

## ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ OKZALİK ASİT ANODİZİNG YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ\*

*Development Of Anodic Coating On Aluminum By H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Anodizing*

Goncagül KASAPLAR  
Kimya Ana Bilim Dalı

Birgül YAZICI  
Kimya Ana Bilim Dalı

### ÖZET

Bu çalışmada alüminyumun anodik oksidasyonu, okzalik asit ve sülfürik asit karışımında, alüminyumun anot olduğu koşullarda elektroliz işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Anodizing işlemi, çıplak alüminyum yüzeyini sertleştirerek dayanımını artırır. Anodizing işlemi süresince yüzeyde önce hidroksit sonra oksit oluşur ve yüzey oldukça sertleşir. Çalışma iki farklı potansiyelde farklı sürelerde (25, 30, 45, 60 dakika) gerçekleştirilmiştir. En uygun işlem koşulları belirlendikten sonra Al / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün % 3,5 NaCl içerisindeki korozyon davranışları 30 gün süreyle izlenmiştir. Bu amaçla korozyon potansiyelleri belirlenmiş ve lineer polarizasyon ölçümleriyle R<sub>p</sub> değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca ac impedans spektroskopisinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, alüminyum yüzeyinde oluşturulan oksit, üstün korozyon dayanımı göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Anodizing, Alüminyum, Korozyon

### ABSTRACT

In this study, anodic oxidation of aluminium was performed in aqueous solution containing both oxalic acid and sulphuric acid, on aluminium anode, by electrolysis. Anodizing protect the aluminum by making the surface much harder than natural aluminum. Aluminum oxide is grown out of the surface during anodizing and then becomes aluminum hydrate that is extremely hard. Two different electrolysis potential performed at different anodizing times (25, 30, 45, 60 minutes) on aluminium. After determined convenient anodizing parameters the corrosion performance of Al / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been investigated in % 3.5 NaCl solution for 30 days. For this aim, corrosion potentials (E<sub>cor</sub>) and the inverse polarization resistance (R<sub>p</sub>) are determined. Also electrochemical impedance spectroscopy was used. These results showed that the oxide coating (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtained on aluminum surface exhibited important corrosion protection.

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

### Giriş

Alüminyum, çağımızda en çok kullanılan ikinci metaldir. Günümüzden yüz on beş yıl önce endüstriyel çapta üretimine başlanılan alüminyum, günlük yaşantımızın her yerinde kullanım alanı bulmuştur. Eloksal, "Anodik Oksidasyon" veya "Anodizasyon" olarak tanımlanabilir. Eloksal, alüminyum için çok özel bir yüzey kaplamadır. Elektrokimyasal bir proses ile yapılır. Kaplanacak alüminyum elektroliz işlemi anottur. Belirli ve kontrol edilen bir akım yoğunluğu, potansiyel,

sıcaklık, elektrolit cinsi v.b. kaplama kalınlığına etki eder. Bu nedenle en uygun kaplama koşullarının belirlenmesi önemlidir (Kelly ve ark., 2003, Shulgov, 2006, Bensalah ve ark, 2007).

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

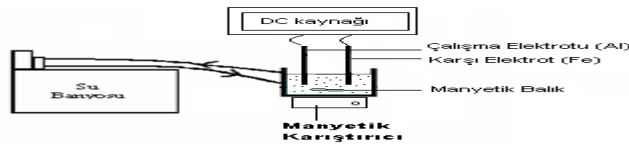
### Materyal Metot Materyal

Doğru akım kaynağı, avometre, termostat, çalışma elektrotları (çiplak alüminyum, yüzeyi oksit ile kaplı alüminyum) referans elektrot, karşı elektrot, kullanılmıştır. Dayanım ve korozyon testlerinde ise %3,5 (w/V) NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal analiz cihazı, manyetik karıştırıcı, mekanik parlaticı

### Metot Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotları 0,5 cm çapında silindirik metal çubuklardan 5 cm uzunluğunda olacak şekilde kesildikten sonra, iletkenliği sağlamak için bir ucuna bakır tel geçirilmiştir. Diğer ucu (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan alüminyum elektrotunun yüzey alanı 0,196 cm<sup>2</sup> dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce değişik tanecik boyutlu (180-600-1000-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanıp çözeltiliye daldırılmıştır.

