

ALUMİNYUMUN YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ SÜLFÜRİK ASİT ANODİZİNG YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ*

The Development of Alumina Formed on Aluminium Using Sulphuric Acid Anodizing Technique

Suzan KONUKLU
Kimya Anabilim Dalı

Mehmet ERBİL
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Sülfürik asit çözeltisi içerisinde, farklı anodik oksidasyon koşullarında (potansiyel, elektrolit sıcaklığı, kaplama süresi ve elektrolit derişimi) alüminyum yüzeyinde oluşturulan oksit tabakalarının koruyuculukları, %3,5'lük NaCl ve 0,2 M Na₂SO₄ çözeltileri içerisinde incelenmiştir. En koruyucu oksit tabakaları düşük sıcaklıklarda (15 – 20 °C) ve düşük potansiyellerde elde edilen oksitlerle (15-20 V) sağlanmıştır. Sonuçlar, çözelti içindeki klorür iyonlarının oksit tabakasının koruyuculuğunu azalttığını ortaya koymuştur. Sülfat iyonlarının ise oksit tabakasının koruyuculuğunu arttırdığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Korozyon, Alüminyum, Anodizing.

ABSTRACT

Protective effect of oxide layers formed on aluminum in sulphuric acid solutions, in various anodizing conditions (potential, temperature of electrolyte, anodizing time and electrolyte concentration) were investigated in %3,5 NaCl and 0,2 M Na₂SO₄ solutions. The most protective oxide layers were obtained the temperature range from 15 up to 20 °C and low potentials (15-20 V). Experimental results showed that Cl⁻ ions in solutions were decreased protective effect of oxide layer and caused pitting corrosion, although sulphate ions were increased the protective effect of oxide layer.

Key Words: Corrosion, Aluminium, Anodizing.

Giriş

Korozyon metallerin ve alaşımlarının elektrokimyasal veya kimyasal yolla aşınmasıdır. Korozyon sonucu oluşan bileşiklere korozyon ürünleri adı verilir. Korozyon ürünlerinin, korozyonun ilerleyişi üzerinde çok büyük etkileri vardır. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması durumunda yüzey açık kalacağından korozyon hızlı bir şekilde devam eder. Yüzeyde kalan korozyon ürünleri, genellikle metal oksitler ve/ya da hidroksitler, ince, porözitesi az, koruyucu bir film oluşturarak korozyon hızını yavaşlatırlar ancak bu durumda çukur korozyonu riski ortaya çıkar (Erbil, 1985). Çukur korozyonu genellikle klorür iyonları içeren nötr ortamlarda oluşur. Ortamın pH değeri çukur korozyonunun etkinliğini

*Yüksek Lisans Tezi- MSc. Thesis

belirler. pH değeri küçük ise çukur korozyonundan çok genel korozyon olur. Buna karşılık pH değeri yüksek ise pasif davranış daha etkin olur (Doruk, 1972, 1979).

Çukur korozyonunda, metalin aktif duruma geçen noktalarında çözünme başlar ve çukurlar oluşur. Hızlı çözünme sonucu çukurların içindeki ortam metal iyonları bakımından zenginleşir ve metal iyonlarının taşıdığı elektrik yüküne eşdeğer miktarda klorür iyonunun çukurlar içine göçü gerçekleşir. Oluşan metal klorürler hidrolize uğrayarak, hidrojen iyonlarının büyük miktarlarda ortaya çıkmasını sağlar. Çukurun içi hem hidrojen hem de klorür iyonları bakımından zenginleşir ve korozyon otokatalitik olarak devam eder (Üneri, 1978, 1998).

