

Uygundur  
2. CAKIR  
2. Ocak  
1999

**6063 ALUMİNYUM ALAŞIMLARININ KOROZYON  
DİRENCİ ÜZERİNE ANODİZASYON ÖNCESİ YÜZEY  
İŞLEMLERİNİN VE AA ANODİZASYONLA ÜRETİLMİŞ  
İNCE OKSİT FİMLERİNİN ETKİSİ**

**100724**

**DOKTORA TEZİ  
Y. Müh. Feriha SERTÇELİK  
(0689D008)**

TEZ  
DOKÜMANI

100724

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Ekim 1998  
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Ocak 1999**

**Tez Danışmanı :**

**Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR**

*Ali Fuat Çakir*

**Diğer Jüri Üyeleri**

**Prof. Dr. Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)**

*Mustafa Ürgen*

**Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ (İ.T.Ü.)**

*A. Sezai Sarac*

**Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)**

*Müzeyyen Marşoğlu*

**Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU (İ.Ü.)**

*İbrahim Yusufoglu*

**ŞUBAT 1999**

## ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesinde çalışmaya başladığımdan bu yana, gerek çalışma gerekse doktora yaşamımın önemli dönüm noktalarında verdiği son derece değerli desteğini hep arkamda hissettiğim, yetişmemde büyük katkısı olan değerli hocam Prof Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a teşekkürlerimi burada yazdığım satırlarla yeterince ifade edemeyeceğimi biliyorum.

Çalışmalarım süresince yaptığımız bilimsel tartışmalarda, her seferinde sorduğu yerinde sorularıyla ufkumu genişleten, fikir ve yardımlarıyla yakından ilgi gösteren değerli hocam Prof Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim.

Birlikte çalıştığımız dönemlerde yakın dostluğu ve anlayışı ile her zaman yükümü hafifleten değerli meslektaşım Dr. Ayhan UMay'a, elektron mikroskopunu kullanmayı öğrenmemdeki değerli yardımları için Yük. Müh. Kürşat KAZMANLI ve Yük. Müh. Levent ERYILMAZ'a ve bütün değerli Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

En zor günlerimde beni sabırla dinleyerek yanımda olan ve sıcacık dostluğu ile içimi ısıtan Kimya Müh. Müberra ASLAN'a, gerek arkadaşlıkları ile gerekse kimya laboratuvarlarındaki yardımlarıyla çalışmalarına katkıda bulunan Yük. Müh. Kamerhan KIRLI'ya, Yük. Müh. Ayten GÖKGÖL'e ve Müh. Fatma TIRIŞ'a teşekkür ederim.

Yaşamımın en güzel ve en zor günlerini benimle paylaşarak bana büyük destek veren sevgili eşim ve değerli meslekdaşım Yücel BİROL'a, sevgileri ile beni hep zenginleştiren kıymetli çocuklarım Zeynep İNCE ve Barış BİROL'a ve ne olursa olsun her koşulda bana sundukları koşulsuz sevgi ve güvenle bugünlere gelmemde büyük katkısı olan aileme çok teşekkür ederim.

İstanbul, Ekim 1998

Feriha SERTÇELİK

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖNSÖZ                                                                                                                                 | ii  |
| TABLO LİSTESİ                                                                                                                         | vi  |
| ŞEKİL LİSTESİ                                                                                                                         | vii |
| SEMBOL LİSTESİ                                                                                                                        | x   |
| ÖZET                                                                                                                                  | xi  |
| SUMMARY                                                                                                                               | xii |
| <br>                                                                                                                                  |     |
| 1. BÖLÜM 1: GİRİŞ VE AMAÇ                                                                                                             | 1   |
| <br>                                                                                                                                  |     |
| 2. BÖLÜM 2: METALLERARASI FAZ PARTİKÜLLERİNİN ANODİZASYON<br>ÖNCESİ YÜZEY İŞLEMLERİ VE ANODİZASYON SIRASINDAKİ<br>DAVRANIŞLARI        | 5   |
| 2.1. Anodizasyon Öncesi Yüzey İşlemlerinin Etkisi                                                                                     | 6   |
| 2.1.1. Aluminyumun kostik soda çözeltilerinde kimyasal olarak<br>dağlanması ve metallerarası faz partiküllerinin davranışı            | 6   |
| 2.1.2. Nitrik asit çözeltilerinde dağlama ürünlerinin temizlenmesi işleminin<br>etkisi                                                |     |
| 2.2. Aluminyum Alaşımlarındaki Metallerarası Bileşik Partiküllerinin<br>Anodizasyona Etkileri ve Anodizasyon Sırasındaki Davranışları | 9   |
| 3. BÖLÜM 3: ALTERNATİF AKIMLA (AA) ANODİZASYON                                                                                        | 14  |
| 3.1. AA Anodizasyonun Temelleri                                                                                                       | 15  |
| 3.2. Sülfürik Asit Çözeltilerinde Oksit Oluşumunun Elektrokimyası                                                                     | 17  |
| 3.3. Gözenekli Anodik Oksit Oluşum Teorileri                                                                                          | 19  |
| 3.4. AA Anodizasyon Etkileyen Faktörler                                                                                               | 22  |
| 3.4.1. Banyo voltajı                                                                                                                  | 22  |
| 3.4.2. Banyo sıcaklığı                                                                                                                | 24  |
| 3.4.3. Banyo bileşiminin etkisi                                                                                                       | 25  |
| 3.4.3.1. Asit Cinsi ve Konsantrasyonunun Etkisi                                                                                       | 25  |
| 3.4.3.2. Katkı Maddelerinin Etkisi                                                                                                    | 28  |
| 3.5. Oksit Filmlerinin Yapısı ve Bileşimi                                                                                             | 31  |
| 4. BÖLÜM 4: İPLİKÇİK KOROZYONU (FILIFORM CORROSION)                                                                                   | 35  |
| 4.1. İplikçik Korozyonu ve Oluşum Mekanizmaları                                                                                       | 37  |
| 4.1.1. İplikçik korozyonunun başlamasını etkileyen faktörler                                                                          | 39  |
| 4.1.2. İplikçik korozyonunun büyümesini etkileyen faktörler                                                                           | 42  |
| 4.2. İplikçik Korozyonu Testleri                                                                                                      | 45  |
| 5. BÖLÜM 5: DENEYSEL ÇALIŞMALAR                                                                                                       | 46  |
| 5.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzeme ve Deneysel Koşulların<br>Seçimi                                                           | 47  |
| 5.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzeme ve seçimi                                                                             | 47  |
| 5.1.2. 6063 al alaşımına anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin<br>etkisinin incelenmesi için deney koşullarının seçimi                | 48  |
| 5.2. Anodizasyon deneyleri ve deney düzeneği                                                                                          | 49  |
| 5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve deney düzeneği                                                                  | 51  |
| 5.4. Bakır dekorasyonu deneyleri                                                                                                      | 57  |

|                                                                                                                                                             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.5. Anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinden ve anodizasyondan sonra yüzeylerin incelenmesinde kullanılan teknikler                                          | 58         |
| <b>6. BÖLÜM 6:DENEYSEL SONUÇLAR</b>                                                                                                                         | <b>60</b>  |
| 6.1. Anodizasyon Öncesi Yüzey İşlemlerinin 6063 Al Alaşımının Yüzey Özelliklerine Etkisi                                                                    | 60         |
| 6.1.1. Mekanik olarak parlatılmış numune İncelemeleri                                                                                                       | 62         |
| 6.1.2. % 5 NaOH (55°C) çözeltisi içinde dağlama işleminin zamana bağlı etkilerinin incelenmesi                                                              | 65         |
| 6.1.2.1.SEM İncelemeleri                                                                                                                                    | 65         |
| 6.1.2.2.EIS deneyleri                                                                                                                                       | 69         |
| 6.1.3. Oda sıcaklığında 1/3 HNO <sub>3</sub> çözeltisinde dağlama ürünlerini temizleme İşlem süresinin etkisi                                               | 72         |
| 6.1.3.1. SEM İncelemeleri                                                                                                                                   | 72         |
| 6.1.3.2. EIS deneyleri                                                                                                                                      | 75         |
| 6.1.3.3. Bakır dekorasyonu deneyleri                                                                                                                        | 76         |
| 6.1.4. Anodizasyon öncesi İşlemlerin genel sonuçları                                                                                                        | 78         |
| 6.2. Anodizasyon Çalışmaları                                                                                                                                | 78         |
| 6.2.1. % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde AA ve DA anodizasyonu                                                                               | 79         |
| 6.2.2. Çeşitli konsantrasyonlarda molibdat iyonu içeren % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde AA ve DA anodizasyonu                            | 82         |
| 6.2.3. Anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin AA anodik oksit filmlerine etkisi                                                                              | 83         |
| 6.2.3.1. SEM İncelemeleri                                                                                                                                   | 83         |
| 6.2.3.2. Bakır dekorasyonu deneyleri                                                                                                                        | 83         |
| 6.2.3.3. EIS Deneyleri                                                                                                                                      | 86         |
| 6.2.4. Molibdat iyonu içeren ve içermeyen sülfürik asit çözeltilerinde elde edilen AA anodik oksit filmlerinin incelenmesi                                  | 88         |
| 6.2.4.1. SEM ve oksit bileşim incelemeleri                                                                                                                  | 89         |
| 6.2.4.2. Bakır dekorasyonu                                                                                                                                  | 95         |
| 6.2.4.3. EIS deneyleri                                                                                                                                      | 94         |
| 6.2.5. AA ve DA filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisinde korozyon özelliklerinin karşılaştırılması                                                               | 99         |
| 6.2.5.1. SEM incelemeleri                                                                                                                                   | 100        |
| 6.2.5.2. Bakır dekorasyonu                                                                                                                                  | 101        |
| 6.2.5.3. EIS deneyleri                                                                                                                                      | 102        |
| 6.2.6. Anodizasyon çalışmalarının genel sonuçları                                                                                                           | 104        |
| <b>7.BÖLÜM 7: SONUÇLARIN İRDELENMESİ</b>                                                                                                                    | <b>106</b> |
| 7.1. Anodizasyon Öncesi Yüzey İşlemlerinin 6063 Alaşımının Yüzey Özelliklerine Etkisi                                                                       | 106        |
| 7.1.1 Mekanik olarak parlatılmış numune incelemeleri                                                                                                        | 106        |
| 7.1.2.% 5 NaOH (55°C) çözeltisi içinde dağlama işleminin zamana bağlı etkilerinin incelenmesi                                                               | 107        |
| 7.1.3.Oda sıcaklığında 1/3 HNO <sub>3</sub> çözeltisinde dağlama ürünlerini temizleme işlem süresinin etkisi                                                | 110        |
| 7.2. Anodizasyon Çalışmaları                                                                                                                                | 111        |
| 7.2.1. Anodizasyon Öncesi Yüzey İşlemlerinin AA Anodik Oksit Filmlerinin Korozyon Davranışına Etkileri                                                      | 111        |
| 7.2.2. Molibdat İyonu İçeren ve İçermeyen Sülfürik Asit Çözeltilerinde Elde Edilen İnce Anodik Oksit Filmlerinin Korozyon Davranışlarının Karşılaştırılması | 112        |
| 7.2.3. Sülfürik Asit Çözeltilerinde Elde Edilen İnce DA ve AA Filmlerinin 0.01 N HCl Çözeltisi İçinde Korozyon Davranışlarının Karşılaştırılması            | 115        |

|                                              |            |
|----------------------------------------------|------------|
| <b>8.BÖLÜM 8: GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER</b> | <b>117</b> |
| <b>KAYNAKLAR</b>                             | <b>123</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                              | <b>128</b> |



## TABLO LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | <u>Sayfa No</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <b>Tablo 2.1.</b> Metallerarası faz partiküllerinin alkali dağlama sırasındaki alüminyum matrise göre elektrokimyasal davranışları [23].....                                                                                                                                                                | 7               |
| <b>Tablo 2.2.</b> Safsızlıkların ve alaşım elementlerinin alüminyumda katı çözünürlükleri [29].....                                                                                                                                                                                                         | 10              |
| <b>Tablo 2.3.</b> Alüminyum alaşımlarında bulunan metallerarası fazlar [29,31].....                                                                                                                                                                                                                         | 11              |
| <b>Tablo 2.4.</b> Sülfürik asit çözeltisi içinde anodizasyon sırasında metaller arası faz partiküllerinin davranışları [23].....                                                                                                                                                                            | 12              |
| <b>Tablo 3.2.</b> Literatürde çeşitli çözeltilerde elde edilmiş DA filmlerinin bileşimleri [50].....                                                                                                                                                                                                        | 34              |
| <b>Tablo 5.1.</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan 6063 alüminyum alaşımının kimyasal bileşimi.....                                                                                                                                                                                                         | 47              |
| <b>Tablo 6.1.</b> Mekanik olarak parlatılmış numune yüzeyindeki metallerarası faz partiküllerinden alınan EDS analizlerinin % atomik Fe ve Si sonuçları. Burada kalan % at. Al'dur.....                                                                                                                     | 64              |
| <b>Tablo 6.2.</b> %5 NaOH (55C) çözeltisinde dağlanmış+saf suda ultrasonik olarak temizlenmiş numune yüzeyindeki partiküllerden alınan analiz sonuçları. ....                                                                                                                                               | 65              |
| <b>Tablo 6.3.</b> Herhangi bir işlem görmemiş, % 5 NaOH (55C) de dağlanmış+ultrasonik temizlenmiş ve 1/3 HNO <sub>3</sub> de tutulmuş numunelerin EIS deneylerinde elde edilen Rp değerleri.....                                                                                                            | 72              |
| <b>Tablo 6.4.</b> Dağlamayı takiben 10 sn ve 15 dk. süreyle 1/3 HNO <sub>3</sub> çözeltisinde tutulan numune yüzeyinden alınan bazı EDS analiz sonuçları.....                                                                                                                                               | 73              |
| <b>Tablo 6.5.</b> Çeşitli sıcaklık ve voltajlarda elde edilen AA anodizasyon oksit film kalınlıkları.....                                                                                                                                                                                                   | 80              |
| <b>Tablo 6.6.</b> % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +8 g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen oksit filminin farklı derinliklerinden alınan AES analiz sonuçları (%(at.) Mo).....                                                                                                  | 92              |
| <b>Tablo 6.7.</b> Molibdatsız ve molibdatlı % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinden 20°C ve 25 V <sub>rms</sub> 'de elde edilen AA anodik oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisinde 20 dak., 24 saat ve 48 saat sonunda ölçülen empedans verilerinden hesaplanan engel tabaka kalınlıkları..... | 97              |
| <b>Tablo 6.8.</b> Farklı Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> konsantrasyonları içeren % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde AA anodizasyonla (20°C, 25 V <sub>rms</sub> ) elde edilen oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisinde değişik sürelerde elde edilen toplam oksit filmi dirençleri.....  | 98              |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.1  | :: AA ile anodizasyonda uygulanan alternatif voltaj dalgası ve sistemden geçen alternatif akım dalgası [39].....                                                                                                                                                                                                                                  | 16 |
| Şekil 3.2. | : Katkı maddesi içermeyen sülfürik asit içinde AA anodizasyonunun değişik sürelerde elde edilen akım dalga şekilleri : a)30 sn., b) 60 sn., c) 45 dk. [49].....                                                                                                                                                                                   | 17 |
| Şekil 3.3. | : İki katmanlı anodik oksit tabaksının şematik görünüşü. 20                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
| Şekil 3.4. | : % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde farklı voltajlarda elde edilen akım-zaman eğrileri A) 20V, B) 25 V, C) 40 V [49].....                                                                                                                                                                                                        | 23 |
| Şekil 3.5  | : Sülfürik asit çözeltilerinde DA ve AA anodizasyonu ile oluşturulan oksit filmlerindeki engel tabaka kalınlığı (d <sub>b</sub> ) -Anodizasyon voltajı ilişkisi [57].....                                                                                                                                                                         | 23 |
| Şekil 3.6. | : 35 V <sub>rms</sub> ve %10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde AA anodizasyonla değişik sıcaklıklarda elde edilen zaman-oksit film kalınlığı ilişkisi [42].....                                                                                                                                                                         | 25 |
| Şekil 3.7  | : 19°C'da farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında AA anodizasyon sırasında elde edilen anodizasyon süresi kaplama kalınlığı ilişkisi [46].....                                                                                                                                                                                                  | 26 |
| Şekil 3.8  | : AA oksit film kalınlığı-okzalik asit konsantrasyonu ilişkisi (25°C, 75 V <sub>rms</sub> ) [57]. ....                                                                                                                                                                                                                                            | 27 |
| Şekil 4.1  | : Boyanmış alüminyum alaşımlarında iplikçik korozyonu sırasında oluşan anodik ve katodik tepkimeler ve bir iplikçiğin şematik gösterimi [11].....                                                                                                                                                                                                 | 38 |
| Şekil 4.2. | : Polyester boya altına uygulanan değişik ön yüzey işlemlerinin oluşan iplikçik sayısına etkisi. 0: ön yüzey işlem-siz; 1: asidik yağ giderme; 2: alkali yağ giderme; 3: sülfürik asitte anodizasyon; 4: sülfürik asit anodizasyon+ gözenek kapatılma; 5: geleneksel olarak kromatlama; 6: Anarcoat -R işlemi; 7: fosfatlanma; 8: böhmitleme..... | 43 |
| Şekil 5.1  | : AA anodizasyonda kullanılan deney düzeneği. A:Amper-metre; V: Voltmetre.....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 50 |
| Şekil 5.2  | : Basit bir elektrokimyasal hücre için tasarlanan eşdeğer devre R <sub>Ω</sub> :Çözelti direnci, R <sub>p</sub> : Polarizasyon direnci, C <sub>çt</sub> : Çift tabaka kapasitansı.....                                                                                                                                                            | 52 |
| Şekil 5.3  | : Şekil 5.2'deki eşdeğer devrenin EIS verilerinin a) Nyquist , b) Bode gösterimleri. R <sub>Ω</sub> : çözelti direnci, R <sub>p</sub> : polarizasyon direnci, C <sub>çt</sub> : çift tabaka kapasitansı, f: frekans, θ: faz açısı.....                                                                                                            | 55 |
| Şekil 5.4  | : EIS deney düzeneği.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 56 |
| Şekil 6.1  | : 6063 Alüminyum alaşımının mekanik olarak parlatılmış yüzeyinin SEM fotoğrafı.....                                                                                                                                                                                                                                                               | 62 |
| Şekil 6.2. | : % 5 NaOH (55°C) dağlama çözeltisinde (a) 3 dk., (b) 10 dk. dağlanmış numune yüzeylerinin SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                   | 63 |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |       |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Şekil 6.3.</b>  | : % 5 NaOH (55°C) çözeltisinde 20 sn. Dağlanmış numune yüzeyinde saptanan Mg ve Si içeren partiküllerden alınan a) tipik ED spektrası ve b) parti-külün SEM fotoğrafı. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 65    |
| <b>Şekil 6.4.</b>  | : % 5 NaOH (55°C) dağlama çözeltisinde (a) 5 dk., (b) 10 dk. dağlandıktan sonra saf suda ultrasonik olarak temizlenmiş numune yüzeylerinin SEM görüntüleri. 67                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |       |
| <b>Şekil 6.5.</b>  | : % 5 NaOH (55°C) çözeltisinde değişen sürelerle dağlanmış numunelerin 0.1 N NaCl çözeltisinde elde edilen EIS verilerinin Nyquist gösterimleri a) 5 dk. dağlama sonrasında, b) dağlama+saf suda ultrasonik olarak temizlenmiş numuneler (□): 5 dk., (○): 10 dk.....                                                                                                                                                                                                                                     | 70    |
| <b>Şekil 6.6.</b>  | : 5 dakika dağlama işleminden sonra 1/3 HNO <sub>3</sub> çözeltisinde a) 5 dk., b) 15 dk. süreyle dağlama ürünlerinin temizlenmesinden sonra elde edilen yüzeylerin SEM fotoğrafları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 74    |
| <b>Şekil 6.7.</b>  | : 5 dakika dağlama işleminden sonra 1/3 HNO <sub>3</sub> çözeltisinde (□): 5 dk., (○): 15 dk. süreyle dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemine tabi tutulmuş numune yüzeylerinin 0.1 N NaCl çözeltisinde elde edilen EIS verilerinin Nyquist gösterimleri.....                                                                                                                                                                                                                                          | 75    |
| <b>Şekil 6.8.</b>  | : 5 dakika dağlamadan sonra 1/3 HNO <sub>3</sub> çözeltisinde dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemine tabi tutulmuş yüzeylerin bakır dekorasyonu sonrası SEM fotoğrafları a) Bakırla dekore olmuş AlFeSi partikülleri ve dekore b) olmamış Si partikülleri. b) 5dk., c) 15 dk.....                                                                                                                                                                                                                     | 76-77 |
| <b>Şekil 6.9.</b>  | : % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20°C) AA anodizasyonda farklı hücre voltajlarında elde edilen akım-zaman grafikleri. ■: 20 V <sub>rms</sub> , ○ : 25 V <sub>rms</sub> , ▽ : 30 V <sub>rms</sub> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 81    |
| <b>Şekil 6.10.</b> | : Çeşitli konsantrasyonlarda Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> içeren % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerde 25 V <sub>rms</sub> ve 20°C de elde edilen zaman-akım yoğunluğu grafikleri. (●): %10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (Δ): %10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5.7 g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ; (▲): %10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +8 g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ; (□): %10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +40 g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ..... | 82    |
| <b>Şekil 6.11.</b> | : a) % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 25 V <sub>rms</sub> ve 20°C de AA anodizasyonla elde edilen 4-5 µm kalınlığındaki oksit filmindeki partiküller, b) Partikül/oksit filmi arayüzeyi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 84    |
| <b>Şekil 6.12.</b> | : AA oksit filmlerinde bakır dekorasyonu sonrasında, bakırla dekore olmuş AlFeSi ve bakırla dekore olmamış Si'ca zenginleşmiş partiküller.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 85    |
| <b>Şekil 6.13.</b> | : (●):10 dk. dağlama+5 dk 1/3 HNO <sub>3</sub> işlemi, (+):5 dk. dağlama+10 dk 1/3 HNO <sub>3</sub> işlemi uygulandıktan sonra 20°C de 25 V <sub>rms</sub> de % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de AA anodize edilmiş numunelerin 0.01 N HCl çözeltisinde ilk 20 dk. sonunda elde edilen Eİ verilerinin Nyquist gösterimleri.....                                                                                                                                                                      | 87    |
| <b>Şekil 6.14.</b> | : a) %10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +8g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> çözeltisinde 25 V <sub>rms</sub> ve 20°C de elde edilen oksit filmlerindeki nodüllü yapı, a) bakır dekorasyonu sırasında etrafı çözünmüş ancak bakırla dekore olmamış bir nodül.....                                                                                                                                                                                                                                      | 90    |
| <b>Şekil 6.15.</b> | : a) %10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , b) % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +8g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> çözeltilerinde 20°C ve 25V <sub>rms</sub> de anodize (AA) edilmiş numunelerin 20 saat süreyle 0.01 N HCl çözeltisine maruz kalması                                                                                                                                                                                                                                               |       |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                    | sonucunda yüzeylerde ortaya çıkan çözünme morfolojileri.....                                                                                                                                                                                                                                                   | 93  |
| <b>Şekil 6.16.</b> | : a ) %10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , b) % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +8g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> çözeltisinde anodize edilmiş numunelerin 8 gün süreyle 0.1 N HCl çözeltisine maruz kaldıktan sonra yüzeylerinde oluşan tipik oyuk morfolojileri.....                                  | 93  |
| <b>Şekil 6.17.</b> | : % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +8g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> çözeltisinde AA anodizasyonla elde edilmiş oksit filmlerinde bakırla dekoreolan AlFeSi partikülü ve bakırla dekore olmayan Si ca zenginleşmiş partikül.                                                                           | 96  |
| <b>Şekil 6.18.</b> | : a) % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , b) % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +8g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> çözeltisinde anodize (AA) edilmiş numunelerin 0.01 N HCl çözeltisinde (□):1, (x): 20, (+): 24, (⊙): 48 saat sonunda elde edilen EI verilerinin Bode gösterimleri.....                 | 96  |
| <b>Şekil 6.19.</b> | : Anodize edilmiş ve edilmemiş numunelerin 0.01 N HCl çözeltisinde elde edilen EI Nyquist diyagramları: (x): % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +8g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> çözeltisinde anodize edilmiş numune, 8. gün sonunda; (□): Anodize edilmemiş ham alüminyum numune, 20 dk. sonunda. .... | 99  |
| <b>Şekil 6.20.</b> | : % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 20°C ve 25 V <sub>rms</sub> de a) AA, a) DA anodizasyonu ile elde edilen 5 µm kalınlığındaki oksit film morfolojileri.....                                                                                                                                  | 100 |
| <b>Şekil 6.21.</b> | : 0.01 N HCl çözeltisine 20 saat maruz kalmış DA oksit filmlerinin çözünme morfolojileri. ....                                                                                                                                                                                                                 | 101 |
| <b>Şekil 6.22.</b> | : % 10 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde AA ve DA anodizasyonu ile üretilmiş oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisinde 24 ve 48 saat sonunda elde edilen EI spektralarının Bode gösterimleri: AA oksit filmi (□):24 saat, (x): 48 saat; DA oksit filmi (+): 24 saat, (o): 46.5 saat.....             | 102 |
| <b>Şekil 7.1.</b>  | : Çalışmada kullanılan 6063 alüminyum alaşımında bulunan AlFeSi partiküllerinin EDS analizlerinde elde edilen Si ve Fe miktarlarının Si (% at.)- Fe(%at.) diyagramı.....                                                                                                                                       | 107 |
| <b>Şekil 7.2.</b>  | : □): herhangi bir işlem görmemiş numune, ⊙):5 dk. %5 NaOH (55°C) dağlama+saf suda ultrasonik temizleme, (x):5 dk. 1/3 HNO <sub>3</sub> de dağlama ürünlerini giderme işlemlerinden sonra 0.1 N NaCl çözeltisinde elde edilen EI verilerinin Nyquist gösterimleri.....                                         | 108 |

## SEMBOL LİSTESİ

|            |                                         | <u>Sayfa No</u> |
|------------|-----------------------------------------|-----------------|
| <b>Cok</b> | : Oksit tabakasının kapasitansı (Farad) | 95              |
| $\epsilon$ | : Boşluğun dielektrik sabiti (F/cm)     | 95              |
| $\kappa$   | : Oksit tabakasının dielektrik sabiti   | 95              |
| <b>t</b>   | : Oksit tabaksının kalınlığı (cm)       | 95              |



## ÖZET

Toz boya kaplı alüminyum alaşımlarına, boya altına iyi yapışma sağlanması amacıyla uygulanan kromatlanma işlemi insan sağlığı ve çevre açısından zehirli atıklar içermesi nedeniyle, bu işlem yerine ince (4-5µm) anodik oksit film uygulaması umut vadeden işlemlerden biri olarak göze çarpmaktadır. Ancak literatürde ince anodik oksit filmlerinin korozyon özellikleri ile ilgili sistematik bir çalışma mevcut değildir. Bu nedenle, bu tez çalışmasının amacı ince (4-5 µm) anodik oksit filmlerinin korozyon özelliklerini incelenmek olarak belirlenmiştir. Bu incelemede, toz boyalı alüminyum alaşımlarında ortaya çıkan en önemli bölgesel korozyon türlerinden olan iplikçik korozyonunu da etkileyen şu temel etmenler göz önüne alınmıştır: a) metallerarası faz partiküllerinin etkileri ve kontrolü, b) Çeşitli çözeltilerde ve farklı anodizasyon yöntemleriyle hazırlanmış oksit filmlerinin toplam korozyon direncine etki eden parametrelerin incelenmesi ve oksit filmlerinin korozyon direncinin geliştirilmesi.