0,4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15 M (1,89 g/100ml) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> elektrolitinde alüminyumun anodizing işlemi için uygun potansiyel, süre ve sıcaklığı belirlemek amacıyla Şekil 1'de gösterilen sistem kullanılmıştır. Bu sistemde anot olarak; alüminyum, katot olarak da; demir elektrotlar kullanılmıştır. İşlem süresince çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Uygulama sıcaklığının sabit tutulabilmesi için termostat kullanılmıştır. Deneyde uygulanacak potansiyel belirlenmiş ve her işlemde bu potansiyelle 5 dakikada ulaşıldıktan sonra, potansiyel farklı süreler boyunca sabit tutulmuştur. İşlem sonunda elektrotlar saf sudan geçirildikten sonra dayanım testlerini uygulamak için % 3,5 NaCl çözeltisinde iki saat bekletilmiştir.



Şekil 1. Anodizing işleminde kullanılan sistem

Yapılan işlemler 2 aşamada gerçekleştirilmiştir: Öncelikle uygulanması gereken potansiyel tespit edilmeye çalışılmış, farklı potansiyeller elektrotlara

uygulanarak en az enerji kullanarak en kararlı kaplama yapılmaya çalışılmıştır. Potansiyel belirlendikten sonra ise süre üzerinde çalışılmış 25,30,45,60 dakika çözeltiye belirlenen potansiyel verilerek hangi sürede en kararlı kaplamanın olduğu gözlenmiştir. Elektrotların hangi potansiyel, hangi sıcaklıkta ve hangi sürede kaplandığına karar verebilmek için kaplamanın polarizasyon direnci, açık devre potansiyeli ve impedans değerleri belirlenmiştir (1991, Moutarlier, 2003). Oda koşullarında ve farklı sıcaklıklarda en kararlı oluşturulan kaplamalar 30 gün süre ile % 3,5 NaCl çözeltisinde bekletilmiş ve her gün kaplamaların polarizasyon direnci, açık devre potansiyeli ve impedans değerleri ölçülerek korozyona karşı direnci belirlenmiştir.

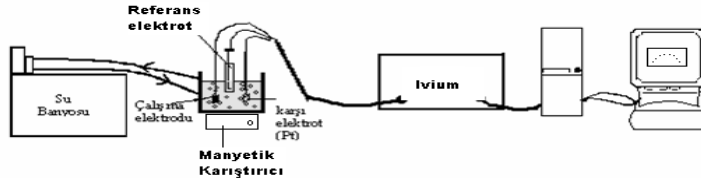
### Korozyon Testleri

Aluminyum yüzeyinde oluşturulan oksit tabakasının dayanımını belirlemek için;

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

### Elektrokimyasal Ölçümler

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



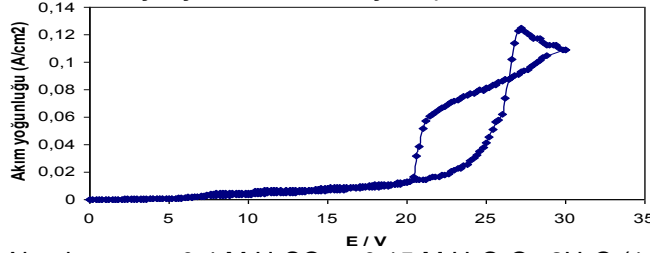
Şekil 2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği

