHA, H., KIKUCHI, T., SAKAIRI, M., TAKAHASHI, H., 2007. Micro-Pattering In Anodic Oxide Film On Aluminium By Laser Irradiation. Electrochimica Acta, 52(14):4724-4733.
- KELLY, R.G., SCULLY, J.R., SHOESMITH, D.W., BUCHHEIT, R.G., 2003. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Marcel Dekker Inc., 426.
- KİMYASAL NET.COM WEB SİTESİ, electrochem.cwru.edu/ed
- KO, S., LEE, D., JEE, S., PARK, H., LEE, K., HWANG, W., 2006. Mechanical Properties And Residual Stres In Porous Anodic Alumina Structures. Thin Solid Film, 515: 1932-1937.
- Lİ, X.,NİE, X., WANG, L., NORTHWOOD,D., O., 2005. Corrosion Protection Properties of Anodic Oxide Coatings on an Al-Si Alloy. Surface and Coating Technology, 200 (5-6), 1994-2000.
- 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.
- MAEJİMA, M., SARUWATARİ, K., TAKAYA, M., 2000. Friction Behaviour of Anodic Oxide Film on Aluminum İmpregnated with Molybdenum Sulfide Compounds. Surface and Coatings Technology, 132, 105-110.

- MATSUZAKİ, A., YAMAJİ, T., YAMASHİTA, M., 2003. Development ofa new organic coating for enhancing corrosion resistance of 55 %
- Al-Zn alloy coated stell sheet, 169:655-657.
- MOUTARLIER, V., GIGANDET, M.P., PAGETTI, J., RICQ, L., 2003. Molybdate/ Sulfuric Acid Anodizising of 2024-Aluminium Alloy: Influence Of Inhıbıtor Concentration On Fılm Growth And On Corrosion Resistance. Surface and Coatings Technology, 173: 87-95.
- _____., 2004. Influence Of Oxalic Acid Addition To Chromic Acid On The Anodising Of Al. Surface and Coatings Technology, 182: 117-123
- MARZOCCHI, V., IGLESIAS, R.L., THOMPSON, G.E., BELLUCCI, F., 2007. The Influence Of Tartaric Acid Additions On The Anodizing Behaviour Of AA2024-T3 Alloy In Sulphuric Acid. Corrosion Reviews, 25(3-4):461-473.
- MONTERO-MORENO, J.M., SARRET, M., MULLER, C., 2007. Influence Of The Aluminum Surface On The Final Results Of A Two-Step Anodizing. Surface and Coatings Technology, 201(14):6352-6357.
- METALAST WEB SİTESİ, www.metelast.com.tr /BSAA.
- NETPAYLASIM WEB SİTESİ, www.netpaylasim.net/archive/index.php
- NİŞANCIOĞLU, K., 1993. Recent Advances In Understanding The Electrochemistry And Corrosion Behaviour Of Aluminum Alloys and Compounds. The Corrosion Association, 5(3):67-80.
- NOKTAMETAL.COM WEB SİTESİ, noktametal.com/eloksal
- ONO, S., MASUKO, N., 2003. Evalution of Pore Diameter of Anodic Porous Films Formed on Aluminum. Surface and Coating Technology, 169-170, 139-142.
- OHGAI, T., HOFFER, X., GRAVIER, L., ANSERMET, J., 2004. Electrochemical Surface Modification Of Aluminium Sheets For Application To Nano-Electronic devices: Anodization Aluminium And Electrodeposition Of Cobalt-Copper. Journal of Applied Electrochemistry 34: 1007-1012.
- ODEVSITEM.COM. WEB SİTESİ/ www.aluminyumsanayi.com
- PATERMARAKIS, G., MOUSSOUTZANIS, K., 2003. A Transport Phenomenon Analysis Criterion Predicting Pitting Appearance During Al Anodizing In Sulphate Electrolytes. Chemical Engineering Communications, 190(5): 1018-1040.
- PASİNLİ, A., KÖKSAL, N.S., 2004. Aluminyum Kaplanan Çelik Malzemelerde Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi. Mühendis ve Makine, 45(536): 42-45.
- POURBAİX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 644s.
- REN, J., ZUO, Y., 2004. Study Of Electrochemical Behavior And Morphology Of Pitting On Anodized 2024 Aluminium Alloy. Surface and Coatings Technology, 182: 237-241.
- SCULLY, J.R., SILVERMAN, D.C., KENDIG, M.W., 1993. Electrochemical Impedance Analysis and Interpretation. ASTM Inc., Philadelphia, 480.
- SHEASBY, P.G., 1993. The Future Of Aluminium Surface Treatment. The Corrosion Association, 5(1):3-9
- SHİNGUBARA S., 2003. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates. Journal of Nanoparticle Research, 5 (1-2), 17-30.

