ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Başak DOĞRU

ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ BORİK ASİT SÜLFÜRİK ASİT ANODIZING YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ BORİK ASİT SÜLFÜRİK ASİT ANODIZING YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

Başak DOĞRU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

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

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

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2007YL12

- **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 BORİK ASİT SÜLFÜRİK ASİT ANODIZING YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ

Başak DOĞRU

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Yılı: 2007, **Sayfa:** 95

Jüri: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Ramazan ESEN

Bu çalışmada aluminyumun anodik oksidasyonu, borik asit ve sülfürik asit karışımında, aluminyumun anot olduğu koşullarda elektroliz işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Deneysel bulgulara göre anodizing potansiyeli 15 V olarak belirlenmiş ve sabit potansiyelde farklı sürelerde (10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120 dakika) anodizing işlemi uygulanmıştır. En uygun uygulama süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Anodizing işlemi oda sıcaklığında (22 ^{o}C), 30, 40 ve 50^{o}C'de uygulanmıştır. En üstün korozyon dayanımı oda koşullarında yapılan uygulamalarda elde edilmiştir. Tüm anodizing işlem değişkenleri belirlendikten sonra, Al/ oluşturulan Al_2O_3 'in % 3.5 NaCl içerisindeki korozyon davranışları 30 gün süreyle izlenmiştir. Bu amaçla ac impedans ölçümleri uygulanmıştır. Ayrıca akım-potansiyel eğrilerinden korozyon potansiyelleri belirlenmiş ve lineer polarizasyon ölçümleriyle Rp değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, aluminyum yüzeyinde oluşturulan oksit, üstün korozyon dayanımı göstermiştir. Aluminyum korozyona karşı, bu anodik koruma yöntemiyle başarılı olarak korunmaktadır.

Anahtar kelimeler: Anodizing, Aluminyum, Korozyon

ASTRACT

MS THESIS

DEVELOPMENT OF ANODIC COATING ON ALUMINUM BY H_3BO_3/H_2SO_4 ANODIZING

Başak DOĞRU

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Year: 2007, **Pages:** 95

Jury: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Ramazan ESEN

In this study, anodic oxidation of aluminium was performed in aqueous solution containing both boric acid and sulphuric acid, on aluminium anode, by electrolysis. According to experimental datas, ideal anodizing potential value is 15 V chosen. At constant electrolysis potential , different anodizing times was performed (10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120 minutes) on aluminium. A convenient anodizing time is 30 minute determined. Anodizing applied at room temperature (22 ^{o}C), 30, 40, 50^{o}C. The appropriate corrosion performance seem in room temperature. After determinated convenient anodizing parameters the corrosion performance of Al / Al_2O_3 has been investigated in % 3.5 NaCl solution for 30 days. For this aim, electrochemical impedance spectroscopy was utilized. Also, the corrosion potentials (E_{cor}) and the inverse polarization resistance (R_p) are determined. These results proved that the oxide coating (Al_2O_3) obtained on aluminum surface exhibited important corrosion protection; the aluminium substrate could be successfully protected by this anodic protection.

Key Words: Anodizing, aluminium, corrosion

TEŞEKKÜR

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

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

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

Yüksek Lisans eğitimim süresince katkılarından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na 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 VIII

SİMGE VE KISALTMALAR X

1. GİRİŞ 1

1.1. Aluminyum'un Tarihçesi ……...……..…… 1

1.2. Aluminyum'un Özellikleri ……..…..... 2

1.3. Aluminyum'un Doğada Bulunuşu ……. …… 2

1.4. Aluminyum'un Eldesi …….……. 2

1.5. Aluminyum Kullanımının Endüstrilere Göre Gruplandırılması…..…….. 2

1.6. Korozyon ……..……... 3

1.6.1. Aluminyumun Çeşitli Ortamlardaki Korozyonu ..…..... 4

1.6.1.1. Aluminyumun Korozyonuna Bulunduğu Ortamın Etkisi …….……..... 4

1.6.2. Korozyonun Önlenmesi ……..……..... 5

1.6.2.1. Korozyonun Önlenmesinde Temel Yaklaşımlar 5

1.6.2.1.(1). Malzeme Seçimi ……..……..... 5

1.6.2.1.(2). Tasarım……..……..... 6

1.6.3. Aluminyumun Potansiyel –pH Diyagramı 6

1.6.3.1. İki Çözünmüş Madde …… 6

1.6.3.1.(1). Al^{+3} ve AlO_2^- Arasındaki Denge …….. 6

1.6.3.1.(2). Al^{+3} ve AlO_2^- Üstün Oldukları Alanların Sınırı …… 7

1.6.3.2. İki Katı Madde ..……..……...…...……..... 7

1.6.3.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde ……. 8

1.7. Alüminyumun Yüzey İşlemleri ……. 10

1.7.1. Yüzey Hazırlama ……..……..... 11

1.7.1.1. Dekoratif Görünüm İçin Önişlemler ……..... 11

1.7.1.1.(1). Mekanik Önişlemler ……..... 11

1.7.1.1.(2). Kimyasal Önişlemler …….……..... 11

1.7.1.1.(2).(a). Yağ alma ……..…….... 11

1.7.1.1.(2).(b). Matlaştırma …….. 12

1.7.1.1.(2).(c). Kostik Rejenerasyonu ……. 12

1.7.1.1.(2).(d). Parlatma (Polisaj) ..……..... 12

1.7.1.1.(2).(e).Temizleme …….. 13

1.8. Aluminyum Oksitin Elektrokimyası …….. 13

1.8.1.Tarihçesi ……...……..……... 13

1.8.2.Termodinamiği ……..…….…….. 13

1.8.3. Kinetiği …….……..…...…… 14

1.8.4. Koruyucu Tip ve Poröz Tipi Alumina …….……. 14

1.8.4.1. İç ve Dış Oksit Tabakası .....……..…… 15

1.8.4.2. Uygulanan Potansiyelin Fonksiyonu Olarak Oksit Kalınlığı …….…....……..… 15

1.8.4.3. Gözenek Oluşum Mekanizması ……...….. 15

1.8.4.4. Aluminyum Oksitin Yüzeyde Oluşma Basamakları 16

1.8.4.5. Aluminyum Oksidin Oluşumunu Etkileyen Etmenler …….. 17

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 18

3. MATERYAL VE METOD 29

3.1. Materyal ……. 29

3.2. Metod 29

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması ……..……29

3.2.2. Anodizing İşlemleri …… 30

3.2.3. Korozyon Testleri …… 31

3.2.3.1. Elektrokimyasal Ölçümler …… 31

3.2.3.1. Elektrokimyasal Olmayan Ölçümler …… 31

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 33
4.1. Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi ……..…..…….. 33
4.1.1. Anodizing İşleminde Uygun Potansiyelin Belirlenmesi ….. 35
4.1.1.1. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen AC
İmpedans Ölçümleri ……..…… 35
4.1.1.2. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Lineer
Polarizasyon Direnci Ölçümleri ……..…….. 43
4.1.1.3. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım
Potansiyel Ölçümleri …… 46
4.1.2. Anodizing İşlemlerinde Uygulama Sıcaklığının
Belirlenmesi ……... 56
4.1.2.1. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen AC
İmpedans Ölçümleri ……..…… 56
4.1.2.2. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Lineer
Polarizasyon Direnci Ölçümleri ……..…….. 59
4.1.2.3. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım
Potansiyel Ölçümleri …… 60
4.2. Anodizing İşlem Koşulları Belirlenen Al/Al_2O_3'in %3,5 NaCl
İçerisinde Zamanla Değişen Korozyon Davranışları ……..... 65
4.2.1. Elektrokimyasal Yöntemlerle Elde Edilen Bulgular ……65
4.2.1.1. AC İmpedans Ölçümleri ……... 66
4.2.1.2 Lineer Polarizasyon Direnci Ölçümleri …….75
4.2.1.3. Akım – Potansiyel Eğrileri ……... 76
4.2.2. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemle Elde Edilen Bulgular ... 80
4.3. Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi ……. 82
4.3.1. Al/Al_2O_3' in Oluşumu ……. 82
4.3.2. Al/Al_2O_3'in %3,5 NaCl'de Korozyon Davranışları …… 84
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 87
KAYNAKLAR…….……..…… 89
ÖZGEÇMİŞ…….....…. 95

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 4.1. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların farklı potansiyellerdeki akım değerleri 56

Çizelge 4.2. %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri ……..……. 59

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda anodizing işlemi uygulanan elektrotların polarizasyon dirençleri ……... 60

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda anodizing işlemi uygulanan elektrotların korozyon potansiyelleri..……. 64

Çizelge 4.5. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve farklı sıcaklıklarda anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların farklı potansiyellerdeki akım değerleri ……... 65

Çizelge 4.6. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda en uygun koşullarda oluşturulan Al_2O_3 elektrotlara ait Nyquist ile Bode eğrilerinden ve lineer polarizasyon dirençlerinden belirlenen etkinlikler ……..……...……... 86

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Aluminyum için potansiyel-pH denge diyagramı …… 10
Şekil 1.2. Koruyucu ve poröz tip alumina için şematik diyagram ……... 15
Şekil 1.3. Başlangıç büyümesi(<1saat) sırasındaki akım yoğunluğu eğrisinin şematik diyagramı …… 15
Şekil 1.4. Gözenek oluşum mekanizması …….……..... 16
Şekil 1.5. Anodizing işleminde uygulanan potansiyele ile değişen por aralığı …… 16
Şekil 3.1. Anodizing işleminde kullanılan sistem …….. 30
Şekil 3.2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği ……. 31
Şekil 4.1. Aluminyumun, 0,4 M H_2SO_4 + 9g/L H_3BO_3 çözeltisindeki akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri …….. 33
Şekil 4.2. Aluminyumun, 0,4 M H_2SO_4 + 9g/L H_3BO_3 çözeltisindeki akım yoğunluğu – potansiyel, zaman değişimleri ……..... 34
Şekil 4.3. Al/Al_2O_3 elektrotlarının açık devre potansiyellerinin anodizing işlem süreleri ile değişimleri ……... 35
Şekil 4.4. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı …….…… 37
Şekil 4.5. Farklı sürelerde anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri ……... 40
Şekil 4.6. Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin, anodizing işlem süreleri ile değişimleri …….…..…… 43
Şekil 4.7. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen akım-potansiyel eğrisi ……..…….. 44
Şekil 4.8. Farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençlerinin anodizing süreleri ile değişimleri ……... 45
Şekil 4.9. Tafel eğrilerinin şematik diyagramı ……..……. 46
Şekil 4.10. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri ……..... 48
Şekil 4.11. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri …… 55

Şekil 4.12. %3,5 NaCl içerisinde farklı sıcaklıklarda anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri ……. 57
Şekil 4.13. %3,5 NaCl içerisinde farklı sıcaklıklarda anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için akım-potansiyel eğrileri ……. 61
Şekil 4.14. Çıplak aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyellerinin, zamanla değişimleri ……..... 66
Şekil 4.15. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum için farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri ……... 68
Şekil 4.16. %3,5 NaCl içerisinde en uygun koşullarda anodizing uygulanan aluminyum için farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri …….…. 72
Şekil 4.17. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin, zamanla değişimleri ……... 74
Şekil 4.18. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in farklı bekleme süreleri sonunda belirlenen polarizasyon dirençlerinin, zamanla değişimleri …….…….. 75
Şekil 4.19. Çıplak aluminyumun %3,5 NaCl çözeltisinde, 2 saat ve 30 gün sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi …….. 76
Şekil 4.20. En uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl çözeltisinde, 2 saat ve 30 gün sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi …… 77
Şekil 4.21. Çıplak aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl çözeltisinde, 30 gün bekleme süresi sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ……..……. 79
Şekil 4.22. Çıplak aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl 'de, farklı bekleme sürelerinde elde edilen kütle değişimi eğrileri …….……..…….. 81
Şekil 4.23. Aluminyum oksitin şematik gösterimi ……..…… 74

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 (956500 $Asmol^{-1}$)

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; uygulanan potansiyel, sıcaklık, elektrolit tipi ve derişimi etki etmektedir.

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

1.1. Aluminyum'un Tarihçesi

İsmini Yunanca alum mineraline verilen isim olan "alumen" den almıştır. İlk olarak 1825`de Hans Christian Örsted tarafından saf olmayan bir halde elde edilmiş ardında Wöhler tarafından 1827`de saf element olarak izole edilmiştir.

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

1886 yılında Werner von Siemens'in dinamoyu keşfi ve 1892 yılında K.J.Bayer'in, boksitten alümina eldesini sağlayan Bayer prosesini bulması ile aluminyumun endüstriyel çapta üretimi çok kolaylaşmış ve bu en genç metal, demir çelikten sonra dünyada en çok kullanılan ikinci metal olmuştur.

1.2. Aluminyum'un Özellikleri

- Sembol: Al
- Atom Numarası: 13
- Atom Ağırlığı: 27
- Yoğunluk: 2,7 gr/cm3
- Ergime Derecesi: 660 ° C
- Kaynama Derecesi: 2300 ° C
- Saf aluminyumun çekme dayanımı yaklaşık 49 megapascal (MPa) iken alaşımlandırıldığında bu değer 700 MPa'a çıkar.
- Çok üstün korozyon özelliklerine sahip olması, üzerinde oluşan oksit tabakasının koruyucu olmasındandır (http://tr.wikipedia.org/Aluminyum).

1.3. Aluminyum'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.

1.4.Aluminyum'un Eldesi

Aluminyum eldesi, iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, Bayer metodu ile boksit cevherinden alümina elde edilir. İkinci aşamada ise, elektroliz ile alümina'dan 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

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

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

Katot: (saf su için) (1.2)

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ (1.3)

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2\,H_2O$ (asidik ortam) (1.4)

$O_2 + 2\,H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (bazik ve nötr ortam) (1.5)

1.6.1. Aluminyumun Çeşitli Ortamlardaki Korozyonu

Aluminyum, alkali ve toprak alkali metaller haricinde bütün elementlere karşı anodik etki yapması gerekirken, pratikte korozyona dayanıklı bir metaldir. Bunun sebebi, bulunduğu ortamda gerek kendisinin ve gerekse alaşımlarının yüzeyinde oluşan oksit tabakasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan Nernst skalasına göre metallerin gerilim sırası tesbit edilirken, metalin bir tür iyonunu vermek suretiyle çözünmesindeki denge potansiyelleri göz önüne alınmıştır. Oysa pratikte metalin farklı iyonları ve kompleksleri meydana gelmekte, dolayısıyla teorik gerilim sırası ile pratik gerilim sırası birbirinden farklı olmaktadır.

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^oC'a kadar aluminyuma gözle görülür bir etkisi olmaz. Nötr suyun fazla etkin olmaması yanında, bazı sular aluminyumun oyuk korozyonuna sebep olurlar.

Sulu asitler aluminyum alaşımları için koroziftir. HF, HCl ve HBr konsantrasyonunun %o,1'in altındaki değerler hariç, aluminyum alaşımları için oldukça korozif olup aşınma hızı da sıcaklıkla artmaktadır. Borik asit çözeltileri bütün konsantrasyonlarda ihmal edilecek kadar az etkirler. Kromik ve fosforik asit karışımı, büyük bir konsantarsyon aralığında, yüksek sıcaklıklarda bile aktif değildir.

Aluminyum alaşımları oda sıcaklığında, pek çok organik asitlere karşı dayanıklıdır. Aluminyum meyve asitlerine karşı da dayanıklıdır.

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

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

1.6.2. Korozyonun Önlenmesi

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

a) Malzeme ile ilgili parametreler

b) Ortamla ilgili parametreler

1.6.2.1. Korozyonun Önlenmesinde Temel Yaklaşımlar

1.6.2.1.(1). Malzeme Seçimi

Malzeme seçimi, malzemenin kullanılacağı tesisin amacı, bulunduğu coğrafi koşullar, çalışma koşullarının kimyasal ve fiziksel yapısı, çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, hammaddeden ürünekadar her aşamada malzemenin temas edebileceği ara ürünler vb. dikkate alınarak uzun bir planlama ve araştırma sonucu yapılmalıdır. İşletme koşullarında tek tür malzemenin kullanımı genelde pek ekonomik olmadığı için, kullanılabilecek değişik malzemelerin birbirine göre yapısal ve galvanik farklılıkları çok önemlidir. Malzeme seçerken kullanılması olası her malzeme için nelerin, hangi koşullarda korozif olabileceği araştırılmalıdır. Ön elemeden geçen ve kullanılabileceği anlaşılan malzemeler mutlaka test edilmelidir. Seçilecek malzemenin ekonomik değeri de önemlidir.

1.6.2.1.(2). Tasarım

Malzeme seçiminden sonra kurulacak tesis için yapılacak tasarım en azından malzeme seçimi kadar önemlidir. Birden çok malzemenin kullanılması kaçınılmaz olan sistemlerde bir malzeme hemen yanındaki bir diğer malzeme için tehlikeli olmamalıdır. Yani galvanik eşleme oluşumu önlenmelidir. Bunun için ya bağlantıları izole etmek ya da galvanik davranışları birbirine çok yakın malzemeleri yan yana kullanmak gerekir. Gerek bağlantılar ve gerekse sistemin genel geometrisi, sistem üzerinde her türlü birikintinin oluşmasına olanak tanımamalıdır. Korozyon "metal/ortam" arayüzeyinde yürüyen bir olay olduğu için alınabilecek önlemleri de bu arayüzey ve çevresinde yoğunlaştırmak gerekir. Uygun metal seçimi (tasarımla birlikte) arayüzeyin 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) (Sheasby, 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 ve çözünebilen maddeler; Al^{+3} ve AlO_2^- 'dır.

1.6.3.1. İki Çözünmüş Madde

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

$$Al^{+3} + 2\,H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4H^+ \quad (1.6)$$

$$\log(AlO_2^-)/(Al^{+3}) = -20.30 + pH \quad (1.7)$$

$$\Sigma \upsilon_i \mu_i = 0 \quad (1.8)$$

$$\mu^o AlO_2^- + RT \ln aAlO_2^- + 4\,\mu^o H^+ + 4RT\ln a\,H^+ - \mu^o Al^{+3} - RT\ln a\,Al^{+3} - 2\,\mu^o H_2O - 2RT\ln a\,H_2O = 0 \quad (a\,H_2O = 0) \quad (1.9)$$

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

$$\log (aAlO_2^- / aAl^{+3}) = (2\,\mu^o H_2O + \mu^o Al^{+3} - \mu^o AlO_2^-) / (2{,}303.\ RT) + 4\ pH \quad (1.11)$$

$$\log (aAlO_2^- / aAl^{+3}) = [(2.(-56662)+(-115000)-(-200710)cal.4{,}18j/cal) / (2{,}303.\ 8{,}314.\ 298{,}15)] + 4\ pH \quad (1.12)$$

$$\log (aAlO_2^- / aAl^{+3}) = -20{,}30 + 4\ pH \quad (1.13)$$

1.6.3.1.(2). Al^{+3} ve AlO_2^- Üstün Oldukları Alanların Sınırı

Al^{+3} / AlO_2^- pH = 5.07

$$4\ pH = 20{,}30 \quad pH = 5{,}07 \quad (1.14)$$

1.6.3.2. İki Katı Madde

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

$$Al + 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (1.15)$$

$$a.E_0 = -1.550 - 0.0591pH \quad (1.16)$$

$$b.E_0 = -1.535 - 0.0591pH \quad (1.17)$$

$$c.E_0 = -1.505 - 0.0591pH \quad (1.18)$$

$$d.E_0 = -1.494 - 0.0591pH \quad (1.19)$$

$$e.E_0 = -1.471 - 0.0591pH \quad (1.20)$$

$\mu^o Al_2O_3 + RT \ln a\ Al_2O_3 + 6\ \mu^o H^+ + 6RT\ln a\ H^+ - \mu^o Al - RT\ln a\ Al - 3\ \mu^o H_2O - 3RT\ln a\ H_2O - 6.F.E = 0$ (1.21)

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

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

$E = -1{,}550 - 0{,}059\ pH$ (1.22)

1.6.3.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde

Aluminyum oksitlerinin çözünürlüğü;

$2Al^{+3} + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+$ (1.23)

$a.\log(Al^{+3}) = 5.70 - 3pH$ (1.24)

$b.\log(Al^{+3}) = 6.48 - 3pH$ (1.25)

$c.\log(Al^{+3}) = 7.98 - 3pH$ (1.26)

$d.\log(Al^{+3}) = 8.55 - 3pH$ (1.27)

$e.\log(Al^{+3}) = 9.66 - 3pH$ (1.28)

$\mu^o Al_2O_3 + RT \ln a\ Al_2O_3 + 6\ \mu^o H^+ + 6RT\ln a\ H^+ - 2.\mu^o Al^{+3} - 2RT\ln a\ Al^{+3} - 3\ \mu^o H_2O - 3\ RT\ln a\ H_2O = 0$ (1.29)

$\mu^o Al_2O_3 - 2.\mu^o Al^{+3} - 3\ \mu^o H_2O = 2{,}303.\ 2.\ RT \log a\ Al^{+3} + 2{,}303.\ 6.\ RT \log a\ H^+$ (1.30)

$\log a\ Al^{+3} = [(\mu^o Al_2O_3 - 2.\mu^o Al^{+3} - 3\ \mu^o H_2O) / (2{,}303.\ 2.\ RT)].4{,}18 - 3.pH$ (1.31)

$\log a\ Al^{+3} = [((-384530)-2.(-115000)-3.(56662))/ (2{,}303.\ 2.\ 8{,}314.\ 298{,}15)] - 3.pH = 5{,}70 - 3.pH$ (1.32)

$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2AlO_2^- + 2H^+$ (1.33)

$a.\log(AlO_2^-) = -14.60 + pH$ (1.34)

$b.\log(AlO_2^-) = -13.82 + pH$ (1.35)

$c.\log(AlO_2^-) = -12.32 + pH$ (1.36)

$d.\log(AlO_2^-) = -11.76 + pH$ (1.37)

$e.\log(AlO_2^-) = -10.64 + pH$ (1.38)

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

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

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

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

$\log\ AlO_2^- = -14{,}6 + pH$ (1.39)

$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^-$ (1.40)

$E_0 = 1.663 + 0.0197 \log(Al^{+3})$ (1.41)

$\mu^o\ Al^{+3} + RT\ln a\ Al^{+3} - \mu^o\ Al - RT\ln a\ Al - 3.F.E = 0$ (1.42)

$E = [(\mu^o\ Al^{+3} / 3.\ F).\ 4{,}18 + (2{,}303.\ RT\ \log\ Al^{+3})/\ 3.\ F]$ (1.43)

$E = (115000/\ 3.\ 96500).\ 4{,}18 + 0{,}0197\ \log\ Al^{+3}$ (1.44)

$E = 1{,}663 + 0{,}0197\ \log\ Al^{+3}$ (1.45)

$Al + 2H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4H^+ + 3e^-$ $E_0 = 1.262 - 0.0788pH + 0.0197\log(AlO_2^-)$ (1.46)

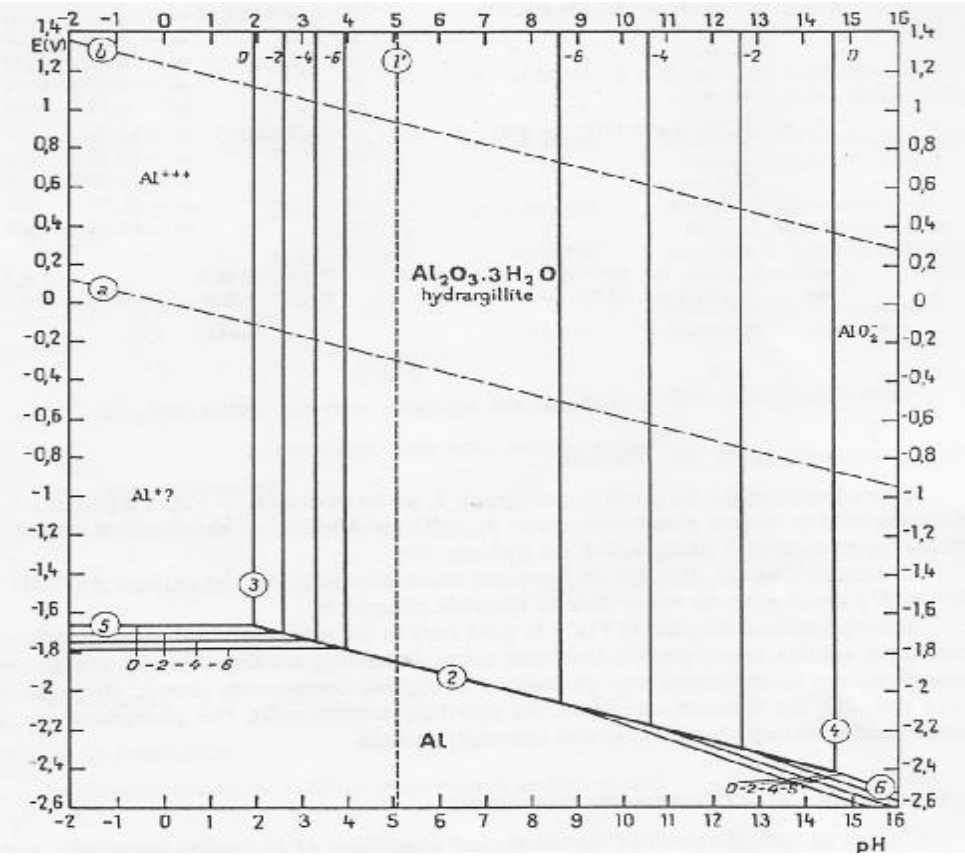
$\mu^o\ AlO_2^- + RT\ \ln aAlO_2^- + 4\ \mu^oH^+ + 4RT\ \ln a\ H^+ - \mu^o\ Al - RT\ln a\ Al - 2\mu^o\ H_2O - 2\ RT\ln a\ H_2O - 3.F.\ E = 0$

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

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

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

$E = -1,262 – 0,0788 pH + 0,0197 \log AlO_2^-$ (1.47)



Şekil 1.1. Yukarıdaki formüller kullanılarak 25 ºC de aluminyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı

1.7.Alüminyumun Yüzey İşlemleri

Yüzey işlemleri, ürünün estetik görünümünü iyileştirmek ve/veya korozyon ve aşınmaya karşı direncini arttırmak için yapılır. Ayrıca, alüminyum profilin, ısı emme veya yansıtma ile elektriksel özellikleri de yüzey işlemleri ile değiştirilebilir. 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.(2). 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 alüminyum çözünerek eriyiğe geçer. Eriyiğe geçen alüminyum denge konsantrasyonunu aştığında, banyo dibine çökelir. Kostik banyolarında, alüminyum konsantrasyonu önemlidir ve kontrol edilmelidir.