### Bulgular ve Tartışma

#### Anodizing İşlem Koşullarının Belirlenmesi

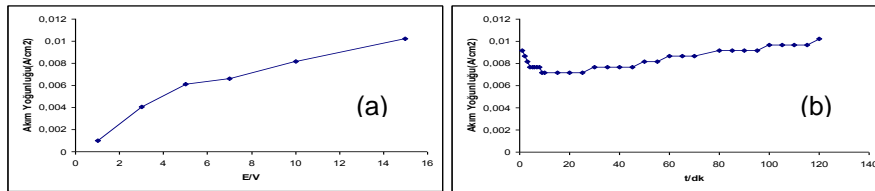
0,4 M  $H_2SO_4$  + 0,15 M  $H_2C_2O_4$ ,  $2H_2O$  (1,89 g/100ml) elektrolit çözeltisine daldırılan aluminyum elektrotlara uygulanacak anodik potansiyeli belirlemek amacıyla 0,2 V/dk tarama hızı ile Şekil 3'de gösterilen akım yoğunluğu potansiyel eğrisi elde edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 10 volta kadar elektroliz hücresinde belirgin bir akım artışı yoktur. Ancak bu potansiyelden sonra (10 V) hızlı bir akım artışı oluşmaktadır. Bu nedenle anodizing işlemi 2 farklı potansiyelde

gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri belirgin akım artışı gözlenen 15 volt, diğeri ise 30 volttan itibaren geri dönüşte de aynı 30 volta giderkenki değişimin gözleendiği 25 voltur. Bu nedenle çalışma 15 V ile başlatılıp, daha sonra 25 V da yapılmıştır.



Şekil 3. Alüminyumun, 0,4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (1,89 g/100ml) çözeltisindeki akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri

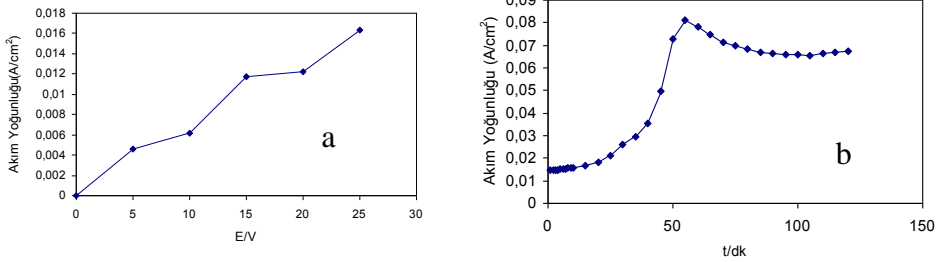
Ayrıca Şekil 2 'de görülen deney düzeneğine 0-120 dk süre ile 15 V sabit potansiyel uygulanmıştır. İşlemin ilk beş dakikasında 15 V potansiyele ulaştıktan sonra (Şekil 4.a.), 120 dakika boyunca potansiyel sabit tutulmuştur (Şekil 4.b.). Şekil 4.a'da görüldüğü gibi uygulanan potansiyel artığında sisteme ait akım yoğunluğu da artmaktadır ve ilk 5 dakika sonunda 15 V potansiyele ulaşıldığında akım yoğunluğu değeri  $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ A / cm}^2$  olmaktadır. Bu potansiyel değeri sabit tutulup zamanla akım yoğunluğundaki değişim gözleendiğinde; ilk 3 dakika boyunca akım yoğunluğunda düşüş gözlenmektedir. 5. dakikadan itibaren akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmekle birlikte bu artış çok yüksek bir değerde değildir. 15 V için yapılan çalışmada akım yoğunluğu değerlerinde belirgin bir artış görülmemektedir. 120. dakikaya kadar akım yoğunluğu değerleri genellikle sabit kalmakla birlikte çok küçük artışlarda gözlenmiştir. Bu nedenle 15 V için yapılan çalışmalarda süre 20 dakikadan değil de 25 dakikadan başlatılmış ve çalışma süresi 25, 30, 45 ve 60 dakika olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. Alüminyumun 0,4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (1,89 g/100ml) elektrolit çözeltisinde ilk beş dakika boyunca akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri (a). 15 V potansiyelde akım yoğunluğunun zamanla değişimleri (b).