Aluminyum çok aktif bir metal olduğu halde, kısa zamanda oluşan oksit filmi ile pasif hale geçer. pH = 4,5 – 8,5 aralığında kararlı olan oksit filmi yaklaşık 25Å⁰ kalınlığındadır ve çözünürlüğü oldukça azdır. Aluminyum yüzeyinde atmosferik koşullarda kendiliğinden oluşan oksit tabakasının koruyuculuğu, metal yüzeyine yapışık ince iç oksit filminin koruyuculuğu kadardır (Erbil, 1971, 1974). Aluminyum için çok özel bir yüzey kaplama olan anodik oksidasyon ile yüzeyde daha koruyucu bir oksit tabakası oluşturulur. Kaplanacak aluminyum elektroliz işleminin anodudur. Elektrolit olarak asidik bir çözelti kullanılır. Aluminyum oksidin çözünürlüğü asitli koşullarda oldukça yüksektir böylece yüzeyde kendiliğinden oluşan oksit tabakasının çözünmesi sağlanır. Belirli ve kontrol edilen bir doğru akım, kaplanacak aluminyum ile uygun bir katot arasında, belirli bir süre için geçirilir. Aluminyum ya da alaşımlarının yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit filmi anodik oksidasyon ile biraz daha geliştirilir (Anonim).

Bu çalışmanın amacı farklı sıcaklık, potansiyel, zaman ve elektrolit derişimlerinde, sülfürik asit çözeltileri içinde, aluminyum yüzeyindeki oksidin geliştirilmesidir. Geliştirilecek oksit tabakalarının kararlılığı, dış etkenlere karşı dayanımı ve porözitesinin değişimine bağlı olarak korozyon dirençleri test edilerek, en uygun kaplama koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