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

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

Kostiğin bu şekilde geri kazanımı ile elde edilen faydalar şunlardır:

i) Matlaştırma işleminde kullanılan sud-kostik tasarrufu,

ii) Atık su arıtım giderlerinden tasarruf,

iii) Ticari değeri olan bir katı atık.

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

Parlatma iki metotla yapılabilir: "Kimyasal parlatma", veya "Elektro-kimyasal parlatma". Kimyasal parlatmada en parlak yüzey alüminyumun 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 (Desmut)

Kostikle yapılan matlaştırma veya kimyasal parlatma işlemleri sonucunda, alüminyum 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 (www.aluminyumsanayi.com/TimurUlucakCVTurnew.htm - 4k)

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 (www.ece.nus.edu.sg/stfpage/eleao/EE4413/t2.pdf).

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.

$$2Al_{(K)} + 3/2\ O_2 \rightarrow \alpha\ Al_2O_{3\ (K)} \quad \Delta G^\circ = -1582\ kJ/mol \qquad (1.48)$$

$$2Al_{(K)} + 3H_2O_{(S)} \rightarrow \alpha\ Al_2O_{3\ (K)} + 3\ H_{2\ (g)} \quad \Delta G^\circ = -871 kJ/mol \qquad (1.49)$$

Eğer aluminyum elektrokimyasal anotlanırsa; (aluminyum) anotta oksit büyür.

$$2Al_{(K)} + 3H_2O_{(S)} <---> Al_2O_{3\ (K)} + 6H^+ + 6e^- \quad (1.50)$$

Katotda hidrojen gazı gelişir.

$$6H^+ + 6e^- <---> 3\ H_{2\ (g)} \quad (1.51)$$

Kompleks anyonların olmadığı kabul edilirse, Nernst eşitliği;

$$E = E^\circ - (RT/zF)\ \ln Q \quad (1.52)$$

$$E = -1.550 - 0.0591\ pH \quad (1.53)$$

Bu açıklar ki anot elektrot (Al) daki reaksiyon termodinamik olarak pH değerine bağlıdır. Bu elektrolit ve sıcaklık ile belirlenir (www.ece.nus.edu.sg/stfpage/eleao/EE4413/t2.pdf).

1.8.3. Kinetiği

Oksit filmi boyunca geçen akım yoğunluğu

$$j = ja + jc + je \quad (1.54)$$

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**.**

$$ji = jo \exp(\beta E) \quad (1.55)$$

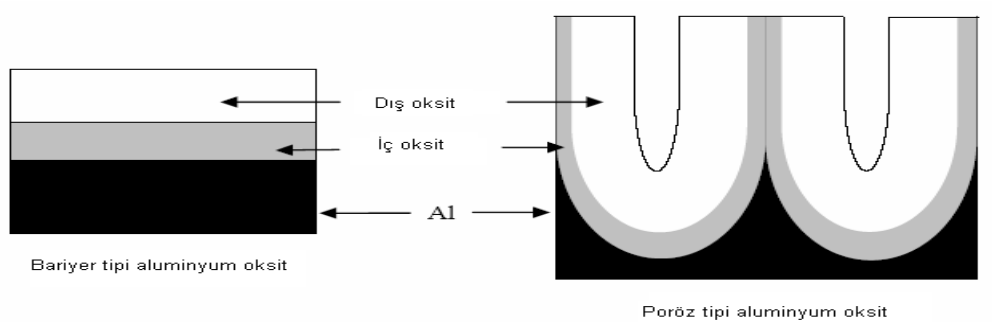
Guntherschultze-Betz eşitliğine dayanarak film oluşumunun hız-sınırlayan basamağı metal/oksit arayüzeyinden, çözelti derinliklerine veya oksit/elektrolit ara yüzeyine iyonik taşıma ile belirlenir.

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

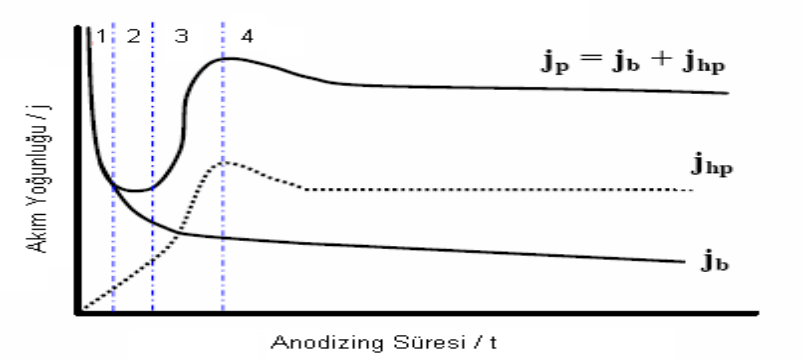


Şekil 1.2. Koruyucu ve poröz tip alumina için şematik diyagram

1.8.4.2. Uygulanan Potansiyelin Fonksiyonu Olarak Oksit Kalınlığı

Koruyucu tip alumina filmindeki 500 ~ 700 V aralığındaki anodizing 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 (www.ece.nus.edu.sg/stfpage/eleao/EE4413/t2.pdf).

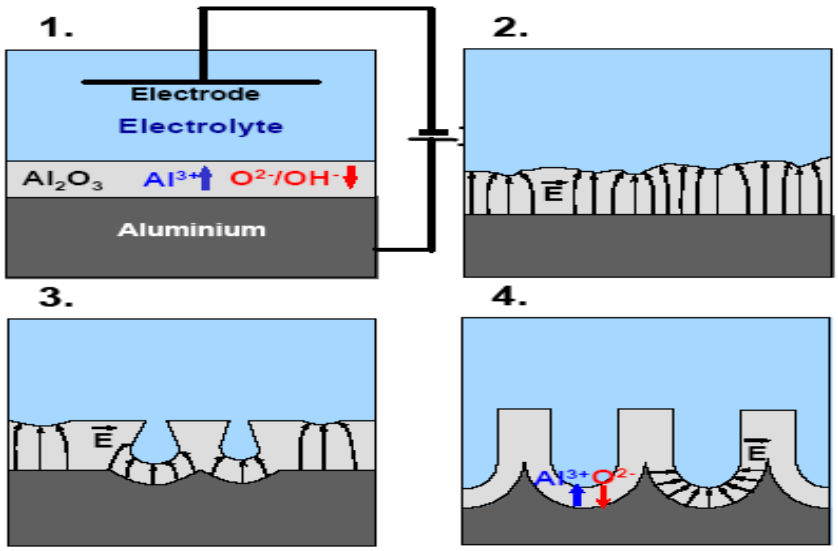
1.8.4.3. Gözenek Oluşum Mekanizması



Şekil 1.3. Sabit voltajda başlangıç büyümesi(<1saat) sırasındaki akım yoğunluğu

eğrisinin şematik diyagramı.

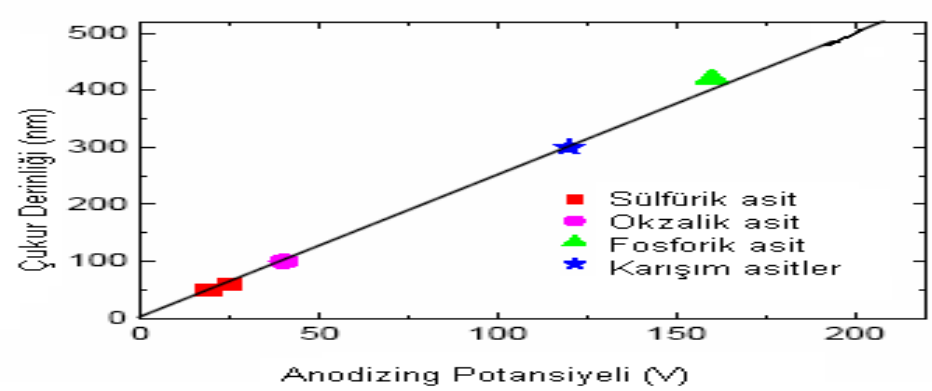
Şekil 1.3'de jb ve jp sırasıyla koruyucu film ve poröz film için akım yoğunluğunu gösterir. jph hipotetik(varsayılan) akım yoğunluğunu belirtir genellikle jp ve jb arasındaki farktır.



Şekil 1.4. Anodization 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 potansiyele ile değişen por aralığı

Şekil 1.5 kendiliğinden düzenlenen poröz alumina yapılarının sadece özel şartlar altında oluşacağını gösterir. Örneğin, şekil 1.5'de görüldüğü gibi çukur derinliği 50, 65, 100, 420 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'dir (www.ece.nus.edu.sg/stfpage/eleao/EE4413/t2.pdf).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

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

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

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

B. Yazıcı, (1995), Elektroliz yöntemi ile değişik konsantrasyonlarda sodyum sitrat içeren 0,1 M Na_2SO_4 içerisinde aluminyumun katodik davranışını incelemiştir.

Bu amaçla aluminyumun katot olduğu durumda, sistemin teorik ve deneysel ayrışma gerilimi değerini belirlemiştir. Farklı zamanlarda katot yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimlerini ve hidrojen verimini ayrıca belirlemiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre en ekonomik elektroliz sistemi için anot Pt ve katot olarak aluminyumun kullanılması önerilmiştir.

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

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

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

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

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

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

nikel florür elektrolitlerinin kullanıldığı koşullarda oluşturulan anodik kaplamada porların oksit/hidroksit tabakasıyla kapandığını belirlenmişlerdir.

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

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

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

A. Mozalev ve ark., (2001), %99,99 saflıktaki Al elektrotlara 293^oK'de 10-400 mA/cm^2 sabit akım yoğunluklarında 0,4 mol/dm^3 $H_2C_2O_4$ elektrolitinde anodizing işlemi uygulamışlardır. Anodik oksitin yapısını SEM ile aydınlatmışlardır. Anodizing işlemi uygulamasında elektroliti karıştırmanın etkisini incelemişlerdir. Ayrıca elektrolite farklı konsantrasyonlarda NH_4F ilave ederek anodizing voltajı

üzerine etkilerini belirlemişlerdir. NH_4F çözünmesiyle oluşan F^- iyonlarının H^+ iyonlarıyla HF molekülü oluşturduğunu ve HF'lerin anodik oksitteki porları tıkadığını belirlemişlerdir.

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

$F^- + 6H_3O^+$ ---------> $HF + H_2O$

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

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

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

P. Bocchetta ve ark., (2002), Anodizing yöntemiyle 0,15 M okzalik asit çözeltisinde aluminyum oksit membran oluşturmuşlardır. SEM analizleri oksit tabakasının metal ara yüzeyi ile çözelti ara yüzeyinin farklı yapılarda olduğunu göstermiştir. Oksitin bariyer tabakasının fosforik asit çözeltisinde çözünmesinden sonra metal ara yüzeyinde yaklaşık 90 nm'lik dairesel çukurlar tespit etmişlerdir. Por sayısının sıcaklıktan bağımsız olduğunu ve yaklaşık 4.10^3 por/m^2 olduğunu belirlemişlerdir.

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^oC olarak belirlemişlerdir.

V. Moutarlier ve ark., (2003), Sülfürik asit anodizing işleminde molibdatın konsantrasyonuna bağlı olarak Al_2O_3 oluşumunu ve korozyon davranışlarını incelemişlerdir. 150 g/L H_2SO_4 çözeltisine farklı konsantrasyonlarda Na_2MoO_4 (0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 M) ilave ederek anodizing çözeltisi oluşturulmuştur. 2024 Al alaşımlar siklik voltametri yöntemiyle anodik oksitle kaplanmıştır. Oluşturulan kaplama kalınlığı SEM ile tespit edilmiştir. Artan molibdat konsantrasyonu ile anodik film kalınlığı belirgin bir artış göstermiştir. Anodizing uygulanan aluminyum örneklerin NaCl çözeltisinde akım potansiyel davranışlarını incelemişlerdir. 0,01 M'dan 0,1 M'a kadar molibdat içeren anodizing çözeltisinde oluşturulan örneklerin korozyon potansiyellerinde çok fazla değişim gözlenmezken, 0,2 M ve 0,5 M'lık çözeltilerde aynı işlemlerle oluşturulan anodik oksit kaplamanın korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere ulaştığını belirlemişlerdir. Ayrıca bu örnekler için EIS sonuçları, anodik oksitin bariyer tabaka direnç değerinin molibdat konsantrasyonuna bağlı olarak arttığını göstermiştir.

J. Ren ve ark., (2003), Anodizing uygulanmış 2024 aluminyum alaşımın farklı derişimlerdeki NaCl çözeltilerinde, korozyon sonucu oluşan çukurların yapısını ve elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. 2024 aluminyum alaşımı 180 g/L H_2SO_4 çözeltisinde 20^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. Mato ve ark., (2003), Ta-Cu alaşımı kullanılarak, anodizing işlemiyle oluşturulan oksit özelliklerine alaşımın bakır yüzdesinin etkilerini araştırmışladır. %57'ye kadar farklı oranlarda bakır içeren alaşımlar kullanılmıştır. Anodizing işlemi pentaborat çözeltisinde, 293 ^{o}K'de gerçekleştirilmiştir. Bakır oranı düşük olan alaşımlarda oksit özellikleri talyum oksitin özelliklerine benzemektedir. Bakır iyonları, Ta^{+5} iyonundan daha hızlı göç edebildiğinden anodik oksitin yüzeyine ulaşabilmektedir. Bu çalışmada ayrıca %1,5 bakır içeren Ta-Cu alaşımında farklı akım yoğunluklarında (1; 0,1; 0,01 mA/cm^2), oksijenin oluşumundan kaynaklanan kabarcıklar değerlendirilmiştir. Akım yoğunluğu azaldıkça kabarcıkların miktarı artmaktadır. %12 ve %57'lik alaşımlarda oksijen kabarcıkları, oksit üzerinde çatlakların oluşumuna neden olmuştur. Limit anodizing voltajında, oksijen kabarcıklarının oksit üzerinde neden olduğu zarar ve çatlaklar en aza inmiştir.

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

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

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

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

A.I. de Sa ve ark., (2005), Pülverizasyon tekniği kullanarak %21,31 ve 44 oranlarında Nb içeren aluminyum alaşımlar elde etmişlerdir. Bu alaşımların 0,1 M amonyum pentaborat çözeltisinde anodizing davranışını ve dielektrik özelliklerini

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

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

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.

I. Tsangaraki ve ark., (2006), Sülfürik asit içerisinde AA5083, AA6111 alaşımlara ve saf aluminyuma, 15 V potansiyelde elektrolitik renklendirme işlemi uygulamışlardır ve ısıl işlemlerin etkisini araştırmışlardır. Alaşım türleri, kaplama porlarına depolanmanın hızını etkilemiştir fakat kalitatif özellikleri ve elektrolitik

renklendirme mekanizmalarını etkilememiştir. Saf aluminyumun depolama özelliğinin alaşımlara kıyasla daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Anodizing işlem sıcaklığının ve poröz tabaka kalınlığının artışı, elektrolitik renklendirme uygulamasında önemlidir. Anodizing voltajının alaşımlar üzerindeki etkisi saf aluminyuma kıyasla daha düşüktür. Voltaj poroziteyi belirler elektrolitik renklendirme süresince akımın etkisi saf aluminyumda alaşımlara kıyasla daha fazladır.

A. Jagminas ve ark., (2007), Çalışmalarında, florür içeren çözeltilerde aluminyum yüzeyinde, yüksek yoğunluklu ve lifli yapıda anodik oksit filmleri oluşturmuşlardır. Lifli yapıda oluşturulan aluminyum oksit filmlerin dikey kesitleri taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) incelenmiştir. Bu yöntem hem ucuz olması hem de oluşturulan oksitin özelliklerinin kolay kontrol edilebilmesi bakımından avantaj sağlamaktadır.

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

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

3. MATERYAL METOT

3.1. Materyal

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

Avometre : Elektroliz işlemi sırasında devreden geçen akımın izlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

Termostat : Elektrolit sıcaklığının sabit tutulması için kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotları : Çalışma elektrotları olarak;

1. Elektrokimyasal olmayan yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan 5x2x0,1 cm ebatlarında aluminyum levha elektrotlar
2. Elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan silindir aluminyum elektrotlar

i. Çıplak aluminyum

ii. Yüzeyi oksit ile kaplı aluminyum

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

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

Elektrolit : Anodizing işleminde, analitik saflıktaki sülfürik ve borik asitten hazırlanan 0,4 M H_2SO_4 + 9 g/L H_3BO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Korozyon testlerinde %3,5 (w/V) NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

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

Manyetik karıştırıcı : Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Mekanik parlatıcı : Elektrot yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2. Metod

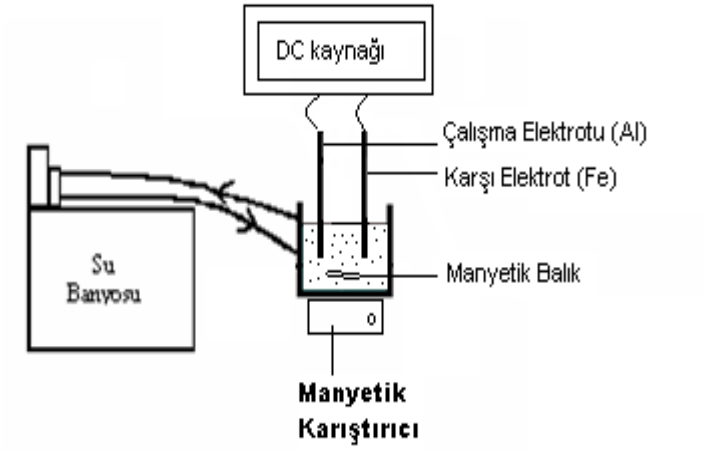
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Elektrokimyasal olmayan yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan çalışma elektrotları, aluminyum levhadan 5x2x0,1 cm ebatlarında kesilerek oluşturulmuştur.

Elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere çalışma elektrotlarını hazırlamak için; 0,5 cm çapında silindirik aluminyum 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 çalışma elektrotlarının yüzey alanı 0,196 cm^2'dir.

3.2.2. Anodizing İşlemleri

0,4 M H_2SO_4 + 9g/L H_3BO_3 elektrolitinde aluminyumun anodizing işlemi için uygun potansiyel, süre ve sıcaklığı belirlemek amacıyla Şekil 1'de gösterilen sistemden yararlanılmıştır. Anodizing işleminde kullanılan bu sistemde anot; aluminyum, katot olarak; demir elektrotlar kullanılmıştır. İşlem süresince çözelti manyetik karıştırıcı ile her deneyde aynı ve sabit hızla 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 destile su ile durulandıktan sonra korozyon testlerini uygulamak için % 3,5 NaCl çözeltisine daldırılmıştır.

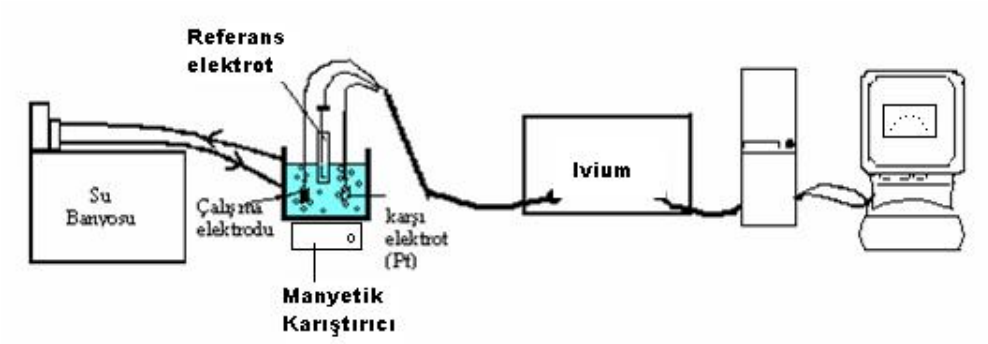


Şekil 3.1. Anodizing işleminde kullanılan sistem

3.2.3. Korozyon Testleri

3.2.3.1. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.2'de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği

Bu ölçümler üç elektrot tekniğinden yararlanılarak, atmosfere açık koşullarda ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sistemde çalışma elektrotu olarak anodizing işlemi uygulanmış ve uygulanmamış olan aluminyum elektrotlar kullanılmıştır.Karşı elektrot Pt, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrotdur ($Ag,AgCl/Cl^-$). %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan elektrotlara açık devre potansiyelleri değerinde 10^5 – 10^{-3} Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak elektrolit karıştırılmadan, ac impedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Açık devre potansiyelleri (Eocp) ve polarizasyon dirençleri (Rp) belirlendikten sonra -1,8 ile -0,5 V aralığında 5 mV tarama hızı ile akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu işlem sırasında elektrolit her deneyde aynı ve sabit hızla karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar yorumlanarak en uygun kaplama koşulları belirlenmiştir. Belilenen koşullarda oluşturulan kaplamanın zamanla değişen (0-30 gün) açık devre potansiyelleri, polarizasyon dirençleri , ac impedans eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca başlangıçta ve 30.günde akım- potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

3.2.3.2. Elektrokimyasal Olmayan Ölçümler

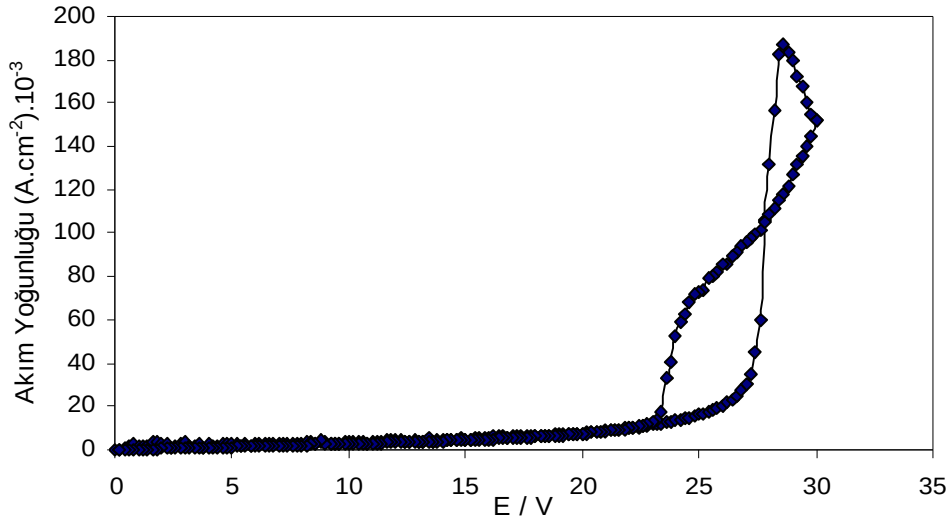
Elektrokimyasal olmayan ölçümlerde kullanılacak elektrotların yüzeyleri kimyasal işlemlerle temizlenmiştir. Bu amaçla elektrotlar sırasıyla, 0,1 M H_3PO_4; 0,1