Şekil 2'de görülen deney düzeneğine uygulanan akım-potansiyel ve zaman değişimleri Şekil 5'de verilmiştir. İşlemin ilk beş dakikasında 25 V potansiyele kadar akımdaki değişimleri (Şekil 5.a.) ve 25 V sabit potansiyelde zamanla değişen akım

değerleri verilmiştir (Şekil 5.b.). Şekil 5.a'da görüldüğü gibi, uygulanan potansiyel artığında sisteme ait akım yoğunluğu da artmaktadır ve ilk 5 dakika sonunda 25 V potansiyele ulaşıldığında akım yoğunluğu değeri  $1,633 \cdot 10^{-3} \text{ A / cm}^2$  olmaktadır. Bu potansiyel değeri sabit tutulup zamanla akım yoğunluğundaki değişim gözlemlendiğinde; ilk 4 dakika boyunca akım yoğunluğu değişmemektedir. 5. dakikadan itibaren akım yoğunluğu değerleri 60. dakikaya kadar sürekli artmaktadır. 60. dakikadan sonra ise 120. dakikaya kadar sürekli düşüş gözlemlenmiştir. 25 volt sabit potansiyel altında sistemin 60. dakikadaki akım yoğunluğu değeri  $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ A / cm}^2$  iken 120. dakikadaki akım yoğunluğu değeri  $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ A / cm}^2$  olmaktadır (Sekil 5.b).

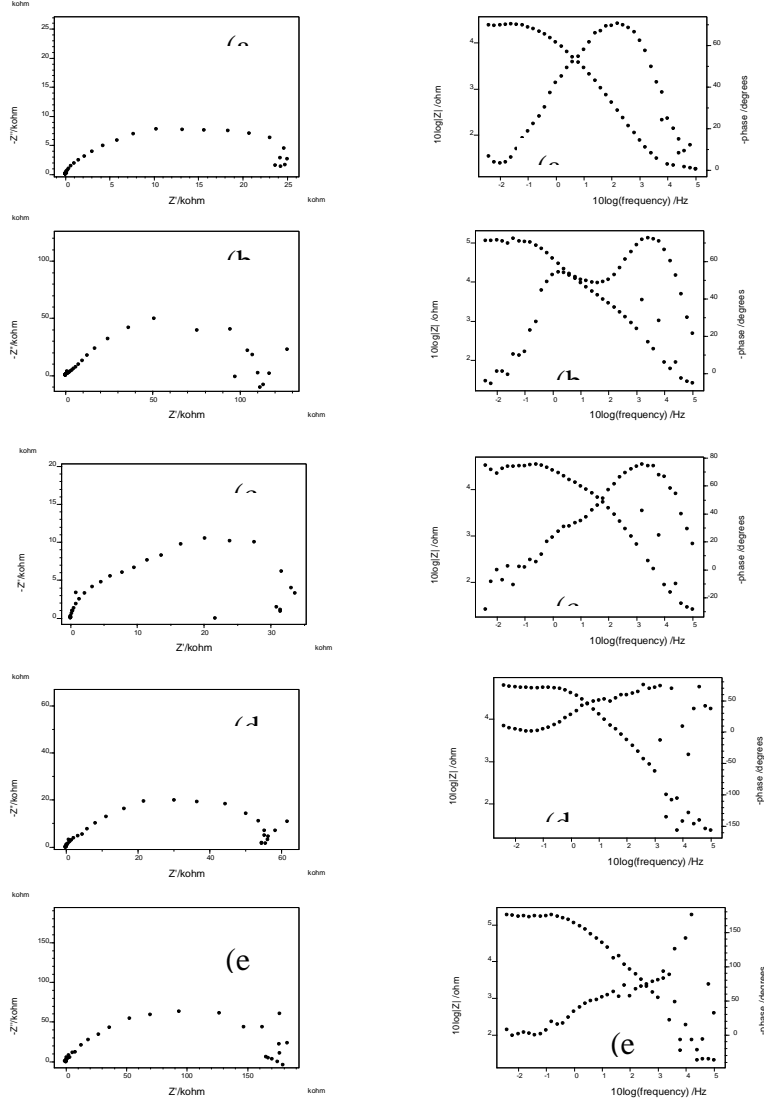


Şekil 5. Alüminyumun 0,4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1,89 g/100 ml) elektrolit çözeltisinde ilk beş dakika boyunca akım yoğunluğu - potansiyel değişimleri (a). 25 V potansiyelde akım yoğunluğunun zamanla değişimleri (b).

