

ALUMİNYUM YÜZEYİNDEKİ OKSİT TABAKASININ FOSFORİK ASİT ANODİZİNG YÖNTEMİYLE GELİŞTİRİLMESİ*

*Development Of Anodic Coating On Aluminum By H₃PO₄ Anodizing**

Serap ÇATAL
Kimya Anabilim Dalı

Mehmet ERBİL
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Aluminyum oksidin yüzey oksidini geliştirmek üzere 0,5 M fosforik asit içerisinde değişik potansiyellerde, değişik sıcaklıklarda, değişik elektroliz sürelerinde anodizing işlemi uygulanmıştır. Oluşturulan yüzey oksitlerinin korozyon dayanımlarını belirlemek üzere % 3,5 luk NaCl ve 0,2 M Na₂SO₄ içerisinde örneklerin alternatif akım impedansı (EIS) tekniğiyle polarizasyon dirençleri ölçülmüş ve akım-potansiyel eğrileri çizilmiştir. Koruyucu aluminyum oksit oluşturmak için uygulanan potansiyel, kaplama sıcaklığı ve kaplama süresinin oluşturulan oksidin koruyuculuğu üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen kaplamaların Na₂SO₄ ve NaCl içinde ölçülen EIS diyagramları ve akım-potansiyel eğrileri incelendiğinde, 0,2 M Na₂SO₄ içinde bekletilen kaplamaların koruyuculuğunun % 3,5 lik NaCl içinde bekletilen örneklerin koruyuculuğundan daha üstün olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Anodizing, Aluminyum, Korozyon

ABSTRACT

In this study, development of surface oxide formed on aluminum in 0,5 M phosphoric acid electrolyte under various anodizing conditions (temperature, applied voltage, anodizing time) was investigated. Using electrochemical techniques corrosion behavior of surface oxide formed on aluminum was investigated in 0,2 M Na₂SO₄ and % 3,5 NaCl solutions. Also in these solutions polarization resistance is measured and current-voltage curves are plotted. The influences of applied voltages, coatings times and temperatures on the protective effect of alumina formed on aluminum was searched. When EIS diagrams and current-voltage curves were examined, protective effect of coatings that immersed in 0,2 M Na₂SO₄ solution is more better than the samples that immersed in %3,5 NaCl solution.

Key Words: Anodizing, aluminum, corrosion

Giriş

Korozyon, metallerin ve alaşımların içinde buldukları ortam ile kimyasal ve elektrokimyasal etkileşmelerle metalik özelliklerini kaybetmeleri olaydır. Aluminyumun yüzeyinde doğal olarak oluşan oksit filmi korozyona karşı oldukça

* Yüksek Lisans Tezi-MSc. Thesis

koruyucudur. Bununla birlikte, alüminyum yüzeyinde elektrolitik olarak da oksit katmanı oluşturulabilir ya da mevcudu geliştirilebilir.

Anodizing, doğal veya özel bir ortamın koşulları ile karşı karşıya bırakıldığında, bir metal yüzeyi üzerindeki ileri aşamada oksidasyonu yavaşlatabilecek veya önleyebilecek bir koruyucu oksit filmi veya katmanının bir metal yüzeyi üzerinde oluşturulması için gerçekleştirilen kontrollü bir oksidasyondur. Anodik oksit oluşumu oksit/ elektrolit ve alaşım/oksit ara yüzeylerinde katyon ve anyonların taşınmasıyla gerçekleşir. Elektroliz yöntemiyle alüminyum oksidin oluşumuna; potansiyel, sıcaklık, elektrolit tipi ve derişim etki etmektedir.