Bu çalışmada kullanılan malzeme 6063 alüminyum alaşımıdır. Metallerarası faz partiküllerinin kontrolü için anodizasyon öncesi uygulanan dağlama (% 5 NaOH (55°C)) ve dağlama ürünlerinin temizlenmesi (1/3 HNO<sub>3</sub> (Oda Sıc.)) işlem süreleri (3-15dk aralığında) değiştirilmiştir. Anodizasyon numuneleri % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20°C ve 25 V da, alternatif akım (AA) ve doğru akım (DA) anodizasyonu kullanılarak hazırlanmış ve anodik oksit filmlerinin direncine etkisinin incelenmesi için anodizasyon çözeltisine molibdat iyonu (5.7,8,40 g/l Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) ilave edilmiştir. Deneysel çalışmalarda yüzeylerin korozyon direncini saptamak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), yüzeylerdeki elektrokimyasal olarak aktif metallerarası partiküllerin saptanması için bakır dekorasyonu, yüzeylerin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Kostik dağlama işlem süresinin artmasıyla, alüminyum matris çözünürken AlFeSi partiküllerindeki alüminyum da çözünmüş ve bu, partiküllerde demir ve silis zenginleşmesine yol açmıştır. Bu yüzeylerin 0.1 N NaCl çözeltisindeki korozyon direnci artan işlem süresi ile azalmıştır. Dağlanmış yüzeylerin 1/3 HNO<sub>3</sub> içinde işlem süresinin artması, yüzeylerdeki AlFeSi partiküllerindeki demirin tercihi çözünmesine neden olmuş ve silisyumca zenginleşmiş partikül sayısı artmıştır. Nitrik asit ile muamele görmüş yüzeylerin 0.1 N NaCl içindeki korozyon direnci ise artan işlem süresiyle artmıştır. Bakır dekorasyonu AlFeSi partiküllerinin elektrokimyasal olarak aktif bölgelere yol açtığını, silisyumca zenginleşmiş partiküllerin aktif olmadığını göstermiştir.

4-5 µm kalınlığındaki ince anodik oksit filmlerinin, filmdeki partiküllerin tümünü kaplamadığı gözlenmiştir. Bakır dekorasyonu ile oksit filminde tamamen kaplanmamış AlFeSi partiküllerinin elektrokimyasal aktif bölgeleri oluşturduğu gözlenmiştir. Anodizasyon öncesi yüzey işlemleri, ince AA oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisindeki korozyon direncini etkilemiştir. Kostik dağlama işleminden sonra daha uzun süre nitrik asit içinde tutulmuş numune yüzeylerindeki oksit filmlerinin daha iyi korozyon direnci verdiği saptanmıştır. Bu numunelerde AlFeSi partiküllerinin çok daha az sayıda olduğu belirlenmiştir. Sülfürik asit çözeltilerine molibdat ilavesi ise bu çözeltilerden elde edilen AA oksit filmlerinin büyüme hızını artırırken, 0.01 N HCl'de korozyon direncinin azalmasına yol açmıştır. Sülfürik asit çözeltisinde üretilmiş AA anodik filmleri, aynı şartlarda ve aynı kalınlıkta üretilmiş DA anodik oksit filmlerinden daha yüksek korozyon direnci göstermişlerdir. Ancak, AA anodizasyonunda trafonun iki ucundan elde edilen numuneler farklı hızlarda korozyona uğramışlardır.

# THE EFFECT OF PRETREATMENT AND THIN LAYER SULFURIC ACID AC ANODIZATION OF 6063 ALUMINUM ALLOYS ON ITS CORROSION RESISTANCE

## SUMMARY

The industrial use of powder coated or painted aluminium alloys has been steadily increasing. The main purposes of powder coatings or paintings are to provide an appeal to the surface and also to improve its corrosion resistance.

Aluminium alloys are chromate passivated prior to powder coating to provide adhesion of powder coating to the substrate. Although, for a long, time it was accepted that chromate treatment eliminated filiform corrosion of painted surfaces, recent surveys have shown that there are increasing evidence of filiform corrosion and underfilm corrosion of chromated and painted or powder coated aluminium products in environments combining marine and industrial atmospheres. Hence, chromate conversion coatings are not sufficient in preventing filiform corrosion completely. Additionally, hexavalent chromium is not safe for humans as well as for the environment and extensive work are carried out to replace it with safer substitutes.

Filiform corrosion (FFC) which occurs at the metal/coating interface affects decorative appearance of coated materials. Due to an abrupt increase of filiform corrosion failures in Western Europe, recent studies have focused on the causes and remedies for it. The most important factors affecting filiform corrosion are adhesion between coating and substrate, defects in the coatings and corrosion resistance of the substrate or pretreated surface. The higher the corrosion resistance of the substrate, the higher filiform corrosion resistance of the powder coated aluminium alloys.

The formation of a thin oxide film produced by anodisation on aluminium alloys as an underlayer before powder coating may be a potential candidate in the future to substitute chromate pretreatment. It has been also reported that a thin layer of direct current (DC) anodised oxide film remarkably improved filiform corrosion resistance of powder coated aluminium alloy substrate. Thin anodised layers provide both good adhesion to the coating and protection to aluminium alloys. It was also reported that a thin layer of DC anodised film was very effective in preventing the corrosion, especially at the propagation stage of FFC because of higher corrosion resistance of the oxide film than chromate coatings. However, chromate coating was more effective at the initiation stage since dissolved chromate ions dynamically passivate active sites during initiation stage of FFC.

Molybdate ions has been widely exploited as a promising corrosion inhibitor, and a passivating agent to replace environmentally hazardous hexavalent chromium. These ions are specifically used in the prevention of several types of localised corrosion, which develop in chloride containing media. Besides, addition of molybdate ions into sulphuric acid solutions during alternative current (AC) anodisation eliminates yellowish coloration of the oxide films and intensive H<sub>2</sub>S odour, which are

disadvantages of oxide films produced by AC anodisation for decorative purposes. It is known that anodised oxide films contain electrolyte anions in their chemical composition. In the case of AC anodisation in the molybdate containing solutions, the oxide films may contain also molybdate ions. Such an oxide film, in addition to the inherently higher corrosion performance of the oxide layer, may have passivating properties during activation of the defects in the film. Therefore, it may be worth to examine corrosion properties of the oxide films produced in molybdate containing solutions.

Preliminary studies on thin AC anodised oxide films showed that the oxide thickness of 4-5µm was not sufficient to cover all intermetallic particles in the oxide film. Intermetallic particles play an important role both in the corrosion of aluminium alloys and at the initiation stage of filiform corrosion of the coated aluminium alloys pretreated in only caustic solutions. In the case of thin anodised films, uncovered particles may also affect corrosion properties of the film and thus, filiform corrosion properties of the coated aluminium alloys. However, there is no systematic work on the effect of such particles on the corrosion properties of thin anodised films produced by neither AC nor DC methods.

Therefore the aim of this thesis was to investigate the effect of surface pretreatments such as etching and desmutting on the corrosion performance of AC anodised thin oxide films on commercial 6063 aluminium alloys and also to examine the effect of molybdate ion addition into the anodisation solution on the corrosion performance of the thin oxide layers.

Examination of the corrosion properties of the thin anodised oxide films on 6063 aluminium alloys in dilute acidic chloride containing solutions, which are common solutions to inoculate filiform corrosion, may be very important from the points of scientific and technological view, if thin anodic oxide layers will be considered to replace chromate underlayer before powder coating; and this subject has not been investigated yet. Before starting the above study, a detailed investigation on the effects of anodisation pretreatments, such as caustic etching and desmutting in the nitric acid solutions, on the intermetallic particles that exist in 6063 aluminium alloys must be carried out. Besides, it would be worth while to examine the effect of molybdate ions addition into AA sulphuric acid anodisation solution, on both, AA anodisation process and corrosion resistance of AA oxide films.

In the first part of this thesis, in order to investigate the possibility to eliminate intermetallic particles causing electrochemically active regions, the effect of anodisation pretreatments such as alkaline etching and acidic desmutting treatments on the intermetallic particles that exist in 6063 aluminium alloy was examined.

6063 series aluminium alloy ( 0.158 % (w) Fe, 0.365 Si, 0.365 Mg) was used during the experiments since in architectural applications, it is the most widely used aluminium alloy for powder coatings. The alloy was extruded in strips of 1000x50x1 mm and submitted to T5 heat treatment. The experimental samples (50x40x1 mm in size) were cut from these strips.

In order to investigate the effect of anodisation pretreatments on the intermetallic phase particles in 6063 aluminium alloy, the following experiments were conducted: First, mechanically polished samples were examined to determine original composition and distribution of the particles in the alloy. Then, two groups of as received samples were etched for 3 min., 5 min and 10 min. following degreasing in a solu-

tion containing 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +5%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  at 55°C for 5 min.. One group of samples were ultrasonically cleaned in distilled water after etching treatment for 3min., 5 min and 10 min.. Three groups of 5 minute-etched sample were desmutted for 3 min., 10 min. and 15 min.. Following each stage the samples were rinsed with distilled water and dried in cool air current. The solutions of 5% NaOH (55°C $\pm$ 2) and 1/3  $\text{HNO}_3$  (room temperature) were used for etching and desmutting treatments respectively, since the most common industrially used etching and desmutting solutions are sodium hydroxide and nitric acid solutions.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is widely used technique to compare various pretreatments before painting and coating since it allows to characterise the electrochemical and corrosion behaviour of the pretreated surfaces in aqueous solutions. Therefore, this technique was applied to determine the corrosion resistance of the pretreated samples. After etching, etching+ultrasonic cleaning and desmutting treatments, one group of the samples were immediately submitted to EIS experiments in 0.1 N NaCl solutions at  $E_{\text{corr}}$  and at room temperature. The second group of etched, etched+ultrasonically cleaned and desmutted samples were examined with scanning electron microscope (SEM), equipped with X-ray EDS analysis. Third group of desmutted samples were copper decorated to identify active and nonactive particles on these surfaces. The copper decoration procedure was as follows: The sample was kept in 100 ml of 0.1 N NaCl solution for 15 min., then, 0.5 ml of  $\text{Cu}^{++}$  solution (35 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) was added into the beaker at end of 15 min. After holding the sample for 60 sec. in the solution with  $\text{Cu}^{++}$  ions, it was removed from the beaker and rinsed with distilled water, then dried in cool air current. Following decoration, the samples were examined with SEM.

Two types of particle composition were determined on the mechanically polished sample: a) particles with Mg and Si, b) particles with Al, Fe and Si. They were in majority and their shapes were acicular with a length of 7-8  $\mu\text{m}$  and width of 1-2  $\mu\text{m}$ . These particles were distributed homogeneously and contained two different Fe/Si ratio.

Etching treatment in 5 % NaOH (55°C) compared to mechanically polished one has led to higher concentration of small particles at the smut layer that covered the etched surface. Mg-Si particles became more visible after etching and their concentration continued to increase with increasing etching time while smut layer became thicker. When the smut layer was removed from the surface by ultrasonic cleaning in distilled water, no Mg-Si particle was detectable on the surface, indicating dissolution of these particles during etching treatment and their accumulation in the smut layer. After ultrasonic cleaning, it was observed that particle concentration on the clean surface did not remarkably change with increasing etching time. However, composition of AlFeSi particles differed from the one of mechanically polished samples. Etching treatment in 5% NaOH at 55°C lead to not only selective dissolution of aluminium matrix but also selective dissolution of aluminium in the AlFeSi particles.

The results of EIS experiments of as-received and etched and etched+ultrasonically cleaned samples showed that corrosion resistance of the as-received surfaces in 0.1 N NaCl solutions decreased with etching treatment in 5 % NaOH (55°C), possibly due to the removal of protective air formed oxide layer on the as-received samples. Furthermore, increasing etching time led to decrease in the corrosion resistance of the etched and etched+ultrasonically cleaned samples.

Decreasing corrosion resistance of the etched surfaces was attributed to iron enrichment in the AlFeSi particles due to selective dissolution of aluminium in the particles.

Smut layer on the etched samples was removed very easily by the desmutting treatment in 1/3 HNO<sub>3</sub> solutions. The particle population on the desmutted samples did not change compared to etched+ultrasonically cleaned samples. Furthermore, no remarkable change on the particle population was observed depending on desmutting time. However, SEM examination of the samples revealed that the number of AlFeSi particles decreased with increasing desmutting time while the number of Al-Si particles increased. Majority of the particles on the 15 min desmutted sample surfaces were composed of only Al-Si, which was probably the remains from the selective dissolution of Fe in the ternary AlFeSi particles during desmutting.

In order to determine electrochemically active particles, copper decoration technique was applied to the samples following desmutting treatment. In this technique, copper ions reduce at the cathodic regions and deposit as metallic copper, taking electrons produced by the dissolution of active sites. Copper deposited around all particles with Fe while no copper deposition was observed on or around the particles with Al and Si; that is, particles with Fe formed electrochemically active regions. Density of copper decorated sites was very high on the surfaces desmutted for a short time (3 min.) and decreased with increasing desmutting time. In other words, density of particles containing Fe or electrochemically active regions decreased. These results imply that desmutting treatment not only removes the smut layer but also causes selective dissolution of Fe in Fe containing particles prominently displayed following etching treatment.

EIS experiments revealed that desmutting treatment in 1/3 HNO<sub>3</sub> solution caused the corrosion resistance of 5 minute-etched samples to increase in 0.1 N NaCl solution. Furthermore, the surfaces became more resistant to chloride solutions with increasing desmutting time. Increased corrosion resistance may arise from the formation of passive film on the Al matrix in nitric acid solution. Also, the change in the number and the properties of intermetallic particles may contribute to the resistance increase.

Both etching and desmutting studies showed that it is possible to eliminate particles causing electrochemically active regions by controlling, at least, pretreatment time.

The second part of the thesis consisted of anodisation studies. In this part, first the effect of etching and desmutting pretreatments on the corrosion behaviour of AC anodised thin oxide films was investigated. Secondly, the effect of addition of molybdate ions into sulphuric acid solution on the corrosion behaviour of AC anodised thin oxide films as well as on the rate of anodisation was studied. Thirdly, corrosion resistance of AC and DC anodised thin oxide films were compared.

AC and DC anodisation were conducted in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20°C) at a constant voltage of 25 V by using an autotransformer (10 A, 200 V and a frequency of 50 Hz from the main) as power supply and a DC power supply, respectively. All samples were anodised to produce 4-5 µm thick oxide films; then, rinsed in distilled water and dried in cool air current. After anodisation treatments, the following experiments were conducted with the anodised samples: a) To compare corrosion per-

formance of anodised samples during 8 day exposure to 0.01 N HCl solution which is widely used to inoculate filiform corrosion, EIS experiments were conducted at the end of 20 min, 1 h, 20 h, 24, h, 48 h and 8 days. All experiments were carried out at  $E_{corr}$ , with an AC potential amplitude of 10 mV and in the frequency range of  $10^{-2}$ - $10^5$  Hz. b) Electrochemical copper decoration technique was applied to the anodised samples to identify electrochemically active and non-active regions. Copper decoration procedure was as follows. Decoration was carried out immediately following anodisation (without drying). The copper decoration solution contained 100 ppm  $Cu^{++}$  at pH=1 (fixed with HCl). Using the specimen as a cathode, anodised aluminium alloy surfaces were decorated by applying a 2 V cell voltage for 20 sec., then the decorated samples were examined with SEM. Also, the samples anodised and exposed to 0.01 N HCl solution were examined with SEM.

The AC anodised oxide films of 4-5 $\mu$ m thickness were not sufficient to cover large intermetallic phase particles. However, the oxide film was grown coherently with these particles and no dissolution region around them was observed. Small particles containing Si were embedded completely in the film. When copper decoration was applied to all anodised samples, Fe was detected from the copper decorated spots, indicating that AlFeSi particles led to electrochemically active regions on the anodised films. However, Si containing particles were not copper decorated.

To study the effect of anodisation pretreatments on the AC anodised thin oxide films, two types of sample were prepared : etched for longer time (10 min.)+desmutted for shorter time (5 min.) and etched for shorter time (5 min.)+desmutted for longer time(10 min.). EIS experiments conducted in 0.01 N HCl solution showed that the oxide film resistance of the anodised samples were affected by the surface treatment. When the desmutting time in 1/3  $HNO_3$  was kept longer, the surface resistance of anodised samples at the end of 20 minute exposure to 0.01 N HCL solution became higher. The oxide film resistance of anodised surfaces became lower if desmutting time was shorter because of higher density of the Fe rich particles. On these surfaces, the density of copper decorated spots, indicating to the density of Fe containing particles, was higher than those desmutted for longer time.

The results of these experiments revealed that uncovered Fe containing intermetallic particles in the thin anodised films affects film resistance; however their number can be controlled by optimising the surface pretreatments prior to anodisation.

To investigate the effect of addition of molybdate ions to sulphuric acid solutions on the corrosion performance of AC anodised films, the samples were AC anodised in 10%  $H_2SO_4$  solution containing 5.7, 6 and 40 g/l sodium molybdate. Addition of molybdate ions at all concentrations used in this study, was able to eliminate the evolution of sulphurous smell and to increase the anodisation rate.

Several spots with a poor coherency to the oxide film were observed on the oxide film produced in molybdate containing sulphuric acid solutions, which were AlFeSi particles. These particles were copper decorated during copper decoration test. Besides, some other clusters with different structure than the oxide film were also determined. However, EDS analysis did not reveal any composition difference between the oxide film and these clusters and no copper decoration was determined on or around these clusters; however dissolution of the oxide film around the clusters was observed .

Using different analytical techniques, it was not possible to determine clearly whether the oxide films produced in molybdate containing solutions contain molybdate ions or molybdate compounds, since the results were contradictory. For example, EDS analysis of the oxide films at an accelerating voltage of 30 kV revealed some Mo (0.62-1.29 % (w)). However, the results of auger electron spectroscopy (AES) analysis revealed no molybdenum both at the surface and up to the depth of 24 nm from the surface; but minor Mo was determined with X-ray fluorescence spectroscopy, indicating that Mo exists in the film.

EIS results of the oxide films exposed to 0.01 N HCl solutions during 8 days showed that the AA films produced in molybdate containing solutions had dissolved faster than the one produced in molybdate free solutions. Also these oxide films had higher copper decorated spots on the AlFeSi particles. Lower corrosion resistance of the oxide films produced in molybdate containing solutions was attributed to the fact that:

- a) these oxide films had higher number of electrochemically active spots, which were clusters and AlFeSi particles with poor coherency with the oxide film,
- b) also, probably the oxide films produced in molybdate containing solutions had a different composition than that of produced in molybdate free sulphuric acid solution; since molybdate ions eliminate sulphate reduction and sulphide and sulphur formation in the oxide films during cathodic cycle of AC anodisation.

Corrosion performance of the AC and DC oxide films produced in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions were compared. EIS experiments conducted at the end of 20 min., 1, 20, 24 and 48 h. in 0.01 N HCl solutions revealed that AC anodised oxide films dissolved in a longer time than DC anodised films. In other words, The AC oxide films showed higher corrosion resistance than the DC oxide films in 0.01 N HCl solutions.

The AC oxide films with a thickness of 4-5 µm had lower density of uncovered AlFeSi particles than DC anodised oxide films with the same thickness. Also copper decoration tests showed that the AC oxide films revealed lower number of decorated

spots on the AlFeSi particles. The higher corrosion resistance of the AC anodised oxide films may be attributed to two properties of the film:

- a) the AC oxide films had lower density of electrochemically active AlFeSi particles because of their capability to cover most of AlFeSi particles,
- b) the chemical composition of AC oxide films is different than that of DC films. They contain sulphide up to % 40-60 of total sulphur together with sulphate in the oxide; but DC oxide films contain sulphur in the form of sulphate only.

In the AC anodisation, the oxide films produced on the samples connected to two poles of the transformer showed different and random corrosion properties.

The conclusions of this thesis are given as following:

- A) Anodisation pretreatment studies in caustic etching and acid desmutting solutions:

- 1) Etching in 5% NaOH (55°C) increased the exposed surfaces of intermetallic particles on the aluminium surface by dissolving the Al matrix selectively and exposing the intermetallics. Etching dissolved the particles with Mg and Si.
- 2) Desmutting in 1/3 HNO<sub>3</sub> (R.T.) dissolved selectively Fe, leaving mostly Si behind. Copper deposited around Fe containing particles, indicating their electrochemically active behaviour; while no copper deposited on or around only Si containing particles.
- 3) The corrosion resistance (determined by EIS) in 0.1 N NaCl solutions of the etched samples decreased considerably with etching time while it increased with desmutting time.

#### B) Anodisation studies

- 1) The oxide film thickness of about 4-5 µm produced in molybdate containing and molybdate free 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by using both AC and DC anodisation did not provide a film thick enough to cover all particles on the alloy surface.
- 2) On the AC anodised oxide films, copper deposited onto the protruding Fe containing particles, indicating electrochemically active sites, while there was no deposition on or around the particles enriched in Si.
- 3) Desmutting and etching affected the resistance of AC anodised surfaces. The anodised samples desmuted for longer time (10 min.) exhibited higher corrosion resistance in 0.01 N HCl solution due to lower density of Fe rich particles causing electrochemically active sites.
- 4) During AC anodisation the presence of molybdate ions in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution increased the oxide film formation rate and prevented the evolution of sulphurous smell. Oxide film formation rate increased with increasing molybdate ion concentration.
- 5) Molybdate addition to anodisation solution did not improve the corrosion resistance of the oxide films to 0.01 N HCl solutions. The resistance of the films formed in molybdate containing sulphuric acid solutions decreased faster in 48 hour exposure to 0.01 N HCl solution than the resistance of the films formed in molybdate free sulphuric acid solution. Similarly, porous side of the oxide film produced in molybdate containing solutions dissolved faster than the porous side of the films produced in molybdate free solutions.
- 6) Molybdate containing sulphuric acid anodised oxide films had more active defect sites such as incoherent AlFeSi particle/oxide interface.
- 7) At the end of 8 day exposure to 0.01 N HCl solutions, the AC oxide films produced in both molybdate containing and molybdate free sulphuric acid solutions had dissolved completely. Shallower and larger pits were formed on the substrate following dissolution of the AC oxide films produced in the molybdate containing solutions, while smaller and deeper pits had developed on the substrates after dissolution of the oxide films produced in molybdate free solutions.
- 8) The AC films produced in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution had lower density of copper decoration on AlFeSi particles than DC films produced in the same solution. In other words, the DC films with the same thickness of AC films had higher number of uncovered AlFeSi particles by the oxide film.
- 9) EIS results of the AC and DC films with the same thickness exposed to 0.01 N HCl solution for 8 days showed that the DC films dissolved faster.

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ VE AMAÇ

Aluminyum ve alaşımları anodize edilmiş veya anodize edilip renklendirilmiş halde kullanıldıkları gibi gittikçe daha yaygın bir boyutta yalnız toz boya ile boyanarak da kullanıma sunulmaktadırlar. Yapılan istatistikler toz boya uygulamasının toplam aluminyum yüzey işlemleri içinde % 60 'lık bir paya eriştiğini göstermektedir [1] .

Toz boyanın aluminyum yüzeyine iyi yapışmasını sağlamak için metal yüzeyi boyanmadan önce kromatlanır. Ayrıca, kromatlama işleminin, boyalı aluminyum yüzeyleri tahrip ederek boya altında gelişen ve toz veya organik boyalarla kaplanmış aluminyum alaşımlarının görünümünü ciddi şekilde bozan en önemli bölgesel korozyon türlerinden biri olan iplikçik korozyonunun oluşumunu engellemede de önemli bir rolü vardır. Kromatlama genelde altı değerlikli krom iyonu içeren çözeltilere daldırılarak yapılır.

Ancak, son yıllarda altı değerli krom iyonlarının çevre ve insan sağlığına zararı nedeni ile çevreci baskılar kromatlama işleminin yasaklanmasını gündeme getirmiştir. Bu da toz boyaların aluminyum ve aluminyum alaşım yüzeylerine daha iyi yapışmasının sağlanması ve aynı zamanda iplikçik korozyonunun da başarılı olarak önlenmesi konusunda kromatlama yerine geçecek ve onun kadar etkin yeni seçeneklerin aranmasını hızlandırmıştır.

Aluminyum ve alaşımlarının boyanmasında boya altına uygulanan kromatlama işlemine seçenek arayışında çevre ve insan sağlığı açısından zararsız çeşitli yüzey pasifleştirme işlemlerinin [2-6] yanı sıra ince (4-5  $\mu\text{m}$ ) anodik oksit filmi uygulaması da dikkat çekmektedir [2,7-8]. Ancak yüzey pasifleştirme işlemlerinin genelde iyi yapışma sağlamalarına rağmen iplikçik korozyonunun önlenmesinde iyi sonuç vermediği kaydedilmektedir [7]. Kromatlama yerine kullanılan ince anodik oksit tabakalarının hem kaplamanın metale daha iyi yapışmasını sağlamakta hem de

iplikçik korozyonunu önlemekte, özellikle büyüme aşamasında, en az kromatlama kadar etkili olduğu bildirilmektedir [6-10].

Toz veya organik boya kaplı alüminyum alaşımlarının iplikçik korozyonunda, boyada ve taban malzeme/boya ara yüzeyindeki süreksizlikler ve kirlilikler de önemli olmasına rağmen, iplikçik korozyonunu kontrol eden ana parametre alüminyum alaşımının çözünme hızı, yani korozyon hızıdır [7,9-11]. Alüminyum alaşımlarının korozyon özelliklerini etkileyen en önemli faktörler ise yüzeylerindeki pasif oksit tabakasının direnci ve yapıdaki metallerarası faz partiküllerinin kimyasal ve elektrokimyasal davranışlarıdır [12-17].

Yapılan ön çalışmalarda, gerek toz boya gerekse anodizasyon uygulamalarında mimari alanda en yaygın kullanım alanı bulmuş olan 6063 alüminyum alaşımında anodizasyonla üretilmiş ince oksit tabakasının ikincil faz partiküllerini tamamen örtemediği belirlenmiştir. Gerek çıplak alüminyum alaşımlarının korozyonunda [15-17] gerekse alkali veya asidik dağlama yapıldıktan sonra boyanmış alüminyum alaşımlarında iplikçik korozyonunun başlamasında [9] önemli bir rol oynadığı kaydedilen metallerarası faz partiküllerinin, ince oksit film kaplı alüminyum alaşımlarının korozyonunda da etkili olması beklenebilir. Literatürde metallerarası faz partiküllerinin ince anodik oksit filmlerin korozyonuna etkisi ile ilgili bir araştırmaya ise rastlanmamaktadır.