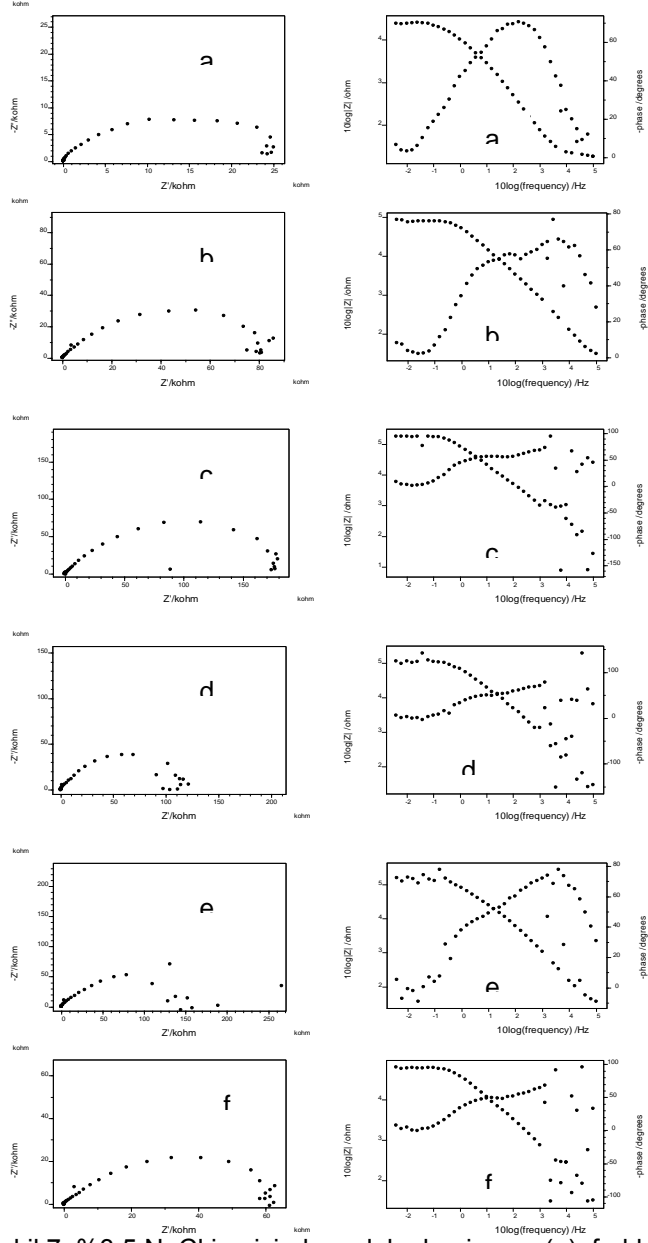
Bu sebeple farklı uygulama sürelerinde oluşturulan anodik oksitlerin dayanımlarını belirlemek, en uygun anodizing zamanının tespit edilmesi amacıyla,  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta %3,5 NaCl çözeltisinde alüminyum elektrot ve farklı sürelerde anodizing işlemi uygulanarak anodik oksit ile kaplanan elektrotlara ait açık devre potansiyelleri ( $E_{ocp}$ ), Nyquist ve Bode eğrileri, polarizasyon dirençleri ( $R_p$ ) ve akım- potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Çizelge 1. %3,5 NaCl içerisinde, açık devre potansiyelinde 15 V için elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

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



Şekil 6. %3,5 NaCl içerisinde çıplak alüminyum (a), farklı sürelerde 25 dk(b), 30 dk (c), 45 dk(d), 60 dk (e) 15 V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri



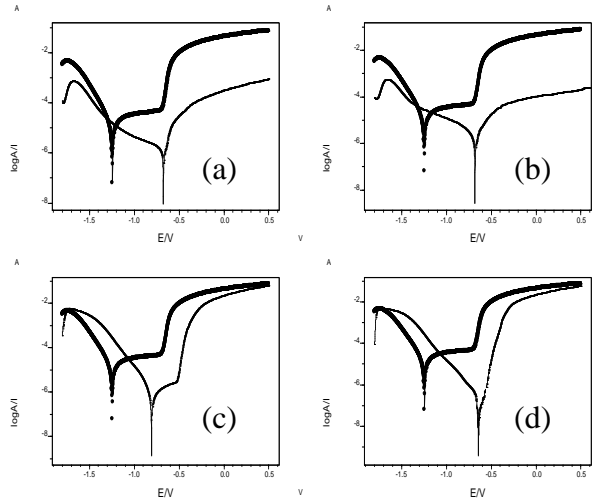
Şekil 7. %3,5 NaCl içerisinde çıplak alüminyum (a), farklı sürelerde 20 dk(b), 25 dk (c), 30 dk(d), 45 dk(e), 60 dk(f)25V'da anodizing uygulanan çalışma elektrotları için Nyquist ve Bode eğrileri

Çizelge 2. %3,5 NaCl içerisinde, 25V için açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist ve Bode Eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Anodizing İşlem Süreleri / dk	Rp $\Omega$ 10 <sup>4</sup>
0	2,477
20	7,995
25	10,305
30	11,074
45	15,826
60	6,220

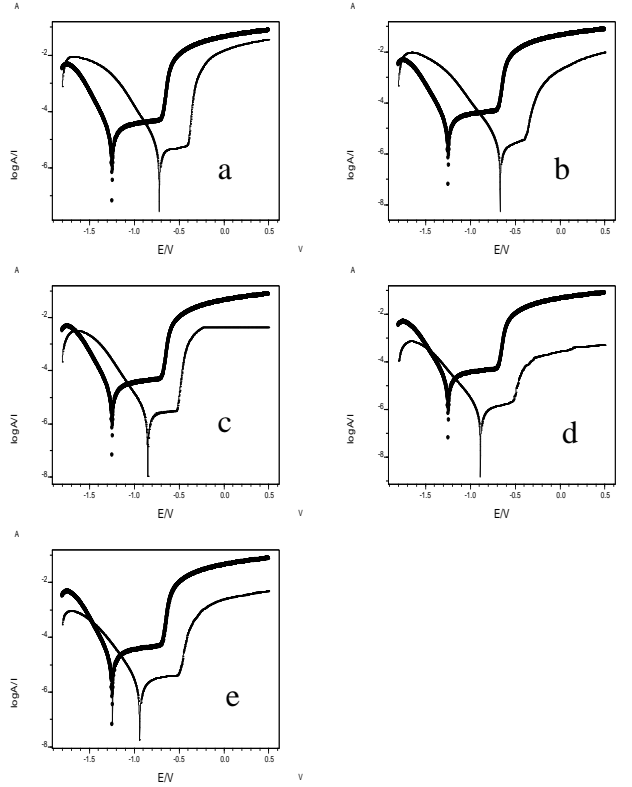
Çizelge 1'den de görüldüğü gibi en yüksek direnç değeri, 60 dakika anodizing uygulanan alüminyum elektrota aittir. 60 dakika anodizing uygulanan elektrotta direnç değeri ~ 6,87 kat artmıştır. Bu nedenle 15 V potansiyel uygulanarak yapılan anodizing işlemi için en uygun süre, 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2'den de görüldüğü gibi en yüksek direnç değeri, 25 ve 45 dakika anodizing uygulanan alüminyum elektrota aittir. Direnç değerleri sırasıyla ~4,16 ve ~6,39 kat artmıştır. Fakat kaplamanın kısa sürede gerçekleşmesi ve ekonomik nedenler göz önüne alındığında kaplama süresi 25 V potansiyel değeri için 25 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 8. %3,5 NaCl çözeltisinde, alüminyum ve 25 dk (a), 30 dk (b), 45 dk (c), 60 dk 15 V potansiyel uygulanarak anodizing işlemiyle elde edilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' e ait akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 8 incelenerek, alüminyum ile farklı sürelerde anodizing uygulanan alüminyum elektrotların akım-potansiyel eğrileri kıyaslandığında; anodik ve katodik akım değerlerinin anodizing işlemi uygulanan elektrotlarda azaldığı ve korozyon potansiyellerinin daha soy potansiyellere kaydığı görülmüştür.