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

Materyal ve Metot

Elektrotların Hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan çalışma elektrotunun hazırlanması işleminde 0,5 cm çapında silindirik şeklindeki alüminyum çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilen alüminyumun bir yüzeyi delinerek bakır tel geçirilmiş, iletkenliği bu bakır tel ile sağlanmıştır. Alüminyum elektrotun yüzeyi poliyester ile kaplanarak dış çevre ile olan teması kesilmiştir. Her deney öncesinde alüminyum çalışma elektrotunun yüzeyi önce 150 veya 320 gritlik daha sonra 1200 gritlik zımpara kağıdı ile zımparalanıp yüzeyindeki safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra damıtık su ile yıkanıp 0,5 M analitik saflıktaki fosforik asit çözeltilerine daldırılmıştır.

Metot

Anodizing İşlemleri

Alüminyumun yüzeyini oksit filmi ile kaplamak için elektroliz işlemi uygulanmıştır. Elektroliz işlemlerinde alüminyum elektrot anot, demir plaka ise katot olarak doğru akım kaynağına bağlanmıştır. Deneyler 20, 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklıklarda ve 30, 40, 50, 60 V potansiyellerde yapılmıştır. Deneylerin sabit sıcaklıkta yürütmesi termostat ile sağlanmış ve yüksek sıcaklık koşullarında çözelti içine oksijen difüzyonunu sağlamak amacı ile manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Elde edilen kaplamalar %3,5'lük NaCl çözeltisi ve 0,2 M Na₂SO₄ çözeltisi içinde denge potansiyeline ulaşana dek bekletildikten sonra elektrokimyasal ölçümler ile korozyon testleri yapılmıştır.

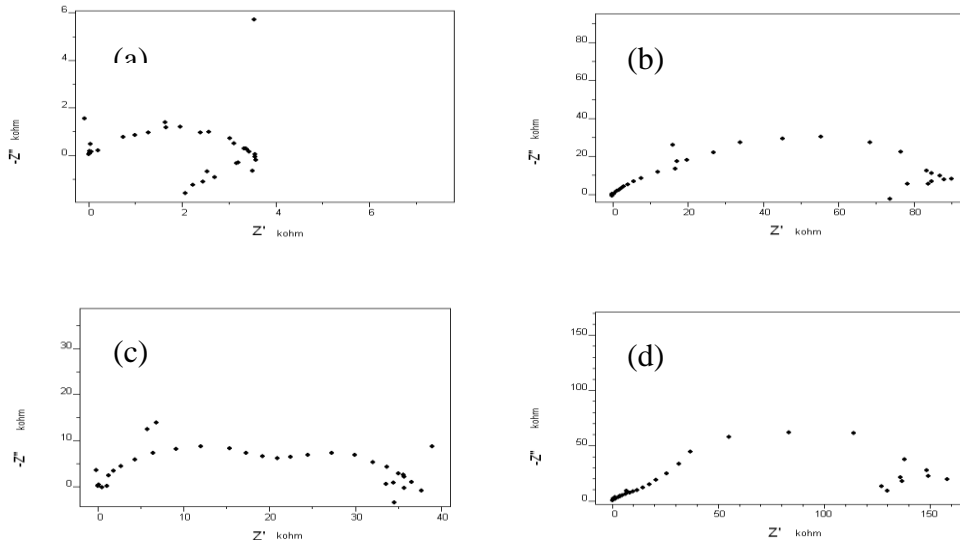
Dayanım Testleri

Elektrokimyasal ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfere açık koşullarda yapılmış ve üç elektrot tekniğinden yararlanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak işlem uygulanmış ve uygulanmamış alüminyum, karşı elektrot olarak 1 cm² yüzey alanına sahip platin (Pt) elektrot ve referans elektrot olarak da gümüş-gümüş klorür

(Ag/AgCl) elektrot kullanılmıştır. Elde edilen kaplamalar %3,5 luk NaCl ve 0,2 M Na_2SO_4 çözeltisine daldırılarak açık devre potansiyelleri dengeye geldikten sonra 10^5 Hz ile 10^3 Hz ferakans aralığında 5 mV genlik kullanılarak AC impedans ölçümleri gerçekleştirilmiş, polarizasyon dirençleri (R_p) belirlendikten sonra akım-potansiyel eğrileri -1,8- 1 V aralığında 5 mV tarama hızı kullanılarak elde edilmiştir.