M HCl; 0,1 M H_2SO_4; çözeltilerinin her birinde 30 saniye bekletilmiştir ardından destile su ile 2 kez yıkanmıştır, etüvde 105^oC'de kurutulmuştur ve desikatörde soğutulduktan sonra hassas terazide kütleleri belirlenmiştir. Elektrotlara uygulanacak anodizing işleminin, metallerin korozyon davranışlarına etkisini kıyaslayabilmek için çalışma elektrotları iki gruba ayrılmıştır, birinci gruptaki elektrotlara iki elektrot tekniği ile anodizing işlemi uygulanmıştır (Şekil 1). İşlemden sonra elektrotların kütleleri aynı yöntemle belirlenmiştir. İkinci gruptaki elektrotlar işlem görmemiştir. Anodizing işlemine tabi tutulan elektrotlar ile tutulmayanların korozyon davranışının kıyaslanması amacıyla her iki tip elektrot da %3,5 NaCl çözeltisi içinde, atmosfere açık koşullarda, oda sıcaklığında, farklı sürelerde bekletilmiştir. Bekleme sürelerinin sonunda elektrotlar tekrar sabit tartıma getirilmiş ve kütleleri belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi

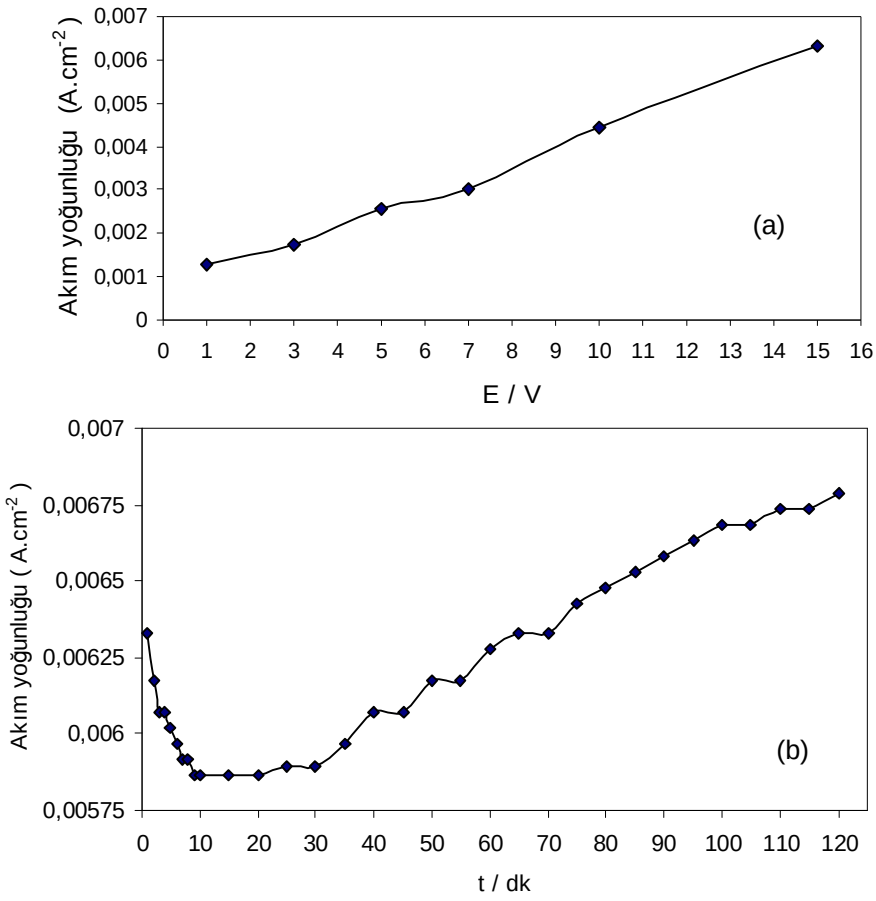
Anodizing işlemi için 0,4 M H_2SO_4 + 9g/L H_3BO_3 elektrolit çözeltisine daldırılan aluminyum elektrotlara uygulanacak anodik potansiyeli belirlemek amacıyla 0,2 V/dk tarama hızı ile Şekil 4.1 de gösterilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi elde edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 15 volta kadar elektroliz hücresinde belirgin bir akım artışı yoktur. Ancak bu potansiyelden sonra hızlı bir akım artışı oluşmaktadır. Bu nedenle anodizing işleminin başladığı potansiyel 15 V olarak belirlenmiştir. 30 volttan itibaren geriye dönüşte de aynı değişim görülmektedir.



Şekil 4.1. Aluminyumun, 0,4 M H_2SO_4 + 9g/L H_3BO_3 çözeltisindeki akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri

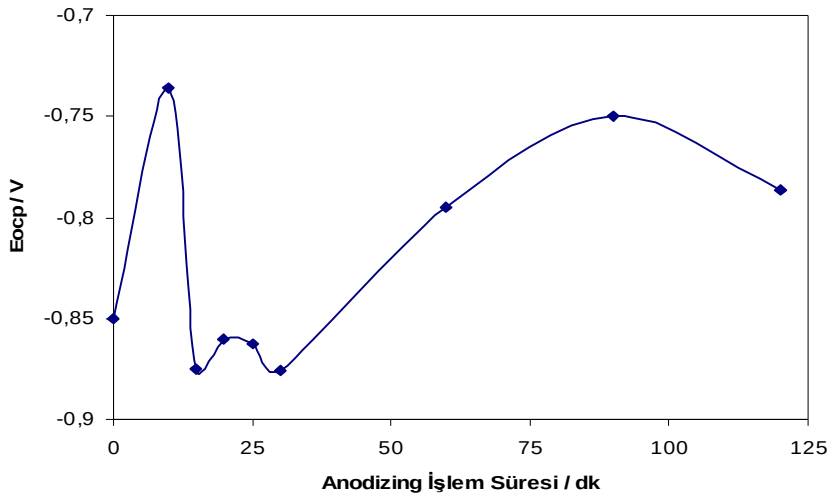
Şekil 3.1 'de görülen deney düzeneğine 0-120 dk süre ile 15 V sabit potansiyel uygulanmıştır. İşlemin ilk beş dakikasında 15 V potansiyele ulaştıktan sonra (Şekil 4.2.a.), 120 dakika boyunca potansiyel sabit tutulmuştur (Şekil 4.2.b.). Şekil 4.2.a'da görüldüğü gibi uygulanan potansiyel arttığında, sisteme ait akım yoğunluğu da artmaktadır ve ilk 5 dakika sonunda 15 V potansiyele ulaşıldığında akım yoğunluğu değeri $6{,}327.10^{-3}$ A / cm^2 olmaktadır. Bu potansiyel değeri sabit tutulup zamanla akım yoğunluğundaki değişim gözlendiğinde; ilk 10 dakika boyunca akım yoğunluğu azalmaktadır. 10. dakikadan 30. dakikaya kadar geçen sürede akım yoğunluğu değerlerinde belirgin bir fark gözlenmezken, 30. dakikadan itibaren

sistemin akım yoğunluğu artmaktadır. 15 volt sabit potansiyel altında sistemin 120. dakikadaki akım yoğunluğu değeri $6{,}8.10^{-3}$ A / cm^2 olmaktadır (Şekil 4.2). Aluminyum yüzeyinin oksit ile kaplanmasını sağlamak için uygulanacak işlem sürelerini belirlemek amacıyla, zamanla değişimi takip edilen akım yoğunluğu değerlerinden yola çıkılarak, anodizing işlem süreleri; 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120 dakika olarak seçilmiştir. Anodizing işlemi ile oluşturulan oksit özellikleri uygulanan potansiyele, uygulama süresine, elektrolit türü , derişimine ve sıcaklığa bağlı olarak farklılık oluşturduğu literatürlerde belirtilmektedir (Suay ve ark, 2003; Moutarlier ve ark, 2003; Bensalah, 2007)



Şekil 4.2. Aluminyumun 0,4 M H_2SO_4 + 9g/L H_3BO_3 elektrolit çözeltisinde ilk beş dakika boyunca akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri (a). 15 V 'da akım yoğunluğu- zaman değişimleri (b).

Bu sebeple farklı uygulama sürelerinde oluşturulan aluminyum oksitlerin dayanımlarını belirlemek, en uygun anodizing zamanının tespit edilmesi amacıyla, 22±2 ^{o}C sıcaklıkta %3,5 NaCl çözeltisinde aluminyum elektrot ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanarak anodik oksit ile kaplanan elektrotlara ait açık devre potansiyelleri (Eocp), Nyquist ve Bode eğrileri, polarizasyon dirençleri (Rp) ve akım- potansiyel eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.3- 4.11).



Şekil 4.3. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda 2 saat bekletilen Al/Al_2O_3 elektrotlarının açık devre potansiyellerinin anodizing işlem süreleri ile değişimleri

%3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta, atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, 2 saat bekletilen çıplak aluminyum ve farklı sürelerde anodizing işlemiyle oluşturulan, anodik oksit kaplı aluminyum elektrotların açık devre potansiyellerinin uygulama süreleri ile değişimleri Şekil 4.3'de verilmiştir. 10, 60, 90, 120 dakika anodizing işlemine tabi tutulan elektrotların açık devre potansiyelleri, çıplak aluminyum elektrota kıyasla daha soy potansiyellere kaymıştır.

4.1.1. Anodizing İşleminde Uygun Potansiyelin Belirlenmesi

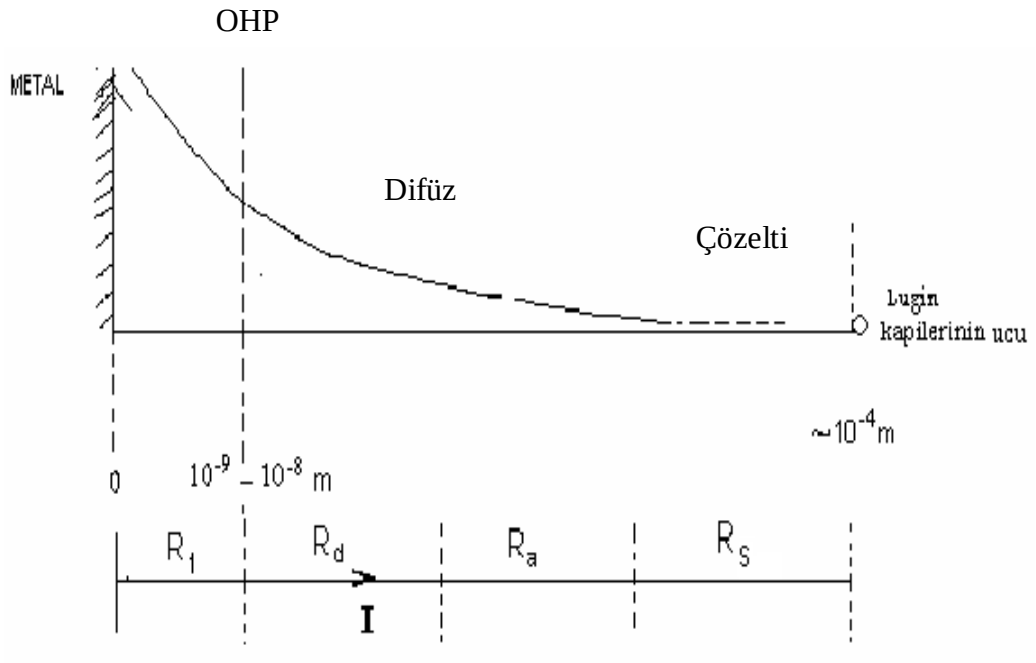
4.1.1.1. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen AC İmpedans Ölçümleri

AC impedans yöntemi ile metal yüzeyinde uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmediğinden metalin direnci ve yüzey yapısı ile 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 edinilebilmektedir (Erbil, 1987). Alternatif akım yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrileri, eşdeğer devre modelleri ve devre elemanları anodizing uygulanan aluminyumun dayanımlarının açıklanmasında yol göstericidir (Scully, 1993).

Metal / çözelti ara yüzeyi Şekil 4.4' 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. Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta, aluminyum yüzeyinde oluşan ince oksit filmi gerçek bir kondansatöre yakın özellik göstermektedir.



$R_p = R_t + R_d + R_a + R_s$

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 4.4. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 2002)

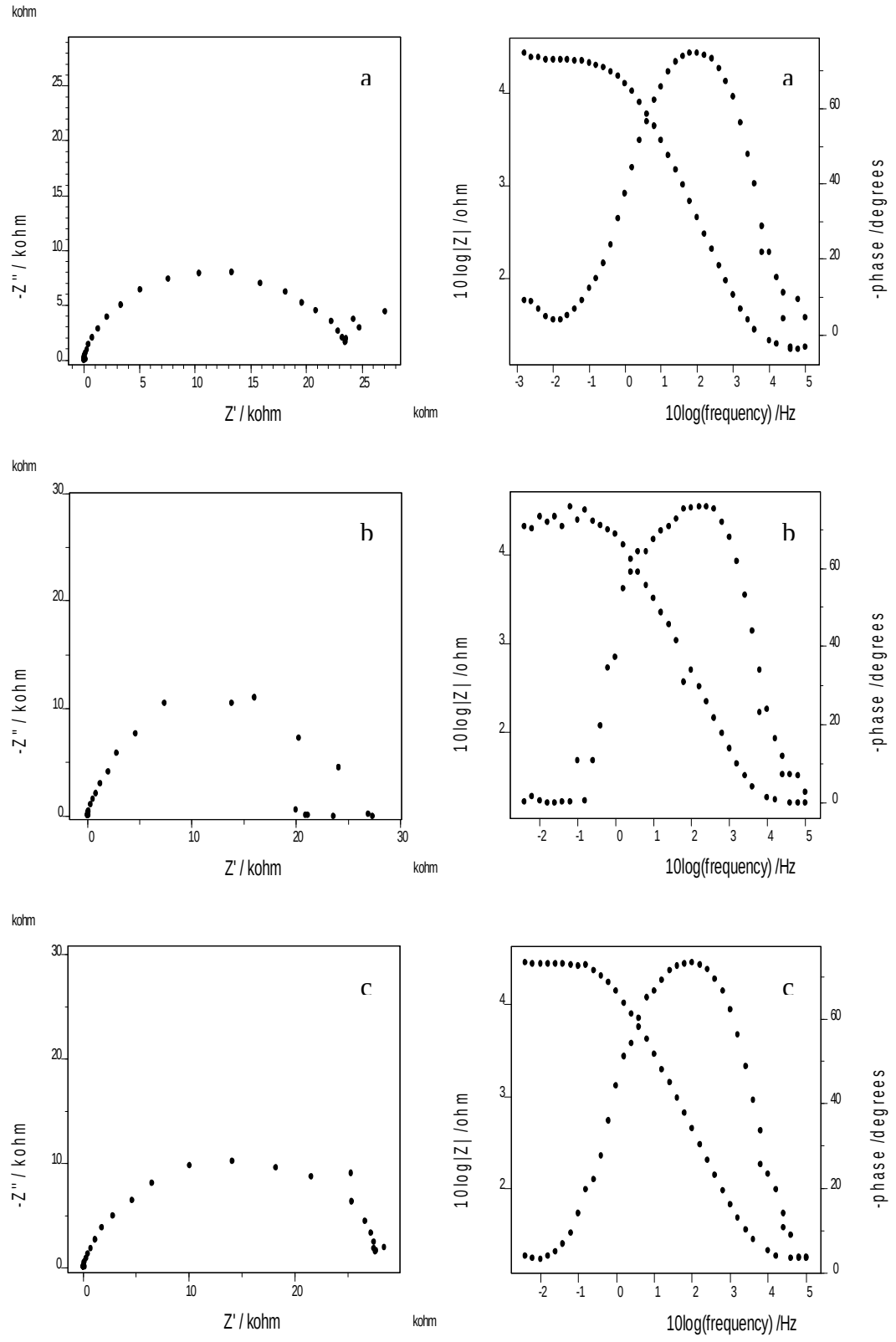
Aluminyum yüzeyindeki ince oksit filmi dışında kalan poröz oksit ve difüz tabakanın toplam kapasiteye katkısı önemsiz kalmaktadır. Oysa herhangi bir basit sistemde, örneğin metal/çözelti sisteminde difüz tabakanın etkisi önemli olmakta ve metal / çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek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

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

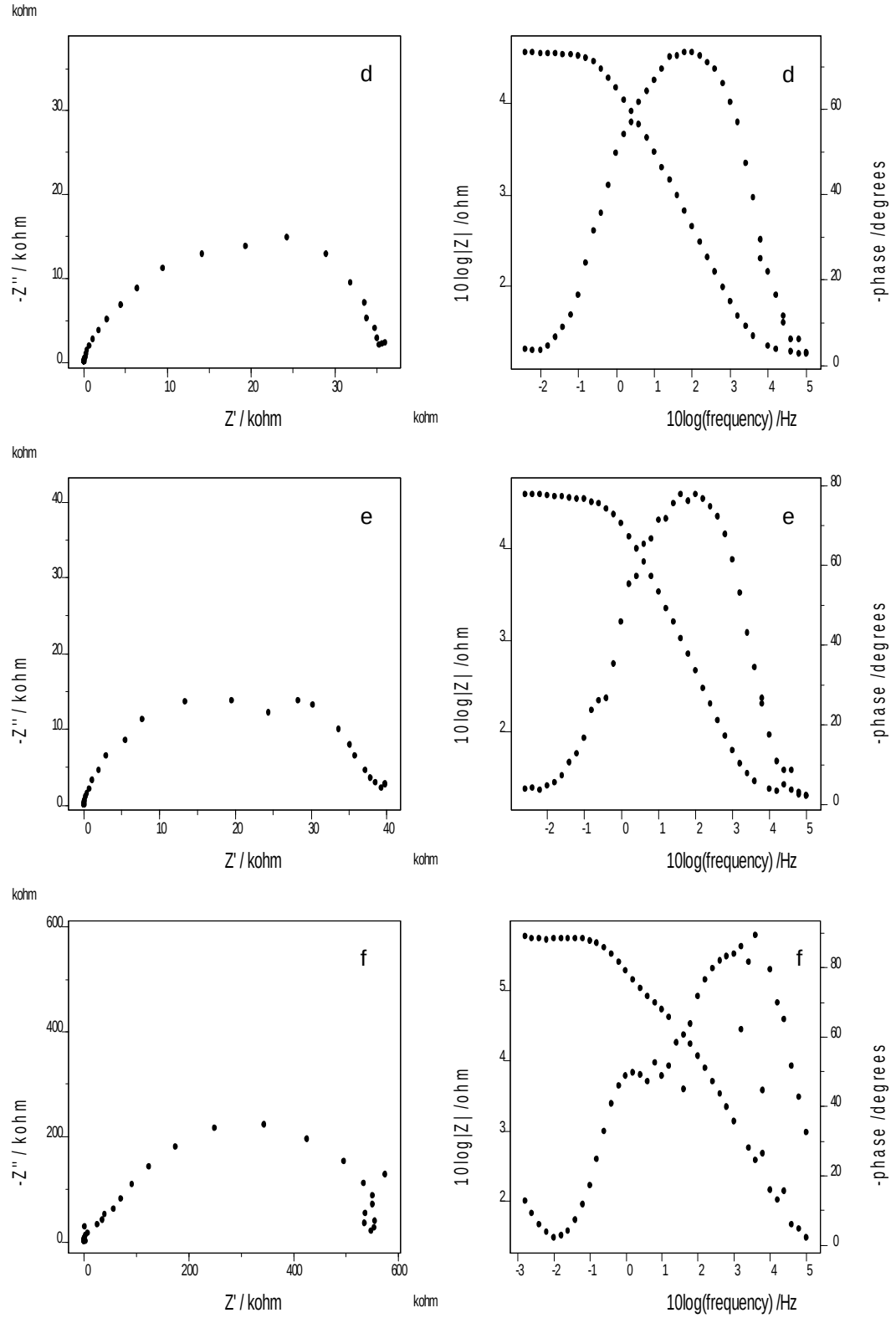
Şekil 4.5'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum(a) ve farklı sürelerde 10 dk(b), 15 dk (c), 20 dk(d), 25 dk (e), 30 dk (f), 60 dk(g), 90 dk (h), 120 dk(ı) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Çıplak aluminyum (a) 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 (~2,42.10^{4} Ω) yüksek olup, metal yüzeyinde kendiliğinden oluşan Al_2O_3 (yaklaşık 25 A^{o} kalınlığında, Erbil, 1971), direnci bu oksit tabakası içerisindeki iyon difüzyonuna karşı gösterilen tüm dirençler, yük transfer direnci, polarizasyon direncini verir. Şekil 4.5.a da görülen eğri ile farklı sürelerde anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlara ait eğrilerin (4.5.b-ı) kıyaslanması; malzemenin, çalışılan ortamdaki (%3,5 NaCl) direncine anodizing işleminin dayanımı hakkında bilgi verir. 10 dakikalık anodizing işleminin ardından aluminyum, açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde saçılan yarı eliptik bir şekil görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri ~2,69.10^{4} Ω'dur (Şekil 4.5.b). 15 dakikalık anodizing işleminin ardından elde edilen eğriye bakıldığında, yarı eliptik lup görülmektedir ve belirlenen direnç değeri ~2,84.10^{4} Ω'dur (Şekil 4.5.c). Anodizing işlem süresinin 20 dakika olduğu koşulların ardından aluminyum elektrota ait Nyquist ve Bode eğrileri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp, orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan yarı eliptik lup görülmektedir. Belirlenen direnç değeri ~3,60.10^{4} Ω'dur (Şekil 4.5.d). 25 dakikalık anodizing işleminin ardından elde edilen eğriye bakıldığında, yarı eliptik bir eğri görülmektedir ve belirlenen direnç değeri ~3,98.10^{4} Ω'dur (Şekil 4.5.e). Anodizing işleminin 30 dakika boyunca uygulandığı aluminyum elektrot için, kararlı

açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, bu potansiyelde elde edilen eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinde birbirinden tam olarak ayrılmamış iki eliptik lup görülmektedir, yarı eliptik şekil orta frekans bölgesinde devam ederek, düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra tekrar açılmıştır. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ($\sim 5{,}75.10^5$ Ω) oldukça yüksektir (Şekil 4.5.f). 60 dakikalık anodizing işleminin ardından aluminyum için belirlenen Nyquist ve Bode eğrileri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinde birbirinden tam olarak ayrılmamış iki eliptik lup görülmektedir ve belirlenen direnç değeri $\sim 2{,}86.10^5$ Ω'dur (Şekil 4.5.g). Anodizing işleminin 90 dakika olduğu koşullarda anodik oksitle kaplanan aluminyuma ait eğri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinde birbirinden tam olarak ayrılmamış iki eliptik lup görülmektedir. Eğri orta frekans bölgesinde devam ederek, düşük frekans bölgesinde saçılmaktadır. Yarı eliptik eğriden belirlenen direnç değeri $\sim 4{,}93.10^4$ Ω'dur (Şekil 4.5.h). Uygulanan en uzun anodizing süresi 120 dakikadır. Bu koşullarda kaplanan aluminyumun Nyquist ve Bode eğrileri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde birbirinden ayrılmamış yarı eliptik luplar görülmektedir. Belirlenen direnç $\sim 2{,}36.10^5$ Ω'dur (Şekil 4.5.ı). Nyquist ve Bode eğrilerinden elde edilen, çıplak aluminyumun polarizasyon direnci ile anodizing işlemi uygulanan aluminyumun polarizasyon dirençleri kıyaslandığında, anodizing işleminin metalin direncini arttırdığı görülmektedir (Şekil 4.5.a-ı).