Toz boya altına ince anodik oksit tabakası uygulamasının alüminyum alaşım yüzeylerinin korozyon direncini artırması nedeniyle, herhangi bir şekilde başlamış olan iplikçik korozyonunun ilerlemesini kromatlamadan daha etkin olarak durdurduğu kaydedilmektedir [10]. Ancak başlangıç aşamasında kromatlama kadar etkin olamadığı da vurgulanmaktadır [10]. İplikçik korozyonunun başlamasında kromatlama işleminin daha etkin olması ise kromat tabakasının çözünmesi sonucu çözeltiye geçen kromat iyonlarının, diğer bölgesel korozyon türlerinde olduğu gibi, elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin yeniden pasifleşmesini sağlamasına bağlanmaktadır [10].

Molibdat iyonları ise klorürlü ortamlarda çeşitli bölgesel korozyon türlerinin önlenmesinde oldukça etkin bir frenleyicidir [18-21] ve çevreye zararlı kromat iyonları ile yer değiştirebilecek, ümit verici pasifleştirici bir maddedir. Ayrıca bu iyonların, sülfürik asit AA (alternatif akım) anodizasyonunda oksit filminde meydana gelen sarı renklenme ile  $H_2S$  çıkışının önlenmesinde de katkı maddesi olarak

olumlu sonuç verdiği kaydedilmektedir [22]. Molibdatlı sülfürik asit çözeltilerinde AA anodizasyonu ile üretilen oksit filmlerinin bileşimleri ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamakla birlikte, bu çözeltilerden elde edilen oksit filmleri molibdat veya molibdatlı bileşikler içerebilir. Molibdat iyonları içeren bir oksit filmi üretilmesi halinde, anodik oksit tabakalarının yüksek korozyon dirençlerinden kaynaklanan iplikçik korozyonunun ilerlemesini önleme özelliklerine ilave olarak, başlangıç aşamasını da önleyecek özelliklere sahip bir oksit filmi elde edilebilir. Böylece, oksit filmindeki molibdat iyonları, herhangi bir aktifleşme oluştuğunda, kromatlama tabakasında olduğu gibi, o bölgenin pasifleşmesini sağlayabilir.

Toz boya ve kaplamalar altına uygulanan anodik oksit filmlerinin çoğu DA (doğru akım) anodizasyonu ile üretilmiştir [2,7-8]. AA anodizasyonu ile üretilmiş oksit filmlerinin boya altına uygulanmasına ise, Nişancıoğlu'nun [9] çalışmasının dışında, rastlanmamıştır. Boya altına, kromat filmi yerine, oksit filmlerinin sarımtırak renklenmesi ve anodizasyon sırasında yayılan kesif H<sub>2</sub>S kokusundan başka bir sakıncası kaydedilmeyen sülfürik asit AA anodizasyonu ile üretilmiş ince oksit filmlerini kullanmak da mümkün olabilir. Ayrıca, literatürde gerek DA gerekse AA anodizasyonu ile üretilmiş 4-5 µm inceliğindeki oksit filmlerinin korozyon davranışlarının sistematik bir incelemesi de yoktur.

Kısaca özetlenen bu bulgu ve bilgiler ışığında, 6063 alüminyum alaşımlarının boyanmasında kromat filminin yerine AA anodizasyonu ile üretilmiş ince oksit filmi kullanılması halinde çıkabilecek sorunların araştırılmasının bilimsel ve teknolojik önemi açığa çıkmaktadır. Dolayısıyla 6063 alüminyum alaşımlarının AA anodizasyonu sonucu ince oksit filmi ile kaplanması ve bu filmin iplikçik korozyonunu oluşturacak asidik klorürlü ortamlarda korozyon direncinin araştırılmasında yarar vardır ve bu konu hiç incelenmemiştir. Bu araştırmaya başlamadan önce ise 6063 alüminyum alaşımına uygulanan dağlama ve dağlama sonrası nitrik asit muamelesinin alüminyum yüzeyinde korozyon odağı oluşturabilecek metallerarası faz partikülleri üzerindeki etkisi de kapsamlı inceleme gerektirmektedir. Ayrıca AA anodizasyonu çözeltisine molibdat iyonu ilavesinin elde edilen oksit tabakasının korozyon direncine etkisinin araştırılması da önem kazanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, ya şimdiye kadar hiç ele alınmamış veya sistematik olarak incelenmemiş aşağıdaki konular araştırılmıştır. Öncelikle, toz boya altına uygulanan kromatlama yerine kullanılma potansiyeli yüksek olan, sülfürik asit çözeltilerinde

Üretilmiş 4-5 µm inceliğindeki anodik oksit filmlerinin korozyon davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. İkinci olarak, DA filmleri ile AA filmlerinin karşılaştırılması yapılarak, dekoratif amaçlarla kullanımı yaygınlaşmamış AA filmlerinin bu yeni alandaki uygulanma potansiyellerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu incelemeler yapılırken, yüzeyi ince anodik oksit film ile kaplanmış ve boyanmış alüminyum alaşımlarının iplikçik korozyonuna uğramasında etken olabilecek iki temel etmen de göz önüne alınmıştır: a) Metallerarası faz partiküllerinin AA ile anodize edilmiş yüzeylerin korozyonuna etkisi ve bu partiküllerin anodizasyon öncesi yüzey işlemleri ile kontrolü, b) 6063 alüminyum alaşımının molibdat iyonu içeren sülfürik asit çözeltilerinde anodizasyonu ile korozyon özelliklerinin geliştirilmesi olanağının incelenmesi.

Bu araştırmanın gerçekleştirilmesinde deneysel koşullara uyarlanmış standart teknikler ile yüzey karakterizasyonu ve incelenmesi yöntemleri kullanılmıştır. Bunlar; alkali ve asit dağlama, DA ve AA anodizasyonu teknikleri ile x-ışınları difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bakır dekorasyonu ve elektrokimyasal korozyon deneyleridir.

## BÖLÜM 2

### METALLERARASI FAZ PARTİKÜLLERİNİN ANODİZASYON ÖNCESİ YÜZEY İŞLEMLERİ VE ANODİZASYON SIRASINDAKİ DAVRANIŞLARI

Aluminyum alaşımlarına anodizasyon öncesi çeşitli yüzey işlemleri uygulanır. Bunlar temel olarak yağ giderme, dağlama ve dağlama ürünlerinin temizlenmesi aşamaları olarak sıralanabilir. Yağ gidermede amaç malzeme yüzeyindeki yağ ve bazı kirliliklerin giderilmesi iken, dağlama işlemi ile hem iyice giderilememiş kirliliklerin yüzeyden tümüyle uzaklaştırılması, hem de yüzeyden bir tabaka kaldırılarak anodizasyon için homojen bir yüzey hazırlanması amaçlanır. Ancak dağlama işlemi sonrasında yüzeyde çözünme ürünleri birikir ve ürünlerin temizlenmesi de bir işlem gerektirir (desmutting).

Dağlama işlemi, özellikle anodizasyon sonrası yüzey görünüşünü etkilediği için oldukça önemli bir kademedir ve bu nedenle literatürde geniş bir araştırma konusu olmuştur. Dağlama çözeltilerinin bileşimi, sıcaklık gibi pek çok proses parametresi ayrıntısı ile incelenmiştir [23-24]. Metallerarası faz partiküllerin dağlama sırasındaki elektrokimyasal davranışlarının ise yüzeylerin mat görünüşlü olmasında önemli bir katkısı vardır. Bu partiküllerin boyut, dağılım ve tiplerinin aluminyum alaşımlarının metalurjik yapısı ve geçmişine yakından bağlı olması nedeniyle dağlama işlemi ve sonuç yüzeyleri etkileyen metalurjik faktörler ilişkisi de önemli bir araştırma konusu olmuştur [24-28]. Kostik çözeltilerinde dağlama işleminin ve yapıdaki metallerarası faz partiküllerinin aluminyum alaşımlarının korozyon davranışı üzerine etkisi ile ilgili yapılan çalışmalar ise Nişancioğlu ve grubunun çalışmalarıyla sınırlı kalmaktadır [15-17].

Dağlama işlemi sonrasında dağlama ürünlerinin temizlenmesi için uygulanan asidik çözeltilere daldırma işleminin yapıdaki metallerarası faz partikülleri üzerine etkisi ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

Metallerarası faz partiküllerinin dağlama sırasında olduğu gibi anodizasyon sırasındaki elektrokimyasal davranışları yine, anodik kaplamaların görünüşü ile yakından ilgili olduğu için ayrıntılı olarak çalışılmış olmasına rağmen bu partiküllerin - büyük bir olasılıkla kalın anodizasyon filmleri içinde gömülerek etkilerini kaybetmeleri nedeniyle- anodizasyon sonrasında oksit filmlerinin korozyon özelliklerine etkisi üzerine ayrıntılı çalışmalara da yine rastlanmamıştır. Sadece DA anodizasyonu sırasında çözünerek yerlerinde boşluklar bırakan metallerarası faz partikülleri içeren alaşımların korozyon direnci amacıyla kullanılmadıkları kaydedilmektedir [29]. Bunların dışında 3-4 µm kalınlığındaki ince anodik filmlerde metallerarası faz partiküllerinin korozyon davranışı ile ilgili hiç bir çalışma bulunmamaktadır.

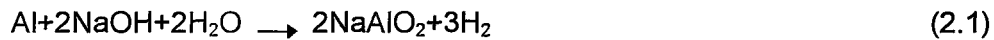
Bu bölümde, önce NaOH çözeltileri içindeki dağlama işlemi sırasında alaşımdaki ikincil faz partiküllerinin davranışları ve bu partiküllerin alüminyum alaşımlarının korozyon davranışına etkileri açıklanacaktır. Daha sonra dağlama işlemine bağlı olarak anodizasyon sonrası oksit filminde ortaya çıkan değişiklikler ve metallerarası faz partiküllerinin anodizasyon sırasındaki davranışları gözden geçirilecektir.

## **2.1. Anodizasyon Öncesi Yüzey İşlemlerinin Etkileri**

### **2.1.1 Alüminyumun kostik soda çözeltilerinde kimyasal olarak dağlanması ve metallerarası faz partiküllerinin davranışı**

Alkali dağlama, anodizasyon öncesinde en yaygın kullanılan dağlama işlemidir. Bu işlemin amacı, daha önce de belirtildiği gibi yüzeyde kalan kirliliklerin temizlenmesi ve yüzeyden belirli bir tabaka kaldırılarak anodizasyon için homojen bir yüzey hazırlanması olmakla birlikte dekoratif amaçlarla mat yüzeylerin oluşturulması da diğer önemli amaçlarından biridir. Dekoratif amaçlı dağlama işlemi genelde 40 ila 100 g/l sodyum hidroksit içeren çözeltilerde 40 ve 70°C sıcaklık aralığında yapılır.

Alüminyumun çözünmesi kimyasal bir denklem olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir [23]:



Ancak yapılan çalışmalar yüzeydeki mat görüntünün metallerarası faz partiküllerinden başlayan dağlama oyuklarının oluşması ile ortaya çıktığını

göstermiştir [23-25]. Bu partiküller, dağlama sırasında hidrojen çıkışı için bölgesel katotlar olarak davranır ve etraflarındaki alüminyum matrisin alüminat halinde anodik çözünmesini hızlandırarak bu bölgelerde oyuk oluşumuna neden olurlar.

Tablo 2.1. Metallerarası faz partiküllerinin alkali dağlama sırasındaki alüminyum matrise göre elektrokimyasal davranışları [23].

| Katodik (matrisi çözer) | Elektronötröl        | Anodik (partiköl çözünür) |
|-------------------------|----------------------|---------------------------|
| $Al_3Fe$                | $Al_6(Fe,Mn)$        | $Al_6Mn$                  |
| $Al_6(Fe,Mn)$           | $Al_{12}(Fe,Mn)_3Si$ | $Mg_2Si$                  |
| $Al_{12}(Fe,Mn)_3Si$    | $Al_7Cr$             | $Al_2Cu$                  |
| $Al_9Fe_2Si_2$          | $Al_3Ni$             |                           |
| $Mg_2Al_3$              |                      |                           |
| $Al_3Ti$                |                      |                           |

Metallerarası fazların alkali dağlama sırasındaki elektrokimyasal davranışları Tablo 2.1'de verilmektedir. İkili  $AlFe$  ve üçlü  $AlFeSi$  çökeltilerinin ticari alaşımlardaki en etkin katodik bölgeler olduğu kaydedilmektedir [23].  $AlMgSi$  (örneğin 6063) ve  $AlMg$  alaşımlarında  $Al_3Fe$  ve  $\beta-AlFeSi$  ( $Al_9Fe_2Si_2$ ) ve -daha az bir dereceye kadar-  $\alpha-AlFeSi$  ( $Al_{12}Fe_3Si$ ) partikülleri kostik dağlama sırasında alüminyum matrise göre katodik olmaları nedeniyle etraflarındaki alüminyum matrisin tercihli çözünmesini sağlayarak çukurcukların başlamasında aktif rol oynarlar. Bu nedenle mat dağlamada alaşımdaki demir içeriği en önemli faktörlerden biridir. Alüminyum matrise göre anodik olan partiküller ise kostik dağlama sırasında, kendileri çözünerek çukurcuk oluşumuna yol açarlar. Bunun en tipik örneği olarak  $AlMgSi$  alaşımlarında (ör. 6063)  $Mg_2Si$  partikülleri verilebilir.

Alaşımdaki silisin etkisinin ise  $Fe/Si$  oranına bağlı olarak değiştiği kaydedilmektedir [23, 30]. Alaşımdaki  $Fe/Si$  oranı arttıkça yapıdaki  $AlFe$  ve  $AlFeSi$  fazlarının dağılımı değişmekte ve daha fazla  $AlFe$  fazı ortaya çıkmaktadır. Dağlama hızı da yapıda daha fazla  $AlFe$  partikülü olması nedeniyle artmaktadır. Yapılan çalışmalar  $AlFe$  fazlarının katodik etkinliğinin  $AlFeSi$  fazlarına göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Akeret ve arkadaşları [27]  $Si$  içeren fazların daha düşük katodik etkinliğe sahip olmalarını, 0.1 N  $NaOH$  çözeltisi içinde bu fazların yüzeyinde pasif silikat filmlerinin oluşmasına bağlarlarken, Chatterje ve grubu [23] silisyum

yüzeyinde hidrojen değişim akım yoğunluğunun çok düşük olmasına ve dolayısıyla belirli bir tepkime potansiyelinde katodik tepkime sonucu çıkan hidrojenin daha az olmasına bağlamışlardır. Al ve alaşımlarında mevcut olan çeşitli alaşım elementleri üzerinde hidrojen çıkışı tepkimesinin değişim akım yoğunlukları aşağıdaki gibidir [23]:

Al, Zn, Mn yaklaşık  $10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>

Fe yaklaşık  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>

Si yaklaşık  $10^{-12}$  A/cm<sup>2</sup>

Dağlama sırasında katodik bölgelerde, partiküllerdeki Fe, Mn veya Cu gibi elementlerin kostik soda içinde hiç çözünmeyen hidroksit veya bazik tuzlarının oluştuğu, anodik bölgelerin yüzeyinin ise alüminyumun anodik çözünmesinden dolayı Al(OH)<sub>3</sub> ile kaplandığı ileri sürülmüştür [23].

Nişancıoğlu ve grubu [15-17] ticari alüminyum alaşımlarında bulunan ikili AlFe, üçlü AlFeSi gibi çeşitli metallerarası fazların NaOH çözeltilerinde korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre ise ikili AlFe ve üçlü AlFeSi fazlarının yüzeyinde, yapıdaki alüminyumun tercihli çözünmesi sonucu sırasıyla demir ve demir-silisyum zenginleşmesi ortaya çıkmıştır. Sonuçlar kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Al<sub>3</sub>Fe fazının 0.1 N NaOH çözeltisinde açık devre potansiyelinde tutulması sırasında yapıdaki alüminyumun tercihli çözünmesi sonucunda yüzeyin demirce zenginleştiği ve daha sonra yüzeyde koruyucu bir Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tabakasının oluşmasıyla potansiyelin çok daha pozitif değerlere kaydığı saptanmıştır.  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si fazında ise yüzeyde demir yanında Mn ve Si'nin de zenginleştiği saptanmıştır. 0.5 N NaOH çözeltisi içinde Al<sub>3</sub>Fe ile birlikte  $\alpha$ -AlFeSi ve  $\beta$ -AlFeSi gibi yapılarında silisyum bulunan fazları içeren elektrodun korozyon hızının sadece Al<sub>3</sub>Fe fazını içeren elektrodun korozyon hızından çok daha düşük olduğu bulunmuştur. Burada silisyum ilavesinin hidrojen çıkış tepkimesinin hızını azaltması nedeniyle korozyon potansiyelinin Al<sub>3</sub>Fe fazından daha negatif değerlere kaymasına neden olduğu ileri sürülmüştür.

Nişancıoğlu [30], kostik çözeltilerinde dağlama işleminin, alüminyum alaşımlarının klorür içeren çözeltilerde korozyonunu herhangi bir işlem görmemiş olana göre

arttırdığını belirtmektedir. Ayrıca klorür iyonu içeren çözeltilerde klorür iyonlarının yapıdaki demirce zengin fazlarda alüminyumun tercihli çözünmesini daha da arttırdığı kaydedilmektedir [17].

### **2.1.2. Nitrik asit çözeltilerinde dağlama ürünlerinin temizlenmesi işleminin etkisi**

Dağlama işlemi sonucunda, alaşımdaki elementlerin kostik çözeltilerde çözünmeyen bazik tuz, hidroksit veya oksitlerinden oluşan çözünme ürünlerinden oluşan bir tabaka alüminyum yüzeyinde kalır. Bu ürünlerin temizlenmesi için genelde nitrik asit çözeltileri kullanılır. Ancak literatürde, alüminyum alaşımlarında bulunan metallerarası faz partiküllerinin bu çözeltilerdeki davranışları ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

### **2.2. Alüminyum Alaşımlarındaki Metaller Arası Bileşik Partiküllerinin Anodizasyona Etkileri Ve Anodizasyon Sırasında Davranışları**

Bu bölümde, alüminyum alaşımlarında genelde bulunan metallerarası faz partiküllerinin anodizasyon sırasındaki davranışları ve elde edilen anodik oksit filmlerinin özelliklerine etkisi açıklanacaktır.

Anodize edilmiş yüzeylerin topografyası ve oksit tabakasının kimyasal bileşimi gibi yüzeyin sonuç özelliklerinin taban metalin alaşım bileşimi ve üretim geçmişi tarafından etkilenen metalurjik yapısıyla çok kuvvetli bir ilişkisi vardır. Yüzeyin kimyasal ve elektrokimyasal davranışı göz önüne alındığında en önemli mikroyapısal özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir [23]:

- a) Metallerarası faz partiküllerinin tipi, boyutu ve dağılımı
- b) Tane boyutu ve tane yönelmesi

Ticari alüminyum alaşımları içerdikleri alaşım elementlerine ve safsızlıklara bağlı olarak çeşitli ikincil faz bileşenleri içerirler. Bu ikincil faz bileşenleri bileşimlerine, alaşımın ısı işlem geçmişi ve anodizasyonda kullanılan koşullara bağlı olarak anodik film özelliklerini önemli bir şekilde etkileyebilirler [29]. Genel olarak saf alüminyum, alaşımlarından çok daha iyi anodize edilebilir ve anodik film oluşturulmuş yüzeylerin görünüşü saf alüminyumdan alaşımlarına ciddi farklılıklar gösterir [29]. Bu farklılığı oluşturan, temelde alaşımlardaki ikincil faz bileşenleridir.

İkincil faz bileşiklerinin etkisi, bunların katı çözeltiye alınabilme derecelerine bağlı olarak değişir. Çünkü katı çözeltiye alma ısıtma işlemi ikincil fazın tam olarak dağılımını sağlayabilir ve bu, hızlı soğutma ile yapıdaki taneciklerin kabalaşması olmaksızın

Tablo 2.2. Safsızlıkların ve alaşım elementlerinin alüminyumda katı çözünürlükleri [29].

| Çeşitli sıcaklıklarda elementlerin % (ağırlık) olarak matrisde çözünürlükler |       |       |       |         |              |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|---------|--------------|
| Element                                                                      | 20°C  | 300°C | 500°C | Ötektik | Ötektik sıc. |
| Fe                                                                           | 0.005 | 0.005 | 0.006 | 0.05    | 655°C        |
| Si                                                                           | 0.01  | 0.1   | 0.8   | 1.65    | 577          |
| Cu                                                                           | 0.1   | 0.45  | 4.05  | 5.7     | 548          |
| Mg                                                                           | 1.9   | 6.7   | -     | 17      | 450          |
| Mn                                                                           | -     | -     | 0.35  | 1.4     | 658          |
| Cr                                                                           | -     | 0.015 | 0.19  | 0.72    | 660          |
| Ti                                                                           | -     | -     | 0.08  | 0.12    | 660          |
| Zn                                                                           | 2     | 37    | -     | 82      | 382          |
| Ag                                                                           | 0.5   | 3.2   | 20    | 55.6    | 566          |
| Mg <sub>2</sub> Si                                                           | 0.3   | 0.3   | 1.0   | 1.8     | 595          |
| MgZn <sub>2</sub>                                                            | 0.5   | 4.5   | -     | 17      | 475          |

korunabilir. Tablo 2.2 de alüminyumda temel alaşım elementleri ve safsızlıkların katı çözünürlükleri verilmektedir. Bu tabloya göre demir 600°C'ye kadar hemen hemen tamamen çözünmeksizin kalır. Bu nedenle özellikle parlak anodizasyonda alaşımdaki Fe miktarı oldukça önemlidir. Çünkü alaşımdaki Fe miktarı arttıkça sülfürik asit çözeltilerinde oluşturulan anodik filmlerin saydamlığı bozulur ve % (ağırlık) 0.3 seviyelerinde anodik oksit kaplama gri renge dönüşür. Bu grilik demir içeren bileşenlerin dağılımına bağlı olarak ya homojenlik gösterir veya çizikli veya alacalıdır.

Alüminyum alaşımlarında ikili, üçlü ve dördü çok sayıda metallerarası bileşikler oluşur (yüksek Si alaşımlarda ise elementel Si de bulunur). Bunlar Tablo 2.3.'de verilmektedir [29,31].

DA anodizasyonu sırasında metallerarası bileşik partiküllerinin davranışının üç gruba ayrıldığı gözlenmiştir [23, 29]:

- a) alüminyum matrisden daha hızlı oksitlenen ve çözünen partiküller,
- b) alüminyum matris ile eşit düzeyde veya daha yavaş bir hızda oksitlenen veya çözünen partiküller,
- c) Herhangi bir değişime uğramayan ve film içinde yer alan partiküller.

Tablo 2.3. Alüminyum alaşımlarında bulunan metallerarası fazlar [29,31].

|            |                    |                   |
|------------|--------------------|-------------------|
| $Mg_2Si$   | $(Fe,Mn)Al_3$      | $\alpha-AlFeSi$   |
| $Mg_5Al_8$ | $(Fe,Cr)Al_3$      | $\beta-AlFeSi$    |
| $FeAl_3$   | $(Fe,Cu)Al_3$      | $\alpha-AlFeCuSi$ |
| $CuAl_3$   | $(Fe,Mn,Cr)Al_3$   | $\alpha-AlFeMnSi$ |
| $MnAl_6$   | $(Mn,Cu)Al_6$      | $\alpha-AlFeCrSi$ |
| $CrAl_7$   | $(Mn,Fe,Cr)Al_6$   |                   |
| $TiAl_3$   | $(Mn,Fe)Al_6$      |                   |
| $NiAl_3$   | $(Mn,Cr)_2Al_{11}$ |                   |

Sülfürik asit ve okzalik asit içinde DA anodizasyonu sırasında herhangi bir değişime uğramayan ve demirce zengin partiküller gibi eşit derecede veya daha yavaş hızda oksitlenen partiküller film oluşumu sırasında film içinde gömülürlerken, bakırca zengin partiküller gibi alüminyum matrisden daha hızlı oksitlenen veya çözünen partiküller ise bu partiküllerin hızlı çözünmesinden dolayı düzensiz yapılı uniform olmayan bir film oluşumuna yol açarlar.

Örneğin alüminyum alaşımlarındaki safsızlıkların etkisi incelendiğinde, silisyumun anodizasyon sırasında oksitlenmediği ve çözünmediği ancak  $CuAl_2$  ve  $\beta-Al-Mg$  fazlarının ise alüminyum ana yapıdan daha hızlı oksitlendikleri ve geride ince, kaba ve delikli bir anodik film kalmasına yol açarak çözüldükleri saptanmıştır.  $FeAl_3$  ve  $\alpha-Al-Fe-Si$  ve  $MnAl_6$  gibi fazlar ise bu iki ucun arasında bir hızda oksitlenip bir kısmı çözünerek bir kısmı ise anodik film içinde kalarak filmlerin saydamlığını, sürekliliğini ve rengini değişen derecelerde etkilerler. Aynı şekilde silisyumca zengin fazların ve  $Al_6Mg$ 'un alüminyumdan çok daha yavaş hızda oksitlendiği ve anodik kaplama içinde kalarak kaplama saydamlığının kaybolmasına yol açtığı belirlenmiştir [29].

Tablo 2.4 . Sülfürik asit çözeltisi içinde anodizasyon sırasında metaller arası faz partiküllerinin davranışları [23].

| A) Al matrisden daha hızlı oksitlenenler (veya çözünen) | B) Değişmeyen ve oksit filmi içinde yer alanlar | C) Al matrisden daha düşük veya yakın bir hızda oksitlenenler(veya çözünen) |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Al <sub>12</sub> (Fe,Mn) <sub>3</sub> Si*               | Si                                              | Al <sub>12</sub> (Fe,Mn) <sub>3</sub> Si*                                   |
| Mg <sub>2</sub> Si                                      | Al <sub>6</sub> (Mn,Fe)                         | Al <sub>3</sub> Fe                                                          |
| Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>                         | Al <sub>3</sub> Ti                              | Al <sub>6</sub> Fe                                                          |
| Mg <sub>5</sub> Al <sub>8</sub>                         |                                                 | Al <sub>6</sub> (Fe,Mn)                                                     |
| Al <sub>2</sub> Cu                                      |                                                 | Al <sub>9</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>                             |
| Al <sub>7</sub> Cu                                      |                                                 |                                                                             |

\* partikül boyutuna bağlı

Sülfürik asit çözeltisi içinde DA anodizasyonu sırasında ikincil faz partiküllerinin davranışı Tablo 2.4 deki gibi özetlenebilir. Bu tablo anodik oksidasyon sırasında çeşitli fazların nasıl davranacağı hakkında kabaca bir yol göstermektedir. Özellikle A ve C tipi fazlar için partiküllerin boyutları da bu süreçte hemen hemen eşit bir öneme sahiptir. Eğer partiküller belli bir boyutu (partikül tipine, anodizasyon koşullarına bağlı olarak) aşarsa bu fazın tam bir oksidasyonu sağlanamaz. Bunun tipik örneğini anodik oksit filminin saydamlığını boyutlarına bağlı olarak önemli ölçüde etkileyen  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si fazı verir. Bu partiküllerin boyutu > 0.5  $\mu$ m ise ve yüksek konsantrasyonlarda bulunuyorlarsa anodik oksit filminin gri bir renkte olmasına yol açarlar [23].