Araştırma Bulguları ve Tartışma

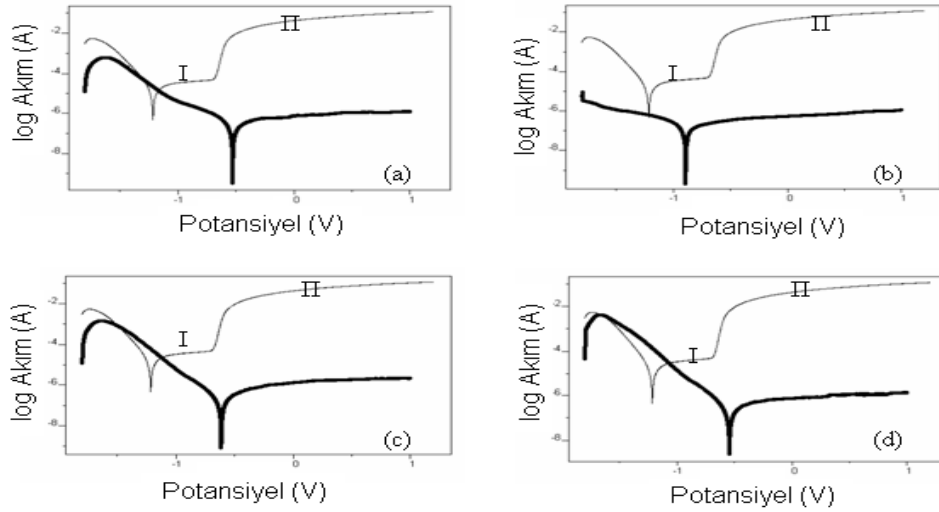
Aluminyum elektrotun yüzey oksidini geliştirmek üzere 0,5 M fosforik asit içerisinde değişik potansiyeller altında (30, 40, 50, 60 V), değişik sıcaklıklarda (25, 30, 35, 40 °C) ve değişik elektroliz sürelerinde (30, 60, 90, 120 dakika) anodizing işlemi uygulanmıştır. Her koşul için elde edilen polarizasyon direnci değerlerinin, korozyon potansiyellerinin ve akım-potansiyel eğrileri üzerinde belirli potansiyellerdeki akım değerlerinin kıyaslanması ile değişik kaplama koşullarında elde edilen yüzey oksitlerinin korozyon dirençleri belirlenmeye çalışılmıştır. Böylece koruyucu aluminyum oksit oluşturmak için uygulanan potansiyel, kaplama sıcaklığı ve kaplama süresinin oluşturulan oksidin koruyuculuğu üzerine etkisi araştırılmıştır.



Şekil 1. 30 °C de 0,5 M fosforik asitte 30 dakika süreyle, sırasıyla a)30 V, b)40 V, c)50 V, d)60 V potansiyel uygulandıktan sonra elde edilen kaplamaların % 3,5 luk NaCl içinde elde edilen Nyquist diyagramları.

Şekilde 1. de görülen Nyquist diyagramları sırasıyla a)30 V, b)40 V, c)50 V, d)60 V potansiyel altında elde edilen oksitlere ait diyagramlardır. Bu diyagramlardan