Şekil 9. %3,5 NaCl çözeltisinde, alüminyum ve 20 dk (a), 25 dk (b), 30 dk (c), 45 dk (d) , 60 dk (e) 25 V potansiyel uygulanarak anodizing işlemiyle elde edilen  $Al_2O_3$ ' e ait akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 9 incelenerek, alüminyum ile farklı sürelerde anodizing uygulanan alüminyum elektrotların akım-potansiyel eğrileri kıyaslandığında; anodik ve katodik akım değerlerinin anodizing işlemi uygulanan elektrotlarda azaldığı ve korozyon potansiyellerinin daha soy potansiyellere kaydığı görülmüştür. Korozyon potansiyellerinde en fazla kayma, 20 ve 25 dakikalık anodizing uygulamalarına tabi tutulan alüminyum elektrotlarda görülürken, 30, 45 ve 60 dakikalık işlemlerin ardından elektrotlarda belirgin bir kayma görülmemektedir.

### Sonuçlar ve Öneriler

1. Çıplak ve anodizing uygulanmış alüminyum 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 alüminyum elektrotların polarizasyon dirençleri, çıplak alüminyuma kıyasla artmıştır. Farklı potansiyel değerleriyle çalışılmıştır. 15 V potansiyel uygulandığında; farklı anodizing süreleri arasında en yüksek direnç, 60 dakikalık anodizing işlemi uygulanan alüminyuma aittir. 25 V potansiyel uygulandığında; farklı anodizing süreleri arasında en yüksek direnç, 25 dakikalık anodizing işlemi uygulanan alüminyuma aittir. Farklı sıcaklıklarda (oda koşulları, 30°, 35°, 40°, 50°C), farklı sürelerde (25, 30, 45, 60 dk) anodizing işlemi uygulanan alüminyum elektrotların polarizasyon dirençleri kıyaslandığında, en yüksek değerler oda koşullarında, 25 dakika boyunca anodizing işlemi uygulanan elektrota ait olduğu görülmektedir ( $Al/ 2,42 \cdot 10^4 \Omega$ ,  $Al_2O_3/ 57,5 \cdot 10^4 \Omega$ ).

2. Çıplak ve anodizing uygulanmış alüminyum elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde, açık devre potansiyellerinden  $\pm 10$  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 alüminyum elektrotların akım potansiyel eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre;

- ✓ Anodizing işlemleri uygulanan alüminyumun elektrotların korozyon potansiyelleri daha soy potansiyellere kaymıştır ( $Al/ -1,245$  V,  $Al_2O_3/ -0,611$  V). Anodik ve katodik akım değerleri azalmıştır ( $\sim 10^4$  kat).

### Kaynaklar

- 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.
- MOUTARLIER, V., GIGANDET, M.P., PAGETTI, J., RICQ, L., 2003. Molybdate/ Sulfuric Acid Anodizing of 2024-Aluminium Alloy: Influence Of Inhibitor Concentration On Film Growth And On Corrosion Resistance. Surface and Coatings Technology, 173: 87-95.
- YAZICI, B., ERBİL, M., 1991. The Corrosion Of Iron In Sulphur Polluted Syntetic Seawater. Chimica Acta Turcica, 19:207-217.
- 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.