AA anodizasyonu sırasında alüminyum alaşımlarındaki çeşitli metallerarası faz partikülünün davranışı ve bunların AA film oluşumuna etkileri DA anodizasyonuna nazaran daha sınırlı olarak araştırılmıştır. Zahavi ve grubunun [32] çalışması bu konuda yapılmış ender çalışmalardandır. Bu nedenle burada bu çalışma sonuçları özetlenecektir. Bu çalışmada temel olarak DA anodizasyonu sırasında sorun yaratan bakır içeren alüminyum alaşımları incelenmekle birlikte demirce zengin partiküller içeren bazı alaşımlar da yer almıştır. Dolayısıyla alüminyum alaşımlarında önem taşıyan pek çok partikül davranışı gözden geçirilmiştir.

Bakır içeren alüminyum alaşımlarında hem okzalik asit, hem de sülfürik asit içinde AA anodizasyona tabi tutulmuş numunelerde uniform bir film kalınlığı ve film/ taban malzeme arayüzeyi olduğu gözlenmiştir. Bu gözlem, DA anodizasyonunun aksine

mikroyapı bileşenlerinin AA ile üretilen oksit filmlerinin büyümesini temel olarak etkilemediğini göstermektedir.

Demirce zengin partiküller içeren alaşımlarda da benzer davranış gözlenmiştir. Partiküller oksit filminin büyüme sürecinde film içine gömülmüş ve film kalınlığının uniformluğunu bozmamıştır. Aynı şekilde engel tabaka kalınlığı ve büyümesinin de partiküllerin oksit filmindeki varlığından önemli bir şekilde etkilenmediği saptanmıştır. Sonuç olarak 0.5-10  $\mu\text{m}$  boyut aralığındaki metallerarası faz partikülleri, alüminyum matrisden hızlı veya yavaş tepkimeye girmelerinden bağımsız olarak, kalın AA anodik oksit filmlerinin içinde kalmaktadırlar.

DA filmlerinde ise özellikle, Cu içeren partiküller gibi, hızlı tepkimeye giren partiküller film yapısını ve morfolojisini önemli ölçüde etkilemektedirler. Bu partiküller anodizasyon sırasında çözünerek yerlerinde boşluk kalmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla oksit filmi bu bölgelerde ya süreksizliğe uğramakta ya da daha ince olmaktadır.

AA anodizasyon sırasında, alüminyum matrisden hızlı çözünen partiküllerin anodik oksit filmi içinde kalmaları ise şu şekilde açıklanmaktadır: Anodizasyon başladığında alternatif voltajın pozitif yarı çevrimi sırasında matrisden daha hızlı çözünen partiküller çözünmeye devam eder. Negatif yarı çevrim sırasında ise bu partiküllerin olduğu bölgelerin, yüksek iletkenlikleri sebebiyle daha yüksek katodik akım yoğunlukları çekmesi nedeniyle partikülden çözünen iyonlar tekrar partikül yüzeyine kaplanırlar. Bir sonraki anodik çevrim sırasında partikül olmayan alüminyum matris yüzeylerindeki oksit büyümesi devam eder ve bu arada partiküllerin yüzeyinde toplanmış metalik bakır tekrar çözünür. Bir kaç çevrim sonunda partikül büyüyen oksit filmi içinde kalır. AA anodizasyonunun bu özelliği DA anodizasyonu ile anodize edilemeyen alüminyum alaşımlarının, örneğin bakır içeren alaşımların, oksit filminde herhangi bir kusur içermeksizin, homojen olarak anodize edilebilmelerine olanak tanır.

## BÖLÜM 3

### ALTERNATİF AKIM (AA) ANODİZASYONU

İlk kez otuzlu yıllarda tanımlanan AA ile anodizasyon yöntemi zaman zaman ticari kullanım bulmasına karşın bazı dezavantajları nedeni ile doğru akım (DA) ile anodizasyon yöntemi kadar yaygınlaşamamıştır [33-38]. Ancak sakıncalarına rağmen, DA ile anodizasyonu çok güç olan bazı Al alaşımlarının AA anodizasyonu ile çok kolay anodize edilebilmesi 80 li yıllarda bu yöntem üzerine araştırmaların artmasına neden olmuştur [33-48]. Bu araştırmaların büyük bir çoğunluğu AA anodizasyonu ile elde edilen oksit filmlerinin olumsuz özelliklerinin giderilmesi üzerinedir [33-49].

AA anodizasyon yönteminin yaygın ticari kullanım alanı bulamamasının ana nedenleri aşağıdaki gibi özetlenebilir [38-40]:

- a) AA anodizasyonu ile elde edilen oksit filmleri içerdikleri sülfidler nedeniyle genellikle homojen olmayan sarımsı renktedir. Ayrıca anodizasyon sırasında yoğun bir hidrojen sülfür kokusu açığa çıkar.
- b) Operasyon sırasında çok hızlı oksit oluşumu (  $60\mu\text{m/saat}$  dan daha fazla) ve oluşan filmlerin çok yumuşak olması nedeniyle belirli bir voltajın ( $27V_{\text{rms}}$ ) üzerine çıkılamaz. Ayrıca bu voltaj üzerinde çalışıldığında iki elektrotta oluşan anodizasyon ürünleri farklılıklar (kalınlık, bileşim vs. . ) göstermeye başlar ve film kalınlaştıkça oyuk oluşumu ve filmin yanma riski artar [47].
- c) AA anodizasyon prosesinde elektrokimyasal verimliliğin DA anodizasyonuna göre daha düşük olduğu, efektif akımın sadece % 60'nın Al iyonlarının taşınmasında aktif olduğu kaydedilmiştir [38].

Bu yöntemin son yıllarda ilgi çekmesinin nedenleri, diğer bir deyişle olumlu yanları ise aşağıdaki gibi özetlenebilir [34,40]:

- a) Daha hızlı anodizasyon ( aynı anda iki elektrod birden anodize edilebilir) yapılabilir.
- b) Daha yüksek akım yoğunlukları kullanılabilir.

- c) Daha hızlı anodizasyon ( aynı anda iki elektrod birden anodize edilebilir) yapılabilir.
- d) Daha yüksek akım yoğunlukları kullanılabilir.
- e) Uygun katkı maddeleri ilave edildiği zaman daha kalın (örneğin 90 µm kadar) temiz, yanma olmaksızın anodik filmler elde edilebilir.
- f) DA ile anodizasyonu güç olan alaşımlar ( örneğin yüksek Cu ve Si içeren dövme ve döküm alaşımları) AA ile kolaylıkla anodize edilebilirler.

İlk yapılan çalışmalarda elektrolit olarak genelde okzalik asit kullanılmıştır [37]. Daha sonra kromik asit, sulfamik asit ve fosforik asit kullanılarak yapılan AA anodizasyon çalışmaları da kaydedilmiştir [37]. En ayrıntılı çalışmalar ise sülfürik asit kullanılarak yapılanlardır. Sachi ve Paolini'nin [38] şartları ve üretilen oksit filmlerinin özellikleri üzerine ilk ayrıntılı araştırmalarından sonra Kape [33-36] sülfürik asit içinde AA anodizasyon prosesini geliştirerek 1973 yılında patent almıştır. Bu çalışmaları Cooke [39] ve sonraki yıllarda da Gabe ve grubunun [40-49] çalışmaları izlemiştir.

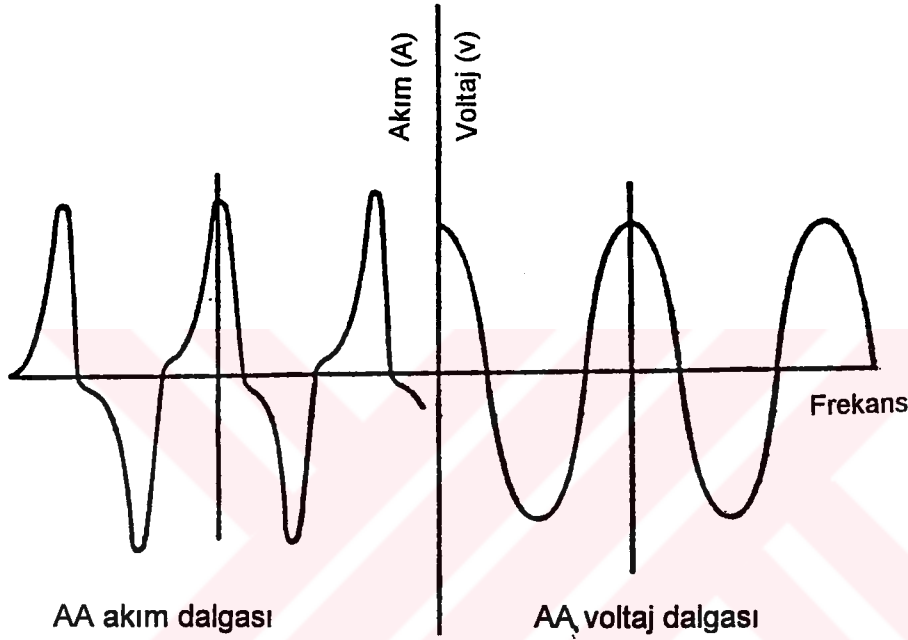
Yaygın kullanım alanı olmamasına rağmen AA anodizasyon prosesinin temel uygulama alanı; bu proses ile daha saydam ve daha uniform renklendirme ve daha derin renkler elde edilebilmesi nedeniyle küçük parçaların ve parlak boyalı işlerin anodizasyonudur. Ayrıca elde edilen filmler daha gözenekli ve esnek olduğu için elektrik tellerinin sürekli anodizasyonu için de oldukça uygun bir prosestir [34].

### 3.1. AA Anodizasyonun Temelleri

AA anodizasyonunda uygulanan voltaj ve elde edilen akım dalgaları ilk kez Paolini ve Sacchi [38] tarafından osiloskop yardımıyla belirlenmiştir. Uygulanan voltajın temelde tam bir sinüs dalgası şeklinde olduğu ve anodizasyon koşullarından bağımsız olarak şeklinin değişmediği, ancak Şekil 3. 1'den görülebileceği gibi elde edilen akımın dalga şeklinde önemli değişikliklerin ortaya çıktığı saptanmıştır. Akım dalgasının sıfır bölgesinde akımda bir doğrultma (rectification) göze çarpmaktadır. Bu gözlem daha sonra Cooke [39] ve Barbosa ve arkadaşları [49] tarafından da yapılmıştır.

Barbosa ve arkadaşları da [49] sabit voltaj kullanarak yaptıkları çalışmada yukarıda gözlemlendiği gibi akım dalga şeklinin tam bir sinüs dalgası şeklinde olmadığını gözlemişlerdir. Anodizasyon başladıktan sonra çeşitli zamanlarda akım dalga

şeklindeki değişimleri kaydettiklerinde (Şekil 3. 2) akım dalga şeklinin zamana ve çözelti bileşimine bağlı olarak değişiklikler gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca bu araştırmacılar katkı maddesi içermeyen sülfürik asit çözeltilerinde yüksek voltajlarda (örneğin 40  $V_{rms}$ 'de) alternatif voltajın uygulandığı trafonun iki ucuna bağlanan numuneler üzerinden geçen akımların büyüklükleri arasında da anodizasyon zamanına bağlı olarak değişiklikler gözlemişlerdir. Anodizasyonun ilk saniyelerinde, akım dalgası sıfır bölgesinde, akımda bir miktar doğrultma görülmüş ancak dalganın anodik ve katodik yarı çevrimleri lehine bir fark gözlenmemiştir



Şekil 3.1. AA ile anodizasyonda uygulanan alternatif voltaj dalgası ve sistemden geçen alternatif akım dalgası [39].

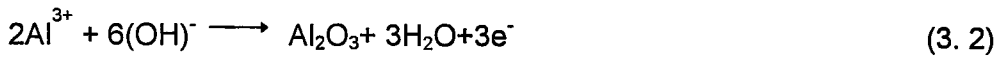
(Şekil 3. 2a). İlerleyen anodizasyon süresi ile anodik akım çevrimin katodik akım çevriminden daha yüksek hale gelmiş diğer bir deyişle trafonun canlı ucuna (L) bağlı numuneden daha yüksek bir anodik akım geçmiştir (Şekil 3. 2b). Çok daha uzun (45 dk. ) anodizasyon sürelerinin sonunda bu durum tersine dönmüştür (Şekil 3. 2c). Bunun sonucunda da katkı maddesi ilave edilmemiş çözeltilerde yüksek potansiyellerde canlı uca bağlı numunelerde daha kalın ve sarı renkte oksit filmleri oluşmuştur. Bu oluşum katkı maddesi (demir sülfat) içeren sülfürik asit çözeltilerinde gözlenmemiştir. Katkı maddeleri içeren çözeltilerde her voltajda katkı maddesi içermeyen çözeltilerde sadece düşük voltajlarda elde edilenlere benzer sinüzoidal olmayan ancak simetrik akım dalga şekli elde edilmiştir.

elektrod yüzeyinde katodik tepkimeler oluşurken anodik çevrimde oluşmuş olan oksit filminin bir kısmı çözünür. Bu çevrim anodizasyon süresince devam eder.

Sülfürik asit çözeltilerinde AA ile anodizasyonda elektrodlar yüzeyinde oluşması söz konusu olan elektrokimyasal anodik ve katodik tepkimeler aşağıdaki gibi tahmin edilmektedir [41,43]:

a) Anodik tepkimeler:

Anodik çevrimde temel tepkime oksit oluşumdur.



Voltaj yükseldikçe bir miktar film çözünmesi oluşur. Bu da gözenek oluşumuna yol açar;



veya bir miktar oksijen çıkışı oluşur:



ya da sülfat oksidasyonu gerçekleşebilir:



Daha yüksek potansiyellerde film bozunmasına yol açmadan ancak bir miktar faradayik verimin azalmasına yol açarak oksijen çıkışı oluşabilir. Yukarıda sözü edilen sülfatların persülfatlara oksidasyonunun ise termodinamik olarak yüksek bir redüksiyon potansiyeline ( $E=+2.01\text{ V}$ ) ihtiyaç göstermesi ve sadece katalitik elektrot yüzeylerinde oluşmaları nedeniyle anodizasyon koşullarında meydana gelmeleri mümkün değildir.

## b) Katodik tepkimeler

AA anodizasyon sırasında oluşması mümkün olan başlıca katodik tepkimeler aşağıdaki gibidir:

hidrojen çıkışı



sülfatın redüksiyonu



veya



alumina redüksiyonu



aluminyum toplanması (deposition)



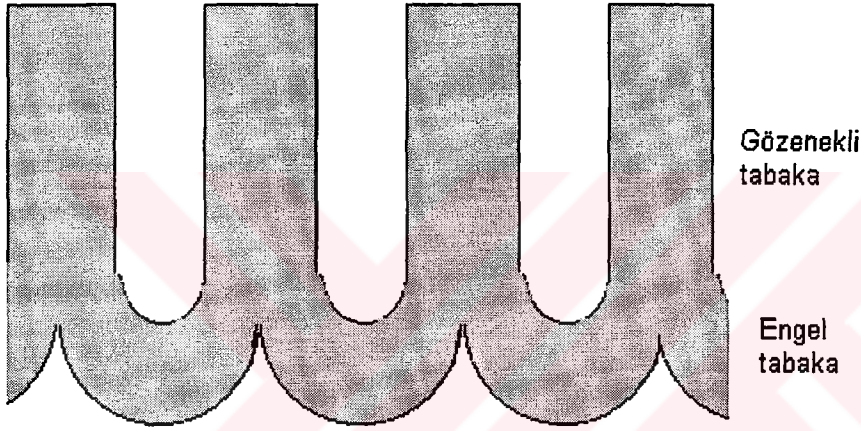
Asidik bir çözeltide temel katodik tepkime kaçınılmaz olarak hidrojen çıkışıdır. Dolayısıyla AA anodizasyonda katodik çevrim sırasında da ana katodik tepkime hidrojen çıkışıdır. Ancak bu tepkimeyle birlikte oluşan yan bir tepkime de sülfat redüksiyonu olabilir. Bu tepkimenin oluştuğunun kanıtı ise anodizasyon sırasında açığa çıkan keskin  $\text{H}_2\text{S}$  kokusudur. Ayrıca yüzey analiz teknikleri ile yapılan çalışmalarda da [49] oksit filminde kükürdün S ve  $\text{S}^{2-}$  olarak bulunduğu saptanmıştır. Oluşmaları teorik olarak daha yüksek voltajlarda mümkün olması nedeniyle son iki (3. 10 ve 3. 11) tepkimenin pratikte oluşması söz konusu değildir.

### 3.3. Gözenekli Anodik Oksit Filmlerinin Oluşum Teorileri

Aluminyum alaşımlarının yüzeyinde anodizasyonla oluşturulan filmler Şekil 3. 3. 'de şematik olarak gösterildiği gibi taban metalin hemen üzerinde çok ince bir engel tabaka ve onun üzerinde oluşan gözenekli bir tabakadan meydana gelir. Dış

yüzeyde oluşan bu gözenekli oksit tabakasının oluşumu ile ilgili pek çok teori ileri sürülmüştür. Burada bu teoriler arasında en çok dikkati çekenler kısaca özetlenecektir.

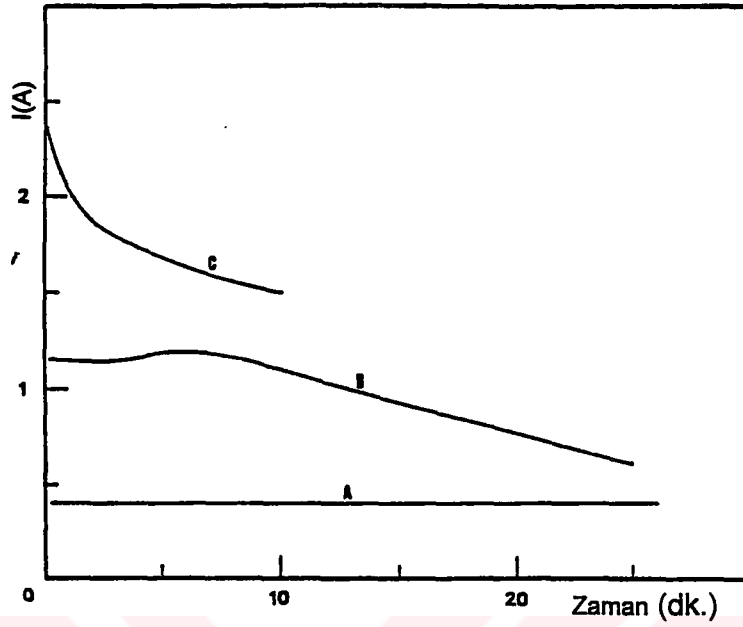
İlk başlarda ileri sürülen teoriye göre anodizasyonun hemen başlangıcında oluşan engel tabakada akım geçişi ile gözenekler oluşur, daha sonra bu gözeneklerin altında yeni bir engel tabaka oluşur. Bu proses film büyümesi için voltajın yetersiz kaldığı gözenek kalınlığına kadar devam eder. Burada gaz çıkışı akım ve oksijen iyonlarının taşınmasına yardımcı olur [50].



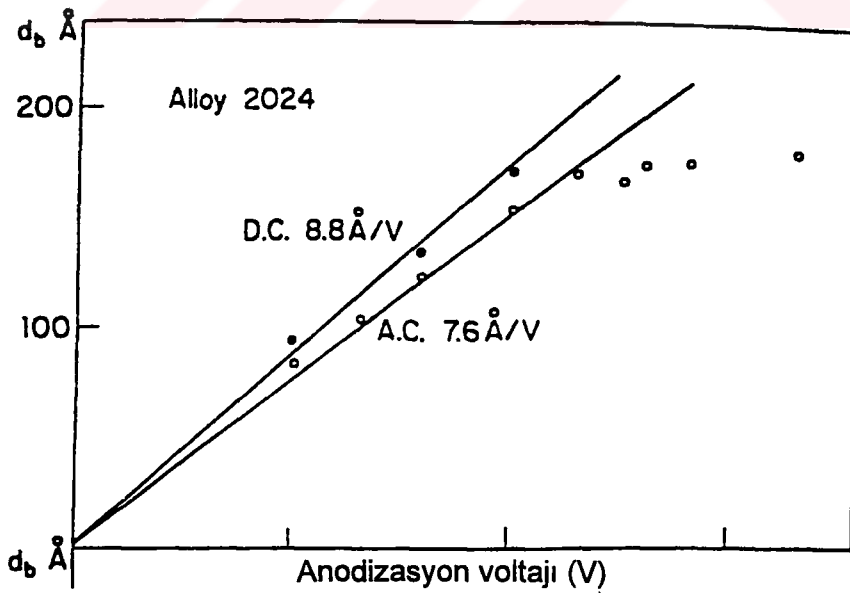
Şekil 3.3. İki katmanlı anodik oksit tabakasının şematik görünüşü.

Akari'nin [50] ileri sürdüğü teoriye göre ise anodik kaplama tepkimeleri yüksek bölgesel sıcaklık artışları nedeniyle oluşan sıvı halde alüminyum ile oksijen arasında geçer. Bunun sonucunda oksijen iyonları gözenek dibinde gaz tabakası oluşturur. Bu tabakanın kalınlığı bölgesel olarak yüksek sıcaklıklarda elektrolitin buharlaşması ile artar. Akari engel tabaka kalınlığının voltaj ile değişmediğini ve sabit olduğunu, gözenek dibindeki gaz tabakasının kalınlığının voltaja bağlı olduğunu ileri sürmüştür. Ayrıca uygulanan elektriksel alanın alüminyum eritmeye ve sıvı yüzeyini konkav olarak şekillendirmeye yetecek kadar yüksek ( $10^7 \text{ V/cm}$ , 50 V da) olduğunu belirtmiştir. Ancak yapılan çalışmalarla engel tabaka kalınlığının Akari'nin ileri sürdüğü gibi 30-40 Å 'den çok daha kalın olduğu ve kalınlığın voltaj ile değiştiğine dair kanıtların ortaya çıkması bu teorinin zayıf yanlarıdır [50].

ortamda yapılan DA filmlerine göre daha ince olduğu saptanmıştır (Şekil 3. 5).



Şekil 3.4. % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde farklı voltajlarda elde edilen akım-zaman eğrileri A) 20V, B) 25 V, C) 40 V [49].



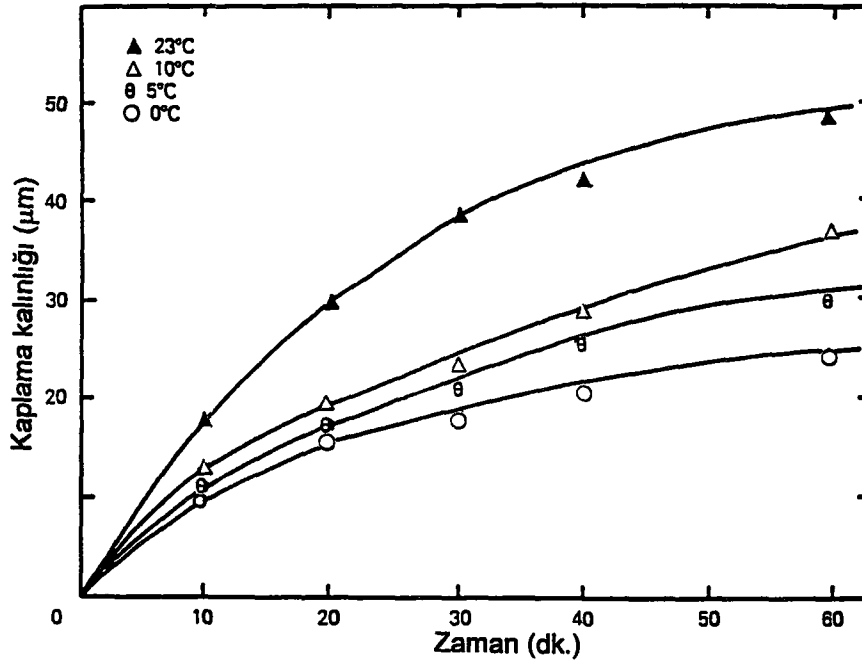
Şekil 3.5. Sülfürik asit çözeltilerinde DA ve AA anodizasyonu ile oluşturulan oksit filmlerindeki engel tabaka kalınlığı ( $d_b$ )-Anodizasyon voltajı ilişkisi [57].

### 3.4.2. Banyo sıcaklığı

AA anodizasyonda banyo sıcaklığının artırılması pek çok tepkimede olduğu gibi tepkime hızının artmasına neden olarak aynı şartlarda daha kalın oksit tabakalarının elde edilmesine neden olmaktadır. Şekil 3. 6'da anodizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak 10%  $H_2SO_4$  çözeltisinde 35V da farklı sıcaklıklarda elde edilen oksit tabaka kalınlıklarının değişimi verilmektedir [42]. Aynı deney şartlarında banyo sıcaklığı arttıkça hemen hemen parabolik bir büyüme kinetiği ile daha kalın oksit filmleri elde edilmiştir. Ancak sabit hücre voltajında aynı anodizasyon süresi sonunda elde edilen oksit film kalınlığının sıcaklık artışı ile arttığı belirlenirken sertlik ölçümleri tam tersine film sertliğinin azaldığını göstermiştir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda elde edilen oksit filmleri tozumsu (powdery) bir yapıda olmaktadır [38]. Sıcaklığın artışı ile çözeltinin oksiti çözme gücü arttığından daha geniş çapa sahip gözenekler oluşmaktadır [48].

Sülfürik asit banyolarına bazı katkı maddelerinin ilavesi ( $FeCl_3$ ,  $Na_2SO_4$  gibi) ile sıcaklığın kaplama kalınlığı üzerindeki etkisinin tam tersi yönde geliştiği belirlenmiştir. Yani sıcaklık arttıkça oksit tabakası kalınlığı azalmıştır. Bu durum sıcaklığın artması ile katkı maddeleri içeren banyonun iletkenliğinin artması ile açıklanmaktadır [42].

Cooke [39] ise düşük sıcaklıklarda (0-10°C) kapatılmamış anodik oksit filmi kalınlığının anodizasyon süresi ile doğrusal olarak değiştiğini ancak daha yüksek sıcaklıklarda (20-40°C) bu ilişkinin artık doğrusal bir davranış göstermediğini belirlemiştir. Anodik oksit filminin daha yüksek sıcaklıklardaki bu davranışı sıcaklığın artışıyla çözeltinin daha yüksek oksit çözme gücüne ulaşması ve dolayısıyla metal yüzeyinde daha az oksit filminin kalmasına neden olması şeklinde açıklanmaktadır. Benzer davranış daha yüksek sıcaklıklarda (40-60°C) Gabe ve grubu [58] tarafından yapılan çalışmada da belirlenmiştir.