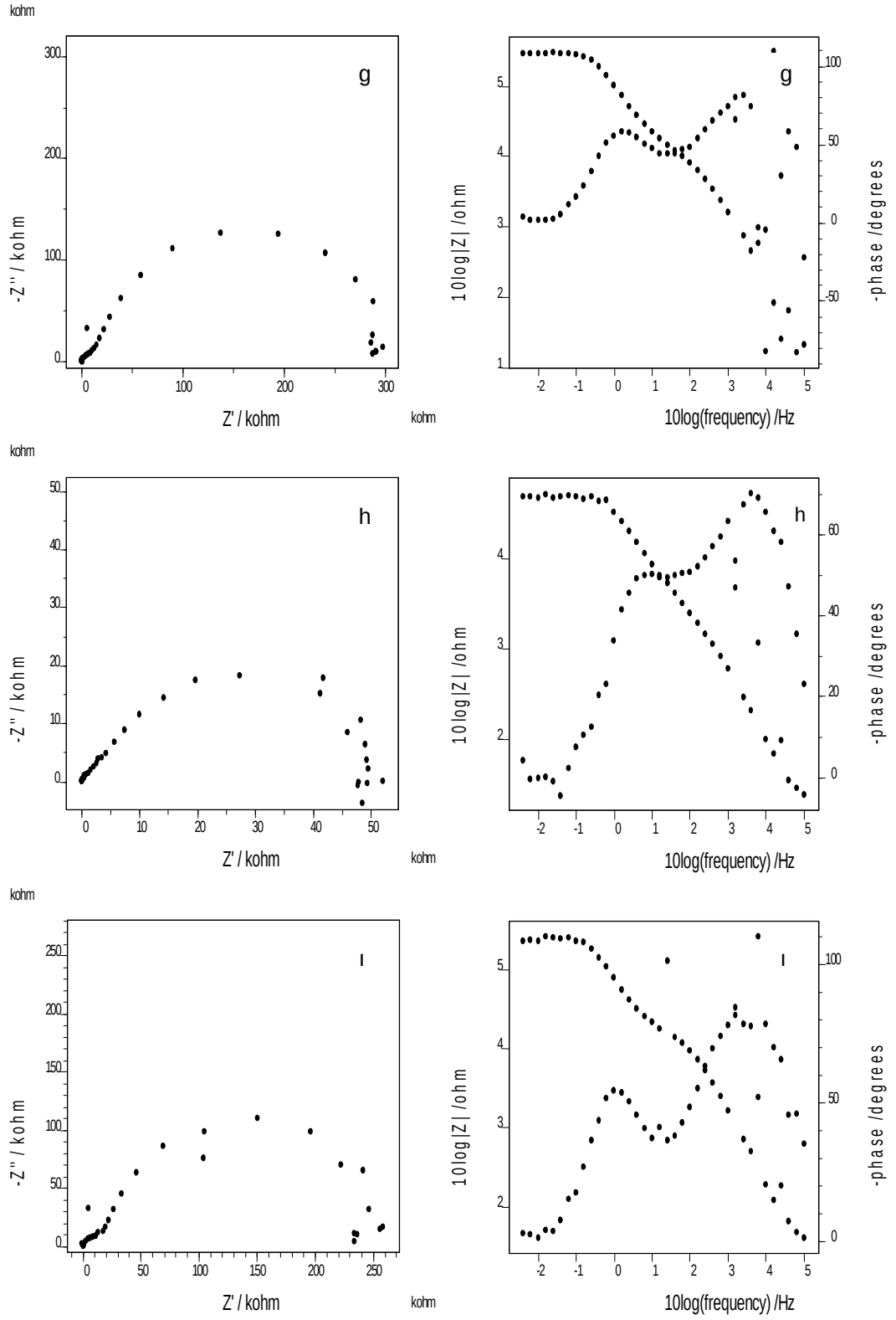
Anodizing işlemi metal yüzeyinde anodik oksit oluşumunu sağlayarak, aluminyumun dayanıklılığını arttırmıştır (Şekil 4.5.a-ı). Elde edilen Nyquist diyagramlarında yüksek frekans bölgesi, aluminyum yüzeyindeki poröz tabakanın davranışını, düşük frekans bölgesi ise bariyer tabakanın davranışını belirlemektedir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



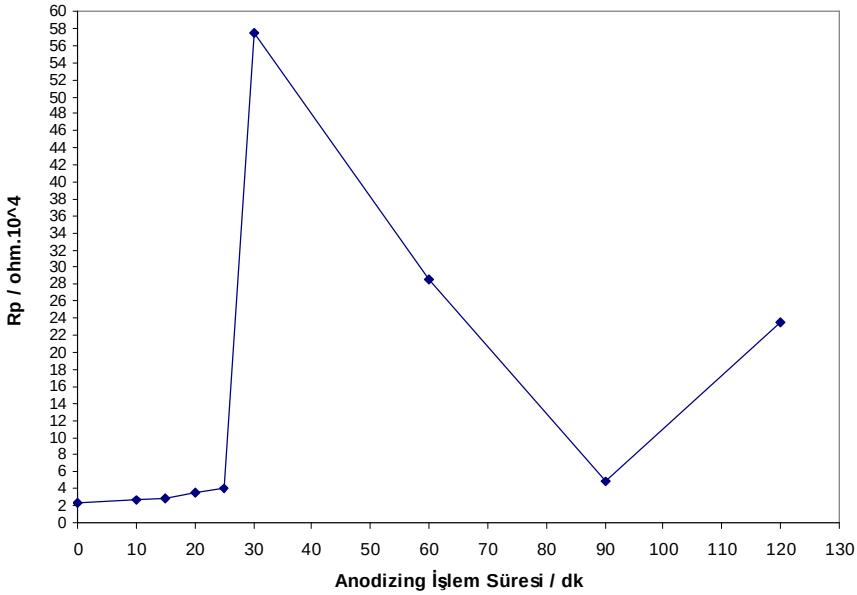
Şekil 4.5 %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum (a), farklı sürelerde 10 dk(b), 15 dk (c) anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.5. %3,5 NaCl içerisinde farklı sürelerde 20 dk(d), 25 dk (e), 30 dk (f) anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.5. %3,5 NaCl içerisinde farklı sürelerde 60 dk(g), 90 dk (h), 120 dk(ı) anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.6. %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin, anodizing işlem süreleri ile değişimleri

%3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve anodizing uygulanan aluminyum elektrotların açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Şekil 4.6'da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi en yüksek direnç değeri, 30 dakika anodizing uygulanan aluminyum elektrota aittir. Bu işlem sonrası direnç değeri yaklaşık 23,8 kat artmıştır. Anodizing işlemi uygulanmamış (çıplak) aluminyuma kıyasla işlem görmüş elektrotların tamamında Nyquist ve Bode eğrilerinden hesaplanan dirençlerin daha yüksek olduğu görülmektedir.

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.

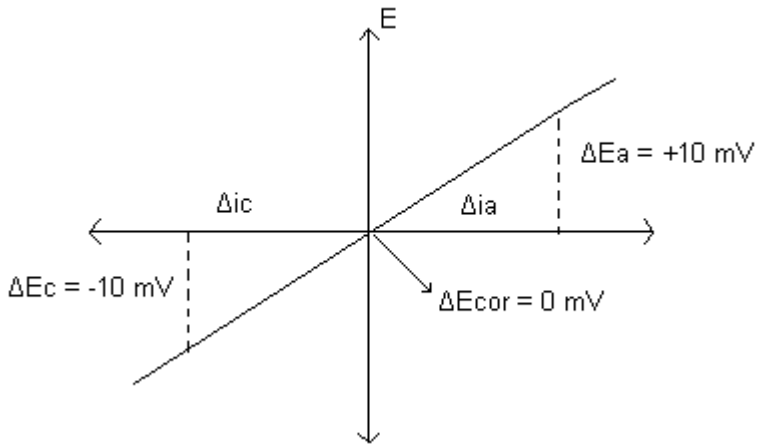
$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{i_{cor}} \cdot \frac{b_a . b_c}{2{,}3.(b_a + b_c)} \tag{4.1}$$

$$B = (b_a . b_c) / 2{,}3\ (b_a + b_c) \tag{4.2}$$

$$Rp = \frac{1}{i_{cor}} . B \tag{4.3}$$

$$i_{cor} = B . Rp^{-1} \tag{4.4}$$

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 4.7'de gösterilmiştir.

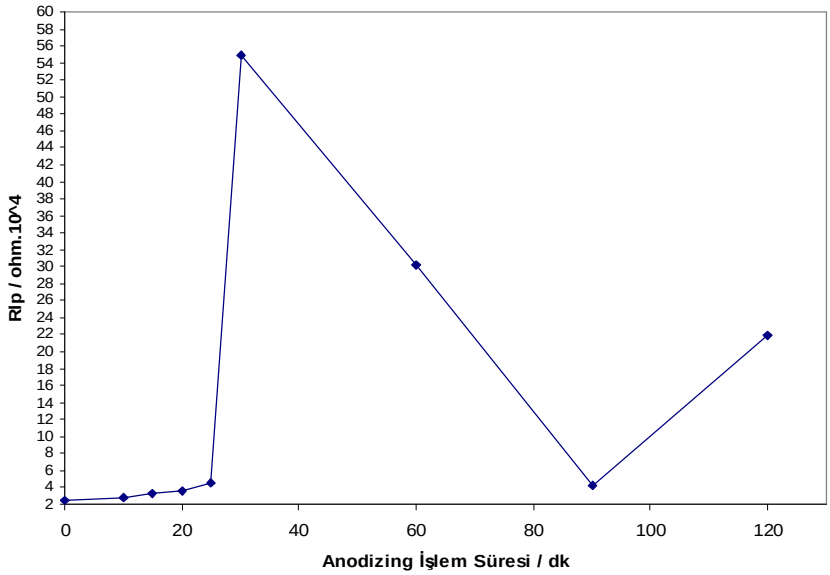


Şekil 4.7. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen akım-potansiyel eğrisi

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

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

Bu çalışmada, çıplak aluminyum ve farklı sürelerde (10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120 dakika) 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}) değerlerinin anodizing uygulama süreleri ile değişimleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



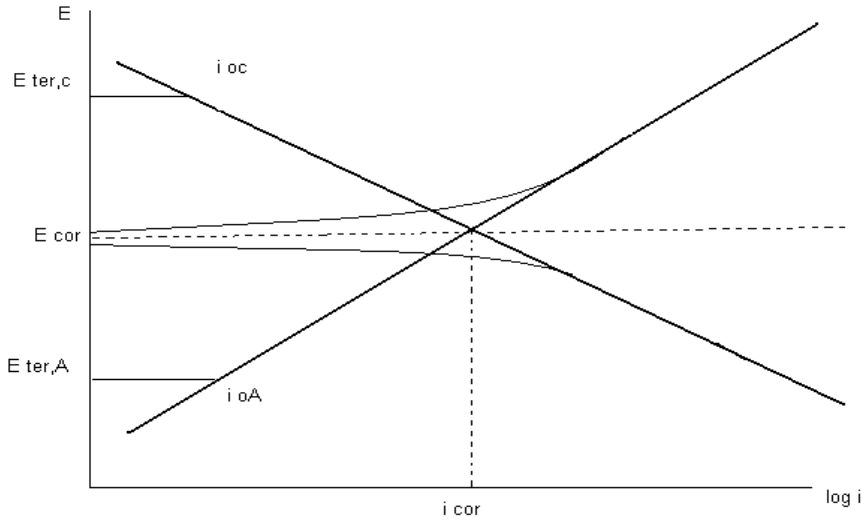
Şekil 4.8. Çıplak aluminyum ve farklı sürelerde (10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120 dakika) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençlerinin anodizing süreleri ile değişimleri

Şekil 4.8 incelendiğinde, aluminyumun %3,5 NaCl içindeki korozyonunu önlemede 30 dakika anodizing uygulaması daha etkin olmuştur. Lineer polarizasyon direnci ölçümleri ile elde edilen sonuçlara göre; tüm anodizing uygulamalarında çıplak aluminyuma kıyasla direnç değerlerinin arttığı görülmektedir. En fazla artış 30

dakikalık anodizing işlem süresine tabi tutulan aluminyum elektrota aittir ve çıplak aluminyuma kıyasla direnç yaklaşık 22,14 kat artmıştır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi direnç değerlerindeki bu artış anodizing işlemleri sonrasında aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon hızlarının azaldığını göstermektedir.

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

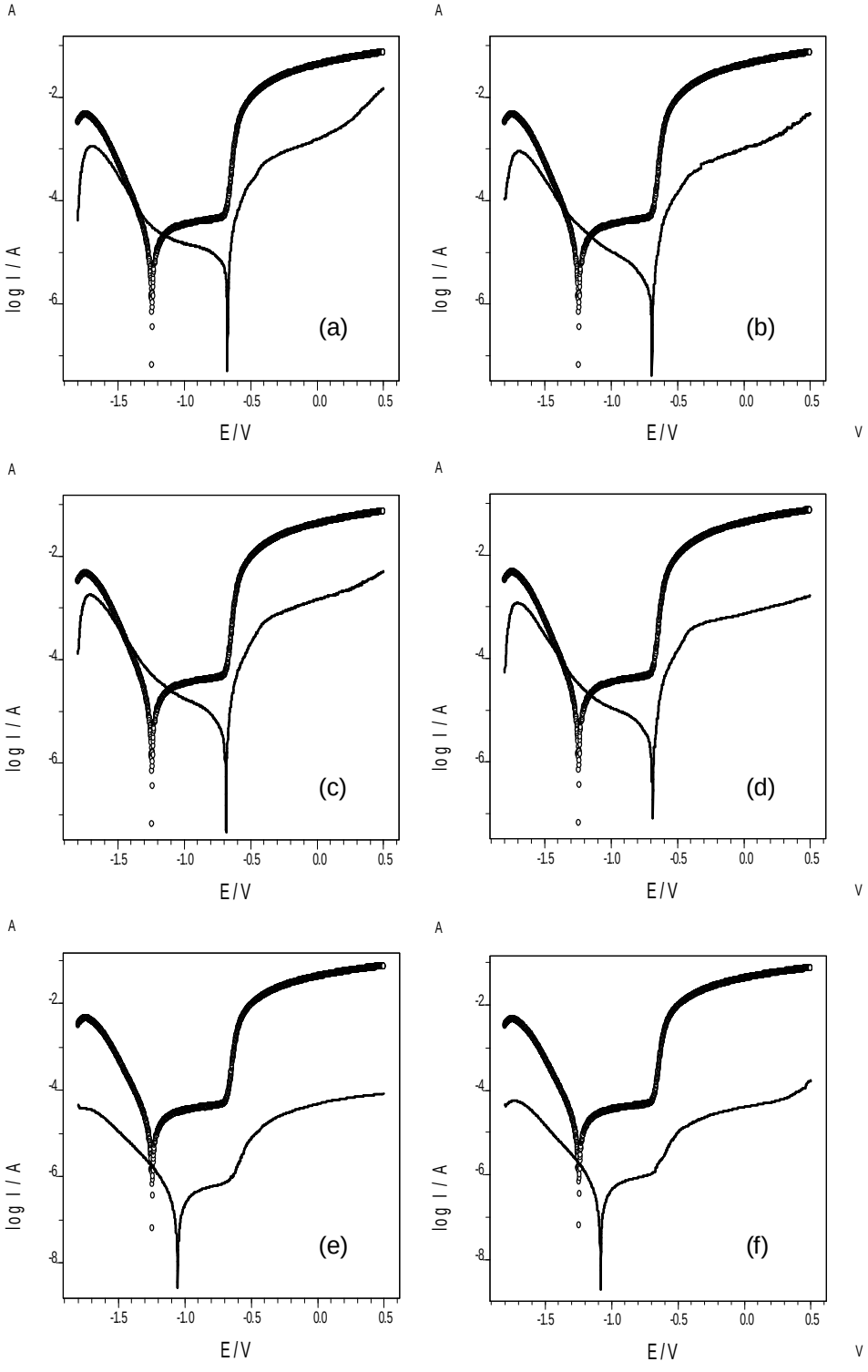
Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım, korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir (Şekil 4.9). 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.



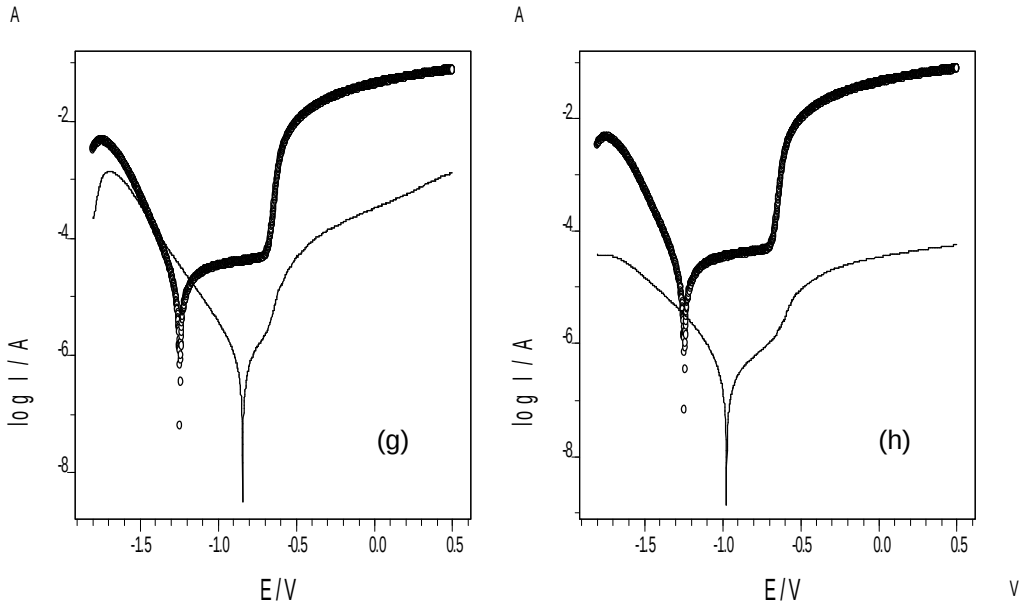
Şekil 4.9. Korozyon akımının, i_{cor} ,belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, E_{cor} , ekstrapolasyonu

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).

Bu çalışmada, çıplak aluminyum ve farklı sürelerde (10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120 dakika) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^{o}K), atmosfere açık koşullarda, sabit hızda karıştırılarak, -1,8 ile 0,5 V'luk potansiyel aralığında, 5mV/s tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.10. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 10 dk (a), 15 dk (b), 20 dk (c), 25 dk (d), 30 dk (e), 60 dk (f) anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (ooo) ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (____) sembolleriyle gösterilmiştir**.**



Şekil 4.10. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve 90 dk (g), 120 dk (h) anodizing işlemiyle elde edilen Al_2O_3' e ait akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (ooo) ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanan aluminyum (____) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.10'da çıplak aluminyum (ooo) için hesaplanan korozyon potansiyeli (Ecor) -1,245 V'tur. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; ~-1,30 V ile ~-1,65 V arasında oluşacak olası katodik olay hidrojen indirgenmesidir.

$$2H^+ + 2e^- \text{ ----->} H_{2\,(g)} \quad E = -\,0{,}0592\ pH \quad (P_{H_2} = 1atm) \qquad (4.5)$$

Şekil 4.10'da anodizing uygulanmamış olan (çıplak) aluminyum için (ooo), katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,747 V'a kadar olan bölgede akım, artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. Çıplak aluminyum için -1,747 V potansiyelde gözlenen akım değeri 4,720 mA iken -1,800 V da bu değer azalarak 3,237 mA olmuştur. Çıplak aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, aluminyum yükseltgenerek Al^{+3}'e dönüşmektedir. Bu durumda akım, korozyon potansiyelinden (-1,245 V) -1,100 V'a kadar artmakta ve -1,100 V'da 0,027 mA olmaktadır. -1,100 V ile -0,702 V potansiyel aralığında akımın çok fazla değişmediği potansiyel bölgesi pasif bölge

olarak nitelendirilebilir, çünkü bu bölgede akım değişimi yaklaşık olarak 0,020 mA kadardır. Bu pasiflik bölgesinin aluminyum hidroksit/oksitten meydana geldiği düşünülen bariyer tabakadan kaynaklanması olasıdır. -0,702 V'da akım değeri 0,050 mA iken daha soy potansiyellere ilerledikçe pasifliğin ortadan kalktığı ve akımın hızla arttığı görülmektedir, -0,668 V'da akım değeri 0,105 mA olmaktadır. -0,702 V ile -0,668 V potansiyel aralığında akımdaki hızlı artışın nedeni pasifliği sağlayan bariyer tabakanın, anodik potansiyel altında bozulmasından kaynaklanabilir. Bu sebeple aluminyum bu anodik potansiyelde pasifleşemediğinden, tekrar çözünmeye uğramakta ve dolayısıyla akım değeri artmaktadır. -0,500 V'daki akım değeri 9,614 mA iken daha anodik potansiyellere polarizlenen aluminyumun akım değerlerindeki artış miktarı küçülmüştür (Şekil 4.10'da ooo). Bu durum tam olarak pasifleşme olarak nitelendirilmese de -0,702 V ile -0,668 V potansiyel aralığındaki artışa kıyasla, malzemenin çözünme hızı yavaşlamaktadır. -0,500 V'dan daha soy potansiyellerde aluminyumun gösterdiği akım-potansiyel davranışı, metal yüzeyindeki oksit tabakanın üzerindeki poröz tabakadan 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, 2003, www.metalast.com). Çıplak aluminyumun 0 V potansiyelindeki akım değeri 43,515 mA iken 0,500 V potansiyele ulaşıldığında gözlenen akım 75,198 mA olmaktadır. Aluminyumu korozyona karşı korumak amacıyla, yüzey eloksal teknik olan anodizing işlemine tabi tutulduğunda; çıplak aluminyum için -1,245 V olan korozyon potansiyeli (Ecor) değeri, 10 dakikalık anodizing işlemi sonunda, -0,693 V olmaktadır. En uygun anodizing süresinin belirlenmesi amacıyla, bölüm 4.1'de, Şekil 4.2'den belirlenen anodizing süreleri (10, 15, 20, 25, 30, 60, 90,120 dakika) uygulanmıştır. 10, 15, 20, 25 dakika anodizing uygulamalarında akım-potansiyel davranışında çok fazla değişiklik gözlenmemiştir.