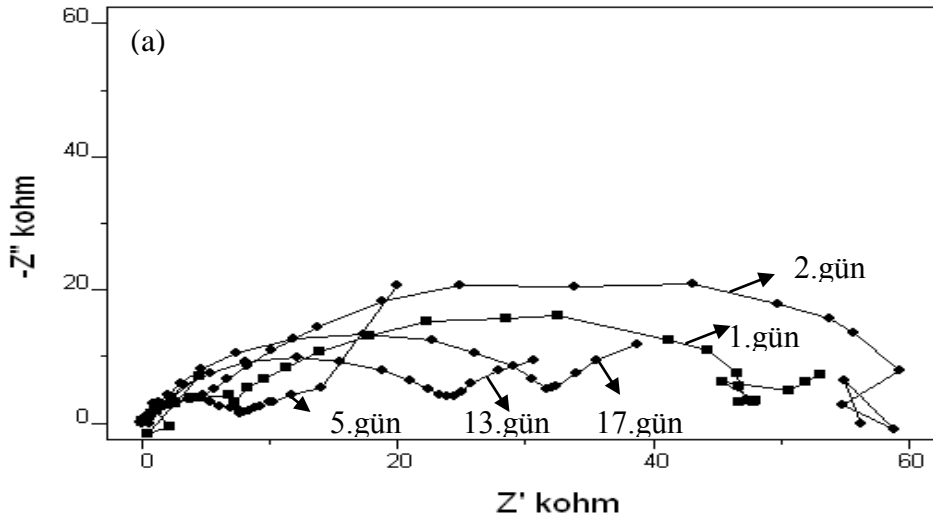
görüldüğü gibi 30 V potansiyelde elde edilen kaplamanın direnci çok küçük olup 2 k Ω 'dur. Bu kaplama, uygulanan farklı koşullar sonucu elde edilen tüm kaplamalar arasında en küçük korozyon direncine sahip kaplamadır (a). Potansiyel artırılması ile direnç artışı gözlenirken (90 k Ω) (b), potansiyelin bir miktar daha artırılmasıyla kaplanan yüzeyin direnci 40 k Ω civarına düşmüştür (c). Bu diyagramda gözlenen iki lup kaplamanın iki tabakadan oluştuğunu göstermektedir. 60 V potansiyel uygulandığında ise korozyon direncinin tüm koşullarda elde edilen kaplamalar arasında en yüksek değere ulaştığı ve yaklaşık 160 k Ω olduğu görülmektedir (d).



Şekil 2. 30 °C de 0,5 M fosforik asitte sırasıyla a)30 dakika, b)1 saat, c)1,5 saat ve d)2 saat süreyle, 40 V potansiyel uygulandıktan sonra 0,2 M Na₂SO₄ içinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 2. deki akım potansiyel eğrilerine göre, tüm kaplamalarda korozyon potansiyelinin daha pozitif bir potansiyele kaydığı görülmektedir. Tüm potansiyellerde yapılan kaplamalarda ince oksit filminin yapılan işlem sırasında bozulduğu, yerine koruyuculuğu işlem uygulanmamış alüminyumun ince oksidine göre oldukça iyi olan poröz bir oksit filmi oluşumu gözlenmiştir. Süre uzadıkça oluşan kaplamaların koruyuculuğunun değişkenlik gösterdiği, artan kaplama süresi

ile önce arttığı, sonra azaldığı ve sonrada tekrar arttığı belirlenmiştir. 0,2 M Na_2SO_4 içinde bekletilen kaplamaların açık devre potansiyeli dengeye gelmediği için düzgün Nyquist diyagramları elde edilememiştir.



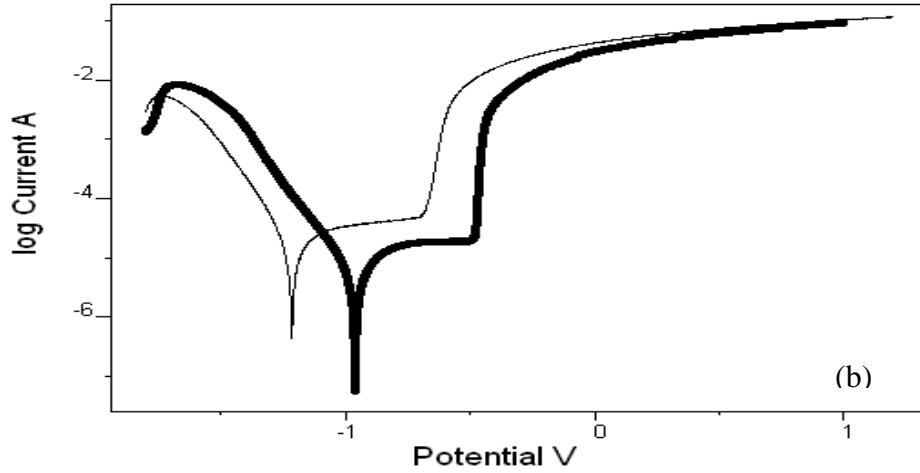
Şekil 3. 0,5 M fosforik asit içinde 30 °C de 120 dakika boyunca 60 V potansiyel uygulandıktan sonra, 18 gün boyunca %3,5 luk NaCl içinde alınan EIS diyagramlarından örnekler (a).