Şekil 3.6. 35  $V_{rms}$  ve %10  $H_2SO_4$  çözeltisinde AA anodizasyonla değişik sıcaklıklarda elde edilen zaman-oksit film kalınlığı ilişkisi [42].

### 3.4.3. Banyo bileşiminin etkisi

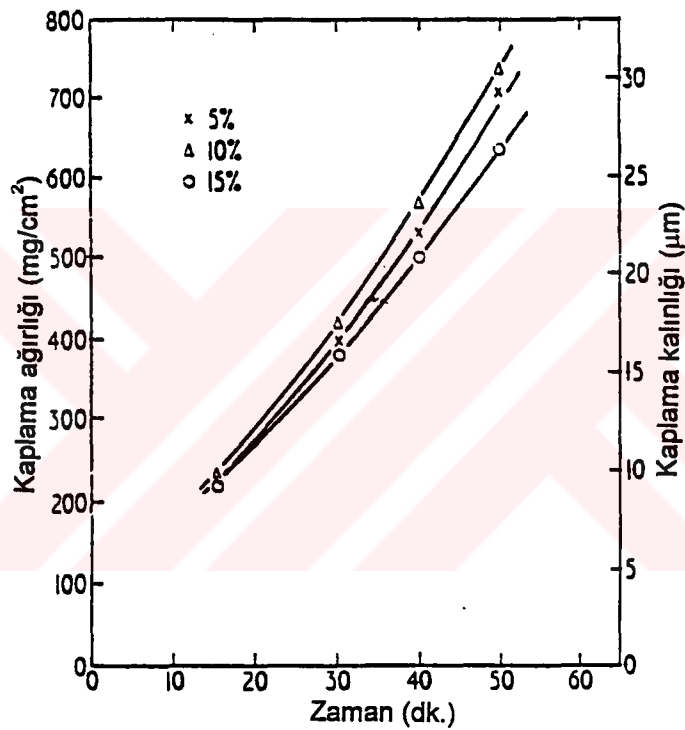
#### 3.4.3.1. Asit cinsi ve konsantrasyonunun etkisi

Daha önce belirtildiği gibi AA anodizasyon araştırmalarının yapıldığı kaydedilen asitler okzalik asit, kromik asit, fosforik asit, sulfamik asit ve sülfürik asittir. Bunlardan sulfamik asit içinde elde edilen filmlerin son derece kötü kokan yumuşak tozumsu ve çok kusurlu olduğu bildirilmektedir [34]. Kape [34] kromik asit içinde AA anodizasyon ile ilgili patentin olduğunu ancak herhangi bir ticari uygulama alanı bulamadığını kaydetmektedir.

AA anodizasyonunun, yaygın olmasa da, uygulama alanı bulduğu ve nispeten ayrıntılı araştırmaların yapıldığı asitler daha çok okzalik asit, fosforik asit ve özellikle sülfürik asit banyolarıdır. Bu nedenle bu bölümde bu asit konsantrasyonlarının etkisi açıklanacak ve birbirleri ile karşılaştırılacaktır.

**Sülfürik asit:** DA anodizasyonunda da ticari olarak yaygın kullanım alanı bulan sülfürik asit banyoları AA anodizasyon çalışmalarının büyük çoğunluğunun da gerçekleştirildiği banyolardır.

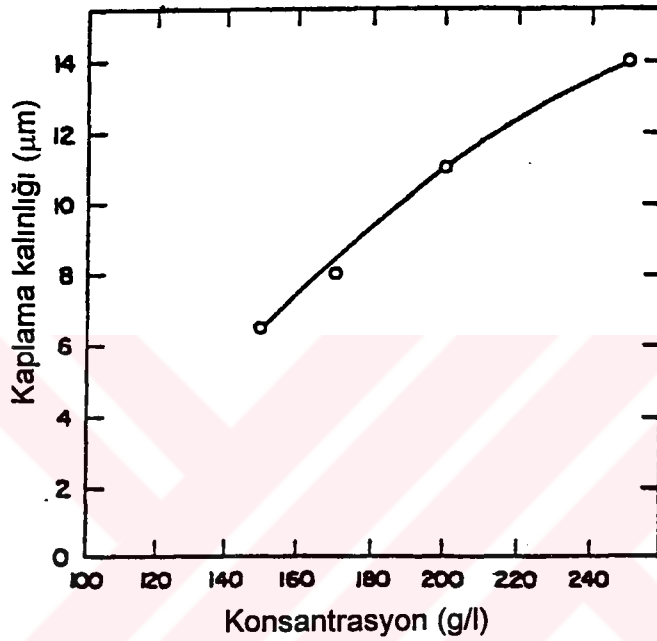
Araştırmalarda kullanılan asit bileşimleri %5 'den %38'e [32-49] değişmektedir. Eyre ve grubu [46] ve Cooke [39] sabit akım yoğunluğu kullanarak yaptıkları anodizasyonlarda sülfürik asit konsantrasyonu artırılması ile birim zamanda elde edilen kaplama kalınlığının azaldığını ölçmüşlerdir. Ancak Eyre ve arkadaşları % 5,10 ve 15 asit konsantrasyonlarında yaptıkları AA anodizasyonlarda aynı sıcaklık ve akım yoğunluğunda maksimum kaplama kalınlığına %10 asit konsantrasyonunda ulaşıldığını belirlemişlerdir (Şekil 3. 7). Zahavi ve grubu [32,57] sabit banyo voltajı uygulayarak yaptıkları çalışmada ise daha önceki sonuçların tersine sülfürik asit konsantrasyonunun artışıyla oksit filmi kalınlığının arttığını bulmuşlardır (Şekil 8). Uygulamada en çok kullanılan asit konsantrasyonu %10 civarındadır.



Şekil 3. 7. 19°C'da farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında AA anodizasyon sırasında elde edilen anodizasyon süresi kaplama kalınlığı ilişkisi [46].

**Fosforik asit:** Fosforik asit çözeltileri dekoratif ve koruyucu nitelikte oksit filmi üretmek amacıyla nadiren kullanılmakta, daha çok iyi yapışma sağlanması amacıyla organik kaplamalar, metal kaplama işlemleri öncesinde yüzey hazırlama işlemlerinde kullanılmaktadır [59]. Bunların dışında önemli uygulama alanları olarak ise litografik plakaların hazırlanmasında basın endüstrisi, parçaların birbirine yapıştırılması amacıyla havacılık endüstrisi kaydedilmektedir. Bu hazırlama

işlemlerinde DA ile anodizasyon kadar AA anodizasyon prosesi de kullanılmakta hatta bazı uygulamalar için AA anodizasyonunun çok daha iyi sonuç verdiği kaydedilmektedir [59]. Fosforik asit çözeltilerinin oksit çözme gücü diğer iki aside göre çok daha yüksek olduğu için bu çözeltiler içinde oluşturulan oksit filmleri çok daha geniş gözeneklere sahiptir ve belirli bir kalınlıkta oksit filmi üretmek için hem çok yüksek potansiyellerde hem de çok daha uzun sürelerle çalışılması gerekmektedir. Ayrıca çözeltideki asit konsantrasyonu arttıkça oluşan oksit filminde daha geniş hücreler oluşur [55].



Şekil 3. 8. AA oksit film kalınlığı-okzalik asit konsantrasyonu ilişkisi (25°C, 75 V<sub>rms</sub>) [57].

**Okzalik asit:** AA anodizasyon proseslerinde ilk başlarda elektrolit olarak çoğunlukla okzalik asit kullanılmıştır. AA okzalik asit prosesinin (WGX prosesi) 1970'li yılların sonuna kadar Almanya'da dekoratif ve mimari amaçlı anodizasyonda kullanılmış olduğu kaydedilmektedir [34]. Bu yöntemle sabit voltajda (50-60V arasında) %3.5 (a/h) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kullanılarak 28-30°C sıcaklıklarında anodizasyon yapılmaktaydı. 10-12 μm kalınlığında bir oksit filmi yaklaşık 1 saatlik bir sürede elde edilebilmekteydi. Bu tip oksit filmlerinin kaynar suda kapatma işlemine tabi tutulduktan sonra oldukça iyi korozyon direnci verdikleri bildirilmektedir.

Zahavi ve grubunun [32,57] sabit voltajda yaptığı çalışmada sülfürik asit çözeltilerinde olduğu gibi banyodaki okzalik asit konsantrasyonu arttıkça elde edilen

oksit filmi kalınlığının da arttığı belirlenmiştir (Şekil 3. 8). Ancak okzalik asit banyolarında nispeten daha kalın oksit filmlerinin elde edilebilmesi için oldukça yüksek voltajlarda çalışılması gerekmektedir (örneğin % 9  $H_2C_2O_4$  elektrolitte, 70-100  $V_{rms}$ ). Bu da banyo sıcaklığının çok artmasına neden olmakta dolayısıyla çok etkin bir banyo soğutma sisteminin gerekliliğini önemli kılmaktadır. Bu dezavantajına rağmen çok geniş levhalarda bile homojen bir renklendirme sağlanabilmektedir [34]. Ayrıca anodizasyon sırasında sülfürik asit çözeltilerinde çok karşılaşılan yanma (burning) olayı ile karşılaşmamaktadır.

#### 3.4.3.2. Katkı maddelerinin etkisi

Sülfürik asit içinde AA anodizasyonunda katkı maddesi olmaksızın elde edilen oksit tabakaları sülfite ve/veya element halinde kükürt içermeleri nedeniyle kirli sarı bir renktedirler ve bu sarı renklenme kapatma işlemi sonrasında yer yer renk değişimlerine yol açmaktadır. Bu da, dekoratif amaçlarla yapılan anodizasyonda kabul edilemez bir durumdur. Bu nedenle son yıllarda çeşitli araştırmacılar, özellikle Gabe ve grubu [40-49] ve Kape [33-36] sülfat redüksiyonu sonucu oluşan bu ürünlerden kaçınmak için banyoya çeşitli katkı maddeleri ilavesinin etkilerini ayrıntılı olarak incelemişlerdir.

AA anodizasyonunda sülfürik asit banyolarına katkı maddelerinin ilave edilmesinin ana amaçlarından birisi katodik çevrim sırasında sülfat redüksiyonu sonucu oluşan kükürdün film yapısından uzaklaştırılmasının sağlanması,  $H_2S$  kokusu oluşumunun önlenmesi ve böylece DA yöntemi ile elde edilmiş filmlerle karşılaştırılabilir özelliklere sahip filmler elde edilmesidir. Bunlardan başka banyoya ilave edilen katkı maddeleri filmin yanmasını da önleyerek yüksek akım yoğunluklarında daha uzun sürelerle anodizasyon yapılabilmesine, diğer bir deyişle daha yüksek film büyüme hızlarının ve film kalınlıklarının elde edilmesine olanak verirler.

Katodik çevrim sırasında oluşan sülfat redüksiyonun önlenmesi amacıyla kullanılan katkı maddelerinin etkiye işlergeleri üç ana başlık altında toplanmaktadır [49]. Katkı maddeleri:

- a) ya sülfat redüksiyonuna alternatif bir katodik tepkime sağlarlar,
- b) ya hidrojen çıkış tepkimesini depolarize ederek bu tepkimenin hızını arttırırlar ve böylece sülfat redüksiyonu için harcanan enerji miktarını azaltırlar.
- c) ya da elektrot yüzeyindeki potansiyelin sülfat redüksiyonun olduğu denge

potansiyelinin altına düşmesini önlerler.

Kape, sülfürik asit AA banyosuna çeşitli oksitleyici katkı maddelerini ve bir çok ağır metal tuzunu katyon veya anyonlar halinde ilave etmiştir [60]. Bu maddelerin pek çoğunun katodik çevrim sırasında oluşan kükürt ve bileşiklerinin oluşumunu ya azaltmış ya da tamamen önlemiş olduğu gözlenmiştir. Bu da AA anodizasyonu ile ticari anlamda elektrolitik olarak renklendirilebilen 5-35 µm kalınlığında saydam ve parlak anodik filmler elde edilmesini mümkün kılmıştır. Ayrıca katkı maddeleri AA yöntemiyle elde edilen oksit filmlerinin DA yöntemiyle elde edilenlerle kıyaslanabilecek kalınlıklara ulaşmasını da sağlamıştır. Katkı maddeli çözeltilerle çalışılması halinde AA anodizasyonla oksit filmlerinde "yanma" (burning) olmaksızın oldukça yüksek akım yoğunluklarında çalışmak mümkün olabilmektedir Oysa bu ölçüde yüksek akım yoğunluklarına DA anodizasyonunda, oksit filminde yanma olmaksızın ulaşılması mümkün olmamaktadır.

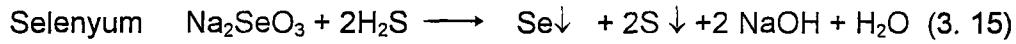
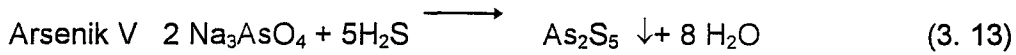
Sülfürik asit banyolarında denenen başlıca katkı maddeleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- a) Demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ), demir okzalit, demir sitrat, demir üç amonyum sülfat, demir üç nitrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), demir sülfat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) [42] gibi oksitleyici demir tuzları
- b) Kromat, molibdat, vanadat gibi oksitleyici kimyasallar [60]
- c) Sodyum sülfat, sodyum okzalit, sodyum sitrat, sodyum potasyum tartarat (Rochelle salt) gibi sodyum tuzları [37, 42],
- d) Potasyum sülfat gibi potasyum tuzları [37],
- e) Nikel, krom, mangan, [41] gibi geçiş elementlerinin tuzları,
- f) Bizmut, kadmiyum, bakır, kalay, gümüş, vanadyum, antimuan, arsenik, tellüryum, selenyum, gibi elementlerin tuzları [60].

AA anodizasyonu üzerinde en ayrıntılı ve kapsamlı çalışmaları gerçekleştiren Kape [60] yukarıda özetlenen maddelerin büyük çoğunluğunu deneyerek aldığı sonuçları üç grupta toplamıştır. Bunlar:

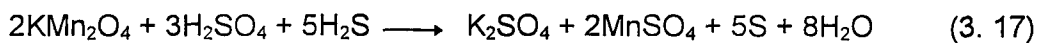
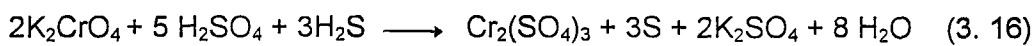
- a) Yüksek konsantrasyonlarda bile çok az veya hiç etkisi olmayan maddeler: Kadmiyum, çinko, tungsten IV, mangan, vanadyum III, krom III, ferrisiyanür
- b) Düşük konsantrasyonlarda bile çok etkin olan maddeler: Antimuan V, arsenik III ve V, bizmut III ve V, selenyum ve tellüryum. Bu maddeler AA anodizasyonu sırasında sülfid bileşiklerinin oluşumunu engelledikleri gibi aynı zamanda oksit filminin renklenmesini de sağlamışlardır. Bu elementler kuvvetli hidroklorik asitte

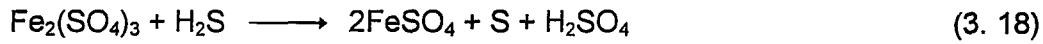
hidrojen sülfür ile tepkimede çökelen IIA ve IIB grubu elementleridir. AA oksit tabakalarında oluşan kükürt ve kükürt bileşiklerinin oluşumunu önleme işlgeleri ise bu maddelerin kükürt ve kükürt bileşikleri ile tepkimeye girerek çözünmeyen bileşikler oluşturdıkları şeklinde açıklanmaktadır. Diğer bir deyişle bu maddeler sülfat redüksiyonuna alternatif bir tepkime oluşturarak sülfat redüksiyonunu önlerler. Bu çözünmeyen bileşikler anodik oksit tabakasındaki gözeneklerde çökerek ayrıca renklenmeyi de sağlamakta ve böylece gözeneklerin tıkanması ile kükürt bileşiklerinin oluşma tepkimeleri polarize edilmektedir. Bu çözünmeyen bileşikler genelde bu maddelerin kükürt bileşikleri olarak tanımlanmaktadır:



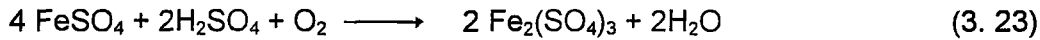
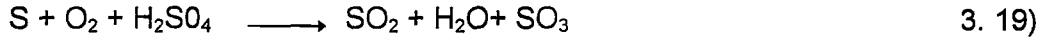
- c) Etkinliklerini ancak yüksek konsantrasyonlarda ilave edildiklerinde gösteren maddeler: Nikel, kobalt, krom VI (kromat), molibden VI (molibdat), vanadyum V (vanadat), mangan VII (permanganat).

Bu grup katkı maddelerinin hiçbirisi sülfid oluşumunu tamamen önleyememekle beraber kromat, molibdat ve vanadat iyonları yüksek konsantrasyonlarda etkin olmuşlardır. Ancak bu katkı maddeleri ile 6A/dm<sup>2</sup> de yavaş bir voltaj artışı ile uzun süreli anodizasyon yapmak ve dolayısıyla kalın oksit filmleri elde etmek mümkün olmuştur. Bu katkı maddelerinin pek çoğu ise (b) grubundaki elementlerin aksine seyreltik asidik ortamlarda çözünebilen kükürtlü bileşikler oluşturan elementlerdir. Bu nedenle etkiye işlgeleri (b) grubu katkı maddelerinden farklı olmalıdır. Kuvvetli birer oksitleyici olan kromat, molibdat, vanadat ve demir üç sülfatın etkilerini birden fazla tepkimenin bir araya gelmesi ile açıklamak mümkündür. Bu maddeler  $\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{S} + 2\text{e}^-$  tepkimesinden daha yüksek bir redoks potansiyeline sahiptirler ve böylece asidik çözeltielerde kendileri indirgenirken genellikle koloidal kükürtün çökmesiyle hidrojen sülfürü oksitlerler. Örneğin:





Katodik çevrim sırasında bu tepkimeler uyarınca hidrojen sülfür parçalanırken daha sonra anodik çevrim sırasında daha önce açığa çıkan kükürt yeniden oksitlenir.



Bu gruptaki diğer katkı maddeleri olan  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  ve  $\text{Fe}^{++}$  ise sülfirik asit içinde AA anodizasyon sırasında metal/film ara yüzeyinde sülfitin sürekli olarak çökmesine ve yeniden çözünmesine neden olarak etkisiz hale gelmesini sağlarlar.

Bu yapılan çalışmalarda molibdat iyonlarının etkisi ile ilgili ayrıntılı sonuçlar bulunmamakla birlikte, Kape [60] bu iyonların  $\text{H}_2\text{S}$  ve film yapısında sülfid oluşumunu önlemede etkinliğinin orta derecede olduğunu ve ancak bu iyonlar çözeltide olduğu zaman uzun sürelerle yüksek akımlarda anodizasyon mümkün olduğunu kaydetmektedir. Ayrıca molibdatlı çözeltilerden elde edilen oksit filmlerinin aşınma dirençlerinin de molibdatsız sülfirik asit çözeltilerinden elde edilen oksit filmlerinden daha yüksek olduğu vurgulanmaktadır [60].

### 3.5. AA Oksit Filmlerinin Yapısı Ve Bileşimi

Bu bölümde AA anodizasyonu ile oluşturulan oksit filmlerinin yapısı ve bileşimleri hakkında bilgi verilirken aynı zamanda DA anodizasyonu ile elde edilen anodik oksit filmlerinin yapısı ve bileşimi ile karşılaştırma da yapılacaktır.

DA anodizasyonu ile elde edilen anodik oksit filmlerinin gerek yapısı gerekse bileşimi üzerine pek çok çalışma yapılmasına rağmen AA anodizasyonu ile elde edilen oksit filmleri ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. AA anodizasyonu ile elde edilen oksit filmlerinin yapısı ilk kez Sacchi ve Paolini tarafından incelenmiş ve DA oksit filmleri gibi çok ince bir engel tabaka ve onun üzerinde daha kalın gözenekli

bir tabakadan oluştuğu belirlenmiştir [38]. Bu araştırmacılar o dönemde kullandıkları geçirmeli elektron mikroskobu ile çok küçük olan gözenek yapısını ayırabilmek için gözenekleri genişletmek amacıyla anodizasyon sonrasında numuneleri çözelti içinde akım geçirmeksizin bir süre bekletmişlerdir. Bu şekilde hazırlanan ve aynı şartlarda elde edilen AA ve DA anodik oksit filmlerinin benzer gözenek yapısına sahip olduklarını saptamışlardır. Ancak eşdeğer koşullarda üretilen AA ve DA anodik oksit filmleri karşılaştırıldığında AA filmlerinde daha değişken boyutlara sahip gözenekler bulunduğu ve birim alan başına düşen gözenek sayısının daha fazla olduğu görülmüştür.

AA filmlerinin gözenekli bir yapıda olduğu Zahavi ve arkadaşları [32] tarafından da saptanmıştır. Ancak Arrowsmith ve arkadaşlarının [54-5] yüksek ayırım gücüne sahip taramalı elektron mikroskobu ile AA ve DA filmlerinin yapısını inceledikleri  alışmaları AA anodik oksit filmlerinin yapısı konusunda yapılan en ayrıntılı çalışmalar olarak göze çarpmaktadır. Bu araştırmacılar %10 fosforik asit çözeltisi içinde sabit voltajda (60 V) ilk saniyelerde ve daha uzun sürelerle AA ve DA anodizasyonu ile oluşturdukları anodik oksit filmlerinin hem yüzeylerini hem de kesitlerini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar, AA ve DA oksit filmlerinin yüzeyden gözenek yapılarının genel olarak birbirine benzediğini ancak kesitleri ayrıntılı incelendiğinde iki film yapısında belirgin farklılıklar olduğunu saptamışlardır. Oksit filmindeki gözenek çapı, sayısı, gözenek duvarı kalınlığının anodik film kesiti boyunca değiştiği gözlenmiştir. AA filmleri DA filmlerine göre çok fazla gözenek dallanmasına (pore branching) ve gözeneklerin birbirini yok etmesine (pore termination) rastlanmaktadır. Ayrıca gözenek duvarlarında da daha fazla sayıda delik (hole) bulunmaktadır. Bu farklılıkların anodik filmin büyümesi sırasında her anodik AA  evrimi sırasında potansiyelin sürekli değişmesinden ve katodik çevrim sırasında da oksit filminin bir miktar çözünmesinden kaynaklandığı belirtilmektedir. Ayrıca DA anodizasyonu sırasında potansiyelin değiştirilmesi ile benzer yapıların elde edildiği gözlenmiştir [55]. Burada oksit filminin gözenek yapısının en son görünüşü, en son uygulanan voltajla uygunluk göstermekte ve oksit kesitinde de bu değişimler görülebilmektedir. Uygulanan voltaj yükseldikçe yapı daha az sayıda daha geniş hücrelere dönüşmekte ve daha çok sayıdaki hücreden daha az sayıdaki hücre yapısına geçmek için bazı hücreler kaybolmaktadır. Bunun tersi oluştuğuunda, diğer bir deyişle voltaj azaltıldığında hücre yapısı daha küçük boyutlu ve daha fazla sayıda hücre yapısına dönüşmekte dolayısıyla gözenek çatallaşması ortaya çıkmaktadır. AA anodizasyonda ise bu voltaj değişimi bir anodik yarı çevrim

sırasında sürekli meydana gelmekte ve katodik çevrimdeki oksit çözünmesi de buna ilave olmaktadır. Büyük bir olasılıkla bu değişimler sırasında çok sayıda gözenek çatallaşması ve yok olması süreçleri yaşanmaktadır. Gözenek duvarlarındaki deliklerin ise gözenek çatallaşması veya yok olmasının olduğu noktalar olduğu tahmin edilmektedir. Bu da AA filmlerindeki gözenek duvarlarındaki çok sayıdaki deliği açıklamaktadır.

Gözenekli yapının altında yer alan engel tabaka yapılarında DA ve AA anodik oksit filmlerinde bir farklılık gözlenmemiştir. Her iki türdeki filmde de kalınlığı nm mertebesinde ve gözenek diplerine doğru bombeleşen bir yapı göstermektedirler. Ancak bazı araştırmacılar [32,39] DA ve AA engel tabaka kalınlıkları arasında farklılıklar bulmuşlardır. AA ve DA engel tabaka kalınlıklarını empedans köprüsü ile yapılan empedans ölçümlerinden hesaplanması sonucunda birim voltaj başına oluşan engel tabaka kalınlığının AA anodizasyonu için daha düşük olduğu saptanmıştır.

Aluminyum üzerindeki anodik oksit filmleri temel olarak aluminyum oksitten oluşmaktadır. Ancak elde edildikleri çözeltilere bağlı olarak aluminyum oksit ile birlikte elektrolit anyonları da oksit filminde yer almaktadır [50,49]. Yine oksit bileşiminin saptanması ile ilgili çalışmalar da büyük ölçüde DA anodizasyonu ile elde edilen oksit filmleri üzerine yoğunlaşmıştır. AA anodik filmler üzerine yapılan çalışmalara ancak son yıllarda rastlanmaktadır [49,60-61].

Anodik oksit filmlerinin bileşimlerinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalarda tam bir uyum yoktur. Kullandıkları yöntemlere ve anodizasyon şartlarına bağlı olarak çeşitli araştırmacılar farklı sonuçlar bulabilmektedirler. DA filmleri ile ilgili çalışmaların kısa özeti Tablo 3. 2 de verilmektedir. AA anodizasyon filmleri ile ilgili yapılan çalışmalar ayrıca açıklanacaktır.