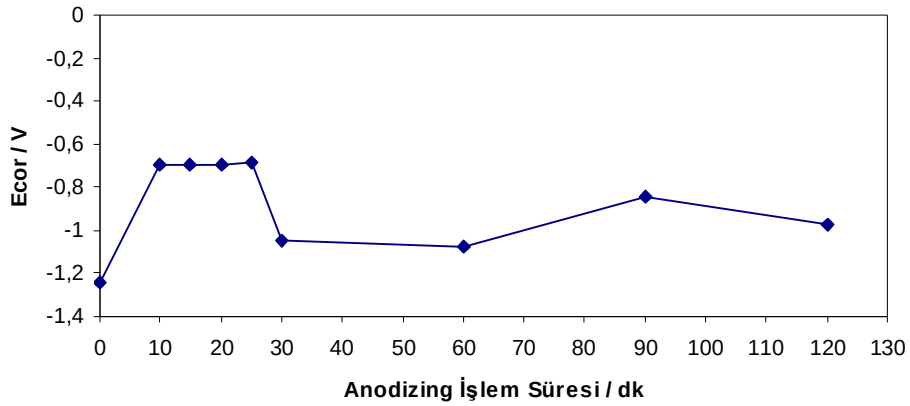
Bu sürelerde sistemlerin korozyon potansiyelleri sırasıyla; -0,693 V, -0,697 V, -0,692 V , -0,683 V olmaktadır. Şekil 4.10.a'da görüldüğü gibi 10 dakikalık anodizing işlemi uygulanan aluminyum için, korozyon potansiyelinden (-0,693 V), -0,786 V'a kadar olan bölgede oksijen indirgenmesi meydana gelmektedir. -0,786 V ile -1,140 V potansiyel arasında oksijen için sınır akımı gözlenmektedir. Akım değerleri; -0,786 V'da 0,010 mA iken -1,140 V'da 0,020 mA'dir. -1,140 V ile -1,640 V potansiyel aralığında hidrojenin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Katodik yöne doğru potansiyel arttırılırken ~-1,695 V'a kadar olan bölgede akım artış göstermesine rağmen, bu potansiyelden sonra akım azalmıştır. -1,695 V'da akım 1,120 mA iken bu potansiyelden -1,800 V'a kadar bu değer azalarak -1,800 V'da 0,041 mA olmuştur. Korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru potansiyel arttırıldığında, 10 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için, çıplak aluminyumda -1,100 V ile -0,702 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, görülmemektedir. Bu durumun nedeni; anodizing işlemi sırasında uygulanan yüksek potansiyel (15 V) sebebiyle bariyer tabakanın deformasyonu olabilir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha soy potansiyellere doğru, anodik akım değerleri artmaktadır fakat bu değerler çıplak aluminyuma ait akım değerleriyle kıyaslandığında sistemden daha az akım geçtiği görülmektedir. -0,500 V'da çıplak aluminyuma ait anodik akım değeri değeri 9,614 mA iken 10 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda bu değer 0,227 mA olmaktadır. 0 V değerleri kıyaslandığında çıplak aluminyum için 43,515 mA olan akım değeri 10 dakika anodizing uygulanan aluminyumda 1,573 mA'dir. 0,500 V'da ise; çıplak aluminyumun 75,198 mA olan akım değeri 10 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumda 15.195 mA olmaktadır (Şekil 4.10.a). Şekil 4.10.a– d incelendiğinde, 10, 15, 20, 25 dakikalık anodizing işlem sürelerinin ardından aluminyumun akım-potansiyel davranışının fazla değişmediği görülmektedir. Bu işlem sürelerinin hepsi, çıplak aluminyum ile kıyaslandığında (Şekil 4.10.a-d ooo ile ___ kıyaslaması), çıplak aluminyumda -1,1 V ile -0,702 V potansiyel aralığında görülen pasif bölge, anodizing uygulanan aluminyumda (___) görülmemektedir. Ayrıca 10-25 dakika anodizing uygulanan elektrotlarda yaklaşık -0,4 V potansiyel ile daha soy potansiyeller arasında akım artışının gözlendiği, fakat akımın fazla değişmediği

görülür. Bu durumun oksit yüzeyindeki poröz tabakadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Poröz tabaka aluminyumu bariyer tabaka kadar pasifleştiremese de, çıplak aluminyuma kıyasla akım değerlerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.10.e'de görüldüğü gibi 30 dakikalık anodizing işleminden sonra aluminyumun (___) korozyon potansiyeli (Ecor), çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyele kayarak ~-1,048 V olmaktadır. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik tepkime oksijen indirgenmesi ile birlikte gerçekleşen hidrojen indirgenmesidir. ~-1.717 V ile ~-1.744 V arasında akım değerlerinin fazla değişmediği görülür. Bu potansiyeller için sistemden geçen akım değerleri sırasıyla; 0,017 mA ve 0,037mA'dir. 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,900 V ile ~-0,613 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir. Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir (0,001 mA). -0,613 V ile ~-0,409 V arasında akım hızla artış göstermiştir. Bu durum bariyer tabakanın anodik polarizasyon etkisiyle bozulmasından kaynaklanabilir. Bu sebeple bu potansiyel aralığında pasiflikten söz edilemez fakat -0,409 V'dan daha soy potansiyellerde poröz tabaka etkisini göstererek akım artışını azaltmıştır. Akım artmaktadır fakat, akım değerleri çıplak aluminyumuna ait akım değerleri ile kıyaslanırsa; anodizing işleminin aluminyumun korozyon hızını azalttığı sonucuna varılabilir. Farklı potansiyellerdeki akım değerleri kıyaslanacak olursa; -0,5 V'da çıplak aluminyumun akım değeri 9,614 mA iken, 30 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için bu değer ~1200 kat azalarak 0,008 mA olmaktadır. 0 V'daki akım değerleri ise; çıplak aluminyum için 43,515 mA iken 30 dakikalık anodizing işleminden sonra bu değer ~906 kat azalarak 0,048 mA olmaktadır. 0,5 V'daki akım değerleri kıyaslanırsa, çıplak aluminyum için 75,198 mA iken 30 dakikalık anodizing işleminin ardından aluminyum için bu değer ~895 kat azalarak 0,084 mA olmaktadır. 30 dakikalık anodizing işleminin ardından aluminyumun hem katodik hem de anodik akım değerleri, çıplak aluminyuma kıyasla azalmıştır (Şekil 4.10.e). Şekil 4.10.f 'de görüldüğü gibi 60 dakikalık anodizing işleminden sonra aluminyumun korozyon potansiyeli (Ecor), çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyele kayarak ~-1,078 V olmaktadır. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V

arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik tepkime oksijen indirgenmesi ve buna eşlik eden hidrojen indirgenmesidir. 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum, korozyon potansiyelinden anodik yöne doğru polarizlendiğinde, ~-0,920 V ile ~-0,670 V arasında, bariyer tabakanın etkisiyle pasiflik bölgesi görülmektedir (Şekil 4.10.f). Bu potansiyel aralığında akım fazla değişmemektedir. -0,920 V'da 0,01 mA olan akım değeri, -0,670 V'da +0,0005 mA kadar artmıştır. -0,670 V ile ~-0,480 V arasında akım hızla artış göstermiştir. -0,670 V'da 0,001 mA olan akım değeri, -0,480 V'da 0,012 mA olmuştur. Akımın yaklaşık 12 kat artışı; bu potansiyel aralığında pasifliğin ortadan kalktığını göstermektedir, fakat -0,480 V'dan daha soy potansiyellerde poröz tabaka etkisini göstererek akım artışını azaltmıştır (Şekil 4.10.f). Farklı potansiyellerdeki akım değerleri kıyaslanacak olursa; -0,5 V'da çıplak aluminyumun akım değeri 9,614 mA iken, 60 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için bu değer 0,010 mA olmaktadır. 0 V'daki akım değerleri ise; çıplak aluminyum için 43,515 mA iken 60 dakikalık anodizing işleminden sonra bu değer 0,039 mA olmaktadır. 0,5 V'daki akım değerleri kıyaslandığında, çıplak aluminyum için akım 75,198 mA iken 60 dakikalık anodizing işleminin ardından bu değer 0,168 mA olmaktadır (Şekil 4.10.f). Şekil 4.10.g'de görüldüğü gibi 90 dakikalık anodizing işleminden sonra aluminyumun korozyon potansiyeli (Ecor), çıplak aluminyuma kıyasla daha soy potansiyele kayarak ~-0,845 V olmaktadır. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik tepkime oksijen indirgenmesi ve bu tepkime ile gerçekleşen hidrojen indirgenmesidir daha negatif potansiyellerde hidrojen katodik tepkimeyi tek başına üstlenmektedir. Korozyon potansiyelinden daha soy potansiyellerde bariyer oksit özelliklerinden kaynaklanan pasif bölge görülmemektedir. 30 ve 60 dakikalık uygulamalarda bu pasif bölge görülürken, 90 dakikalık uygulamanın ardından pasifliğin yitirilmesinin nedeni; 90 dakika anodizing işlemi sırasında sisteme uygulanan 15 V anodik potansiyel altında oluşturulan aluminyum oksitin bariyer tabakasının, uzun süre yüksek potansiyelin etkisine dayanamayarak bozulmasından kaynaklanıyor olabilir. Buna rağmen soy potansiyellerde akım değeri artsa da, 90 dakikalık uygulama sonunda oksit yüzeyinde oluşan poröz tabaka aluminyumu koruyarak, çıplak aluminyuma kıyasla daha üstün koruma sağlamıştır. Farklı potansiyellerde bu

elektrotun akım değerleri çıplak aluminyumun akım değerleri ile kıyaslandığında; -0,5 V'da çıplak aluminyum için akım değeri 9,614 mA iken, 90 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için bu değer 0,047 mA olmaktadır. 0 V'daki akım değerleri ise; çıplak aluminyum için 43,515 mA iken 90 dakikalık anodizing işleminden sonra bu değer 0,329 mA olmaktadır. 0,5 V'daki akım değerleri kıyaslandığında, çıplak aluminyum için akım 75,198 mA iken 90 dakikalık anodizing işleminin ardından bu değer 1,324 mA olmaktadır (Şekil 4.10.g). Şekil 4.10.h'da görüldüğü gibi 120 dakikalık anodizing işleminden sonra aluminyumun korozyon potansiyeli (Ecor) ile çıplak aluminyumun Ecor potansiyeli kıyaslandığında; bu değerin daha pozitif potansiyele kayarak ~-0,977 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile -1,8 V potansiyel aralığında katodik tepkimeyi oksijen ile birlikte hidrojen üstlenmektedir. Korozyon potansiyeli ile ~-1,145 V aralığında oksijen indirgenmesi gerçekleşirken bu potansiyel ile ~-1,705 V potansiyel aralığında hidrojen indirgenmesi gerçekleşmektedir. -1,705 V ile -1,795 V potansiyel aralığında akımın fazla değişmediği (0,001 mA) bölgeden sonra -1,8 V'a kadar akım tekrar artış göstermektedir. Korozyon potansiyelinden daha soy potansiyellerde bariyer tabakanın etkisiyle görülen pasiflik bölgesi tam olarak görülmemekle birlikte, 90 dakikalık uygulamaya kıyasla ~-0,885 V ile ~-0,660 V arasındaki bölgede yeniden yapılanmaya başlayan bariyer tabakadan söz edilebilir (Şekil 4.10.h). Fakat anodizing süresinin uzaması 15 V'luk anodik potansiyel altındaki aluminyumun bariyer tabakasına zarar vermektedir. Bu tabaka 30 ve 60 dakikalık işlem sürelerinde yeniden olgunlaşabilirken, daha uzun sürelerde olgunlaşmanın ardından tekrar bozunmalar gerçekleşmektedir. 120 dakika anodizing uygulamasının ardından %3,5 NaCl çözeltisinde -0,660 V'dan daha pozitif potansiyellere polarizlenen aluminyum elektrotun akım değerleri -0,476 V potansiyele kadar doğrusal bir artış göstermekte ve bu potansiyellerdeki akım değerleri sırasıyla; 0,001 mA ile 0,010 mA'dir. Bu potansiyel aralığında bariyer tabakanın deformasyonu hızlanmıştır. -0,476 V ile daha soy potansiyeller arasında akım artışının azalma göstermesi oksitin poröz tabakasından kaynaklanabilir.120 dakikalık uygulama çıplak aluminyumun katodik ve anodik akım değerlerini önemli ölçüde azaltmaktadır. Farklı potansiyellerde bu elektrotun akım değerleri çıplak aluminyumun akım değerleri ile kıyaslandığında;

-0,5 V'da çıplak aluminyum için akım değeri 9,614 mA iken, 120 dakika anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için bu değer 0,009 mA olmaktadır. 0 V'daki akım değerleri ise; çıplak aluminyum için 43,515 mA iken 120 dakikalık anodizing işleminden sonra bu değer 0,034 mA olmaktadır. 0,5 V'daki akım değerleri kıyaslandığında, çıplak aluminyum için akım 75,198 mA iken 120 dakikalık anodizing işleminin ardından bu değer 0,056 mA olmaktadır (Şekil 4.10.h). Farklı anodizing işlem sürelerinin (10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120 dakika), aluminyumun Ecor değerleri üzerindeki etkisinin anlaşılabilmesi amacıyla, anodizing işlemleri sonunda, % 3,5 NaCl'de elde edilen Al_2O_3'in ve çıplak aluminyumun Ecor değerleri Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Atmosferik koşullarda, %3,5 NaCl içerisinde, çıplak aluminyum ve farklı sürelerde (10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120 dakika) anodizing işlemi uygulanan Al/Al_2O_3 elektrotların, korozyon potansiyelleri

Şekil 4.11. incelendiğinde, farklı işlem sürelerinin hepsinde 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 4.10 'daki akım-potansiyel eğrileri yardımıyla belirlenen, farklı potansiyellerdeki akım değerleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların farklı potansiyellerdeki akım değerleri

Anodizing İşlem Süreleri (dk)	Farklı Potansiyellerdeki Akım Değerleri (mA)		
	-0,5 V	0 V	0,5 V
0	9,614	43,515	75,198
10	0,227	1,573	15.195
15	0,137	1,024	4,815
20	0,202	1,457	5,210
25	0,141	0,726	1,645
30	0,008	0,048	0,084
60	0,010	0,039	0,168
90	0,047	0,329	1,324
120	0,009	0,034	0,056

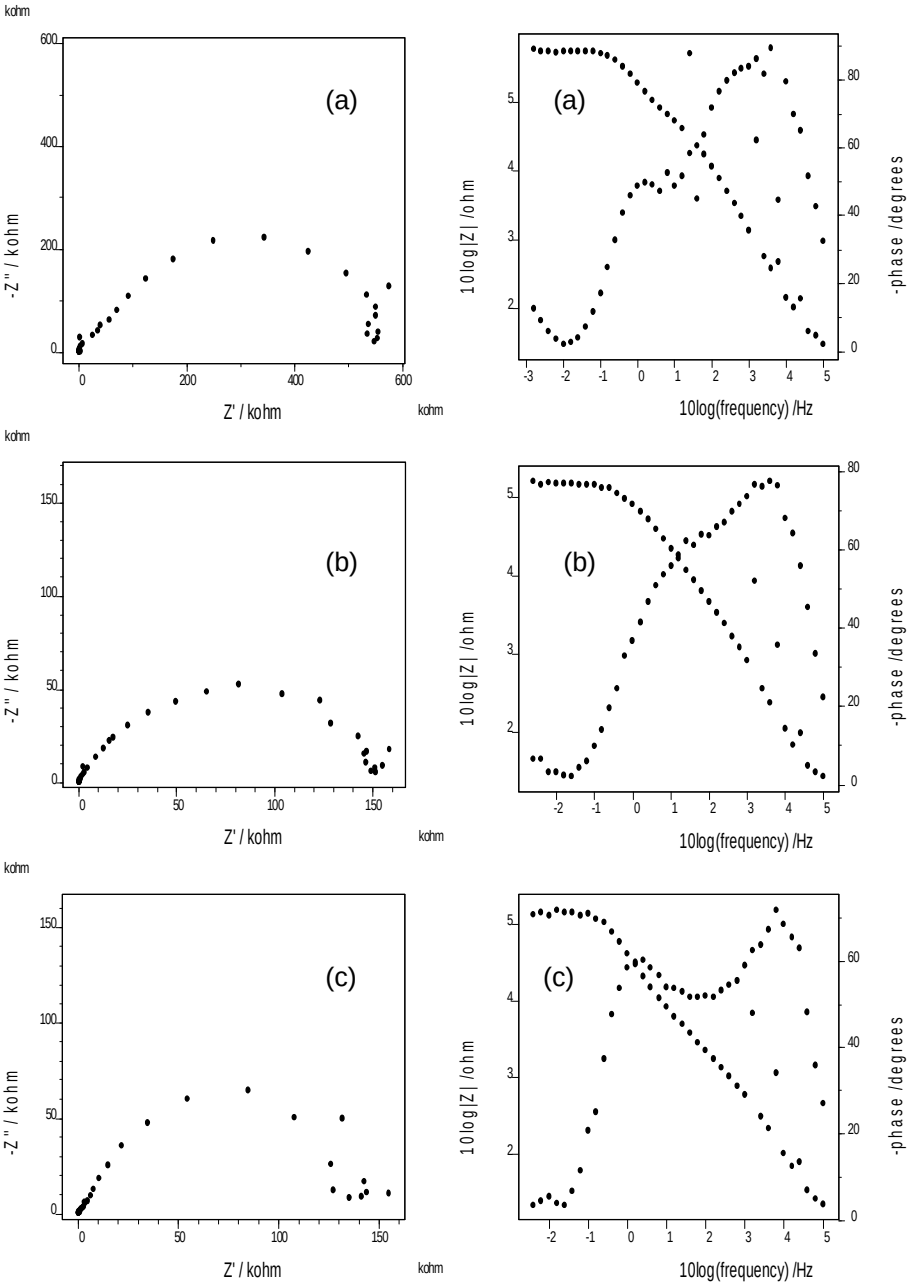
Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi anodizing işlemi (tüm uygulama süreleri için), çıplak aluminyumun akım değerlerini azaltmaktadır. Azalmanın en fazla olduğu anodizing koşulu 30 dakikadır. Bölüm 4.1.1'de anodizing işleminin uygulama süresinin tespiti için yapılan tüm çalışmalar değerlendirildiğinde, en uygun sürenin 30 dakika olduğu görülmüştür (Şekil 4.5-4.11). Anodizing işlemiyle aluminyum yüzeyinde oluşturulan anodik oksitin yapısını ve korozyon dayanımını belirleyen bir diğer anodizing işlem değişkeni de sıcaklıktır. Anodizing işlem sıcaklığının, aluminyum yüzeyinde oluşturulan anodik oksitin %3,5 luk NaCl çözeltisindeki dayanımlarına etkisini incelemek amacıyla, anodizing işlemleri 30 dakika süresince, oda sıcaklığı 22±2^{o}C, 30 ^{o}C, 40 ^{o}C, 50 ^{o}C'de uygulanmıştır.

4.1.2. Anodizing İşlemlerinde Uygulama Sıcaklığının Belirlenmesi

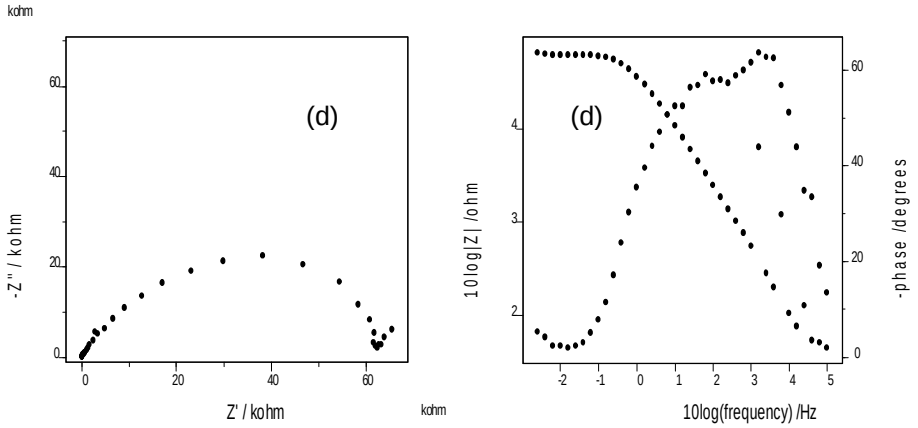
4.1.2.1. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen AC İmpedans Ölçümleri

Şekil 4.12'de %3,5 NaCl içerisinde farklı sıcaklıklarda, (oda koşulları (22±2^{o}C) (a), 30 ^{o}C (b), 40 ^{o}C (c), 50 ^{o}C (d)'de) anodizing işlemine tabi tutulan

aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.12. %3,5 NaCl içerisinde farklı sıcaklıklarda, oda koşulları (22±2^{o}C) (a), 30^{o}C (b), 40 ^{o}C (c)'de anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.12. %3,5 NaCl içerisinde 50 ^{o}C (d)'de anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrot için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.12.a'da oda koşullarında (22±2^{o}C), 30 dakika boyunca uygulanan anodizing işleminin ardından %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri daha önce yorumlanmıştır (4.1.1.1). Anodizing işleminin 30^{o}C'de gerçekleştirildiği koşullarda anodik oksitle kaplanan aluminyuma ait eğri incelendiğinde (Şekil 4.12.b); yüksek frekans bölgesinde birbirinden tam olarak ayrılmamış iki yarı eliptik lup görülmektedir. Eğri orta frekans bölgesinde devam ederek, düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra tekrar açılmaktadır. Yarı eliptik eğriden belirlenen direnç değeri ~1,58.10^{5} Ω'dur (Şekil 4.12.b). 40 ^{o}C'de anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için Nyquist ve Bode eğrileri incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinde iç içe geçmiş iki yarı eliptik lup görülmektedir. Eğri orta frekans bölgesinde devam ederek, düşük frekans bölgesinde kapanmadan, saçılmaktadır. Belirlenen direnç değeri ~1,44.10^{5} Ω'dur (Şekil 4.12.c). Uygulanan en yüksek anodizing sıcaklığı 50 ^{o}C'dir. Bu koşullarda kaplanan aluminyumun Nyquist ve Bode eğrileri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde birbirinden ayrılmamış yarı eliptik luplar görülmektedir. Belirlenen direnç ~6,54.10^{4} Ω'dur (Şekil 4.12.d).

%3,5 NaCl içerisinde, farklı sıcaklıklarda anodizing uygulanan aluminyum elektrotların, açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri (Çıplak aluminyum için Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen Rp = $2{,}24.10^4$ Ω'dur.)

Anodizing İşlem Sıcaklıkları /^oC	Rp Ω $.10^4$
22	57,5
30	15,8
40	14,4
50	6,54

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi anodizing uygulama sıcaklığı arttıkça, ac impedans tekniği ile elde edilen eğrilerden hesaplanan polarizasyon direnci değerleri azalmaktadır. Azalmanın nedeni artan sıcaklık ile azalan oksijenden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlara göre en büyük direnç değeri oda koşularında (22^oC) anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrota aittir. Tüm anodizing işlem sıcaklıkları arasında, aluminyum için gözlenen en düşük direnç değeri 50^oC uygulamasında gözlenmesine rağmen, bu değer dahi çıplak aluminyum için elde edilenden daha fazladır.

4.1.2.2. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Lineer Polarizasyon Direnci Ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda (22, 30, 40, 50^oC) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^oK), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, kararlı açık devre potansiyelinden itibaren ± 10 mV'luk potansiyel aralığında, 1mV/s tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri oluşturulmuş. Bu eğrilerin eğiminden hesaplanan lineer polarizasyon direnci (R_{lp}) değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

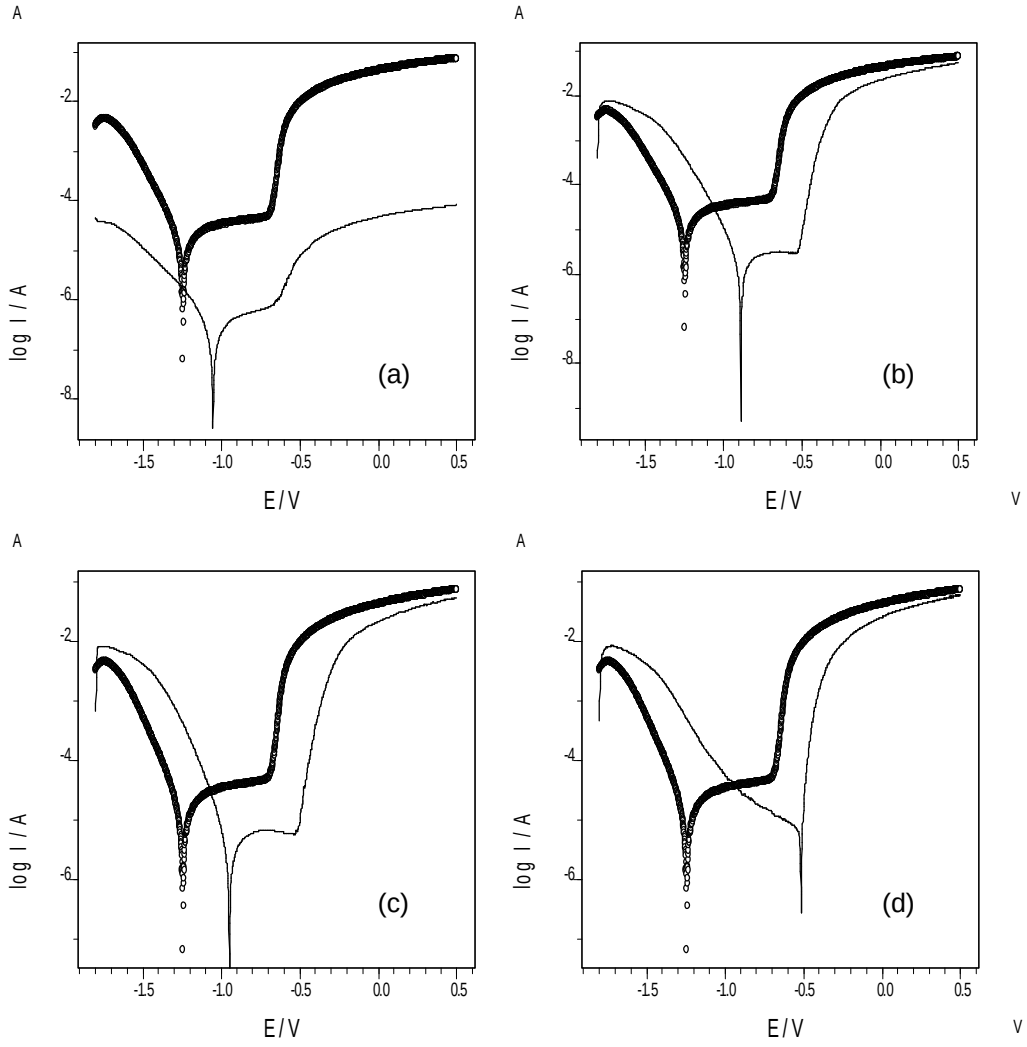
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda anodizing işlemi uygulanan elektrotların polarizasyon dirençleri (Çıplak aluminyum için belirlenen Rp = $2{,}479.10^4$ Ω'dur.)