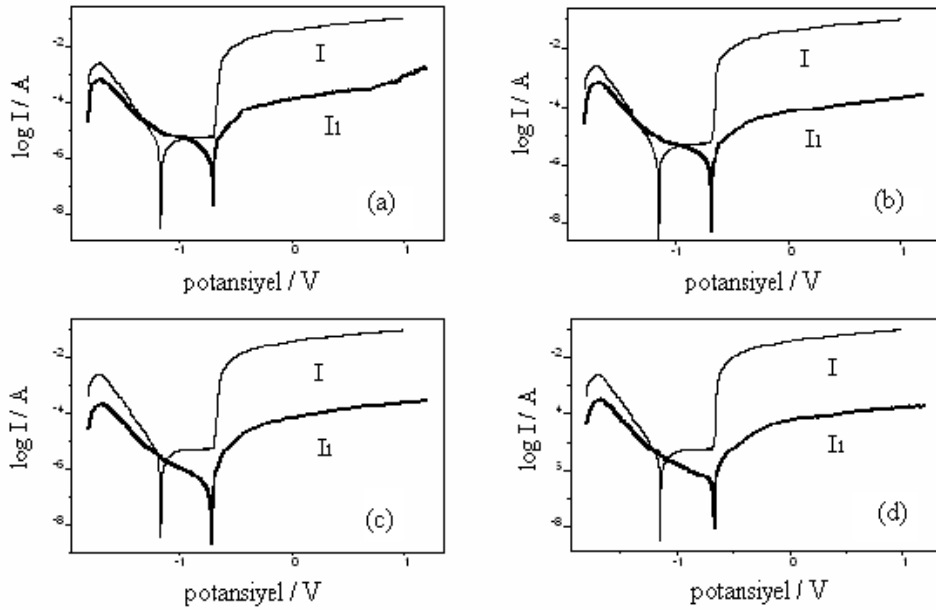
Materyal ve Metot

Sülfürik asit çözeltisi içerisinde, anot olarak aluminyum katot olarak demir kullanılarak, aluminyum yüzeyi oksit ile kaplanmıştır. Kaplı aluminyum elektrotların yaklaşık aynı pH da %3,5 NaCl ve 0,2M Na₂SO₄ çözeltileri içinde üç elektrot tekniği ile akım-potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Karşılaştırma amacıyla, çıplak aluminyum ile de, aynı ortamlarda aynı ölçümler yapılmıştır. Elektrolit derişimi, potansiyel, sıcaklık ve kaplama zamanı değiştirilerek, elektroliz işlemi sonucu aluminyum yüzeyinde oluşturulan oksit tabakasının kararlı ve dirençli olduğu koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Belirlenen kaplama koşullarından en uygun olduğu belirlenen sıcaklık (15-20 °C) seçilerek, 21 gün boyunca aynı ortamlardaki korozyon davranışları izlenmiş ve kaplamanın zamana bağlı davranışları test edilmiştir. AC impedans tekniği kullanılarak Nyquist eğrileri çizilmiş ve oksitlerin oluşturulma koşullarına bağlı olarak gösterdikleri dirençler belirlenmiştir. Tüm deneysel çalışmalar sırasında, çözelti bir magnetik karıştırıcı ile karıştırılmış, ölçülen korozyon potansiyelinden başlayarak +10mV, -10mV aralığında,

polarizasyon direnci (R_p) değerleri belirlenmiştir. Ayrıca, -1,8mV ile +1,2mV aralığında log i- E eğrileri elde edilmiştir.