- SAVAŞKAN, T., 1996. An Investigation Of Corrosion Behaviour Of Zinc-Aluminum Alloys In %2 HCl Aqueous Solution. The Corrosion Association, 8(1-3):3-10.
- SATO, F., NEWMAN, R.C., 1999. Mechanism Of Activation Of Aluminum By Low-Melting Point Elements: Effect Of Zinc On Activation Of Aluminum In Pitting Corrosion. The Journal of Science and Engineering, 55(1):3-9.
- SUAY, J.J., GIMENEZ, E., RODRIGUEZ, T., HABBIB, K., SAURA, J.J., 2003. Characterization Of Anodized And Sealed Aluminium By EIS. Corrosion Science, 45: 611-624.
- SUN, W., MHO, S.I., YEO, I.H., 2006. Improved Electrochemical Capacitive Characteristics Of The Carbon Nanotubes Grown On The Alumina Templates With High Pore Density. Journal Of Power Sources, 163(1):304-308.
- _____., 2006. EDCL Characteristics With High Specific Capacitance Of The CNT Electrodes Grown On Nanoporous Alumina Templates. Current Applied Physics 6(6):1012-1015.
- SHULGOV, V., IGNASHEV, E., GURSKAJA, E., 2006. Correlation Between Formation Conditions And Breakdown Voltage Of Anodic Oxide Films On Aluminum. Microchimica Acta, 156(1-2):147-150.
- SON, I.J., NAKANO, H., OUE, S., KOBAYASHI, S., FUKUSHIMA, H., HORITA, Z., 2007. Pitting Corrosion Resistance Of Anodized Aluminium Alloy Processed By Severe Plastic Deformation. Materials Transactions, 48(1):21-28.
- TSANGARAKI-KAPLANOGLOU, I., THEOHARI, S., DIMOGERONTAKIS,
- T.H., KALLITHRAKAS-KONTOS, N., MING-WANG, Y., HONG-HSIANG KUO, H., KIA, S., 2006. An Investigation Of Electrolytic Coloring Process Of Anodized Aluminium Coatings. Surface and Coatings Technology, 201: 2749-2759.
- TÜBİTAK BİLİMSEL ARAŞTIRMALAR MERKEZİ WEB SİTESİ,
- biltek.tubitak.gov.tr.
- ÜNERİ, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi. Poyraz Matbaası, Ankara, 413s.
- _____, 1978 .İnvestigations of the Properties of Oxide Layers Formed on Aluminum by Potentiodynamic Method. Chim. Acta Turc., Vol. 6, No.2, 143-160.
- _____, 1978 . İnvestigations of the İnhibitive Action of Citrate and Lactate İons in Sulphate Solutions on Aluminum by Potentiodynamic Method. Chim. Acta Turc., Vol. 6, No.3, 199-208
- WIKIPEDIA.ORG:WEB:SİTESİ/ www.wikipedia.org/wıkı/aluminyum
- YAZICI, B., ERBİL, M., 1991. The Corrosion Of Iron In Sulphur Polluted Syntetic Seawater. Chimica Acta Turcica, 19:207-217.
- _____.,1995. Investigation Of Suitable Cathodes For The Production Of Hydrogen
- Gas By Electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy, 20 (12): 957-965.
- _____.,1995. Hydroren Evolution at Aluminum Cathodes in Citrate Solutions. Chimica Acta Turcica, 23: 225-229.
- _____.,1995. Bazı Metalllerin 2N NaCl İçindeki Katodik Davranışları. Türk Kimya Dergisi, 19: 12-19.
- _____.,1998. Effect Of Thiourea on The Hydrogen Yield in Electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 23 (10): 867-872.
- _____.,2003, Effect Of Some Primary Alcohols On Hydrogen Yield On Platinum Cathode in Chloride Solution, International Journal of Hydrogen Energy, 28 (11): 1213-1218.
- _____.,2003. The Primary Study On The Effect Of Primer Alcohols On The Hydrogen Evolution Reaction On Silver Electrode. International Journal of Hydrogen Energy, 28: 1083-1088.
- ZHANG, L., ZHANG, P., FANG, Y., 2007. Magnetron Sputtering Of Silver
- Nanowires Using Anodic Aluminium Oxide Template: A New Active Substrate Of Surface Enhanced Raman Scattering And An Investigation Of Its Enhanced Mechanism. Analytica Chimica Acta, 591 (2):214-218.

DİNLEDİĞİNİZ İÇİN

TEŞEKKÜR EDERİM