Şekil 3. ve 4 te 0,5 M fosforik içinde 30 °C de 60 V potansiyelin 1,5 saat uygulanması ile elde edilen kaplamanın %3,5 luk NaCl içinde, 18 gün boyunca her gün alınan EIS diyagramlarından birkaçı (a) ve en son gün alınan akım-potansiyel eğrisi (b) görülmektedir.

Şekil 3 teki EIS diyagramları incelendiği zaman elde edilen kaplamanın ilk gün, korozyon direncinin 50 k Ω dolayında iken, 2. gün 60 k Ω olan bu direnç düşmeye başlamış 5. gün bu direncin yaklaşık 8 k Ω civarında olduğu gözlenmiştir. 6. günden itibaren artmaya başlayan korozyon direncinin 16. gün 35 k Ω düzeyine çıktığı, bu değer de yaklaşık olarak sabit kaldığı gözlenmiştir.

Şekil 4. deki akım-potansiyel eğrisinde açık renkli eğri işlem uygulanmamış aluminyuma, koyu renkli eğri ise işlem uygulanmış aluminyuma aittir. Bu eğrilere

baktığımızda, sıfır akım potansiyelinin çok az pozitif potansiyele kaydığı ve -0,961 V olduğu, 19. günün sonunda uygulanan işlem ile ince oksit filminin bozulduğu, daha koruyucu olarak $1,916 \cdot 10^{-5}$ A de oluşmaya başladığı ama -0,495 V tan sonra bozulduğu, işlem uygulanmamış alüminyuma eşdeğer olan poröz oksit gelişiminin meydana geldiği gözlenmiştir.



Şekil 4. 0,5 M fosforik asit içinde 30 °C de, 1,5 saat boyunca 60 V potansiyel uygulandıktan sonra, 18. gün %3,5 luk NaCl içinde ölçülen akım-potansiyel eğrisi (b).

Tartışma ve Sonuçlar

Alüminyum elektroda hiçbir işlem uygulamaksızın elde edilen EIS diyagramlarına göre, metalin yüzeyinde doğal olarak oluşan oksit filminin 10-25 k Ω dolayında bir direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Ölçülen direncin oldukça geniş bir aralık göstermesi, yüzeydeki poröz oksit tabakasının porozitesindeki büyük farklılıklardan kaynaklanmaktadır.

Akım potansiyel eğrisinde sıfır akım potansiyelden daha anodik potansiyellere doğru polarize edilen metal iki ayrı akım basamağı göstermektedir. Karma potansiyele yakın ilk akım basamağında yüzeyden geçen anodik akımın değeri $4,851 \cdot 10^{-5}$ A dolayındadır ve bu akım metal yüzeyinde oluştuğu bilinen koruyucu ince oksit filminin, anodik potansiyellerdeki çözünürlük düzeyini göstermektedir. Bu ince oksit tabakasının izin verdiği ölçüde alüminyum çözünmesi ve atmosferden oksijen difüzyonu ile gelişen ikinci oksit tabakası daha anodik potansiyellerde oluşmaktadır. Bu tabakanın kalınlığı, literatüre göre oldukça değişkendir. Ancak, metale göre daha dışarıda oluşan bu tabaka son derece poröz

yapılı olup, metali korumada, ince oksit tabakasına göre çok yetersizdir. Bu poröz tabakadan, anodik potansiyelerde geçen akım $4,175 \cdot 10^{-2}$ A dolayındadır.