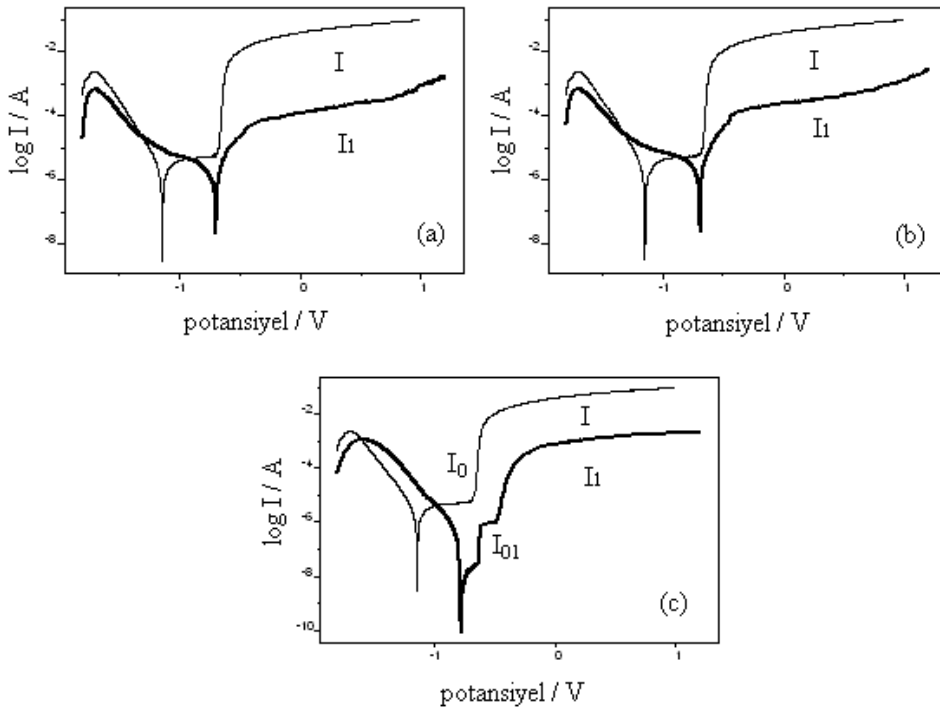
Araştırma Bulguları

Şekil 1 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde, %4'lük H_2SO_4 içerisinde, farklı sürelerde elde edilen kaplamaların %3,5'lük NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel eğrilerini göstermektedir. Çıplak alüminyum ile kıyaslandığında, korozyon potansiyeli tüm örnekler için daha pozitif potansiyellere kaymaktadır (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,692V, E_{kor} (b) = -0,677V, E_{kor} (c) = -0,706V, E_{kor} (d) = -0,667V). Bu durum, oluşturulan oksit tabakalarının (I_1 işaretli eğriler), çıplak alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından (I işaretli eğri) daha kararlı olduğunu göstermektedir. Aynı potansiyellerdeki akım değerlerinin kıyaslanmasından, kaplama süresi arttıkça çok düzenli olmasa da poröz tabakanın kararlılığının arttığı ve oluşturulan oksitlerin çıplak alüminyum üzerindeki doğal okside oranla, sırasıyla 331, 620, 601, 688 kat daha kararlı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1. 25 – 30 °C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde, %4'lük H_2SO_4 içerisinde, a)30 dakika, b)60 dakika, c)90 dakika, d)120 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

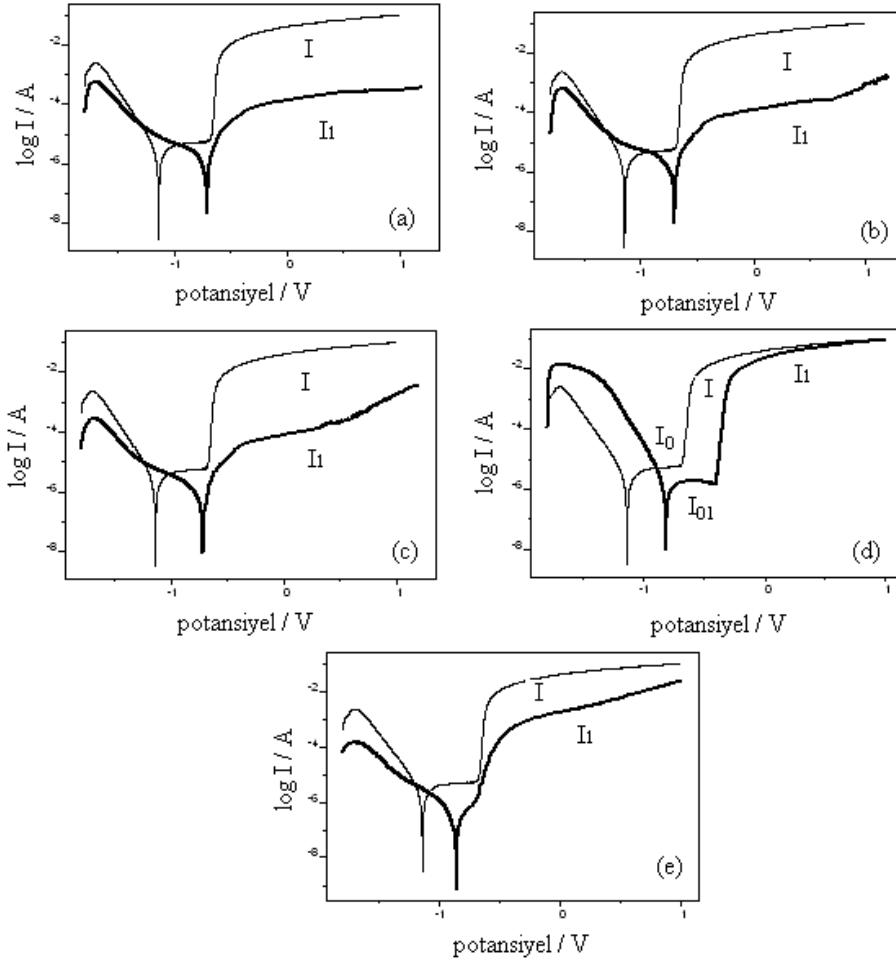
25 - 30 ° C sıcaklıkları arasında farklı potansiyellerde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri şekil 2 de verilmiştir. Örneklerinin tümünde korozyon potansiyeli, çıplak alüminyumun korozyon potansiyeline göre daha pozitif değerlere kaymıştır. (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,692V, E_{kor} (b) = -0,688V, E_{kor} (c) = -0,777V). Oluşturulan oksit tabakaları, çıplak alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasından daha kararlıdır. Potansiyel arttıkça poröz tabakanın kararlılığı azalmaktadır ve bu değerler çıplak alüminyuma göre a örneği 331 kat, b örneği 169 kat, c örneği 52 kat dolayındadır.