Anodizing İşlem Sıcaklıkları / ^oC	Rlp / $\Omega.10^4$
22	54,88
30	13,68
40	14,32
50	6,06

Çizelge 4.3'deki değerlere göre, aluminyumun %3,5 NaCl içindeki dayanımı kıyaslandığında, oda sıcaklığı olan 22^{o}C'de anodizing uygulaması daha etkin olmuştur. Bu uygulama sayesinde çıplak aluminyuma kıyasla direnç yaklaşık olarak 22,14 kat artmıştır. Sıcaklık arttıkça direnç değerleri azalmaktadır bu durum Çizelge 4.2'de Nyquist ve Bode eğrilerinden hesaplanan polarizasyon dirençleriyle uyum göstermektedir. En düşük direncin gözlendiği 50^{o}C uygulaması sonunda aluminyuma ait direnç değeri çıplak aluminyum ile kıyaslandığında, uygulamanın çıplak aluminyumun korozyon dayanımını arttırdığı görülmektedir.

4.1.2.3. %3,5 NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım – Potansiyel Ölçümleri

Bu çalışmada, çıplak aluminyum ve farklı sıcaklıklarda (22, 30, 40, 50^{o}C) anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^{o}K), atmosfere açık koşullarda, sabit hızda karıştırılarak, -1,8 ile 0,5 V'luk potansiyel aralığında, 5mV/s tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.13 'de görülmektedir.



Şekil 4.13. %3,5 NaCl içerisinde farklı sıcaklıklarda, oda koşulları (22±2^{o}C) (a), 30^{o}C (b), 40 ^{o}C (c), 50^{o}C (d)'de anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotlar için akım-potansiyel eğrileri. Çıplak aluminyum (ooo) ve farklı sıcaklıklarda anodizing işlemi uygulanan aluminyum (____) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.13 incelendiğinde, Şekil 4.13.a'da çıplak aluminyum ve oda koşullarında anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için akım-potansiyel davranışları 4.1.1.3'de açıklanmıştır. Şekil 4.13.b'de görüldüğü gibi 30^{o}C 'de anodizing uygulaması aluminyumun (___) korozyon potansiyelini daha pozitif potansiyellere kaydırmıştır. Bu değer çıplak aluminyum için -1,245 V iken 30^{o}C'deki anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için ~-0,889 V olmaktadır. Korozyon potansiyel ile -1,8 V arasındaki katodik bölge incelendiğinde; katodik akım

değerlerinin çıplak aluminyuma kıyasla arttığı görülür. Bu durum sıcaklık artışından kaynaklanmaktadır. Katodik oksijen indirgenmesi üzerine sıcaklığın etkisi iki yönlüdür 1) Sıcaklığın artması oksijen çözünürlüğünü azaltacağından difüzyon sınır akımının küçülmesine neden olur. 2) Sıcaklık arttıkça difüzyon katsayısı büyüyeceği için sınır akımını arttırma yönünde etkir. Yaklaşık 60-80 ^{o}C arasında iki etki dengededir ve bu sıcaklıkta sınır akımı maksimumdur. Düşük sıcaklıklarda sıcaklığın artmasına bağlı olarak difüzyon hızının artması etkin olmakta, daha yüksek sıcaklıklarda ise (kaynama sıcaklığına yaklaştıkça) çözünürlük etkin hale gelmektedir (Erbil, Segem). Korozyon potansiyelinden daha soy potansiyellere polarizlenen elektrotun (Şekil 4.13.b ___) ~-0,825 V ile ~-0,525 V arasındaki potansiyellerde akım değerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. -0,825 V'da 0,002 mA olan akım değeri -0,525 V potansiyelde 0,003 mA olmaktadır. Bu potansiyeller arasında aluminyum oksitin bariyer tabakası pasiflik sağlamaktadır. Fakat daha soy potansiyellerde ~-0,525 V ile ~-0,230 V potansiyel aralığında pasivasyonun bozulduğu ve akımın doğrusal arttığı görülür. -0,525 V'da 0,003 mA olan akım değeri -0,230 V'a ulaşıldığında 9,312 mA olmaktadır. ~-0,230 V'dan daha pozitif potansiyellere doğru akımdaki artış miktarının azaldığı görülür. Farklı potansiyellerde bu elektrotun akım değerleri çıplak aluminyumun akım değerleri ile kıyaslandığında; -0,5 V'da çıplak aluminyum için akım değeri 9,614 mA iken, 30^{o}C'de anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için bu değer 0,008 mA olmaktadır. 0 V'daki akım değerleri ise; çıplak aluminyum için 43,515 mA iken 30^{o}C'de anodizing işleminden sonra bu değer 22,748 mA olmaktadır. 0,5 V'daki akım değerleri kıyaslandığında, çıplak aluminyum için akım 75,198 mA iken 30^{o}C'de anodizing işleminin ardından bu değer 53,584 mA olmaktadır (Şekil 4.13.b). Şekil 4.13.c'de, 40^{o}C'de gerçekleştirilen anodizing işlemi ardından elde edilen akım-potansiyel eğrisi incelendiğinde korozyon potansiyelinin çıplak elektrota kıyasla daha pozitif potansiyele kayarak -0,947 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyelinden daha negatif potansiyellerde katodik tepkime, hidrojen gazı oluşumudur. ~-1,708 V ile ~-1,785 V arasında akım değerlerinin fazla değişmediği potansiyel bölgesi dikkati çekmektedir. Akımın sabit bir değere ulaşması metal yüzeyinde oluşan hidrojen gazının desorpsiyonunun yavaş gerçekleşmesinden

kaynaklanabilir. ~-1,785 V ile -1,8 V potansiyel aralığında akım azalmaktadır. -1,785 V'da 8,051 mA olan akım değeri -1,8 V'da 0,661 mA olmaktadır (Şekil 4.13.c). 40^{o}C'de anodizing işlemine tabi tutulan aluminyumun korozyon potansiyelinden daha soy potansiyellerdeki akım-potansiyel davranışı incelendiğinde; ~-0,840 V ile ~-0,540 V potansiyeller arasında pasif davranış göstererek akım değerlerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. -0,840 V'da 0,005 mA olan akım değeri -0,540 V'da 0,006 mA olmaktadır. -0,540 V potansiyelden daha soy potansiyellere polarizlenen aluminyumun akım değerleri, ~-0,200 V'a kadar hızla artış göstermektedir. -0,540 V'da 0,006 mA olan akım değeri -0,200 V'da 9,591 mA olmaktadır. Bu potansiyelden sonra daha pozitif potansiyellerde akım değeri hızlı artışını kaybetmektedir. Bu durum tam olarak pasiflik olarak nitelendirilmese de oksit yüzeyindeki poröz tabakanın etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Farklı potansiyellerde bu elektrotun akım değerleri çıplak aluminyumun akım değerleri ile kıyaslandığında; -0,5 V'da çıplak aluminyum için akım değeri 9,614 mA iken, 40^{o}C'de anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için bu değer oldukça azalarak 0,009 mA olmaktadır. 0 V'daki akım değerleri ise; çıplak aluminyum için 43,515 mA iken, 40^{o}C'de anodizing işleminden sonra bu değer azalarak 21,745 mA olmaktadır. 0,5 V'daki akım değerleri kıyaslandığında, çıplak aluminyum için akım 75,198 mA iken, 40^{o}C'de anodizing işleminin ardından bu değer 55,163 mA olmaktadır (Şekil 4.13.c). Şekil 4.13.d'de 50^{o}C'de gerçekleştirilen anodizing işlemi ardından elde edilen akım-potansiyel eğrisi incelendiğinde, korozyon potansiyelinin çıplak elektrota kıyasla daha pozitif potansiyele kayarak -0,518 V olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli ile ~-0,656 V'luk potansiyel bölgesi arasında oksijen indirgenmesi gerçekleşmektedir. ~-0,656 V ile ~-0,815 V arasında oksijen için sınır akımı gözlenmektedir. Bu potansiyelden daha negatif potansiyellerde katodik tepkime hidrojen gazı oluşumudur. -1,735 V'a kadar artan akım değerleri bu potansiyel ile -1,8 V arasında azalmıştır. -1,735 V'da akım değeri 8,369 mA iken -1,8 V'da bu değer -0,462 mA olmaktadır. Korozyon potansiyelinden daha soy potansiyellere doğru polarizlenen elektrot için akım-potansiyel davranışı incelendiğinde, diğer sıcaklık koşullarında farklı potansiyel aralıklarında görülen pasif bölge, 50^{o}C'de işlem görmüş aluminyum elektrotta görülmemektedir (Şekil

4.13.d). Korozyon potansiyelinden itibaren potansiyel pozitif yönde arttırıldığında akımın ~-0,300 V'a kadar hızlı arttığı bu potansiyelden 0,5 V'a kadar olan bölgede bu artışın azalarak devam ettiği görülür. Farklı potansiyellerde bu elektrotun akım değerleri çıplak aluminyumun akım değerleri ile kıyaslandığında; -0,5 V'da çıplak aluminyum için akım değeri 9,614 mA iken, 50^{o}C'de anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için bu değer azalarak 0,015 mA olmaktadır. 0 V'daki akım değerleri ise; çıplak aluminyum için 43,515 mA iken 50^{o}C'de anodizing işleminden sonra bu değer 25,893 mA olmaktadır. 0,5 V'daki akım değerleri kıyaslandığında, çıplak aluminyum için akım 75,198 mA iken 50^{o}C'de anodizing işleminin ardından bu değer 60,512 mA olmaktadır (Şekil 4.13.d). Şekil 4.13 incelendiğinde, tüm anodizing işlem sıcaklılarının hepsinin ardından aluminyum için korozyon potansiyellerinin daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Ayrıca farklı potansiyellerde anodik akım değerleri incelendiğinde tüm koşullardaki akım değerlerinin çıplak aluminyuma kıyasla azaldığı görülmektedir. 30^{o}C, 40^{o}C ve 50^{o}C anodizing uygulamalarında katodik akımların çıplak aluminyuma kıyasla arttığı gözlenmektedir. Akım değerlerindeki azalmalar dikkate alındığında en uygun anodizing koşulunun oda sıcaklığı olduğu görülmektedir. Şekil 4.13'deki Tafel eğrilerinden hesaplanan korozyon potansiyelleri (E_{cor}) Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda anodizing işlemi uygulanan elektrotların korozyon potansiyelleri (Çıplak aluminyum için Ecor =-1,245 V'dur.)

Anodizing İşlem Sıcaklıkları / ^{o}C	Ecor / V
22	-1,048
30	-0,889
40	-0,947
50	-0,518

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tüm anodizing işlemlerine ait korozyon potansiyelleri, çıplak aluminyumuna kıyasla daha soy değerlere ulaşmıştır.

Çizelge 4.5. %3,5 NaCl çözeltisinde, aluminyum ve farklı sıcaklıklarda anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların farklı potansiyellerdeki akım değerleri

Anodizing İşlem Sıcaklıkları / ^{o}C	Farklı Potansiyellerdeki Akım Değerleri (mA)		
	-0,5 V	0 V	0,5 V
Al (Çıplak)	9,614	43,515	75,198
22	0,008	0,048	0,084
30	0,008	22,748	53,584
40	0,009	21,745	55,163
50	0,015	25,893	60,512

Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tüm anodizing işlemlerinde farklı potansiyellerdeki akım değerleri , çıplak aluminyuma kıyasla daha düşüktür.

4.1.2'de anodizing işleminin uygulama sıcaklığının tespiti için yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, en uygun sıcaklığın oda koşulları (22±2^{o}C) olduğu görülmüştür .

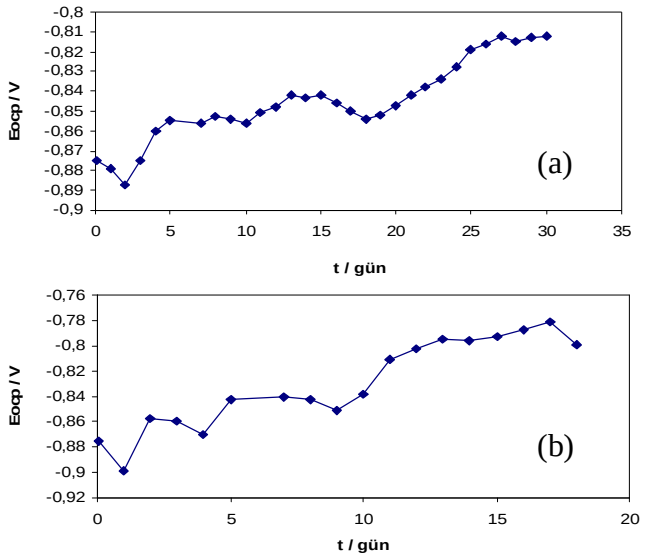
4.2. Anodizing İşlem Koşulları Belirlenen Al/Al_2O_3'in %3,5 NaCl İçerisinde Zamanla Değişen Korozyon Davranışları

Bölüm 4.1'de elde edilen deneysel bulgulardan anodizing işlemi için en uygun potansiyel (15 V), süre (30 dk) ve sıcaklık (22^{o}C) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1-4.13). Bu koşullarda oluşturulan oksitin, korozyon davranışları elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan yöntemler kullanılarak araştırılmıştır.

4.2.1. Elektrokimyasal Yöntemlerle Elde Edilen Bulgular

Aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in, %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon davranışlarının zamanla değişimlerini belirlemek amacıyla, bu elektrotların açık devre potansiyelleri (Eocp), Nyquist ve Bode eğrileri, polarizasyon dirençleri (Rp) ve akım- potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Çıplak aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in açık devre potansiyellerinin (Eocp) değerlerinin zamanla değişimleri Şekil 4.14'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi Eocp değerleri zamanla her iki elektrotta daha pozitif değerlere kaymaktadır. Ancak başlangıçta aluminyum ve Al_2O_3'in Eocp değerleri birbirine yakınken (Al / -0,875 V, Al_2O_3 / -0,876 V), zamanla Al_2O_3'in değerleri Al'ye göre daha pozitif olmaktadır. Örneğin; 15. günde aluminyumun açık devre potansiyeli -0,842 V iken, Al_2O_3'inki -0,793 V olmaktadır.

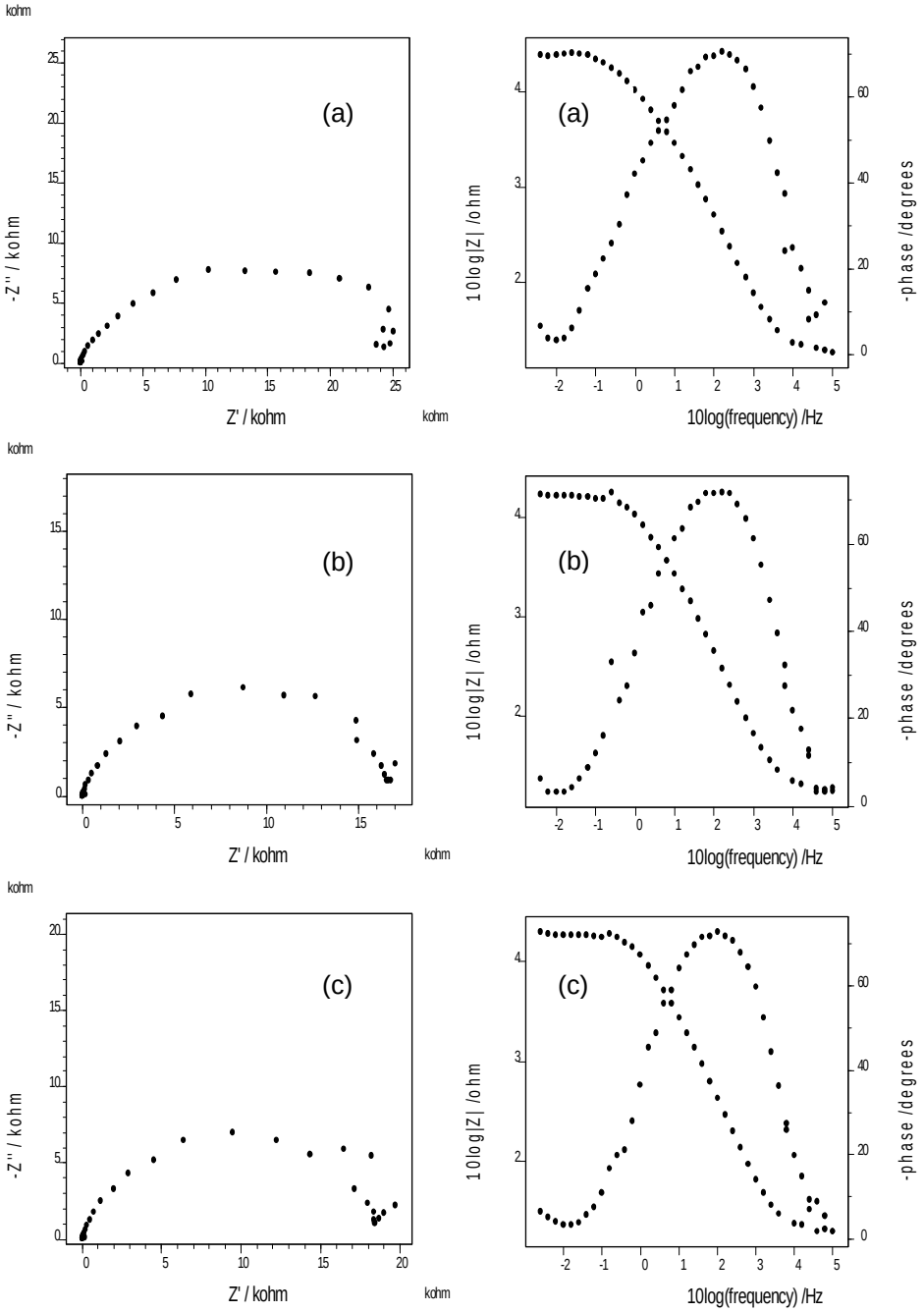


Şekil 4.14. Çıplak aluminyum (a) ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in (b) %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyellerinin, zamanla değişimleri

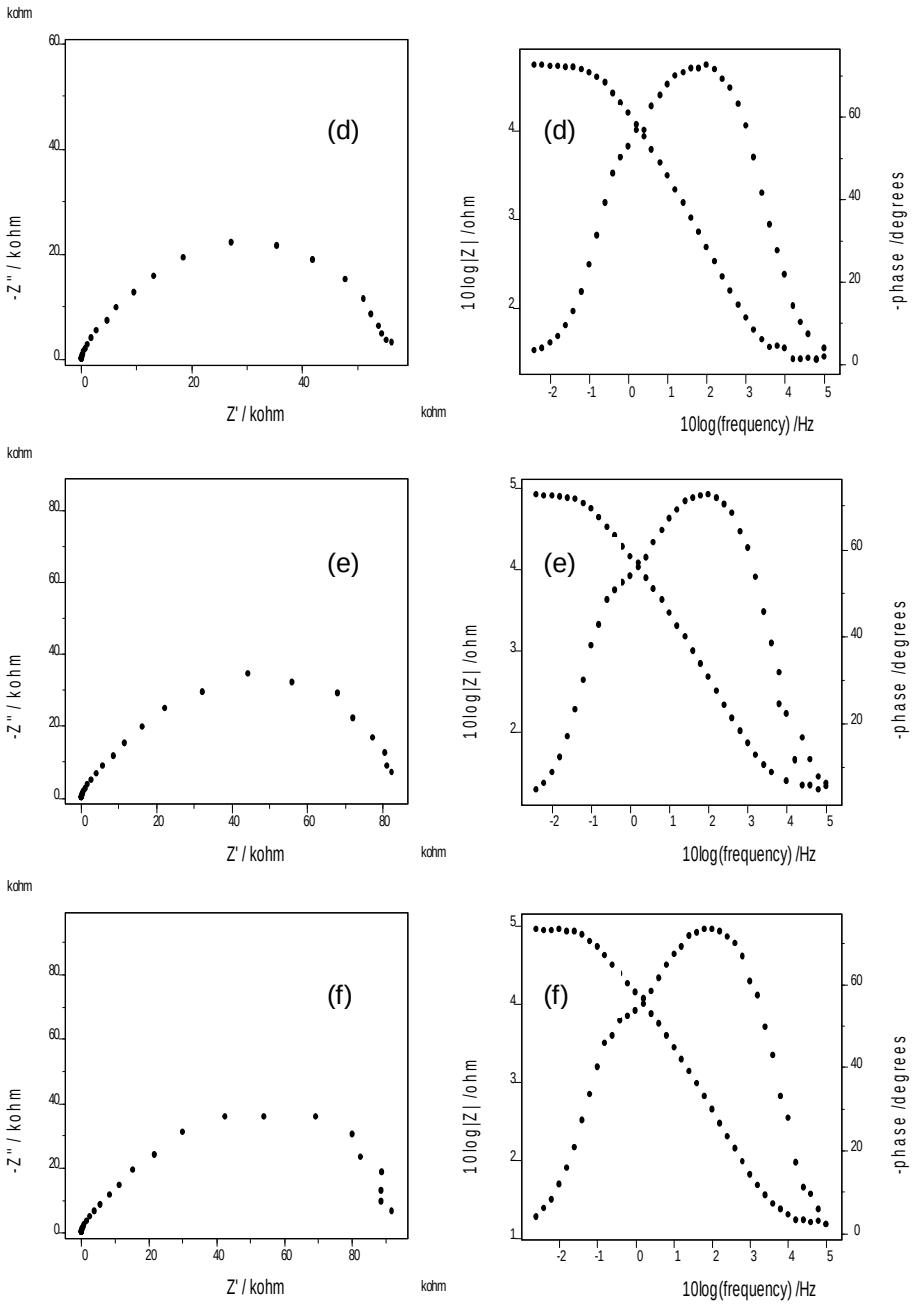
4.2.1.1. AC İmpedans Ölçümleri

Aluminyum / en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^oK), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, kararlı açık devre potansiyeline ulaştıktan sonra, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak

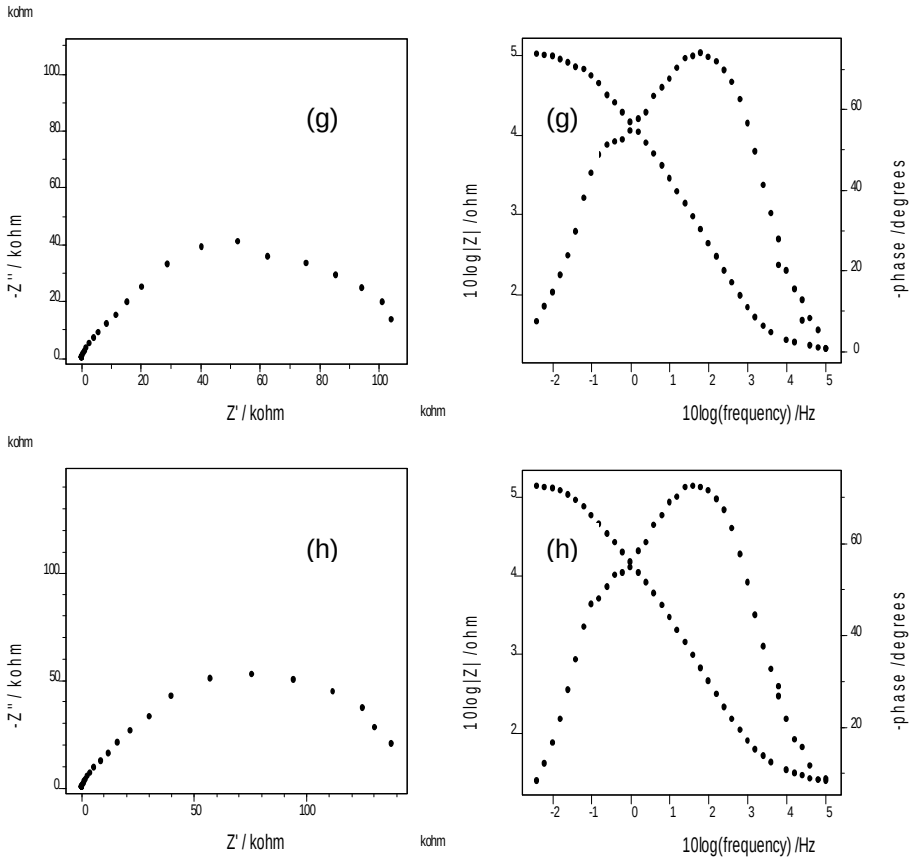
10^5 – 10^{-3} Hz frekans aralığında alınan ölçümlerle, Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.15.- 4.16). Şekil 4.15'de %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun farklı bekleme süreleri sonunda 2 saat (a), 24 saat (b), 48 saat (c), 7 gün (d), 14 gün (e), 18 gün (f), 21 gün (g), 30 gün (h) elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Çıplak aluminyum için %3,5 NaCl içerisinde 2 saat sonunda edilen eğri (4.15.a) 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 ~2,420.10^4 Ω'dur. 24 saat bekleme süresinin ardından çıplak aluminyumun %3,5 NaCl içerisinde dayanımı azalmakta ve direnç ~1,701.10^4 Ω'a düşmektedir. Eğri yarım daire şeklini almaktadır (4.15.b). 48 saat bekleme süresinin ardından direnç artarak ~1,971.10^4 Ω'a ulaşmaktadır. Eğri yüksek frekans bölgesinde başlayıp, orta frekans bölgesinde devam ederek, düşük frekans bölgesinde kapanmamaktadır ve yarım daire şeklini muhafaza etmektedir (Şekil 4.15.c). 7 günlük bekleme süresi sonrasında elde edilen eğriye ait polarizasyon direnci artmıştır. Bu eğrinin direnç değeri ~5,619.10^4 Ω'dur (Şekil 4.15.d). 14 gün sonra %3,5 NaCl içindeki çıplak aluminyuma ait Nyquist eğrisi incelendiğinde, düşük frekans bölgesinde tam olarak kapanmayan yarı eliptik lup görülmektedir. Eğri yatay eksene ekstrapole edildiğinde polarizasyon direnci ~8,234.10^4 Ω'dur (Şekil 4.15.e). 18 gün sonunda elde edilen eğriden belirlenen direnç ~9,173.10^4 Ω olmaktadır (Şekil 4.15.f). 21 gün sonra eğri yarım daire şeklinden uzaklaşmaktadır. Eğriden belirlenen direnç değeri oldukça artarak ~1,040.10^5 Ω olmaktadır (Şekil 4.15.g). Bir ay sonunda elde edilen ölçümde eğriden belirlenen direnç değeri ilk iki saat sonraki değerine kıyasla yaklaşık 5,7 kat artmaktadır. Yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden, düşük frekans bölgesinde kapanmayan eğriden belirlenen direnç değeri ~1,376.10^5 Ω'dur (Şekil 4.15.h).