Bu anyonların film içindeki dağılımı bazı araştırmacılara göre filmin dış yüzeyine doğru azalmaktadır. Gelişmiş tekniklerle yapılan çalışmalarla hücre yapısının kimyasal bileşimi de saptanmıştır. Hücre sınır duvarları nispeten daha saf aluminadan oluşurken gözenek içine doğru yapıda alumina ile birlikte anodizasyon banyosundaki anyonlar da birlikte bulunduğu ve oranın da arttığı kaydedilmektedir

Tablo 3. 2. Literatürde çeşitli çözeltilerde elde edilmiş DA filmlerinin bileşimleri [50].

| Çözelti       | Oksit filmi bileşimi                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sülfürik asit | -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + %13 SO <sub>3</sub><br>-%78. 9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + %0. 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O+ %20. 2 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + %0. 4 H <sub>2</sub> O<br>-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + % 11. 1 sülfat |
| Okzalik asit  | -% 3 oksalat<br>-% 2. 4 oksalat<br>-% 8. 6 oksalat<br>-% 7 oksalat                                                                                                                                                                                                                             |
| Fosforik asit | -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + %6 fosfat<br>-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + % 6-8 fosfat<br>-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + % 7. 6 fosfat                                                                                                                                               |
| Kromik asit   | -% 0. 1 kromat                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

AA anodik oksit filmlerinin kimyasal bileşimleri üzerine araştırmalar daha çok sarı bir renk değişiminin olduğu sülfürik asitte oluşturulan oksit filmleri üzerine yoğunlaşmıştır. Literatürde okzalik asit ve fosforik asit çözeltilerinden elde edilen DA ve AA anodik oksit filmleri arasında bir farklılık gözlemlendiğine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çözeltilerdeki asit anyonlarının AA anodizasyon koşullarında redüksiyonu kaydedilmemektedir. Sülfürik asit filmlerindeki farklılaşmanın nedenin ise daha önce katkı maddelerinin etkisinin açıklandığı bölüm 3. 4. 3. 2 de belirtildiği gibi elektrolitteki sülfat iyonlarının katodik çevrim sırasında redüklenmesinden kaynaklandığı sanılmaktadır. AA filmlerinin renklenmesine kimyasal bileşim açısından açıklık kazandırmak amacıyla ilk analizleri Cooke [39] yapmıştır. Bu çalışmada filmdeki toplam kükürdün % 60'nın sülfid halinde olduğu belirtilmektedir. Daha sonra kükürdün oksidasyon halinin belirlenmesi için daha ileri teknikler kullanılarak yapılan iki çalışma göze çarpmaktadır. Bunlar Treverton ve arkadaşlarının [60,61] gerçekleştirdikleri AA ve DA filmlerinin XPS çalışması ile

Barbosa ve arkadaşlarının [49] EPMA (Electron Probe Micro Analysis), XPS (X-ray Photo electron Spectroscopy) ve AES (Auger Elektron Spektroskopisi) analiz tekniklerini kullanarak yaptıkları çalışmadır. Treverton ve arkadaşlarının çalışmasında AA filmlerindeki kükürdün sadece sülfidlerden oluştuğu saptanmıştır. Ancak, aynı çalışmada DA filmlerindeki kükürdün de sülfidler halinde olduğu saptanmakla birlikte bunun deney sistemlerinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Bu konuya açıklık getiren çalışma ise Barbosa ve arkadaşlarının [49] çalışması olmuştur. Bu çalışmada daha sarı renkte olan, daha kalın veya daha yüksek voltajlarda elde edilen oksit filmlerinin toplam kükürt içeriğinde bir fark elde edilememiştir. Ağırlıkça % 5-6 civarında olduğu saptanan toplam kükürdün DA filmleri için rapor edilen değerle benzer olduğu kaydedilmektedir. Ancak malzemede bulunan elementlerin oksidasyon haline açıklık getirebilen bir yöntem olan XPS ile sarı renklenme gösteren AA anodizasyonu ile elde edilmiş numunelerde kükürdün sülfat ile birlikte sülfidler halinde bulunduğu saptanmıştır [49]. Daha sarı renkli olanlarda toplam kükürdün % 30-40'ı , daha az sarı renklenme gösterenlerde ise dış yüzeye doğru % 20'si, iç kısımlarda % 5'i sülfidler halinde bulunmaktadır. Katkı maddesi ilave edilmemiş çözeltilerden AA anodizasyonu ile elde edilen bütün oksit filmlerinde, gözle görülür bir renklenme göstermeyenlerde bile, belirli oranda sülfid ( $S^{2-}$ ) saptanmıştır. Oksit filmindeki sarı renklenme kuvvetlendikçe filmdeki sülfid miktarı da artmıştır. Katkı maddesi ilave edilmiş çözeltilerden elde edilen oksit filmlerinde ise DA filmlerinde olduğu gibi kükürt sadece sülfat halinde bulunmaktadır. Diğer bir deyişle katkı maddeleri AA anodizasyon sırasında oksit filminde sülfid oluşumunu engellemiştir. Bu araştırmacılara göre sülfid büyük bir olasılıkla sarı renkli olan  $Al_2S_3$  (alüminyum sülfid) halinde bulunmaktadır. Bu çalışmada elde edilen önemli bir başka bulgu ise belirli bir voltajın ( $30V_{rms}$ ) üzerine çıktığı zaman katkı maddesi ilave edilmemiş sülfürik asit çözeltilerinde trafonun iki ucuna bağlanan ve aynı anda anodize edilen iki numune arasında oksit filmi kalınlığı, sarı renklenme ve dolayısıyla sülfid içeriği açısından belirgin farklılıklar saptanmasıdır. Nötr uca bağlı olan numunede düzenli olarak daha ince, daha sarı ve daha fazla sülfid içeriği olan filmler üretilmiştir.

## BÖLÜM 4

### İPLİKÇİK KOROZYONU (FİLİFORM KOROZYON)

İplikçik korozyonu, korozyon derinliği çok az olması nedeniyle yapı malzemesinin mekanik özelliklerinde önemli kayıplara yol açmamasına rağmen malzemenin görüntüsünü ciddi şekilde bozduğu için yapıların dekoratif görünümleri açısından önemli bir bölgesel korozyon türüdür.

İplikçikler (filament) halinde gelişen bu korozyon yaklaşık 70 yıldır bilinen bir korozyon türü olmasına rağmen ilk kez 1944 yılında Sharman tarafından tam olarak tarif edilerek iplikçik korozyonu (filiform corrosion) olarak adlandırılmıştır [64]. İplikçik korozyonu organik veya toz boyalarla kaplanmış bir metal ve alaşımlarda boya altında metal yüzeyi boyunca, geride korozyon ürünleri ile dolu bir iz bırakarak ilerleyen aktif bir korozyon hücresidir [8]. Oluşması için belirli bir aralıkta nispi nem içeren bir atmosfer, nispeten yüksek sıcaklık, boya/tabana malzeme ara yüzeyinde klorür gibi saldırgan iyonların varlığı gerekir [65].

Bu korozyon türü ilk olarak boyanmış çelik malzemelerde gözlenmiş ancak sonraları alüminyum ve magnezyum gibi diğer metallerde de iplikçik korozyonu saptanmıştır [64]. Alüminyum alaşımlarında ortaya çıkan iplikçik korozyonu uçak endüstrisinde yıllardır biliniyor olmasına karşın son yıllarda yapı endüstrisinde de sıkça karşılaşılan bir korozyon türü olmaya başlamıştır [5]. Son yıllarda yapılan araştırmalar Doğu Avrupa'da, özellikle denizel ve endüstriyel atmosferin bir araya geldiği ortamlarda, toz veya organik boyalarla kaplı alüminyum yapı malzemelerinde giderek çok daha sık olarak iplikçik korozyonu ile karşılaşıldığını göstermektedir [9]. Açık hava ortamlarına ilave olarak nispi nemin yüksek olduğu kapalı ortamlarda da iplikçik korozyonu ile karşılaşıldığı kaydedilmektedir [8].

Bu bölümde önce iplikçik korozyonu tanımlanıp, kısaca boyanmış alüminyum alaşımlarında oluşum işlemleri açıklanacaktır. Daha sonra bu korozyonu etkileyen faktörler ve önlenmesi ile ilgili son çalışmalar verilecektir.

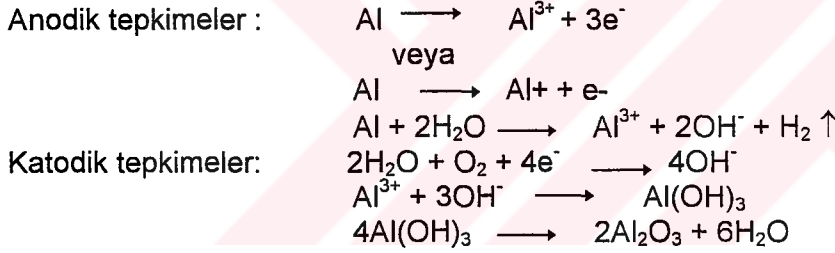
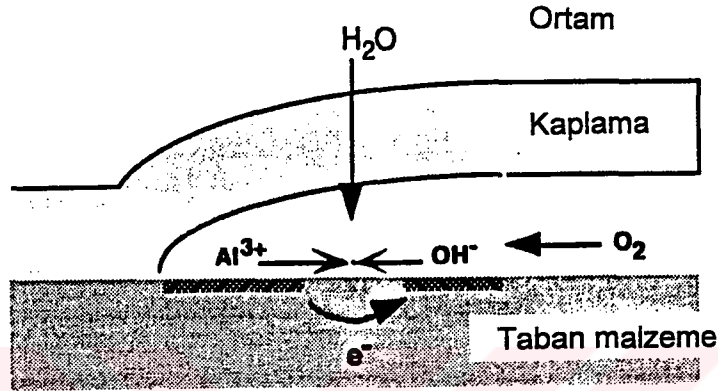
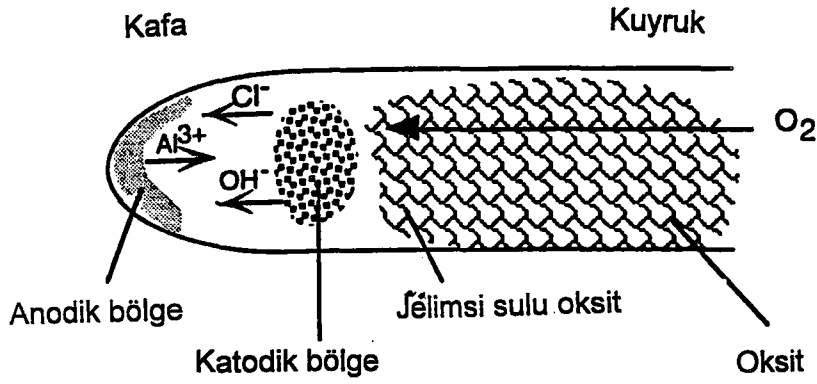
#### 4.1. İplikçik Korozyonu Ve Oluşum Mekanizmaları

İplikçik korozyonu farklı havalandırma hücresinin tipik bir örneğidir [65]. Anot ve katodun belirgin olarak ayrıldığı iplikçiklerin birbirini kesmeyen yönlerde ilerlediği bu korozyon türünde korozyon hücresinde oluşan tepkimeler ve korozyonun termodinamik itici gücü açıklığa kavuşturulmasına rağmen iplikçik korozyonunun kinetiği ve taşınma işlemleri yeterince anlaşılamamıştır [65].

Boyanmış demirli ve demirdışı metallerde ortaya çıkan iplikçik korozyonunu açıklamada en yaygın kullanılan iki işleme şunlardır: Katodik yapraklanma (cathodic delamination) [10] ve anodik oyulma (anodic undermining) [9,10]. Bunlardan ilki daha çok boyanmış demir çelik malzemeler için geçerli iken alüminyum ve magnezyum alaşımlarında ortaya çıkan iplikçik korozyonu için ikinci işleme geçerlidir. Bu mekanizmaların temel farklılığı oksijen taşınma yollarının farklılığından kaynaklanmaktadır. Anodik oyulma işleminde oksijen yayınma ile kuyruk kısmı boyunca taşınırken katodik yapraklanmada kaplama içinden taşınır. Burada söz konusu olan malzeme alüminyum olduğu için sadece anodik oyulma işleminin açıklanacaktır.

Yapılan çalışmalar iplikçik korozyonunun daha sonra iplikçiklere dönüşen kabarcıkların (blisters) oluşumuyla başladığını göstermektedir [10]. Ancak kabarcıkların nasıl tek bir yönde büyüyerek iplikçiklere dönüştüğü konusu henüz açıklığa kavuşmamıştır.

İplikçik korozyonunda oluşan iplikçikler bir baş ve kuyruk kısmından oluşur (Şekil 4.1). Baş kısmı aktif çözünmenin meydana geldiği yerdir ve koroziv tuz çözeltisi içerir. Kuyruk kısmı ise aktif değildir ve kuru veya jelimsi korozyon ürünleri ile doludur. Baş kısmı içinde anodik ve katodik alanlar gayet net bir şekilde ayırt edilebilir ve bütün elektrokimyasal tepkimeler burada meydana gelir [8]. Alüminyum alaşımlarında meydana gelen iplikçiklerde yapılan potansiyel ve pH ölçümleri iplikçik baş kısmının ön tarafının asidik ve arka kısmına göre daha pozitif bir potansiyele sahip olduğunu saptanmıştır [65]. Bu sonuçlar iplikçik başının ön kısmının anodik arka kısmının katodik olduğunu göstermektedir [8-10,65].



Şekil 4.1. Boyanmış alüminyum alaşımlarında iplikçik korozyonu sırasında oluşan anodik ve katodik tepkimeler ve bir iplikçiğin şematik gösterimi [10].

İplikçiklerde meydana gelen yayınma prosesleri şekil 4.1.b de gösterilmektedir. Oksijenin az olduğu iplikçik başının ön kısmında alüminyum çözünmesi meydana gelir ve alüminyum iyonları katodik arka bölgeye doğru hareket ederler. Klorür iyonlarının rolü oyuklanma korozyonunda olduğu gibi alüminyumun yüzeyindeki oksit filminin bölgesel olarak çözünmesini hızlandırmak ve anot katot arasındaki iletkenliğin artmasını sağlamaktır. Oksijen fazlalığının bulunduğu iplikçik başının arka kısmında ise temel katodik tepkime olan oksijen redüksiyonu meydana gelir. Bu tepkime sonucu serbest kalan OH<sup>-</sup> iyonları bu bölgenin pH'sını giderek artırır diğer bir deyişle iplikçik başının arka kısmında alkali bir ortam oluşur. Alkali ortam

ise taban malzeme ile organik kaplama arasındaki yapışmanın bozulmasına ve dolayısıyla kaplamanın hasarına neden olur [8-10].

Anodik oyulma işlergesine göre oksijenin iplikçik başına taşınması jelimsi korozyon ürünleri (susuz alumina) ile dolu olan gözenekli kuyruk boyunca yayınma ile gerçekleşir [10]. Burada bulunan alüminyumun korozyon ürünleri oksijen için son derece geçirgen bir yapıya sahiptir [66]. Oksijenin iplikçiğin kuyruğu boyunca sağlanması nedeniyle büyüme hızı da iplikçiğin uzunluğuna bağlıdır ve iplikçik boyunun uzamasıyla büyüme hızı da azalır [10].

İplikçik korozyonunun büyümesinde suyun rolü tam açıklığa kavuşmamakla birlikte oluşması için belirli bir nem oranının gerekmesi suyun önemini vurgular. Suyun iplikçik başına taşınması konusunda ise farklı görüşler vardır. Bazı araştırmacılar suyun yayınma [8,66], bazıları [10] osmoz ile taşındığını ileri sürmektedirler.

Kısaca özetlemek gerekirse iplikçik korozyonunun temel özellikleri Ruggeri ve Beck [65] tarafından aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- İplikçiklerin hareketi belli bir yönde karardır ve üretilen izler uzun mesafede
- Nispeten doğrusaldır.
- Oluşan iplikçikler genelde birbiri ile kesişmezler.
- Korozyon hücresinin ilerleme hızı ve boyutu kaplamanın fiziksel özelliklerinden bağımsızdır.
- İplikçik korozyonunun ilerlemesi için oksijen mutlaka gereklidir.
- Su gereklidir, fakat iplikçikler sadece sınırlı bir nispi nem aralığında oluşur.
- İplikçiğin baş kısmının ön tarafı düşük pH lı bir çözelti içerir. Bu bölge anodiktir ve en aktif alandır.
- İplikçik korozyonunun başlama neden olan tuzun anyonları baş kısmında kalırken katyonları kalmaz.

#### 4.1.1. İplikçik korozyonunu başlamasını etkileyen faktörler

Binalarda iplikçik korozyonunun en çok görüldüğü yerler pencere çerçeveleridir. İplikçik korozyonu bu tür parçalarda açık havaya maruz kaldıkları ilk iki yıl içinde başlamakta ve daha sonraki yıllarda yeni başlayan iplikçiklere rastlanmamaktadır [10]. Bu nedenle başlangıç aşaması önemli bir aşamadır ve bu aşamayı etkileyen

faktörlerin iyi bilinmesi iplikçik korozyonunun önlenmesinde anahtar rolü oynayacaktır.

Son yıllara kadar kabarcıklanmanın başlamasına neden olan kaplamadaki kusur ve ara yüzeydeki yapışma hataları gibi klasik temel faktörler iplikçik korozyonunun başlamasına neden olan temel faktörler olarak geçerliliğini korumuştur. Ancak son yıllarda toz boya veya organik boya kaplı alüminyum alaşımlarının mimari yapılarda kullanımının çok yüksek düzeylere varmasıyla çok daha sık karşılaşılan iplikçik korozyonunu başlatan nedenler daha geniş bir çerçevede araştırılmaya başlamıştır. Dolayısıyla klasik yaklaşımda daha çok toz veya organik kaplama ve ara yüzeydeki kusur ve hataları göz önüne alınırken yeni yaklaşımlarda taban malzemenin özellikleri de göz önüne alınmıştır [5-12]. Bu bölümde önce klasik yaklaşımda kabarcıklanmaya dolayısıyla iplikçik korozyonunun başlamasına neden olan koşullar ele alınacak daha sonra son yıllarda araştırılan taban malzeme özelliklerinin etkisi gözden geçirilecektir.

Kabarcıklanmanın başlaması için temelde boya/tabana malzeme ara yüzeyinde bir kusurun varlığı, kaplamanın suyu ve oksijeni geçirmesi ve saldırgan iyon içeren ortam varlığı gerekmektedir. Kaplama/tabana malzeme ara yüzeyindeki kusurlar organik kaplamada mekanik olarak meydana gelen bozulmalar veya süreksizlikler (örneğin kesilme kenarları) olabildiği gibi kaplama/tabana metal arasında çeşitli nedenlerle meydana gelen yapışma hataları da olabilir [10].

Başlamış olan kabarcık sayısı ile kaplama/tabana malzeme ara yüzeyindeki mevcut tuz partiküllerinin miktarı arasında çok sıkı bir ilişki olduğu yapılan çalışmalarla gösterilmiştir [10, 66]. İplikçik korozyonu farklı konsantrasyonlarda saldırgan iyonlar içeren çözeltilerde başlatıldığında, çözeltideki saldırgan iyon konsantrasyonu arttıkça oluşan iplikçik sayısının da arttığı gözlenmiştir.

İplikçik korozyonuna yol açan saldırgan iyonlar taban malzeme yüzeyine çeşitli şekillerde taşınabilir. Saldırgan iyonlar kaplama öncesi uygulanan yüzey işlemleri sonucunda, kaplama bileşiminden, kaplama yüzeyinde mekanik olarak oluşmuş kusurlardan boya/tabana malzeme ara yüzeyine ulaşabilir.

Örneğin fosfatlama işlemi sonrasında saf su ile durulama yapılmasının iplikçik korozyonuna hassasiyeti azalttığı kaydedilmiştir. Sağlanan bu iyileşme durulama işlemi ile yüzeyde fosfatlama işleminden kalmış olan tuzların ve su kapan maddelerin yüzeyden uzaklaştırılmasına bağlanmıştır [10].

Kabarcıkların başlamasına yol açan iyonik maddeler kaplama tarafından da taşınabilir. Klorür içeren vinil kaplamalar buna örnek olarak verilebilir. İçerdikleri klorür nedeniyle bu kaplamalar iplikçik korozyonuna hassasiyeti artırır [64].

İplikçik korozyonunun başlamasında en önemli faktörlerden biri olan saldırgan iyonların varlığı tek başına iplikçik korozyonunun başlaması için yeterli değildir. Daha önce de söz edildiği gibi belirli bir nispi nem içeren atmosfer de önem taşımaktadır. Bu nedenle iplikçik korozyonunu başlatan tuzların su absorplama özellikleri ile başlayan iplikçik sayısı arasında bir bağ kurulmaya çalışılmıştır. Ancak yapılan çalışmalarda kesin bir sonuca varılamamıştır [10]. Ruggeri [64] ise iplikçik korozyonunun başlamasında sadece başlatıcı tuzun değil, taban metal katyon tuzlarının su kapma özelliklerinin de önemli bir rolü olduğunu vurgulamıştır. Örneğin boyanmış alüminyum alaşımları hidroklorik asit çözeltisinde tutulduktan sonra iplikçik korozyonu testi için tutulduğu ortamda sıcaklık ve nispi nem ancak sırasıyla 40°C ve % 30 üzerine çıkıldığında başlatılabilmektedir. Aynı şekilde alüminyum klorür tuzu için verilen nispi nem denge değeri % 34 dür.

İplikçik korozyonunun kaplanmış alüminyum alaşımlarında bir ölçüde kaplama türünden ve yönteminden bağımsız olarak ortaya çıkması taban malzeme özelliklerine ve malzemeye boya öncesi uygulanan işlemlere dikkat çekilmesine neden olmuştur.

Yağ giderme dışında bir yüzey işlemi görmeden boyanmış farklı tipte alüminyum alaşımları ile yapılan iplikçik korozyonu çalışmalarında iplikçik korozyonu oluşumu açısından alaşım cinsine bağlı olarak belirgin bir farklılık gözlenmemekle beraber oluşan iplikçiklerin yapısı açısından kesin bir farklılık belirlenmiştir [10,12]. Diğer bir deyişle malzeme cinsi oluşan iplikçiklerin büyüme aşamasında önem taşımaktadır. Lenderink [10] ise taban malzemenin korozyon özellikleri ile iplikçik korozyonunun başlaması arasında yakın bir ilişki olduğunu ileri sürmektedir. Kaplamada meydana gelen herhangi bir kusurda taban malzemenin doğrudan korozif atmosfer ile temasta olması nedeniyle korozyona daha dirençli taban malzemede kabarcık oluşumunun daha zor olacağını bildirmektedir.

Alüminyum ve alaşımlarındaki metallerarası faz partikülleri ile iplikçik korozyonu arasındaki ilişki kuran çalışmalara ise son yıllarda rastlanmaktadır. Nişancioğlu ve arkadaşlarının [9] boyama öncesi yüzey işlemlerinin iplikçik korozyonu morfolojilerine yaptığı etkilerini araştırdıkları çalışmada ise sadece yağ giderme

işlemi yapıldıktan sonra ve sodyum hidroksitte dağıldıktan sonra boyanmış numunelerde iplikçik korozyonunda alaşım yüzeyindeki demirce zengin metallerarası faz partiküllerinin önemli rol oynadığı belirtilmektedir. Bu araştırmacılar iplikçik korozyonunda hakim katodik tepkime olan oksijen redüksiyonunun bu partiküller yüzeyinde meydana geldiğini ve bu şekilde anodik çözünme hızını arttırdıklarını ileri sürmektedirler. Lenderink [10] de sadece asit veya alkali çözeltielerde dağıldıktan sonra boyanmış alüminyum numunelerde çok daha fazla sayıda iplikçik oluştuğunu saptamıştır. İplikçik korozyonunun başlamasının bu numunelerde çok daha kolay olduğunu ve bunu da alaşım yüzeyindeki metallerarası faz partiküllerinden kaynaklandığını ileri sürmüştür.

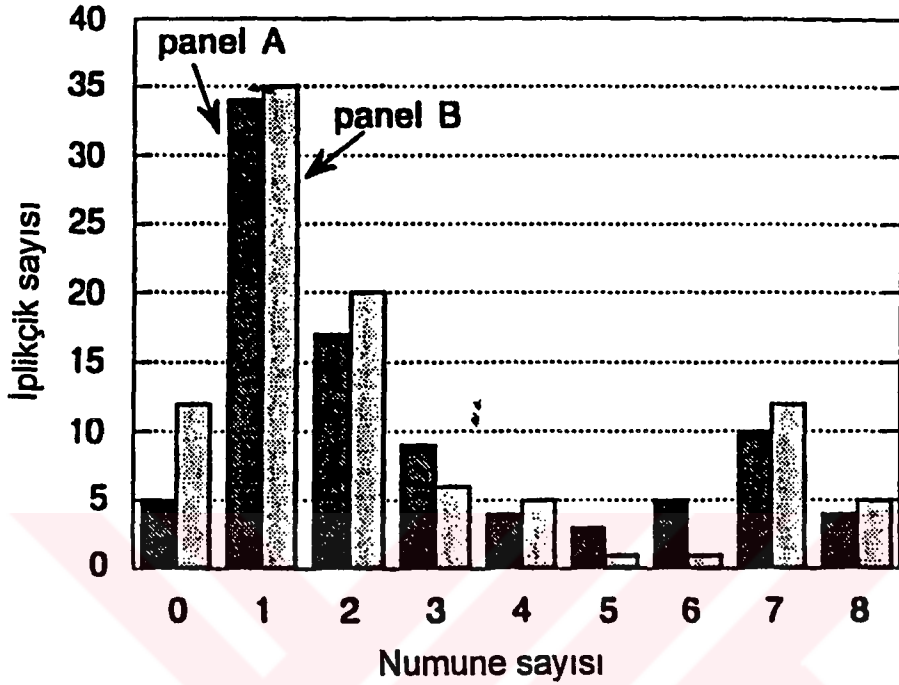
Toz veya organik boya ile kaplı alüminyum alaşımlarında kaplamanın taban malzeme yüzeyine uygulanan ön işlemlerin iplikçik korozyonunun başlamasında en önemli rolü oynadığı kaydedilmektedir [5-8, 10]. Bu işlemler, iplikçik korozyonunun başlamasını hızlandırabildiği gibi önlenmesini de sağlayabilirler. Lenderink'in [10] çeşitli yüzey işlemleri uygulayarak yaptığı çalışmada sadece yağ giderme işlemi uygulanmış numunelerde asit dağlama ve alkali dağlama uygulanmış numunelere nazaran daha az sayıda iplikçik oluşmuştur (Şekil 4.2). DA sülfürik asit anodizasyonu, fosfatlama, geleneksel kromatlama işlemlerinin de karşılaştırıldığı bu çalışmada boyanmış alüminyum alaşımı yüzeyinde en az sayıda iplikçik geleneksel kromatlanmış numunelerde saptanmıştır. Geleneksel kromatlamadan sonra en iyi sonuç anodize edilmiş+gözenek kapatılmış numunelerde elde edilmiştir. Kromatlamamanın iplikçiklerin başlamasını engellemedeki rolü, dönüşüm tabakasındaki Cr(VI) iyonlarının elektrokimyasal olarak aktif alanları dinamik olarak pasifleştirmesine bağlanmıştır.

#### **4.1.2. İplikçik korozyonunun büyümesini etkileyen faktörler**

İplikçik korozyonunun başlamasına neden olan kaplama/tabak malzeme arayüzeyine saldırgan tuz bulaşması, yetersiz yapışma, oksijen konsantrasyonu gibi faktörlerin çoğu iplikçiklerin büyümesinde de rol oynarlar.

Alüminyumda iplikçiklerin büyüme mekanizmasının anodik oyulma mekanizması olduğu daha önce belirtilmişti. Burada en önemli hız belirleyen parametre iplikçiğin baş kısmında metalin anodik çözünme hızıdır. Dolayısıyla tabak malzemenin korozyon direnci oluşan iplikçiklerin büyüme hızını da önemli ölçüde etkiler. Tabak malzemenin korozyon direncinin artırılması iplikçiklerin büyüme hızını azaltır [9-12].