Şekil 2. 25 - 30 ° C sıcaklıkları arasında a)15V, b)20V, c)25V potansiyelde %4'lük H_2SO_4 içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

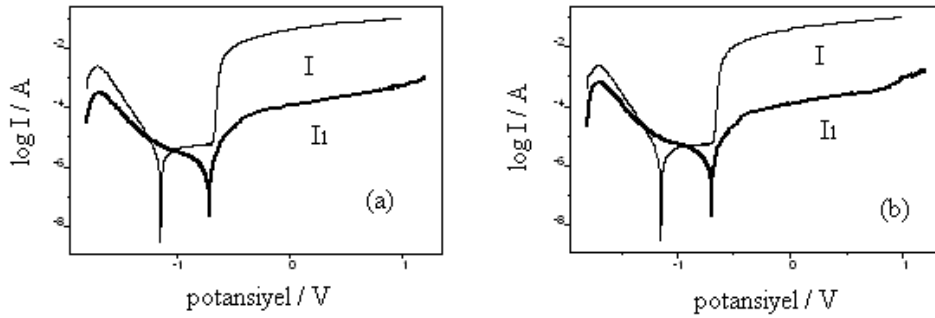
Şekil 3, 15V potansiyelde farklı sıcaklıklarda %4'lük H_2SO_4 içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrilerini göstermektedir. Bütün örneklerde korozyon potansiyeli daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,713V, E_{kor} (b) = -0,692V, E_{kor} (c) = -0,719V, E_{kor} (d) = -0,811V, E_{kor} (e) = -0,862V). Bütün sıcaklık aralıklarında oluşturulan oksit tabakaları, çıplak alüminyumun yüzeyinde

kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha kararlıdır. Oluşan poröz tabakalar, çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan poröz tabakadan sırasıyla 302, 331, 517, 1,8 ve 21,4 kat daha kararlıdır. d örneğinde kaplama sonucu, $1,699 \cdot 10^{-6}$ A akımın geçebildiği koruyucu ince oksit oluşumu gözlenmiştir. Oluşan koruyucu oksit tabakasının, çıplak alüminyum yüzeyinde oluşan koruyucu tabakadan 3,5 kat daha kapatıcı olduğu bulunmuştur. -0,436V potansiyelden sonra koruyucu tabaka bozulmakta ve poröz tabaka oluşmaktadır.



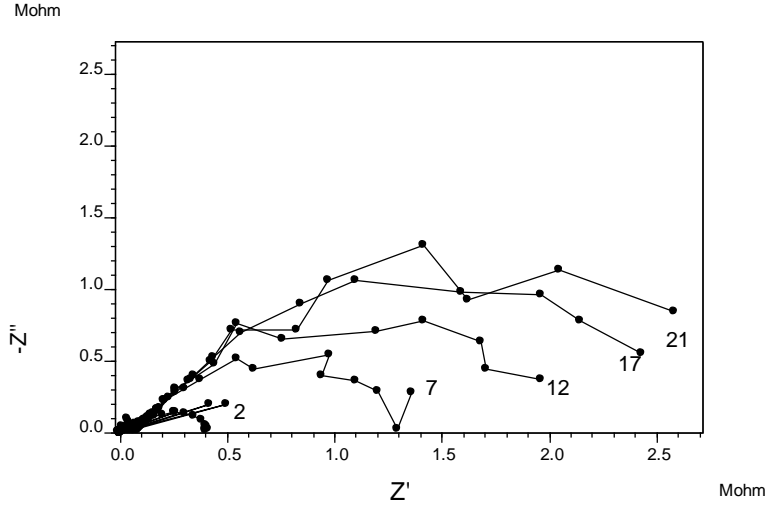
Şekil 3. 15V potansiyelde a)35 - 40 °C, b)25 - 30 °C, c)15 - 20 °C, d)0 - 10 °C, e)0 - (-5) °C sıcaklık aralıklarında %4'lük H₂SO₄ içerisinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'lük NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4de 25 - 30 ° C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde, farklı H₂SO₄ derişimlerinde 30 dakika elektroliz süresinden sonra, NaCl içerisinde ölçülen akım-potansiyel grafikleri görülmektedir. Korozyon potansiyeli a ve b örnekleri için daha pozitif potansiyellere kaymaktadır (E_{kor} (çıplak) = -1,144V, E_{kor} (a) = -0,705V, E_{kor} (b) = -0,692). Oksit tabakaları, çıplak alüminyumun yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasından daha koruyucudur. Elektrolit derişiminin artmasının alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının kararlılığı üzerine çok fazla etkisinin olmadığı görülmektedir. a ve b örneklerinin poröz tabakaları, çıplak alüminyumun poröz tabakasından sırayla 356 ve 331 kat daha kararlıdır.