Şekil 4.15. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum için farklı bekleme süreleri sonunda 2 saat (a), 24 saat (b), 48 saat (c) elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri



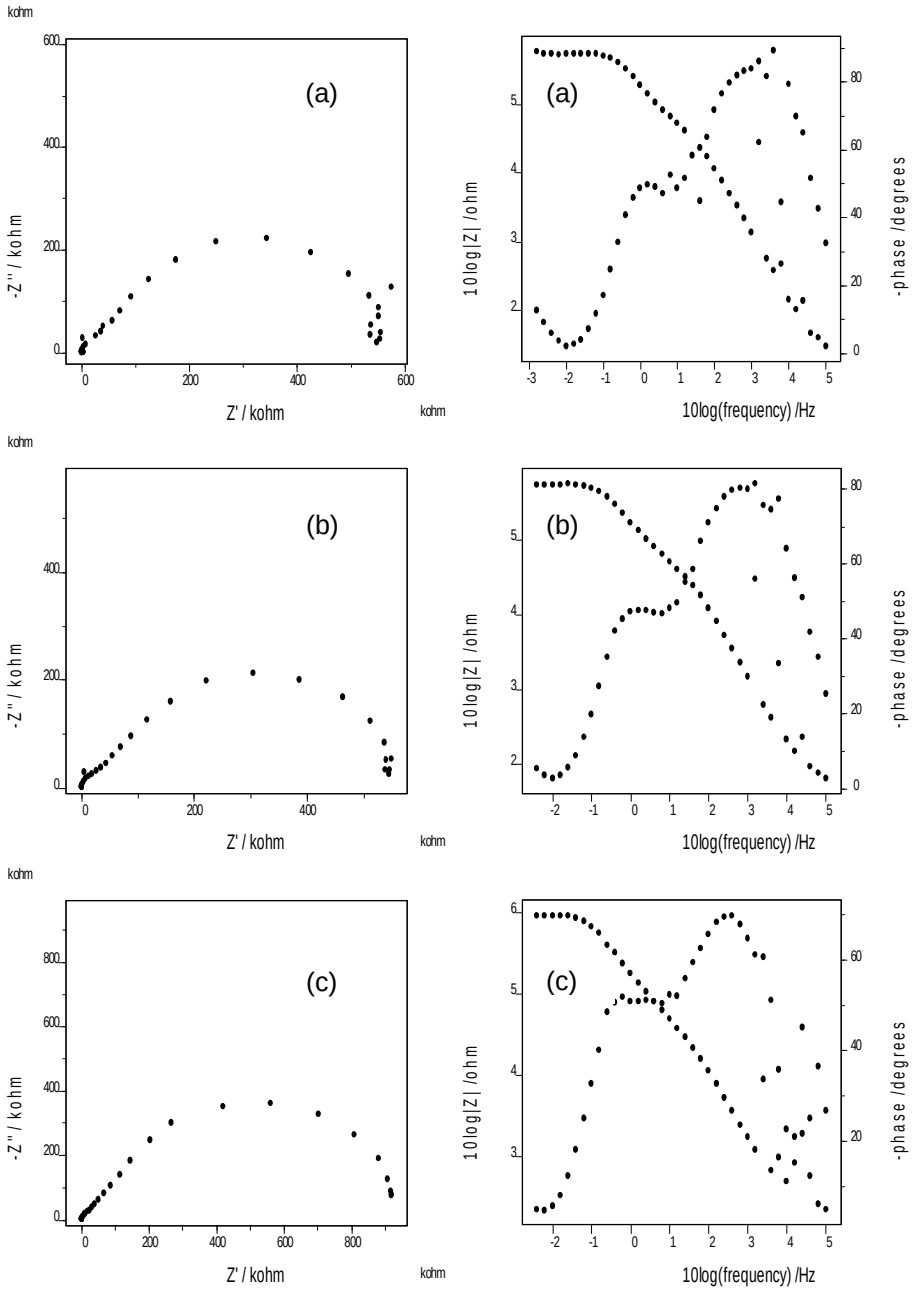
Şekil 4.15. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum için farklı bekleme süreleri sonunda 7 gün (d), 14 gün (e), 18 gün (f) elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri



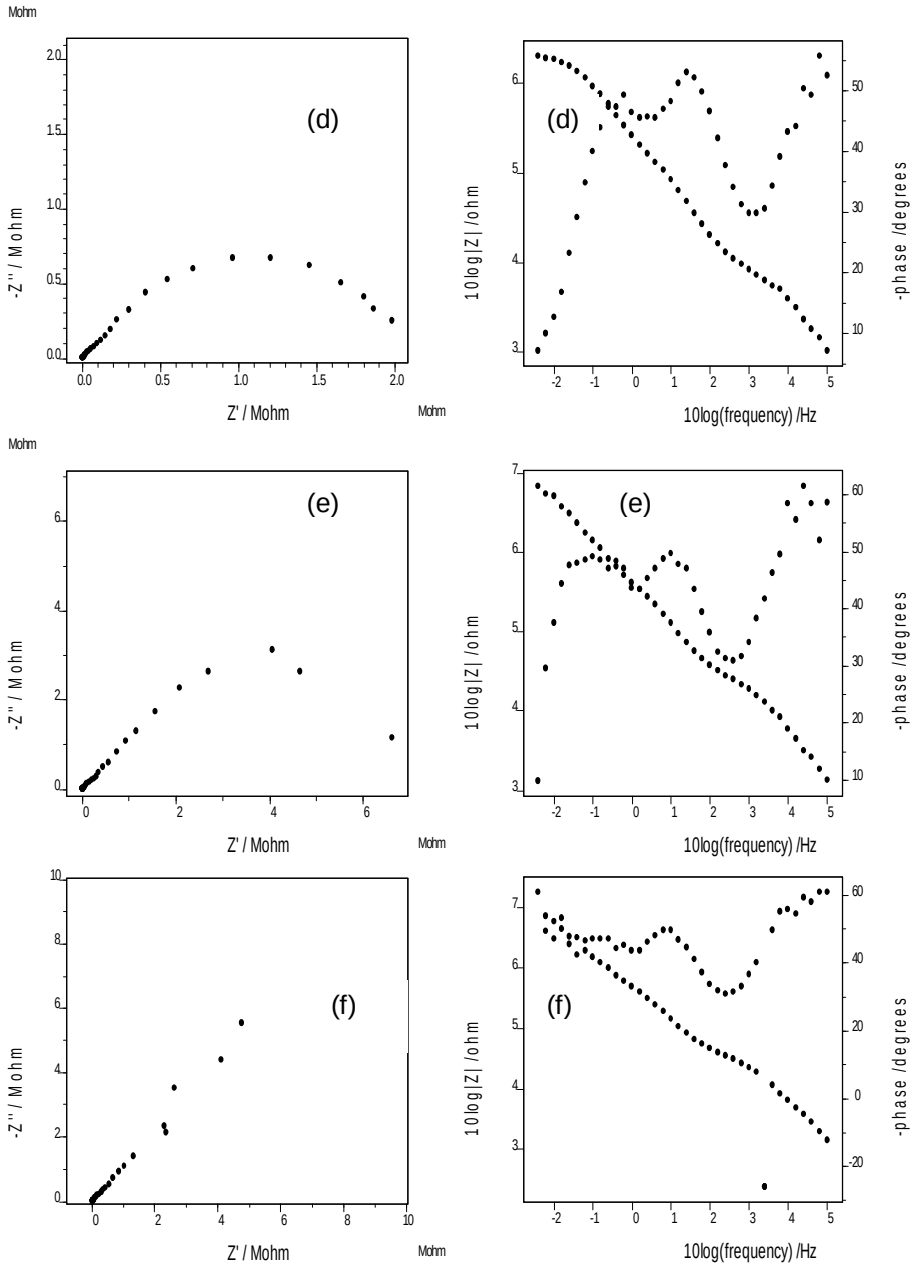
Şekil 4.15. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyum için farklı bekleme süreleri sonunda 21 gün (g), 30 gün (h) elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.16'da %3,5 NaCl içerisinde anodizing işlemi uygulanan aluminyumun farklı bekleme süreleri sonunda 2 saat (a), 24 saat (b), 48 saat (c), 7 gün (d), 14 gün (e), 18 gün (f), elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Anodizing uygulanan aluminyum için %3,5 NaCl içerisinde 2 saat sonunda edilen eğri (4.16.a) incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinde birbirinden tam olarak ayrılmamış iki eliptik lup görülmektedir, yarı eliptik şekil orta frekans bölgesinde devam ederek, düşük frekans bölgesinde kapandıktan sonra tekrar açılmıştır. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri ~5,750.10^5 Ω'dur. 24 saat bekleme süresinin ardından, %3,5 NaCl içerisinde dayanımı azalmakta ve direnç ~5,388.10^5 Ω'a düşmektedir (4.16.b). 48 saat bekleme süresinin ardından direnç artarak ~9,168.10^5 Ω'a ulaşmaktadır. Eğri yüksek frekans bölgesinde başlayıp, orta frekans bölgesinde devam ederek, düşük frekans bölgesinde kapanmamaktadır ve

(Şekil 4.16.c). 7 günlük bekleme süresi sonrasında elde edilen eğri yüksek frekans bölgesinde birbirinden tam ayrılmayan iki yarı eliptik lup şeklindedir ve eğrinin yatay eksene ekstrapolasyonu ile direnç ~$2{,}1.10^6$ Ω olarak görülmektedir (Şekil 4.16.d). 14 gün sonra anodizing uygulanmış olan aluminyuma ait Nyquist eğrisi incelendiğinde, yarı eliptik lup şeklinin bozulduğu görülmektedir. Eğri yatay eksene ekstrapole edildiğinde polarizasyon direnci ~$7{,}2.10^6$ Ω'dur (Şekil 4.16.e). 18 gün sonunda elde edilen eğriden belirlenen direnç çok fazla artarak ~$1{,}592.10^7$ Ω olmaktadır (Şekil 4.16.f). Direncin başlangıç değerine kıyasla yaklaşık 27,7 kat arttığı görülmektedir. Bu sebeple ac impedans ölçümlerinde kullanılan cihazın hassasiyet sınırlarının dışına çıkıldığından, 18.günde ölçümler sonlandırılmıştır.

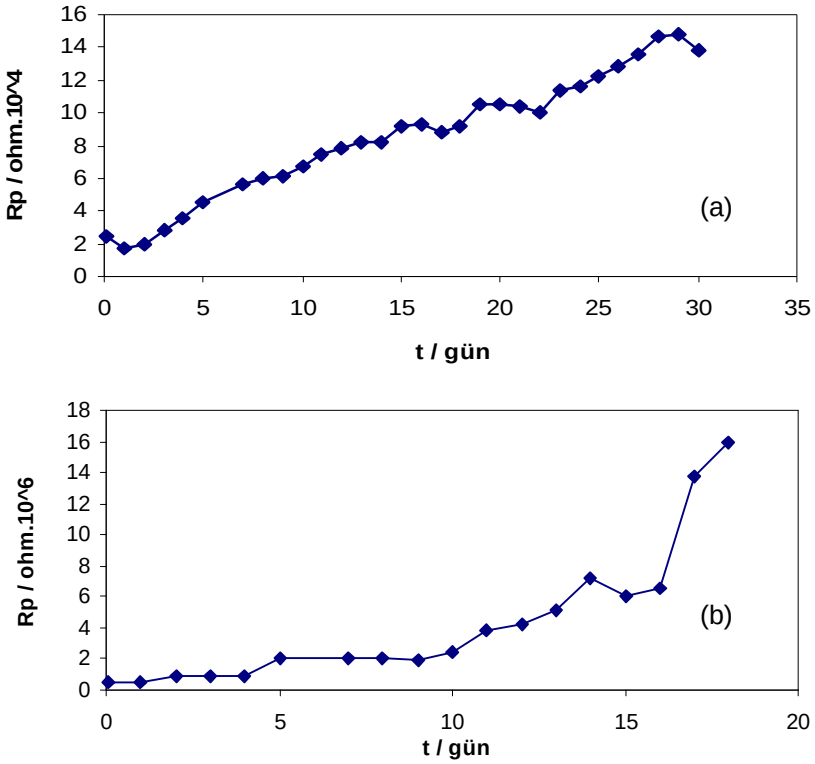


Şekil 4.16. %3,5 NaCl içerisinde en uygun koşullarda anodizing uygulanan aluminyum için farklı bekleme süreleri sonunda 2 saat (a), 24 saat (b), 48 saat (c) elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.16. %3,5 NaCl içerisinde en uygun koşullarda anodizing uygulanan aluminyum için farklı bekleme süreleri sonunda 7 gün (d), 14 gün (e), 18 gün (f) elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl içinde bekleme süreleri boyunca korozyon davranışını inceleyebilmek için Nyquist ve Bode eğrilerinden hesaplanan polarizasyon dirençlerinin zamanla değişimleri Şekil 4.17'de verilmektedir.



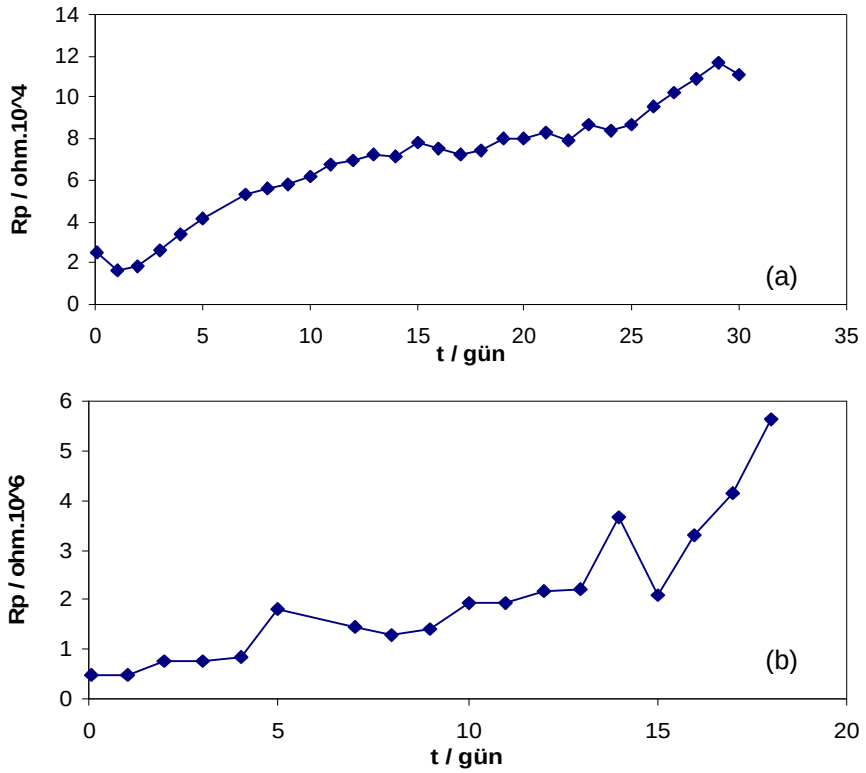
Şekil 4.17. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun 30 gün (a), en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in 18 gün (b) bekletilerek elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençlerinin, zamanla değişimleri

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi, aluminyum ve anodizing uygulanan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde polarizasyon dirençlerinin ilk 2 saat sonundaki değerleri sırasıyla; $2{,}42.10^4$ Ω, $57{,}5.10^4$ Ω'dur. Bu bulguya göre, anodizing işlemi çıplak aluminyumun direncini yaklaşık 23,76 kat arttırmıştır. Bu artış önemlidir, fakat malzemelerin korozyon dayanımlarının, zamanla değişiminin belirlenmesi daha önemli bir konudur. Bu sebeple literatürlerde yapılan çalışmalarda araştırmacılar uygulanan yöntemin etkilerinin zamanla değişimini incelemişlerdir (Erbil 1971,1975). Şekil 4.17 incelendiğinde, her iki elektrotun polarizasyon dirençlerinin de zamanla arttığı görülmektedir. Örneğin 15. gün sonunda aluminyum ve anodizing

uygulanan aluminyum için polarizasyon dirençleri sırasıyla, ~9,221.10^4 Ω, ~605,6.10^4 Ω'dur. Bulgulara göre; anodizing uygulanan aluminyumun polarizasyon direncindeki artış çıplak aluminyuma kıyasla çok daha fazladır (Şekil 4.17).

4.2.1.2 Lineer Polarizasyon Direnci Ölçümleri

Bu çalışmada, çıplak aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in bekleme sürelerinde %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^oK), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, kararlı açık devre potansiyelinden itibaren ± 10 mV'luk potansiyel aralığında, 1mV/s tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerin eğiminden hesaplanan lineer polarizasyon direnci (R_{lp}) değerlerinin, %3,5 NaCl içerisinde bekleme süreleri ile değişimleri Şekil 4.18'de verilmektedir.

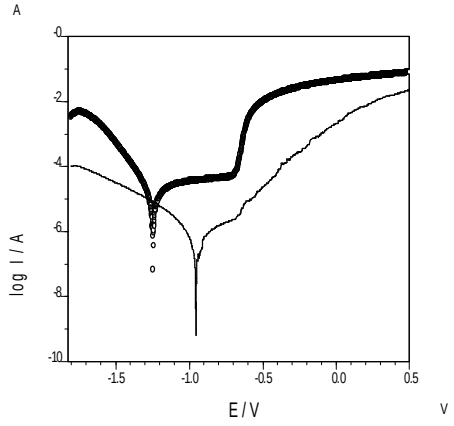


Şekil 4.18. %3,5 NaCl içerisinde çıplak aluminyumun 30 gün (a), en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in 18 gün (b) boyunca belirlenen polarizasyon dirençlerinin, zamanla değişimleri

Şekil 4.18'de görüldüğü gibi aluminyum ve anodizing uygulanan aluminyum elektrotların, polarizasyon dirençleri zamanla artmıştır. Fakat anodizing uygulanan aluminyum için dirençdeki artış miktarı daha büyüktür. Her iki elektrotun direnç değerleri oranı ilk gün ölçümlerinde elde edilen bulgular kıyaslandığında 19,81 kat iken 15.gün için 26,6 katlık bir artış görülmektedir.

4.2.1.3. Akım – Potansiyel Eğrileri

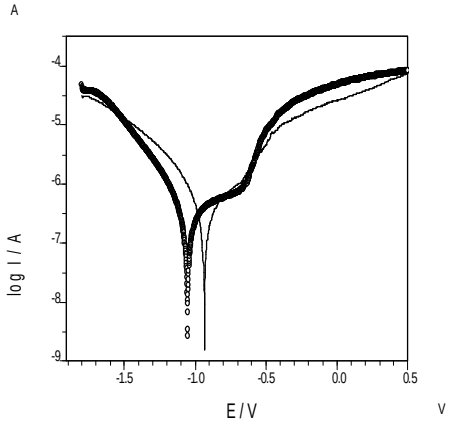
Bu çalışmada, çıplak aluminyum ve en uygun koşullarda anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^{o}K), atmosfere açık koşullarda, sabit hızda karıştırılarak, -1,8 ile 0,5 V'luk potansiyel aralığında, 5mV/s tarama hızıyla, farklı bekleme sürelerinde (2 saat ve 30 gün) elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.19-4.20'de görülmektedir.



Şekil 4.19. Çıplak aluminyumun %3,5 NaCl çözeltisinde, 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi (ooo) ve 30 gün sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi (____) sembolleriyle gösterilmiştir.

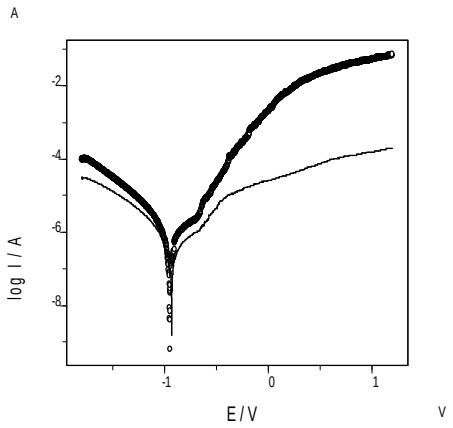
Şekil 4.19'da görüldüğü gibi çıplak aluminyumun korozyon potansiyeli 30 gün, %3,5 NaCl çözeltisinde bekledikten sonra daha soy potansiyellere kaymıştır. 2 saat bekleme süresinin ardından elde edilen eğriden belirlenen Ecor değeri ~ -1,245 V iken, 30 gün sonunda bu değer ~ -0,950 V olmuştur. 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen akım potansiyel eğrisinde (ooo); -1,12 V ile -0,77 V potansiyel aralığında akımın fazla değişmediği pasif bölge görülmektedir (~ 0,01 mA). 30 gün bekleme süresi sonunda bu pasiflik bölgesi ortadan kalkmıştır. Bu durum ortamda bulunan klorür iyonlarının oksitin bariyer tabakasında tahribata neden olmasından

kaynaklanmaktadır. Fakat 30 gün bekleme süresi sonunda, hem anodik hem de katodik akım değerleri azalmıştır. Bu durumda bariyer tabakada klorür iyon tahribatıyla meydana gelen çukurcukların içine, oksijen difüzyonu devam ederek korozyon olayını devam ettirirken oluşan korozyon ürünleri bu çukurcukları tıkayarak tekrar pasifliğin oluşumu sağlanmış olabilir. Bu durumda yapı bariyer özelliğini kaybedip poröz tabakaya dönüşse de metali korozyona karşı korumaya devam etmiştir (Suay, 2003). Şekil 4.19 incelendiğinde hem anodik hem de katodik akım değerleri 30 gün sonunda azalmıştır. Ayrıca korozyon potansiyeli daha pozitif bölgeye kaymıştır. 30 günlük bekleme süresinin ardından aluminyum elektrot için ilk farklı potansiyeldeki akım değerleri ilk iki saat sonundaki değerlere göre kıyaslanacak olursa; -0,5 V'da 2 saat %3,5 NaCl'de bekletilen aluminyum için akım değeri 9,614 mA iken, 30 gün bekletilen aluminyum için bu değer 0,022 mA olmaktadır. 0 V'daki akım değerleri ise; sırasıyla 43,515 mA ile 2,067 mA'dir. 0,5 V'daki akım değerleri sırasıyla, 75,198 mA ile 21,796 mA olmaktadır. 30 gün bekleme süresinin ardından çıplak aluminyum için elde edilen sonuçların anodizing uygulanan aluminyum ile kıyaslanabilmesi amacıyla belirlenen en uygun koşullarda aluminyuma anodizing işlemi uygulanmıştır. Bu elektrotun korozyon davranışlarının 30 günlük bekleme süresi sonunda değişimini incelemek amacıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.20'de görülmektedir.