Son yıllarda bu doğrultuda yapılan çalışmalarda taban metalin korozyon direncinin artırılmasında anodizasyon ile üretilmiş oksit filmlerine ayrı bir önem verilmiştir.



Şekil 4.2. Polyester boya altına uygulanan değişik ön yüzey işlemlerinin oluşan iplikçik sayısına etkisi. 0: ön yüzey işlemsiz; 1: asidik yağ giderme; 2: alkali yağ giderme; 3: sülfürik asitte anodizasyon; 4: sülfürik asit anodizasyon+ gözenek kapatılma; 5: geleneksel olarak kromatlama; 6: Anarcoat-R işlemi; 7: fosfatlanma; 8: böhmitleme.

Pietschmann ve grubunun [7] iplikçik korozyonunun önlenmesinde kromatlama yerine geçebilecek yüzey işlemlerini araştırdıkları çalışmalarında çeşitli tipte kromsuz dönüşüm kaplamalar ve çeşitli çözeltilerde elde edilmiş anodik oksit filmleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre kromsuz dönüşüm kaplamalar iyi kaplama yapışma özelliklerini sağlamalarına rağmen iplikçik korozyonunu önlemede yeterli olamamışlardır. İplikçik korozyonu, boya altına fosforik asit ve kromik asit çözeltilerinde DA anodizasyonu ile üretilen 2-3  $\mu\text{m}$  kalınlığında oksit kaplamaları uygulanan numunelerde tamamen, sülfürik çözeltilerinde DA anodizasyonu ile üretilen 4-5  $\mu\text{m}$  oksit kaplaması uygulanan numunelerde ise büyük ölçüde önlenmiştir.

Lenderink de benzer şekilde alkali ve asidik dağlama, fosfatlama ve DA anodik filmleri gibi çeşitli boya öncesi yüzey işlemlerinin iplikçik korozyonunun başlama ve büyüme aşamalarına etkilerini karşılaştırmıştır. Bu çalışmada da 3-4  $\mu\text{m}$  'lık ince DA anodik oksit filmlerinin iplikçik korozyonunun ilerlemesini büyük ölçüde durduğu saptanmış ve ince anodik oksit filmlerinin iplikçiklerin büyümesini durdurmada kromatlamadan daha etkin olduğu belirlenmiştir. Anodik oksit filmlerinin büyümeyi durdurmada daha etkin olmalarının nedeni bu filmlerin daha yüksek korozyon direncine sahip olmalarına bağlanmıştır [9-10].

Nişancıoğlu ve arkadaşları ise AA anodizasyonla üretilmiş ince filmlerin kromatlama kadar iyi yapışma sağlamasa bile iplikçiklerin büyümesini kromatlamadan daha etkin olarak önlediklerini kaydetmişlerdir [9].

Taban malzemenin korozyon özelliklerinin etkinliği ile ilgili diğer bir çalışmada ise farklı alüminyum alaşımlarında oluşan iplikçik morfolojilerinin farklı olduğu saptanmıştır. Bazı alaşımlarda yüzeydeki iplikçikler birbirine benzemesine rağmen iplikçiklerin taban malzemenin içine doğru giden çözünme morfolojilerinin tümüyle alaşımin korozyon davranışı ile ilişkili olduğu belirtilmektedir [12]. Örneğin iplikçiklerin altında Al99.5 ve AlMg3 alaşımlarında sırasıyla 40  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  derinliğinde homojen bir yüzey korozyonu bölgesi bulunurken AlMgSi1, AlCuMg1 alaşımlarında iplikçik altında yana doğru büyüyen 100-150  $\mu\text{m}$  derinliğinde tanelerarası korozyon bölgeleri gözlenmiştir.

İplikçik büyümesinde ikinci önemli etken ise kaplamanın taban malzemeye yapışma özellikleridir. Bu da kaplama tipi ve taban malzemeye uygulanan yüzey işlemleri ile yakından ilgilidir. Kaplama taban malzemeye ne kadar iyi yapışırsa iplikçiklerin büyüme hızı da o ölçüde azalır [10].

Bunların dışında başlangıç tuzların konsantrasyonu, oksijen konsantrasyonu gibi faktörler de iplikçiklerin büyümesinde önem taşımalarına rağmen bu önem taban malzemenin korozyon özellikleri ve taban malzeme/kaplama yapışma özelliklerine göre ikincil derecede önem taşırlar

#### 4.2. İplikçik Korozyonu Testleri

Boyalı alüminyum alaşımlarının iplikçik korozyonu çalışmalarında genelde kullanılan deney yöntemi DIN 65472 standartıdır. Bu standartta göre boyanmış numuneler keskin bir bıçak yardımıyla çapraz olarak çizildikten sonra iplikçik korozyonunun başlatılması için HCl buharı içeren bir ortamda 1 saat tutulduktan sonra 40°C'de % 85 nispi nem içeren iklim odasında 1000 saat bekletilirler. Bu süre sonunda oluşan iplikçiklerin boyu ve genişliği ölçülerek sonuçlar karşılaştırılır.

Literatürde DIN 65472 standartının değiştirilmiş halde kullanımına sık sık rastlanmaktadır. Bu değişiklikler de genelde kullanılan başlatıcı tuzun değiştirilmesine dayanır. Örneğin Nişancıoğlu ve grubu [9] ince poliüretan kaplamalarda kaplamaya zarar vermesi nedeniyle bazı çalışmalarda başlatıcı tuz olarak kullanılan HCl buharı yerine  $AlCl_3$  tuzu kullanmışlardır. Pietschmann ve grubu [5] ise % 32 HCl buharı, % 5'lik NaCl sisi, % 5'lik  $NH_4Cl$  çözeltisi ile nemlendirme gibi farklı aşılama yöntemleri kullandıkları çalışmada diğer yöntemlerle de iplikçik korozyonunun başlatılabildiğini ancak en tekrar edilir sonuçların HCl buharı kullanılan yöntemde elde edildiğini gözlemişlerdir.

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında 6063 alüminyum alaşımı kullanılmıştır. Bu alaşım, gerek anodizasyon, gerekse toz boya ile kaplanarak mimari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Genelde yüzeyler boya öncesinde kromatlanmaktadır. Ancak, atıklarının çevre ve insan sağlığı için son derece zararlı olan kromat iyonları içermesi, bu işlemin kullanımını önemli ölçüde sınırlamaktadır. Yapılan araştırmalarda [2,7-8] ince anodik filmlerin kromatlama yerine kullanılması gelecek vadede bir uygulama olarak göze çarpmaktadır. Bu çalışmada, boya altında, kromatlama yerine sülfürik asit çözeltilerinde AA ve DA ile anodize edilerek üretilmiş ince anodik filmler kullanılması halinde karşılaşılabilecek sorunlar incelenmiştir. İnceleme iplikçik korozyonunun başlamasında ve büyümesinde önem taşıyan iki önemli etken göz önüne alınarak, daha sonra iplikçik korozyonu çalışmalarına temel olması amacıyla yapılmıştır. Göz önüne alınan etkenler; alaşım yapısında yer alan ikincil faz partikülleri ve daha yüksek korozyon direncine sahip oksit kaplı yüzeylerdir. Buna göre çalışma aşağıdaki temel yaklaşımlar doğrultusunda gerçekleştirilmiştir:

- a) Alaşımda bulunan metallerarası faz partiküllerinin ince oksit filmlerinin korozyon davranışına etkisi ve bu partiküllerin anodizasyon öncesi yüzey işlemleri ile ne ölçüde kontrol edilebileceği araştırılmıştır.
- b) Araştırmanın ikinci aşamasında ise sülfürik asit çözeltisinde AA ve DA anodizasyonu ile üretilen oksit filmlerinin korozyon özellikleri incelenmiş ve çözeltiye molibdat iyonu ilavesinin AA anodik oksit filmlerinin korozyon özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Bu doğrultuda yapılan deneysel çalışmalar aşağıdaki gibi gruplanabilir:

- a) Anodizasyon öncesi yüzey işlemleri (alkali dağlama ve dağlama ürünlerinin temizlenmesi) sonucu oluşan yüzeylerin özelliklerine (metallerarası faz

partiküllerindeki değişimler, korozyon direnci) işlem süresinin etkisinin incelenmesi,

- b) Anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin AA anodizasyonla üretilmiş ince oksit filmlerine etkisi,
- c) Molibdat iyonu içeren ve içermeyen sülfürik asit çözeltilerinde AA ve DA anodizasyonu,
- d) Molibdat iyonu içeren ve içermeyen sülfürik asit çözeltilerinde AA ve DA anodizasyonu ile üretilmiş ince oksit filmlerinin korozyon dirençlerinin araştırılması

Bu araştırmaların yapılmasında temel olarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bakır dekorasyonu tekniği, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Auger elektron spektroskopisi (AES) teknikleri kullanılmıştır.

## 5.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzeme Ve Deneysel Koşulların Ve Düzeneklerin Seçimi

### 5.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzeme ve seçimi

Deneysel çalışmalarda toz boya uygulamalarında taban malzeme olarak oldukça yaygın kullanıma sahip alüminyum alaşımlarından biri olan 6063 alüminyum alaşımı kullanılmıştır [28]. Ayrıca, bu alaşımlar mimari amaçlarla anodize edilmiş olarak kapı pencere gibi yapı malzemelerinin üretiminde de geniş kullanım alanı bulan alaşımlardır [50]. Alaşımdaki temel alaşım elementleri olarak Mg, Si sayılabilir [67].

Alaşımda atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan kimyasal analizi ve bileşimi Tablo 5.1'de verilmektedir.

Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan 6063 alüminyum alaşımının kimyasal bileşimi.

| % (ağı) | Mg    | Si   | Fe    | Mn     | Cu     | Zn    | Cr     | Ti    |
|---------|-------|------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|
| Analiz  | 0.365 | 0.36 | 0.158 | 0.0019 | 0.0017 | 0.003 | 0.0016 | 0.011 |

Deneylerde kullanılan malzeme şeritler halinde Fen-İş Alüminyum Sanayii şirketi tarafından sağlanmıştır. Alaşım T5 ısıtma işlemi görmüştür. 0.1 cm kalınlığındaki

şeritlerden önce 5cmx4cm boyutlarında parçalar kesilmiş daha sonra bu parçalardan 4cmx4cm'lik alanla birlikte ince bir bağlantı sapı kalacak şekilde kesilerek bütün deneylerde kullanılan numuneler hazırlanmıştır.

#### **5.1.2. 6063 alüminyum alaşımına anodizasyon öncesi uygulanan yüzey işlemlerinin etkisinin incelenmesi için deney koşullarının seçimi**

Bu bölümde yapılan çalışmalarla anodizasyon öncesi uygulanan yüzey işlem (dağlama ve dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemleri) sürelerinin 6063 alüminyum alaşımının korozyon direncine, metallerarası faz partiküllerinin dağılım ve bileşimine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Alüminyum alaşımları anodizasyon öncesinde yağ alma, dağlama ve dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemlerine tabi tutulurlar. Yağ alma (degreasing) işlemi ile yüzeydeki kirliliklerin ve yağların temizlenmesi, dağlama işlemi ile yağ alma aşamasında temizlenememiş bazı kirliliklerin temizlenmesi ve metal yüzeyinden belirli bir tabaka kaldırılarak anodizasyon için homojen bir yüzey hazırlanması, dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemi ile de dağlama işlemi sonucunda yüzeyde biriken çözünme ürünlerinin kaldırılması amaçlanır [27].

Uygulamada çeşitli tipte yağ alma, dağlama ve dağlama ürünlerini temizleme çözeltileri kullanılmaktadır. Ancak bunların içinde en yaygın olarak kullanılan dağlama ve dağlama ürünlerini temizleme çözeltilerinin sırasıyla NaOH ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri olduğu görülmüştür. Dağlama çözeltilerinde çeşitli NaOH konsantrasyonları ve dağlama sıcaklıkları kullanılmakla birlikte, gerek son yıllarda AA anodizasyonu üzerine yapılan çalışmaların çoğunda, gerekse 6063 alaşımının temin edildiği Fen-İş'de de kullanılan konsantrasyon ve sıcaklık aralığına girmesi nedeniyle (%5 ve 55-60°C) bu tez çalışmasında da %5 NaOH konsantrasyonu ve 55°C±2 işlem sıcaklığı dağlama işlem şartları olarak seçilmiştir. Dağlama ürünlerinin temizlenmesi için ise yine aynı yaklaşımla 1/3 (1 birim % 65'lik HNO<sub>3</sub> +2 birim saf su) konsantrasyonunda HNO<sub>3</sub> çözeltisi ve oda sıcaklığı kullanılmıştır. Bütün çözeltiler saf su ve Merck kalitesinde kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır.

### 5.1.3. Anodizasyon deneyleri ve deney düzeneği:

Anodizasyon deneyleriyle 6063 alüminyum alaşımı yüzeyinde kısa sürede 4-5 µm kalınlığında anodik oksit filmlerinin üretilmesi ve anodizasyon çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda ilave edilen molibdat iyonlarının gerek AA gerekse DA anodizasyon işlemlerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Yapılmış olan anodizasyon deneylerini aşağıdaki gibi sınıflamak mümkündür:

#### a) AA anodizasyon deneyleri

-%10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde

-%10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + x g/l Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> çözeltilerinde ( x: 5.7, 8 ve 40 )

#### b) DA anodizasyon deneyleri

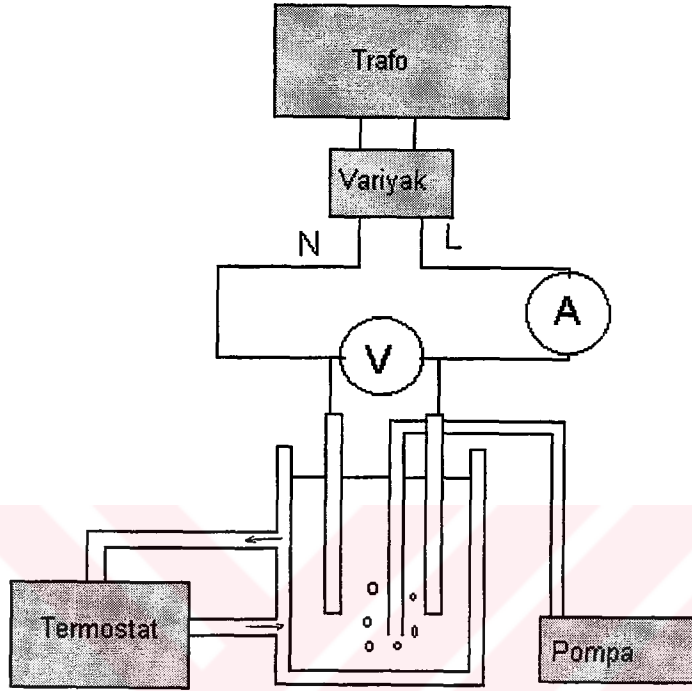
-%10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde

-%10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 8 g/l Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> çözeltisinde

AA ve DA anodizasyon deneyleri 3 litrelik cam kap içinde gerçekleştirilmiştir. Yağ alma, dağlama ve dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemlerinden sonra numuneler anodize edilmiştir. Her işlem kademesinin ardından numuneler saf su ile yıkanarak durulanmıştır.

AA anodizasyonu için iki numune elektriksel bağlantının sağlanması amacıyla sap kısımlarından, aralarında 6 cm aralık bulunan boyanarak yalıtılmış alüminyum çubuklar üzerine vidalanarak yerleştirilmiştir. Her deney öncesinde vidalama bölgeleri de hızlı kuruyan bir boya ile kapatılarak yalıtılmıştır. DA deneyleri ise yine aynı hücrede gerçekleştirilmiş, katot olarak yine alüminyum plaka kullanılmıştır. Bütün deneyler sırasında çözeltiler akvaryum pompası ile hava geçirilerek karıştırılmıştır.

AA anodizasyonunda sisteme sabit voltaj uygulanmış ve devreden geçen alternatif akım ölçülerek kaydedilmiştir. İstenen sabit voltaj yalıtılmış bir trafo (isolated transformer) ve ona bağlı varyak ile uygulanmıştır. Anodizasyon sırasında uygulanan voltaj ve devreden geçen akım digital multimetreler (Keithley) yardımıyla ölçülerek kaydedilmiştir. AA anodizasyonu deneysel düzeneği şekil 5.2'de verilmektedir. DA anodizasyonunda ise AA anodizasyonundan farklı olarak sabit voltaj bir doğru akım kaynağı (Servosan Servo Elektronik Sanayii) yardımıyla uygulanmıştır.



Şekil 5.1. AA anodizasyonda kullanılan deney düzeneği. A:Ampermetre; V: Voltmetre

AA anodizasyon deneyleri  $20$  ve  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  banyo sıcaklıklarında ve  $20$ ,  $25$  ve  $30$   $V_{\text{rms}}$ 'luk sabit bir voltajlar uygulanarak yapılmıştır. DA anodizasyonu ise  $20^\circ\text{C}$  banyo sıcaklığında ve  $25$  V sabit voltaj kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Banyo sıcaklığının kontrolü, etrafı straporla sarılarak ısı yalıtımının sağlandığı paslanmaz çelik kap içine konularak elektroliz kabı ile çevre kap arasındaki suyun dolaşımı ile sağlanmış ve dolaştırılan suyun sıcaklığı Braun Thermomix termostat ile kontrol edilmiştir. Sülfürik asit anodizasyon çözeltisi olarak genelde literatürde ve uygulamada kullanılan asit konsantrasyonu olduğu için % 10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi seçilmiştir.

Anodizasyon işlemleri sonrasında numune yüzeylerinde oluşan oksit film kalınlıkları eddy akımlarının ölçülmesi prensibiyle demirdışı alaşımlar üzerinde iletken olmayan tabakaların kalınlıklarını ölçmekte kullanılan Fischer marka Isoscope ile ölçülmüştür. Oksit tabakasının sonuç kalınlığı olarak, her yüzeyden en az 10 ölçüm yapıldıktan sonra elde edilen ortalama değer alınmıştır.

Isoscope, her yeni grup numune üzerinde ölçüm yapılmadan önce, dağlanmış ve nitrik aside daldırılıp durulandıktan sonra kurutulmuş aynı bileşimde bir numune ile kalibre edilmiştir.

#### **5.1.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve deney düzeneği**

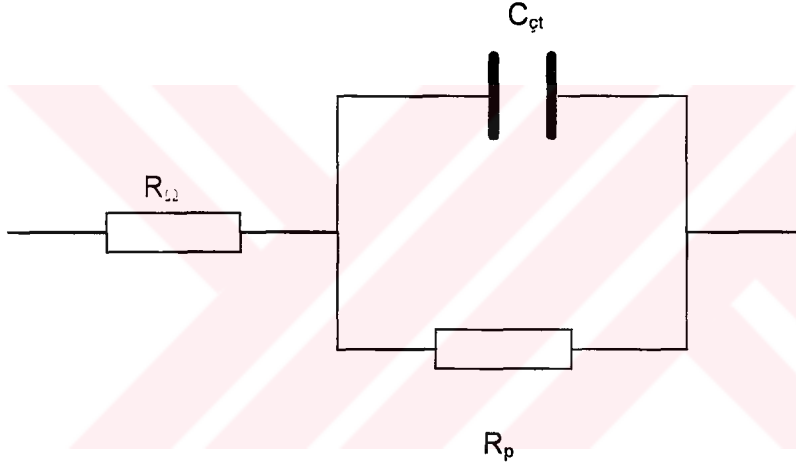
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) nispeten yeni tekniktir ve kullanımı her geçen gün daha da yaygınlaşmaktadır. Kullanım alanları elektrokimyasal ve korozyon araştırmalarından [68], yarı iletkenlerde dopant dağılımının saptanmasına [69], organik kaplamaların değerlendirilmesine [70-71], pillerde malzeme seçimine [69] kadar varan geniş bir alanı kapsamaktadır. Alüminyum ve alaşımlarının çeşitli ortamlarda korozyon davranışı [72-79] ve alüminyum alaşımlar yüzeyinde oluşturulmuş anodik oksit filmlerinin çeşitli özelliklerinin belirlenmesi (engel tabaka kalınlığı, gözeneklerin kapatma işlemleri [80-92] ) gibi konularda EIS tekniği kullanılarak yapılan araştırmalarda son yıllarda belirgin bir artış olduğu gözlemlenmektedir.

Yüzeye çok küçük genliklerde alternatif potansiyel uygulanması nedeniyle yüzeyde değişiklik oluşturulmadan deney yapılabilmesine olanak vermesi ve farklı frekans aralıklarında farklı proseslerin gözlemlenebilmesi nedeniyle diğer elektrokimyasal tekniklere nazaran mekanizmalar hakkında çok daha ayrıntılı bilgi sağlaması, bu yöntemi oldukça güçlü kılan nedenler arasında sayılabilir.

EIS spektroskopisinin temeli bir elektrokimyasal sisteme oldukça küçük bir alternatif potansiyel ( $\pm 1$ , 5 veya 10 mV gibi) veya akımın, frekansın bir fonksiyonu olarak uygulanması sonucu sistemden elde edilen karşılıkların değerlendirilmesine dayanır [93]. Direnç ve empedans terimlerinin her ikisi de akım veya elektron akışına bir engeli ifade eder [69]. Doğru akım sistemlerinde bu etki sadece direnç ile sağlanırken alternatif akım sistemlerinde ise kapasitör, endüktör gibi devre elemanları da bu akışı etkiler. Bu elementler alternatif akım dalgasının sadece büyüklüğünü değil zamana bağlı karakteristiklerini veya fazını da etkiler.

EIS deneylerinin en önemli ve zor aşaması elde edilen sonuçların yorumlanmasıdır. Sonuçlar genelde iki şekilde değerlendirilir:

a) Eşdeğer elektriksel devreler yardımıyla: Değerlendirme yapmak için eşdeğer devreler tasarlanır [10]. Tasarlanan eşdeğer devrenin ölçülen frekans aralığında ölçülen empedans verileriyle benzer sonuçları vermesi gerekir. Bir eşdeğer devre elektriksel sistemlerde genelde karşılaşılan direnç, kapasitör, endüktör gibi elemanlardan oluşur ve her biri belirli bir fiziksel veya kimyasal prosesi temsil eder. Örneğin basit bir elektrokimyasal hücrenin eşdeğer devresi Şekil 5.2’de gösterildiği gibi tasarlanabilir:  $R_{\Omega}$ , çözelti direnci;  $R_p$ , polarizasyon direnci ve  $C_{\text{çt}}$ , çift tabaka kapasitansı olarak gösterilebilir. Bir elektrokimyasal tepkimede yüzeye tutunmuş türler (adsorbed intermediates) ise sık sık bu tür devrelerde endüktör olarak kabul edilirler.



Şekil 5.2. Basit bir elektrokimyasal hücre için tasarlanan eşdeğer devre  $R_{\Omega}$ : Çözelti direnci,  $R_p$ : Polarizasyon direnci,  $C_{\text{çt}}$ : Çift tabaka kapasitansı.

b) Bir transfer fonksiyonunun hesaplanmasıyla: Burada da modellenen sistemin parametreleri teorik olarak hesaplanan transfer fonksiyonundan çıkartılabilir.

Ancak genelde korozyon prosesleri çok karmaşık olduğu için daha çok eşdeğer devre modellemesi kullanılır.

EIS verileri çeşitli şekillerde gösterilebilir [69]. Bunların en önemlileri Nyquist ve Bode gösterimleridir:

**Nyquist** gösterim EIS verilerinin gösteriminde en yaygın kullanılan tarzdır. Cole-Cole veya kompleks düzlem diyagramı olarak da bilinir. Her frekans için hesaplanan empedans değerinin gerçekte kısmı ( $Z'$ ) X ekseninde, hayali kısmı ( $Z''$ ) değeri ise y-ekseninde olacak şekilde gösterilirler (Şekil 5.3). Bu diyagramda x ekseninin üzerinde ortaya çıkan yarım daire kapasitif bir davranışın temsilcisi iken alt tarafındaki bir yarım daire ise endüktif bir davranış temsil eder. Yarım dairenin gerçekte empedans eksenini kestiği noktalar birer direnç değeri verir ve yarım dairenin yarıçapının hayali empedansa karşılık gelen değerinden de sistemin kapasitansı hesaplanabilir. Buradan da tasarlanan eşdeğer devrede bu kapasitans ve direncin karşılık geldiği kimyasal ve elektriksel prosesler hakkında bilgi elde edilebilir. Buna göre, Şekil 5.2 deki eşdeğer devre elemanlarından çözelti direnci ( $R_{\Omega}$ ) ve polarizasyon direnci ( $R_p$ ) Nyquist gösterimde yarım dairenin gerçekte empedans eksenini kestiği noktalardan bulunabilir (Şekil 5.3a). Çift tabaka kapasitansı ise yarım dairenin maksimum açısal hızından ( $\omega_{max}$ ) hesaplanabilir.

**Bode gösterimi:** Bu gösterim ise frekans ile mutlak empedans ( $|Z|$ ) ve elde edilen dalga faz açısında meydana gelen değişimlerin incelenmesine olanak verir. Şekil 5.3' de gösterildiği gibi bu diyagramdan da Nyquist gösterimden çıkartılan direnç ve kapasitans değerleri hesaplanabilir. Burada, frekansın fonksiyonu olmayan mutlak empedans değerleri bir direnç çizgisini oluştururken, azalan frekansın fonksiyonu olarak artan mutlak empedans kapasitif çizgiyi oluştururlar. Yüksek dirençlerin saptanması söz konusu olduğunda Nyquist gösteriminde çok düşük frekanslarda ancak ayırt edilebilmesi nedeniyle uzun ölçüm süreleri gerekmektedir. Bode gösteriminde, düşük frekanslardaki direncin ayırt edilebilmesi daha kolay olduğu için kullanışlı bir gösterim biçimidir. Genelde de Bode diyagramları Nyquist diyagramlarına göre elektrokimyasal sistemlerdeki frekans bağımlı davranışların daha net açıklanmasına olanak verir.

Bu doktora çalışmasında EIS tekniğinin aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı kullanılmıştır:

a) Yüzeye çok küçük genliklerde (10mV) alternatif voltaj dalgası uygulanması nedeniyle, bir korozyon ortam içine bırakılmış çeşitli numunelerin yüzeylerinde herhangi bir değişime yol açmaksızın sadece ortam/yüzey etkileşiminden kaynaklanan değişimler, diğer bir deyişle yüzeylerin bulundukları ortam içindeki gerçekte korozyon direnci hakkında diğer elektrokimyasal tekniklere göre daha doğru sonuçlar verir.

b) Bu yöntem anodik oksit tabakalarının kapatma işlemi yapılmamış gözenekli tabakanın gözenek boyutları hakkında yeterli bilgi vermemekle birlikte engel tabaka kalınlığının ölçülmesine ve farklı koşullarda oluşturulmuş anodik oksit filmlerindeki engel tabaka kalınlıklarının karşılaştırılmasına olanak tanır,

c) Ayrıca çeşitli çözeltilerde anodize edilmiş yüzeylerdeki toplam oksit filmlerinin çözünme veya korozyon davranışlarının kısa bir zaman diliminde karşılaştırılmasına ve uzun vadedeki davranışları hakkında sonuç çıkartılmasına olanak verir.