Metal yüzeyindeki oksit tabakalarının daha koruyucu olmasını sağlamak üzere geliştirilebilmesi için, iç tarafta çok hızlı bir şekilde oluşan ince oksit tabakasının çözülmesi ve anodik potansiyelerde metalin çözünerek yeni oksit tabakasının oluşumunu kolaylaştırması gerekir. Çalışılan koşullarda ince oksit filmi çözülmüş, sistemin karma potansiyeli, poröz oksit tabakasının belirlediği potansiyele (daha pozitif değerlere) kaymıştır. Aynı zamanda $4,851 \cdot 10^{-5}$ A büyüklüğünde akımın geçebildiği ince oksit tabakasına ait akım basamağı yok olmuştur.

Çalışılan fosforik asitte yapılan anodizing işlemi ile elde edilen kaplamaların Na_2SO_4 ve NaCl içinde ölçülen EIS diyagramları ve akım-potansiyel eğrilerine göre, 0,2 M Na_2SO_4 içinde bekletilen kaplamaların koruyuculuğunun % 3,5 lik NaCl içinde bekletilen örneklerin koruyuculuğundan daha üstün olduğu belirlenmiştir. Bu sonuca göre, poröz oksit tabakası içine klorür iyonlarının kolayca girebilmeleri nedeniyle, oksit tabakasının bozulmasını kolaylaştırmaktadır. Bu durum zaten bilinen gerçeklerle uyumludur. NaCl içinde farklı sıcaklık, potansiyel ve kaplama sürelerinde elde edilen tüm kaplamalar kıyaslandığında, 20 °C de elde edilen kaplamaların koruyuculuğunun en fazla olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta yapılan kaplamaların koruyuculuğu ince oksit filmi düzeyinde ya da daha koruyucudur. Elde edilen sonuçlardan, sistematik olmamakla birlikte, genel olarak sıcaklık artışının oksidin kararsızlaşmasına neden olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda oluşturulan oksit tabakasının kolay bozunduğu belirlenmiştir. Uzun süre anodik potansiyel uygulanması ve daha yüksek potansiyelerde oksit oluşturulması da oksidin daha poröz olmasına neden olmaktadır. Çalışılan koşullarda, ideal bir oksit kaplama oluşturulamamakla birlikte, 30 °C sıcaklık, 60 V anodik potansiyel ve 30 dakika kaplama süresinin, diğer koşullara göre biraz daha uygun koşul oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

- ERBİL, M., 1985. Korozyon. Sagem, Ankara.
- , 1971. Aluminyumun Laktik Asit Çözeltisi İçinide, Korozyon Hızının Tayini (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi Fizikokimya Kürsüsü.
- , 1975. Aluminyumun Çeşitli Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu (Doktora Tezi) Ankara Üniversitesi Fizikokimya Kürsüsü.
- , 1987. Alternatif Akım İmpedans Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. Doğa Tr., Kim., (11), Pp. 100-111.
- , 1974. The Linear Polarization Measurements for Aluminum in Organic Acid Media. Chemica Acta Turcica, 2, 29-41.
- ÜNERİ, S., 1984. Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği, Ankara, 3-177.
- , 1978a. Investigations of the Properties of Oxide Layers Formed on Aluminum by Potentiodynamic Method. Chim. Acta Turc., Vol. 6, No.2, 143-160.

- , 1978b. Investigations of the Inhibitive Action of Citrate and Lactate Ions in Sulphate Solutions on Aluminum by Potentiodynamic Method. *Chim. Acta Turc.*, Vol. 6, No.3, 199-208.
- POURBAIX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 644s.
- VRUBLEVSKY, I., JAGMINAS, A., SCHRECKENBACH, J., GOELDEL W.A., 2007. Electronic Properties of Electrolyte/Anodic Alumina Junction During Porous Anodizing. *Applied Surface Science*, 253, 4680-4687.