Şekil 4.20. En uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl çözeltisinde, 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi (ooo) ve 30 gün sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi (____) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.20'de görüldüğü gibi en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in korozyon potansiyeli, %3,5 NaCl çözeltisinde 30 gün bekledikten sonra daha soy potansiyellere kaymıştır. 2 saat bekleme süresinin ardından elde edilen eğriden hesaplanan Ecor değeri ~ -1,048 V iken 30 gün sonunda bu değer ~ -0,935 V olmuştur. 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen akım potansiyel eğrisinde (ooo) görüldüğü gibi; -0,700 V ile -0,875 V potansiyel aralığında akım fazla değişmediği pasif bölge görülmektedir (~ 0,001 mA). 30 gün süre sonunda bu pasiflik bölgesi ortadan kalkmıştır. ~ -0,935 V ile ~ -1,555 V potansiyeller arasında 30 gün %3,5 NaCl'de bekleyen elektrotun katodik akım değerleri diğerine kıyasla artmıştır. Fakat bu elektrotta korozyon potansiyelinden daha anodik potansiyellerde anodik akım değerleri daha düşüktür. Bununla birlikte 30 gün %3,5 NaCl'de bekleyen elektrotun anodik akım değerleri diğer elektrotla kıyaslandığında, yalnızca -0,810 V ile -0,615 V potansiyeller arasında akım değerlerinde artış görülmektedir. Bu durumun nedeni koruyucu oksit tabakanın 30 günlük bekleme süresinde deformasyona uğraması ve sonunda yerini poröz tabakaya bırakmasından kaynaklanmaktadır (Suay, 2003). Bu elektrotun farklı bekleme sürelerinde elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden (2 saat ve 30 gün), farklı potansiyellerdeki akım değerleri kıyaslanacak olursa; -0,5 V'da sırasıyla bu değerlerin, 0,008 mA (ooo) ile 0,004 mA (---) olduğu görülmektedir. 0V'da sırasıyla; 0,048 mA (ooo) olan akım değeri azalarak 0,026 mA (---) olmaktadır. 0,5 V'da ise; 0,084 mA (ooo) iken 0,075 mA (---) olmaktadır. Şekil 4.19 ile 4.20 kıyaslandığında, anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrot için akım-potansiyel davranışındaki değişim, çıplak aluminyuma kıyasla daha azdır. Anodizing işleminin aluminyum üzerindeki etkisinin 30 gün sonunda %3,5 NaCl çözeltisinde akım-potansiyel davranışının değişimini incelemek amacıyla Şekil 4.21'de, Şekil 4.19 (---) ile Şekil 4.20 (---) biraya getirilmiştir. 30 gün bekleme süresi sonunda, çıplak aluminyum ve en uygun koşullarda anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotların, %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (295 ^oK), atmosfere açık koşullarda, sabit hızda karıştırılarak, -1,8 ile 1,2 V'luk potansiyel aralığında, 5mV/s tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.21'de görülmektedir.



Şekil 4.21. Çıplak aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl çözeltisinde, 30 gün bekleme süresi sonunda elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri. Aluminyum (ooo), anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum (____) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.21'de görüldüğü gibi 30 gün bekleme süresi sonunda işlem görmüş ve çıplak aluminyum elektrotların korozyon potansiyelleri çok fazla değişmemiştir. Bu değer anodizing uygulanan elektrotta -0,935 V iken çıplak aluminyumun Ecor değeri -0,950 V'tur. Anodik ve katodik akım değeleri kıyaslandığında anodizing uygulanan elektrotun akım değerleri daha düşüktür. Korozyon potansiyelleri ile -1,800 V potansiyeller arasında akım-potansiyel davranışı benzerlik göstermekle birlikte anodizing işlemine tabi tutulan elektrotta akım değerlerinin düştüğü görülmektedir. Örneğin; -1 V'da akım değerleri sırasıyla 0,001 mA (ooo) iken 4.10^{-4} mA olmaktadır. -1,200 V'da 0,006 mA (ooo) olan akım değeri azalarak 0,003 mA (---) olmaktadır. -1,5 V'da 0,032 mA (ooo) iken, 0,013 mA (---) olmaktadır. -1,800 V'da 0,106 mA (ooo)'den azalarak, 0,032 mA değerine düşmüştür. Anodik akımlar kıyaslanacak olursa anodizing işleminin bu akım değerlerini katodik akım değerlerine kıyasla daha çok düşürdüğü görülmektedir. Çünkü bu işlem ile oluşturulan oksit tabakası anodik karakterlidir ve soy potansiyellerde aluminyumu çıplak koşullara göre daha iyi korumaktadır. Şekil 4.21'de farklı potansiyellerdeki akım değerleri kıyaslandığında; çıplak aluminyum için -0,500V'da 0,022 mA olan akım değeri anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum için azalarak 0,004 mA olmaktadır. 0 V'da bu değerler sırasıyla; 2,067 mA ile 0,026 mA olmaktadır. 0,500 V'da 21,796 mA olan akım değeri anodizing uygulanan aluminyumda yaklaşık 291 kat azalarak 0,075 olmuştur. 1,200 V'daki akım değerleri arasında ise yaklaşık 362 kat azalma görülmektedir.

Çıplak aluminyum için bu potansiyeldeki akım değeri 70,209 mA iken anodizing işleminin ardından aynı koşullarda akım 0,194 mA olmaktadır. Bölüm 4.2.1.'de yer alan bulgular değerlendirildiğinde; anodizing işlemi, 30 gün sonunda dahi, elektrotu çıplak koşullara kıyasla daha iyi korumaktadır. Özellikle korozyon potansiyelinden daha soy potansiyellerde (0 ile 1,2 V potansiyel aralığında) anodizing işlemine tabi tutulan elektrotun anodik akım değeri ortalama 10^2 kat azalmıştır.

4.2.2. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemle Elde Edilen Bulgular

Metal ve alaşımlarının korozyona karşı dirençlerinin birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Bir malzemenin korozyona karşı direncini belirlemek için, korozyon ortamına bırakılmış bir malzemenin kütle azalması gram ya da miligram ve yüzde kütle değişimi olarak verilebilir. Ama bu oldukça az uygulanan bir yoldur, kütle azalması, malzemenin korozyon ortamında kalmasına bağlıdır. Ayrıca korozyona uğrayan malzemenin biçimi de korozyon hızına etkir. Bu sebeple yanlış anlatımlardan kaçınmak için, anlatım, birim zaman için birim yüzey başına kütle azalması olarak değiştirilmiştir (Üneri, 1998).

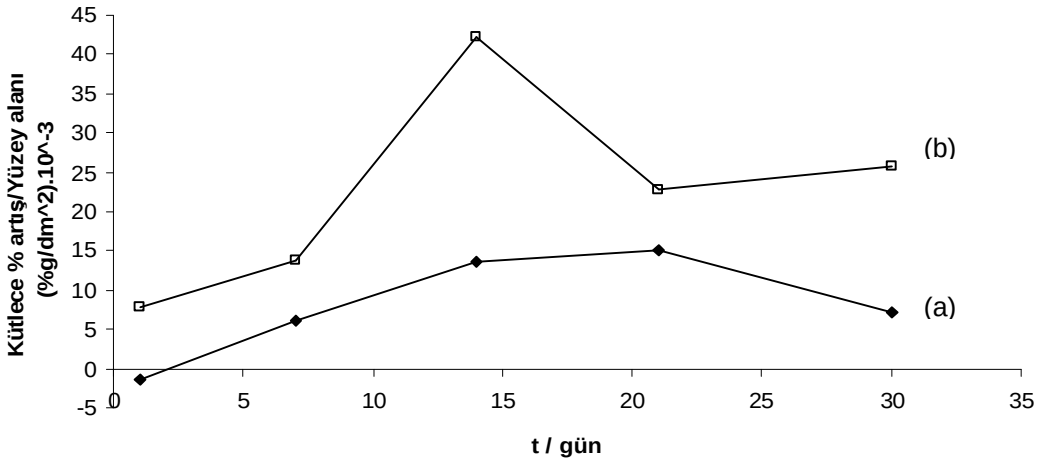
Korozyon hızının bir diğer ifade şekli de akım yoğunluğu olarak verilmesidir. Kütle kaybı ile akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi şu şekilde özetlemek olanaklıdır. Bir korozyon hücresinde F coulomb (96500 C) elektrik geçtiği zaman bir eşdeğer gram metal çözünür. ΔP gram metalin çözündüğü koşullarda Q (=I.t) akım geçmiştir. Metalin atom ağırlığı M ve eşdeğer ağırlığı m/z (z = değerlik) olmak üzere;

$$\frac{M/z}{F} = \frac{\Delta P}{Q} = \frac{\Delta P}{I.t} \qquad (4.6)$$

Bu bağıntı yardımıyla ΔP kütle azalmasını, birim alan başına (g/cm^2) kütle azalması olarak alırsak I akım şiddeti de i akım yoğunluğu olarak verilir.

Bu çalışmada aluminyumun korozyon dayanımı ayrıca elektrokimyasal olmayan yöntemle incelenmiştir. 3.2.3.2'de belirtilen işlemlerin ardından belirlenen kütle değişimleri Şekil 4.22'de görülmektedir. En uygun anodizing koşullarında işleme tabi tutulan aluminyumda kütle azalması görülmemiştir, kütlesinde artış söz

konusudur. Çıplak aluminyumda ilk 24 saat kütle azalması gözlenirken 30 güne kadar bekleme sürelerinde kütle artışı görülmektedir. Bu durum, aluminyumun korozyonu sırasında açığa çıkan Al^{+3} iyonlarının, $Al(OH)_3$ / Al_2O_3 oluşturarak pasifleşme sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.22. Çıplak aluminyum ve en uygun anodizing koşullarında oluşturulan Al_2O_3'in %3,5 NaCl çözeltisinde, farklı bekleme sürelerinde (1, 7, 14, 21, 30 gün) elde edilen yüzey alanına bağlı kütle değişimi eğrileri. Aluminyum (a), anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum (b) sembolleriyle gösterilmiştir.

Şekil 4.22'de görüldüğü gibi çıplak aluminyumun, 24 saatlik bekleme süresi sonunda ortamda bulunan klorür iyonlarının tahribatı sebebiyle, birim yüzeydeki kütlesi ($1{,}30.10^{-3}$ %g/(dm^2)) azalırken; anodizing uygulamasından sonra kütle ($7{,}77.10^{-3}$ %g/(dm^2)) artışı görülmektedir. 24 saatten uzun bekleme sürelerinde her iki elektrot için de kütle artışı gözlenirken bu artış anodizing uygulanan aluminyum elektrotta diğerine kıyasla yaklaşık 2,25 kat daha fazladır. Anodizing işlemine tabi tutulan aluminyum elektrotun 14 gün bekleme süresi sonunda kütle artışı en yüksek artış değerini ($42{,}3.10^{-3}$ %g/(dm^2)) almıştır fakat daha uzun bekleme sürelerinde bu değer azalmıştır. Bu durum %3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen aluminyumun yüzeyinde korozyon sonucu oluşan çukurcukların 14 günlük bekleme süresi boyunca aluminyum oksit/ hidroksitle tıkanmasından kaynaklanıyor olabilir, 14 günden daha uzun bekleme sürelerinde oluşan çukurcukların miktarı ve oluşum hızı oksit/hidroksit oluşum hızından daha yüksek olabileceğinden dolayı, kütle artışındaki azalma bu

şekilde açıklanabilir. Bu çalışmada, korozif ortamda beklenen kütle kaybı yerine kütle artışı gözlenmiştir fakat bu durum elektrokimyasal ölçümlerle uyum içindedir. Şekil 4.15 a ve b incelendiğinde Nyquist ve Bode diyagramlarında çıplak aluminyum için polarizasyon direnci değerleri 24 saat bekleme süresinde azalmıştır. Fakat 7, 14, 21 ve 30 günlük bekleme sürelerinde bu değerlerin arttığı görülmüştür (Şekil 4.15). Ayrıca çıplak aluminyumun lineer polarizasyon direnci ölçümleri Şekil 4.18.a'da görüldüğü gibi 24 saat bekleme süresi sonunda polarizasyon direnci azalmıştır. Diğer bekleme süreleri için elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen bulgular da uyum göstermektedir. En uygun anodizing koşullarında işlem gören aluminyum elektrot için elektrokimyasal ölçümlerle, elektrokimyasal olmayan ölçümler kıyaslandığında Şekil 4.16'da Nyquist ve Bode eğrilerinden elde edilen polarizasyon dirençleri ile Şekil 4.18.b'de lineer polarizasyon direnci ölçümleri 14 gün bekleme süresinden sonra azalmaktadır. Bu durum Şekil 4.22.b ile uyumludur.

4.3. Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi

4.3.1. Al/Al_2O_3' in Oluşumu

0,4 M H_2SO_4+9 g/L H_3BO_3 çözeltisinde, Al anot ve Fe in katot olduğu koşullarda anotda ve katotda oluşan olası tepkimeler ve bunların tersinir elektrot potansiyelleri aşağıda verilmiştir.

Anot Al (+)

$$Al_{(K)} \rightarrow Al^{+3}{}_{(aq)} + 3e^- \quad (4.7)$$

$$E^0 = 1.663 + 0.0197 \log(Al^{+3}) \quad (4.8)$$

$$H_2O \rightarrow 2H^+{}_{(aq)} + \tfrac{1}{2} O_{2\,(g)} + 2e^- \quad (4.9)$$

$$E^0 = 1{,}23 - 0{,}059\ pH \quad (4.10)$$

Katot Fe (-)

$$2H^+{}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)} \quad (4.11)$$

$$E^0 = -\ 0{,}059\ pH \quad (4.12)$$

$$O_{2\,(g)} + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (4.13)$$

$E^{0} = 0{,}40 - 0{,}059 \log [OH^-]/P_{O_2}$ (P_{O_2} = 1 atm) (4.14)

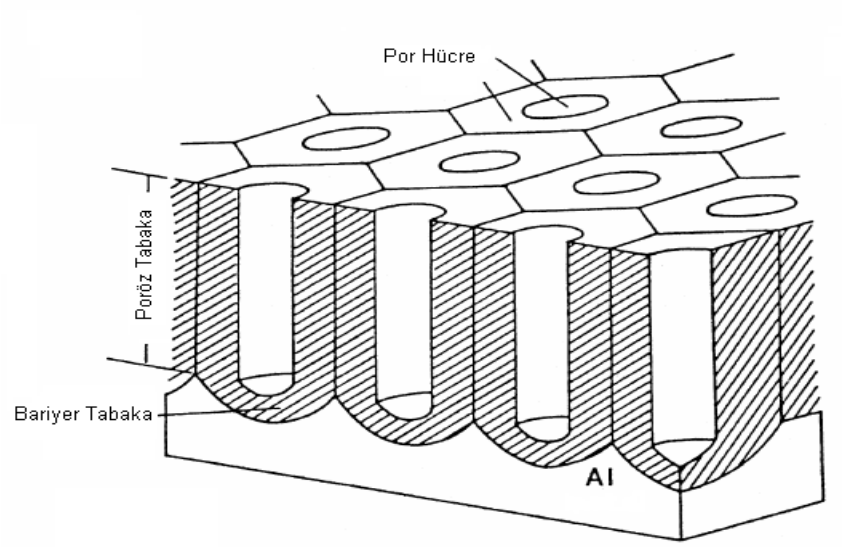
Bu tepkimeler (4.7-14) incelendiğinde anotta $Al/Al^{+3}_{(aq)}$ oluşumu $H_2O/ O_{2\,(g)}$ oluşumundan ve $H^+_{(aq)}/ H_{2\,(g)}$ katotta oluşması $O_{2\,(g)}/ OH^-$ oluşumundan daha istemlidir. Oksijenin çözeltide çözünmesi sınırlı olduğundan ve elektrot yüzeyinde görülen aşırı gerilimler nedeniyle 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}, $H_2BO_3^-$, HBO_3^{-2}, BO_3^{-3}, ve H_2O ile kaplanırken, katot yüzeyi $H^+_{(aq)}$ ve çözünmüş oksijen içeren H_2O molekülleri ile örtülmüştür. Bunların yüzeyi örtmesi, aluminyumun yükseltgenmesini azaltmakta ve aşırı gerilimleri arttırmaktadır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak elektroliz olayında aşırı gerilimler yenilmekte ve yüzeyde oluşan $Al(H_2O)_{6\,ads}$, $[Al(HSO_4)(H_2O)_5]^-_{ads}$, $[Al(SO_4)(H_2O)_5]^{-2}_{ads}$, $[Al(H_3BO_3)(H_2O)_5]_{ads}$, $[Al(H_2BO_3)(H_2O)_5]^-_{ads}$, $[Al(HBO_3)(H_2O)_5]^{-2}_{ads}$, $[Al(BO_3)(H_2O)_5]^{-3}_{ads}$, 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 (0,0061 $A.cm^{-2}$) 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. Oluşan kaplamanın kalınlığı uygulanan potansiyele (veya akıma), elektrolitin kimyasal bileşimine bağlı olarak değişir. Anodik kaplama kalınlığı, kullanılan elektrota ve anodizing koşullarına bağlı olarak 5-50 μm arasında olabilir (Kelly ve ark., 2003). Bu çalışmada elektrolit olarak; 0,4 M H_2SO_4+ 9 g/ L H_3BO_3 , en uygun anodizing potansiyeli olarak; 15 V (Şekil 4.1), en uygun anodizing uygulama süresi olarak; 30 dk (4.5.f, 4.10.e), en uygun uygulama sıcaklığı olarak 22^{o}C (Şekil 4.12.a, 4.13.a) belirlenen koşullarda oluşturulan kaplamanın kalınlığı; ~0,167 cm olarak hesaplanmıştır.

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

Bölüm 4.1'de en uygun anodizing koşulları belirlenerek bu koşullar altında oluşturulan Al_2O_3'inve Al'un korozyon davranışları Bölüm 4.2'de incelenmiştir. Her iki elektrot da (Al/Al_2O_3) %3,5 NaCl'de farklı sürelerde bekletilmiştir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi her iki elektrot için %3,5 NaCl içerisinde bekleme süresi arttıkça direnç değerleri değişim göstermiştir. Bu durumda çıplak aluminyumun direncinin ilk 2 gün azaldığı fakat anodizing işlemi ile oluşturulan Al_2O_3'in direnç değerinin ilk gün arttığı görülmektedir. Bu durum ortamda bulunan klorür iyonlarının oksitin bariyer tabakasında bozulmasına neden olmasından kaynaklanmaktadır. 30 günlük bekleme süresi sonunda her iki elektrotun açık devre potansiyelleri daha soy potansiyellere kaymış ve direnç değerleri artmıştır. 30 gün bekleme süresi sonunda, hem anodik hem de katodik akım değerleri azalmıştır (Şekil 4.19-20). Bu durum bariyer tabakada klorür iyon tahribatıyla meydana gelen çukurların, aktif bölgeler oluşturmasından kaynaklanabilir. Çukurcukların içine oksijen difüzyonu devam ederek korozyon olayını devam ettirirken oluşan korozyon ürünleri bu çukurcukları tıkayarak tekrar pasifliğin oluşumu sağlanmış olabilir. Bu durumda yapı bariyer

tabaka özelliğini kaybedip poröz tabakaya dönüşse de metali korozyona karşı korumaya devam etmesi olasıdır (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. Aluminyum oksitin şematik gösterimi (Patermarakis, 2003)

Ayrıca bekleme süreleri sonunda, her iki elektrotun korozyon potansiyeli daha pozitif bölgeye kaymıştır. Fakat anodizing uygulanan aluminyum için (+77mV/18 gün), çıplak aluminyuma kıyasla (+21 mV/18 gün, +63mV/30 gün) daha fazla artış görülmüştür (Şekil 4.19-21). Anodizing uygulanan elektrotun direnç değerlerindeki artış (~20 kat/18 gün), çıplak aluminyuma (~3,4 kat/18 gün, ~5,1 kat/30 gün) kıyasla daha fazla olmuştur (Şekil 4.18). Bu durum anodizing işlemi ile aluminyum yüzeyinde daha dayanıklı oksit tabakasının oluşturulmasından kaynaklanmaktadır.

Farklı bekleme sürelerinde %3,5 NaCl çözeltisindeki Al_2O_3'in Nyquist ile Bode eğrilerinden belirlenen Rp (Ω) değerleri ve lineer polarizasyon direnci ölçümleriyle belirlenen Rp (Ω) değerleri kullanılarak hesaplanan etkinlikler Çizelge 4.6'da görülmektedir.

$$\%E = [[Rp(kaplı)-Rp(çıplak)]/Rp(kaplı)]*100 \quad (4.15)$$

Çizelge 4.6. %3,5 NaCl içerisinde, sabit sıcaklıkta (oda koşulu 22^{o}C), atmosfere açık koşullarda en uygun koşullarda oluşturulan Al_2O_3 elektrotlara ait Nyquist ile Bode eğrilerinden ve lineer polarizasyon dirençlerinden belirlenen etkinlikler

%3,5 NaCl'de Bekleme Süreleri / gün	%E	
	Nyquist Eğrilerinden Belirlenen	Lineer Polarizasyon Dirençlerinden Belirlenen
0,083	95,79	94,95
1	96,84	96,60
2	97,85	97,64
3	96,92	96,47
4	96,10	96,04
5	97,81	97,70
7	97,32	96,33
8	97,10	95,64
9	96,94	95,95
10	97,28	96,82
11	98,06	96,51
12	98,14	96,77
13	98,41	96,76
14	98,86	98,05
15	98,48	96,24
16	98,60	97,72
17	99,36	98,26
18	99,42	98,67

Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi her iki yöntemle belirlenen etkinlikler yakın değerdedirler. %3,5 NaCl çözeltisinde bekleme süresinin artmasıyla % E değerleri artmaktadır. Bölüm 4.1-4.2'de yer alan bulgulara göre uygulanan anodizing işlemi aluminyumun %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon dayanımını arttırmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

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

- Anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri, çıplak aluminyuma kıyasla artmıştır. Farklı anodizing süreleri arasında en yüksek direnç, 30 dakikalık anodizing işlemi uygulanan aluminyuma aittir. Farklı sıcaklıklarda 30 dakika boyunca anodizing işlemi uygulanan aluminyum elektrotların polarizasyon dirençleri kıyaslandığında, en yüksek değerin oda koşullarında anodizing işlemi uygulanan elektrota ait olduğu görülmektedir (Al/ $2{,}42.10^4$ Ω, Al_2O_3/ $57{,}5.\ 10^4$ Ω).

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

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

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

- Anodizing işlemleri uygulanan aluminyumun elektrotların korozyon potansiyelleri daha soy potansiyellere kaymıştır (Al/ -1.245 V, Al_2O_3/-1,048 V). Anodik ve katodik akım değerleri azalmıştır (~10^2 kat).

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

- Her iki elektrotun polarizasyon dirençleri, AC impedans yöntemiyle elde edilen Nyquist ve Bode eğrilerinden hesaplanarak ayrıca lineer polarizasyon direnci ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre iki elektrotun da (Al/ Al_2O_3) %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde bekleme süresi arttıkça, polarizasyon dirençlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Fakat anodizing

uygulanan aluminyum için artış miktarı çok daha fazla olmuştur (Al/ ~3,4 kat/18 gün, ~5,1 kat/30 gün), (Al_2O_3/ ~20 kat/18 gün).

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

5. Çalışmada ayrıca elektrokimyasal olmayan yöntem kullanılarak her iki elektrot için %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde kütle değişimleri 30 gün süre ile incelenmiştir.

- Ø Elde edilen sonuçlara göre çıplak aluminyum için 24 saatlik bekleme süresi sonunda kütle azalması gözlenirken ($1,3.10^{-3}$ $\%g.dm^{-2}$), anodizing uygulanan aluminyumda kütle artışı gözlemiştir ($7,77.10^{-3}$ $\%g.dm^{-2}$). Fakat daha uzun bekleme sürelerinde her iki elektrotun kütlelerinde artış gözlenirken, artış miktarı anodizing uygulanan elektrotta daha yüksek olarak gözlenmiştir (Al/ $7,23.10^{-3}$ $\%g.dm^{-2}$, Al_2O_3/$25,75.10^{-3}$ $\%g.dm^{-2}$).

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

KAYNAKLAR

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

DE AZEVEDO, W.M., DE CARVALHO, D.D., KHOURY, H.J., DE

VASCONCELOS, E.A., DA SILVA, E.F., 2004. Spectroscopic Characteristics Of Doped Nanoporous Aluminium Oxide. Materials Science Engineering, 112: 171-174.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SATO, F., NEWMAN, R.C., 1999. Mechanism Of Activation Of Aluminum By

Low-Melting Point Elements: Effect Of Zinc On Activation Of Aluminum In Pitting Corrosion. The Journal of Science and Engineering, 55(1):3-9.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Adana'da doğdum. 1999 yılında başladığım Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2004 yılında mezun oldum. 2004-2005 yılllarında 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 halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.