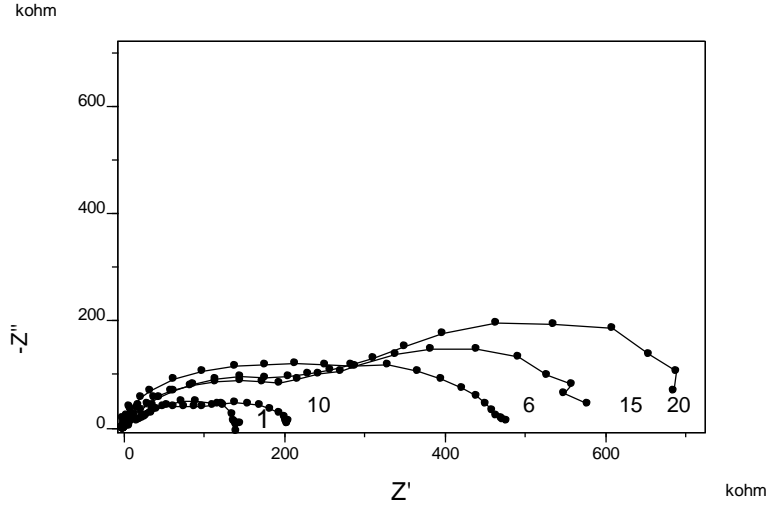
Şekil 4. 25 - 30 ° C sıcaklık aralığında, 15V potansiyelde a)%6' lık H₂SO₄ içerisinde b)%4'lük H₂SO₄ içerisinde 30dakika elektroliz süresinden sonra, %3,5'luk NaCl içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 5'de 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde 21 günlük deneme süresince, 2., 7., 12., 17., ve 21. günler alınan Nyquist eğrileri verilmektedir. Alınan Nyquist eğrilerinin yarım daire şekli bozulmasına karşın, polarizasyon direncinin zamanla arttığı görülmektedir (Z' ekseninde her bir eğrinin iki ucu arasında kalan direnç değeri). Polarizasyon direncindeki bu değişimden, zamanla porözitenin azaldığı ve korozyon hızının yavaşladığı anlaşılmaktadır. Bu durum korozif ortamda bulunan sülfat iyonlarının metal yüzeyine fiziksel adsorpsiyonundan kaynaklanıyor olmalıdır.



Şekil 5. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra Na₂SO₄ içerisinde 2., 7., 12., 17. ve 21. günler ölçülen Nyquist diyagramları.

Şekil 6'da 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60 dakika elektroliz süresinden sonra NaCl içerisinde 21 gün boyunca 1., 6., 10., 15., 20. günler alınan Nyquist diyagramları verilmektedir. Nyquist eğrilerinin basık yarım daire şeklinin bozulmamasına rağmen 7.günden itibaren Nyquist eğrileri iki loba bölünmüştür. İlk on gün boyunca direnç yaklaşık 150 kohm'dan 600 kohm'a kadar artmakta ve 10.gün oksit tabakasının bozulması sonucu direnç 200 kohm'a kadar gerilemektedir. Ardından oksit tabakasının kendisini onarması ile direnç 600 kohm'a kadar tekrar yükselmiş ve bu değerde sabit kalmıştır.



Şekil 6. 25V potansiyelde, 15 - 20 ° C sıcaklık aralığında, %4'lük H₂SO₄ içerisinde 60dakika elektroliz süresinden sonra NaCl içerisinde 1., 6., 10., 15., 20. günler elde edilen Nyquist diyagramı.

Tartışma ve Sonuçlar

Sülfürik asit içerisinde oluşturulan anodik oksit tabakasının korozyona karşı direncini belirleyen en önemli faktörün sıcaklık olduğu belirlenmiştir. Aynı potansiyel, kaplama zamanı ve elektrolit derişiminde çok yüksek ve çok düşük sıcaklıklarda oluşan oksit tabakalarının koruyuculuğu düşük bulunmuştur. 15-20°C sıcaklık aralığında yapılan kaplamadan en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Çok düzenli olmasa da, aynı kaplama süresi, elektrolit derişimi ve sıcaklıkta potansiyel arttıkça koruyuculuğun azaldığı görülmüştür, 25V potansiyelden daha büyük potansiyellerde ise alüminyumun sülfürik asit içerisinde çözündüğü belirlenmiştir. Kplama süreleri ile koruyuculuğun değişimi arasında belirgin bir ilişki bulunamamıştır. Elektrolit derişimi oluşan oksit tabakasının koruyuculuğu üzerinde çok etkili değildir. Yaklaşık aynı koşullarda oksit tabakasının koruyuculuğu, sodyum sülfat içerisinde, sodyum klorüre oranla daha iyidir. Bu sonuç, klorür iyonlarının oksit tabakasını kolayca bozarak çukur korozyonuna neden olması olarak bilinen genel bilgilerle uyumludur. Oluşturulan oksit tabakasının koruyuculuğunun zamanla değişimi incelendiğinde, sodyum sülfat içerisinde kaplamanın koruyuculuğunun zamanla arttığı görülmüştür. Diğer taraftan, sodyum klorür içerisinde kaplamanın koruyuculuğu zaman zaman azalmakta ama daha sonra oksidin kendini tamir etmesi ile koruyuculuğunu tekrar sağlamaktadır.

Kaynaklar

- ANONİM, www.angelfire.com/a14/eloksal
- DORUK, M., 1972. Korozyon Olayının Elektrokimyasal İlkeleri. Güzel İstanbul Matbaası, Ankara, 1-47.
- DORUK, M., 1979. Genel Korozyon. Segem, Ankara, 1-53.
- ERBİL, M., 1971. Alüminyumun, Laktik Asit Çözeltisi İçinde, Korozyon Hızının Tayini (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Fizikokimya Kürsüsü, 75s.
- ERBİL, M., 1974. The Linear Polarization Measurements for Aluminum in Organic Acid Media. Chimica Acta Turcica, Volume 2, Pages 29-41.
- ERBİL, M., 1985. Korozyon I, Segem, Adana, 1-235
- ÜNERİ, S., 1978a. Investigation of the Inhibitive Action of Citrate and Lactate Ions in Sulphate Solutions on Aluminum by the Potentiodynamic Method. Chim. Acta Turc., Volume 6, No. 3, Pages 199-208.
- ÜNERİ, S., 1978b. Investigation of the Properties of Oxide Layers Formed on Aluminum by the Potentiodynamic Method. Chim. Acta Turc., Volume 6, No.2, 143-160.
- ÜNERİ, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği, Ankara, 413s.