Mevcut diğer elektrokimyasal tekniklerle bütün bunları bir arada incelemek mümkün değildir.

Gerçekleştirilen EIS deneylerini dört grupta toplamak mümkündür:

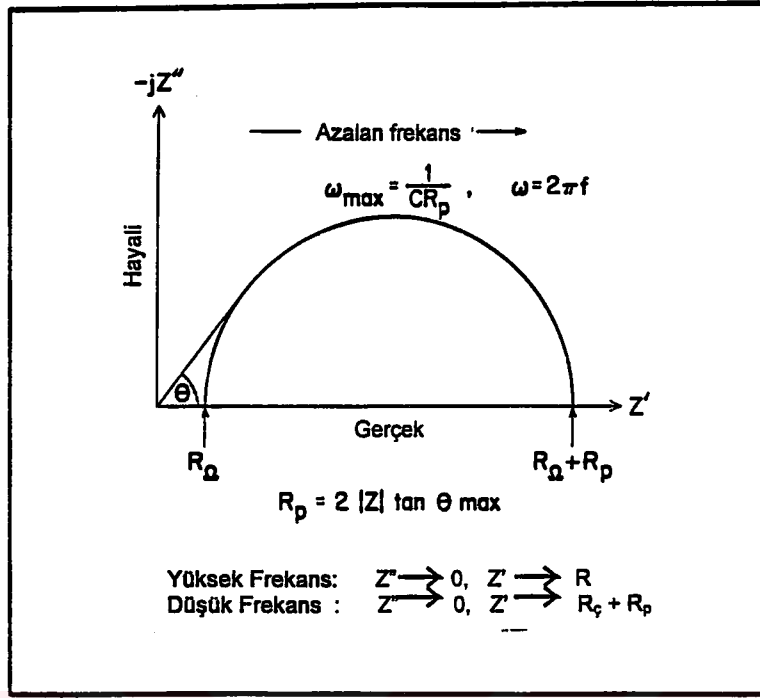
a) Dağlama işlem süresinin etkisinin incelenmesi için 3, 5 ve 10 dakika 55°C'de %5 NaOH içinde dağlanmış ve 3, 5, 10 dk dağlandıktan sonra ultrasonik olarak saf suda temizlenmiş numunelerin 0.1N NaCl çözeltisi içinde empedanslarının ölçülmesi,

b) Dağlama sonrası ürünlerinin temizlenmesinde aside daldırma işlem süresinin etkisinin belirlenmesi için 5 dakika süreyle dağlanmış numunelerin 5, ve 15 dakika oda sıcaklığındaki 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde tutulduktan sonra 0.1 N NaCl çözeltisi içinde empedans deneyleri,

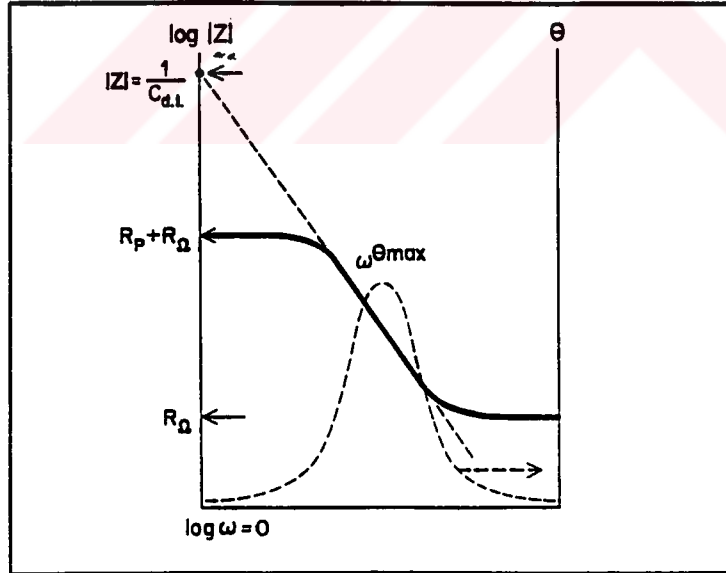
c) Anodizasyon öncesi yüzey işlem sürelerinin anodik oksit film özelliklerini etkileyip etkilemediğini ölçmek için çeşitli sürelerle dağlanmış ve 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisinde temizlenmiş ve daha sonra %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 20°C'de 25V<sub>rms</sub>'de AA anodize edilmiş numunelerle yapılan EIS deneyleri,

d) Molibdat iyonu içeren ve içermeyen %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde AA ve DA ile anodize edilmiş numunelerin korozyon davranışlarının karşılaştırılması için yapılan EIS deneyleri.

İlk iki grup deneyde, numune 0.1 N NaCl çözeltisi içinde korozyon potansiyelinin kararlı hale geçmesi için 10 dk. beklendikten sonra 10 dk. içinde empedans deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde bu kadar kısa sürede bile alaşım yüzeyinde oyuklar oluştuğu için deneyler daha fazla sürdürülmemiştir.



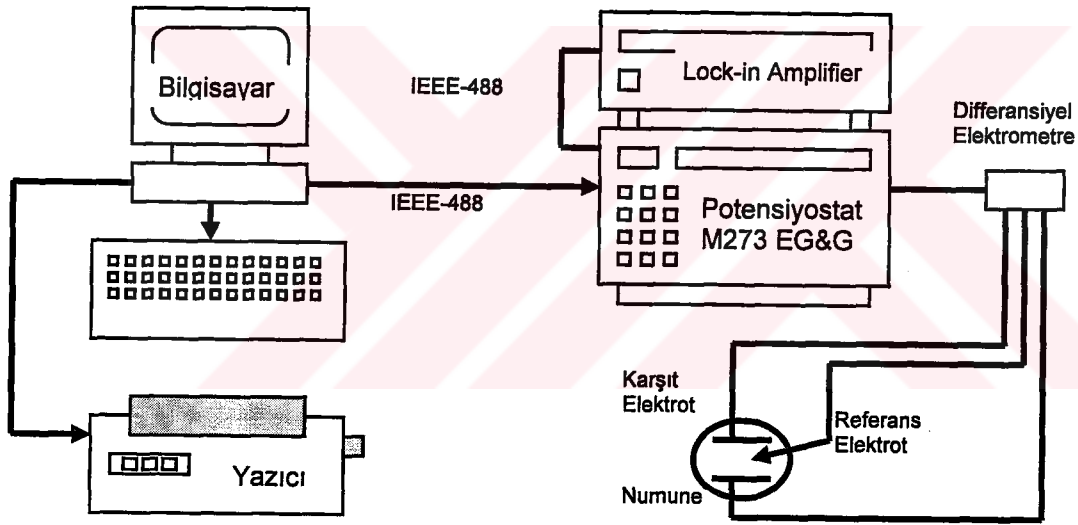
(a)



(b)

Şekil 5.3. Şekil 5.2'deki eşdeğer devrenin EIS verilerinin a) Nyquist , b) Bode gösterimleri.  $R_\Omega$ : çözelti direnci,  $R_p$ : polarizasyon direnci,  $C_{ct}$ : çift tabaka kapasitansı,  $f$ : frekans,  $\theta$ : faz açısı,  $\omega$ : açısal hız.

Son iki grup (c ve d) EIS deneylerinde numuneler (yüzeylerinde oksit filmi bulunan numuneler) 8 gün boyunca 0.01N HCl çözeltisinde bırakılmışlardır. Oksit filmlerinin çözünme davranışlarının incelenmesi için önce 20 dk'da sonra 1, 20, 24, 48 saat ve 8 gün sonunda empedans ölçümleri yapılmıştır. Bu deneylerde, iplikçik korozyonunun başlatılması için genelde kullanılan çözeltilerin HCl çözeltileri olması nedeniyle HCl çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti konsantrasyonu ise korozyon hızı ve oksit filmlerindeki değişiklikler makul ölçülerde izlenebildiği için seyreltik bir konsantrasyon olan 0.01 N olarak deneysel çalışmalar sonucu belirlenmiştir. Bir grup numune ise 8 günlük deney sürecini tamamlamadan 20 saat sonunda çözeltiden alınarak hem toplam oksit filmindeki kalınlık değişimleri, hem de oksit filmlerinin çözünme morfolojisindeki değişimler SEM ile incelenmiştir.



Şekil 5.4. EIS deney düzeneği.

Bütün EIS deneylerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 5.4'de gösterilmektedir. EIS deney düzeneği E&EG 273 model potansiyostat/galvanostat, 273 model elektrometre, 5315 preamplifier ve 5303 Lock-in amplifier, bilgisayar ve deney hücresinden oluşmuştur. Sistem bilgisayarla kontrol edilmiş ve bütün veriler bilgisayara kaydedilmiştir. Bütün deneyler korozyon potansiyelinde ( $E_{kor.}$ ), genliği 10 mV olan alternatif potansiyel dalgası uygulanarak  $10^5$  -  $10^{-2}$  Hz frekans aralığında

yapılmıştır. Numuneler,  $8.04 \text{ cm}^2$ 'lik bir alan çözeltiye maruz kalacak şekilde, atmosfere açık deney hücresine yerleştirilmiştir. Potansiyeller doymuş kalomel referans elektroda göre ölçülmüştür.

### 5.5. Bakır Dekorasyonu Deneyleri

İlk kez 1964 yılında Nielsen [94] tarafından uygulanan dekorasyon tekniği, metal ve alaşımların yüzeylerindeki korozyon açısından zayıf bölgelerin (aktif bölgeler) görsel olarak belirlenmesi için en uygun tekniklerden birisidir. Nielsen korozyona uğrayan malzemenin korozyona karşı direnç açısından noktasal, bölgesel farklılıklar göstereceği düşüncesinden yola çıkarak östenitik paslanmaz çeliklerde gerilmeli korozyonun tercihli olarak geliştiği bölgelerin belirlenmesinde platin dekorasyonunu kullanmıştır. Bu tekniğin temeli sementasyon işlemine dayanmaktadır. İşlem basitçe dekore edilecek metal veya alaşımın bulunduğu ortama kendinden daha asil bir metalin iyonlarının ilave edilmesi ile gerçekleştirilir. Bu işlem metal yüzeyinde herhangi bir yerde çözünme sonucunda elektron üretilmesi halinde (yani korozyon oluştuğunda) çözeltideki asil metal iyonlarının üretilen elektronları tüketerek çökmesi sonucu o bölgelerin işaretlenmesi ile sonuçlanır (Şekil 5.5).

Nielsen ve daha sonra sadece Shibata'nın kullandığı platin dekorasyonu pahalı olması ve numunelerin geçirmeli elektron mikroskobu incelenmesi için yapılan işlemlerin oldukça zor olması nedeniyle pek yaygın kullanım alanı bulamamıştır. Ancak Ürgen [95] çok sonraları paslanmaz çeliklerde platin yerine altın ve alüminyum alaşımlarında bakır iyonları kullanarak ve numuneleri basitçe taramalı elektron mikroskobunda inceleyerek bu tekniği daha basit ve kullanılabilir hale getirmiştir. Aynı yaklaşımdan yola çıkarak alüminyum alaşımlarındaki anodizasyon tabakalarının sürekliliğinin test edildiği "Bakır sülfat testi" (ISO 2085-1976 (E)) [96] ve krom nikel kaplamalardaki mikro gözeneklerin tespit edildiği "Bakır kaplama yöntemi" (ISO 4525-1985 (E)) [97] standartları da bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında anodizasyon öncesi yüzey işlemi uygulanmış numunelerde metallerarası faz partiküllerin klorürlü ortamlardaki elektroaktiflik özelliklerinin incelenmesi için Ürgen'in alüminyum alaşımları için kullandığı bakır dekorasyonu tekniği kullanılmıştır. Buna göre:

a) Numuneler dağlama çözeltisinden çıkarıldıktan sonra saf su ile durulanarak 15 dk. 100 ml'lik 0.1N NaCl özeltisi içinde tutulmuşlardır. Bu özelti her numune için taze konulmuştur.

b) Numune özeltiden çıkarılmadan 60 saniye önce çözeltiye 0.5 ml Cu<sup>++</sup> (35gr/l CuSO<sub>4</sub>) ilave edilmiştir. Çözeltiden ıkarılan numune saf su ile durulanarak soğuk hava akımı ile kurutulmuştur.

c) Daha sonra numuneler SEM ile incelenmiştir.

Ancak yüzeylerinde anodik oksit filmi oluşturulmuş numunelerde yukarıda tarif edilen yöntem ile bakır dekorasyonu oluşturulamadığı, ISO 2085'e göre de aşırı dekorasyon olduğu için ISO 4525-1986(E)'de tarif edilen yöntem değiştirilerek kullanılmıştır. Bu değişikliğe uğratılmış yöntem aşağıdaki gibidir:

a) Dekorasyon, anodizasyonun hemen arkasından numuneler saf su ile durulandıktan sonra yapılmıştır.

b) Bakır dekorasyon çözeltisi olarak ISO 4525'den farklı olarak 100 ppm Cu<sup>++</sup> (pH=1 ve HCl ile ayarlanmış) kullanılmıştır. Burada bütün EIS deneylerinde kullanılan çözeltide elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde uyumun sağlanması amaçlanmıştır.

c) Yüzeyinde anodik oksit filmi olan numune katot olarak kullanılarak, yüzeyler 2V'luk bir hücre voltajı uygulanarak 30 saniye süre ile bakır ile dekore edilmiştir. Anot olarak saf bakır plaka kullanılmıştır. Bu süre içinde doymuş kalomel referans elektrot (DKE) yardımıyla numune yüzeyindeki voltaj ve devreden geçen akım ölçülmüştür.

d) Dekorasyon sonrasında numuneler saf su ile durulanarak soğuk hava akımında kurutulduktan sonra SEM ile incelenmiştir.

### **5.5. Anodizasyon Öncesi Yüzey İşlemlerinden Ve Anodizasyondan Sonra Yüzeylerin İncelenmesinde Kullanılan Teknikler**

Hiç işlem görmemiş 6063 alüminyum alaşımındaki metallerarası faz partiküllerinin tanımlanması, anodizasyon için yüzey hazırlama işlemlerinin bu partiküller üzerinde süreye bağlı etkilerinin incelenmesi , anodizasyondan hemen sonra ve EIS

deneylerinden sonra oksit film morfolojileri ve metallerarası faz partiküllerindeki değişimlerin izlenmesi amacıyla SEM kullanılmıştır. Yüzeylerinde anodik oksit filmi bulunan numuneler elektron şarjından kaçınmak için 10 nm civarında altın kaplama ile kaplandıktan sonra SEM ile incelenmiştir. Araştırmada kullanılan SEM JEOL 5410 model elektron mikroskobudur ve Voyager EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analiz sistemi ile donatılmıştır.

Molibdatlı çözeltilerden elde edilen oksit filmlerinin molibdat bileşikleri içerip içermediğini saptamak için taramalı elektron mikroskobu EDS sistemi, ve AES (Auger electron spectroscopy) kullanılmıştır. AES çalışmaları İngiltere'de Loughborough Teknik Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir.



## BÖLÜM 6

### DENEYSEL SONUÇLAR

#### 6.1. Anodizasyon Öncesi Yüzey İşlemlerinin 6063 Alüminyum Alaşımının Yüzey Özelliklerine Etkisi

Yapılan ön deneylerde 6063 alüminyum alaşımı yüzeyinde oluşturulan 4-5  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki AA anodik oksit filmlerinde, bütün partiküllerin oksit filmi tarafından tamamen örtülemediği gözlenmiştir. Alüminyum alaşımlarının korozyon özelliklerini etkileyen en önemli etmenlerden biri de, Bölüm 2'de de açıklandığı gibi, yapıdaki metallerarası faz partiküllerinin, özellikle alüminyum ana yapıya göre katodik olanların, elektrokimyasal davranışlarıdır. Oksit filminin tamamen örtemediği bu partiküllerin anodik oksit filmlerinin korozyon davranışına da etkilerini açıklığa kavuşturmak için, farklı miktarlarda metallerarası partikül içeren anodik oksit filmlerinin karşılaştırılmasının yararlı olacağı düşünülmüştür. Yüzeydeki partikül miktarlarında farklılıkların da anodizasyon öncesi işlemlerle oluşturulması planlanmıştır.

Literatürde, alüminyum alaşım yüzeylerindeki korozyona yol açan metallerarası partiküllerin belirli potansiyellerde uzun süre tutulması ile yüzeyden uzaklaştırılabildikleri ve bunun sonucunda da yüzeylerin korozyon direncinin artırıldığı kaydedilmektedir [14]. Ancak, bu işlem anodize edilecek çok büyük parçalar için basit bir işlem değildir. Bu nedenle metallerarası faz partiküllerinin, uygulanması daha basit işlemlerle kontrolünün mümkün olup olmadığının araştırılması yoluna gidilmiştir. Bunun için de bu çalışmada, anodizasyon öncesi yüzey işlemleri olarak halen kullanılmakta olan yüzey işlemleri göz önüne alınmıştır. Burada işlem parametresi olarak işlem süresinin seçilmesinin nedeni, metallerarası faz partiküllerindeki değişikliklerin basitçe izlenebilmesini sağlamasıdır.

Anodizasyon öncesi uygulanan kostik çözeltilerde dağlama ve nitrik asit çözeltilerinde dağlama ürünlerini giderme işlemlerinin, 6063 alüminyum alaşım

yüzeyindeki metallerası faz partiküllerine işlem süresine bağlı etkilerinin incelenmesinin temel amaçlarını şu şekilde özetlemek mümkündür:

- a) Farklı miktarlarda partikül içeren yüzeyler hazırlanması,
- b) Bu alaşımların korozyonuna neden olan metallerarası faz partiküllerinin kontrol edilebilmesi,
- c) Literatürde üzerine yeterli çalışma bulunmayan nitrik asit çözeltilerinde tutma işleminin, metallerası faz partikülleri üzerine etkisinin açıklığa kavuşturulmasıdır. Bu yüzeylerin korozyon özelliklerinin incelenmesi de yan amaç olarak belirlenmiştir.

Bu incelemeleri yapmak için aşağıdaki çalışmalar gerçekleştirilmiştir:

- a) Herhangi bir yüzey işlemi görmemiş yüzeylerdeki metallerarası faz partiküllerinin dağılımı ve yaklaşık bileşimlerinin saptanması için ve daha sonra yüzey işlemleri ile bu partiküllerin bileşim ve dağılımlarındaki değişimlerin karşılaştırılabilmesi için değişik numuneler mekanik olarak parlatıldıktan sonra taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Yüzeydeki metallerarası faz partiküllerinin yaklaşık bileşimleri, rastgele partiküllerden nokta analizleri alınarak çıkarılmıştır.
- b) Daha sonra üç grup numune %5  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ +%5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi içinde 55°C de yağ alma işleminden sonra %5  $\text{NaOH}$  çözeltisinde 55°C de 3, 5 ve 10 dak. sürelerle dağlanıp saf su ile durulandıktan hemen sonra bir grup numune korozyon direncinin belirlenmesi amacıyla 0.1 N  $\text{NaCl}$  çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneylerine tabi tutulmuştur. Diğer bir grup numune ise soğuk hava ile kurutulduktan sonra yüzeylerindeki metallerarası faz partiküllerin dağılım ve yaklaşık bileşimlerinin saptanması amacıyla SEM ile incelenmiş ve partiküllerden Voyager EDS ile nokta analizler alınmıştır. Üçüncü grup numune ise dağlama işleminin hemen arkasından yüzeydeki dağlama ürünleri saf su içinde ultrasonik olarak temizlendikten sonra partikül bileşimlerinin saptanması için SEM ve EDS ile incelenmiştir.
- c) Dağlama ürünlerini temizleme işleminin işlem süresine bağlı olarak gösterdiği etkinin saptanması amacıyla üç grup numune oda sıcaklığında 1/3  $\text{HNO}_3$  çözeltisinde 5 ve 15 dak. sürelerle tutulmuştur. Bir grup numune ile ise sadece dağlanmış numunelerle olduğu gibi 0.1 N  $\text{NaCl}$  içinde EIS deneyleri yapılmıştır.

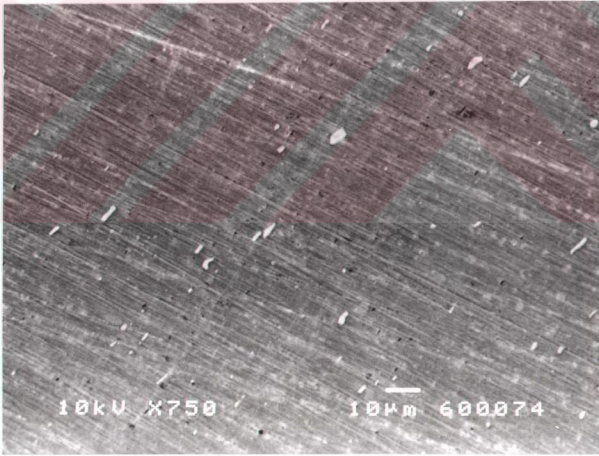
Diğer grup numune SEM ve EDS ile incelenerek partikül dağılımı ve yaklaşık partikül bileşimi saptanmıştır. Son grup numune aktif bölgelerin saptanması için önce bakır dekorasyonu deneyine tabi tutulmuş, daha sonra SEM ile incelenmiştir.

#### 6.1.1. Mekanik olarak parlatılmış numune incelemeleri

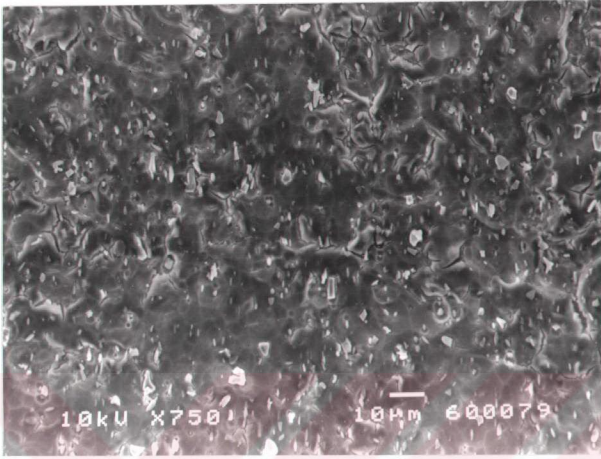
6063 alaşımında, yüzey işlemleri öncesinde var olan partiküllerin bileşimleri, dağılımları ve boyutlarının saptanması amacıyla herhangi bir yüzey işlemi görmemiş numunenin kesiti ve yüzeyi mekanik olarak parlatıldıktan sonra SEM ile incelenmiştir (Şekil 6.1).

Parlatılmış numune yüzeylerinin SEM incelemesi bu alaşımda iki farklı bileşimde partikül olduğunu göstermiştir.

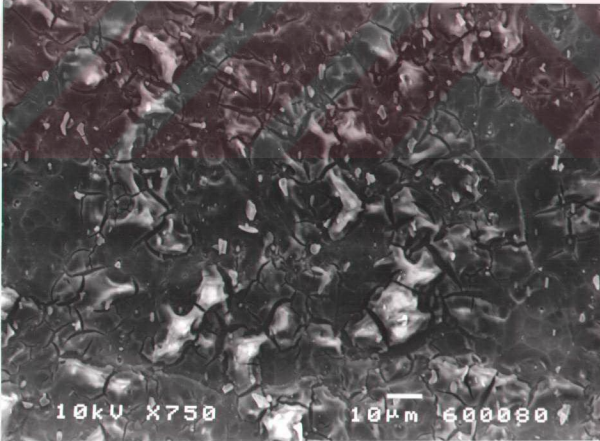
a) Mg ve Si içeren 2-3  $\mu\text{m}$  çapında ve SEM fotoğraflarında koyu renk görünen partiküller. Bu partiküllerin SEM ile saptanabilen sayısı oldukça azdır.



Şekil 6.1. 6063 Alüminyum alaşımlarının mekanik olarak parlatılmış yüzeyinin SEM fotoğrafı.



(a)



(b)

Şekil 6.2. % 5 NaOH (55°C) dağlama çözeltisinde (a) 3 dk., (b) 10 dk. dağlanmış numune yüzeylerinin SEM görüntüleri

Tablo 6.1. Mekanik olarak parlatılmış numune yüzeyindeki metallerarası faz partiküllerinden alınan EDS analizlerinin % atomik Fe ve Si sonuçları. Burada kalan % at. Al'dur.

| Analiz no | % (at.) Fe | % (at.) Si | Analiz sayısı | % (at.) Fe | % (at.) Si |
|-----------|------------|------------|---------------|------------|------------|
| 1         | 15.63      | 13.44      | 13            | 9.92       | 4.90       |
| 2         | 8.25       | 8.62       | 14            | 14.97      | 6.65       |
| 3         | 10.38      | 10.24      | 15            | 8.48       | 4.95       |
| 4         | 18.97      | 8.83       | 16            | 15.75      | 5.31       |
| 5         | 12.51      | 6.66       | 17            | 11.17      | 6.88       |
| 6         | 13.58      | 6.65       | 18            | 11.12      | 13.52      |
| 7         | 11.36      | 4.91       | 19            | 5.88       | 6.65       |
| 8         | 13.48      | 6.87       | 20            | 10.16      | 4.90       |
| 9         | 15.06      | 7.41       | 21            | 9.18       | 5.94       |
| 10        | 15.33      | 7.92       | 22            | 9.87       | 12.75      |
| 11        | 10.49      | 9.61       | 23            | 14.69      | 8.51       |
| 12        | 12.83      | 5.76       | 24            | 13.21      | 8.34       |

b) Al, Fe ve Si içeren 2-3  $\mu\text{m}$  genişliğinde, 6-7  $\mu\text{m}$  uzunluğunda düzensiz şekilli partiküller. Ancak 10 kV hızlandırma voltajında rastgele seçilen 25 partikülden yapılan nokta analiz sonuçları Tablo 6.1 de verilmektedir. Buna göre partiküllerin bileşimindeki Al, Fe ve Si miktarları geniş bir aralıkta değişmiştir. Bu da büyük bir olasılıkla analiz sırasında elektron demetinin sadece partiküldeki elementleri değil aynı zamanda bir miktar alüminyum matrisi de uyarmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca element standartları bulunmadığı için EDS analiz sonuçları yarı kantitatifdir. Bu nedenle karşılaştırmalarda Al/Fe+Si ve Fe/Si oranları kullanılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, morfolojilerinde belirgin bir farklılık gözlenmemesine rağmen AlFeSi partiküllerinin de iki Fe/Si oranı verdiği belirlenmiştir. Bunların bir kısmı yüksek Fe(%a)/Si(%a) (1.3-2.5) oranı bir kısmı ise düşük Fe/Si (0.7-1.3) oranı göstermişlerdir. Analizi yapılan partiküllerin büyük çoğunluğunun (% 66) yüksek Fe/Si oranına sahip olduğu görülmüştür.

### 6.1.2. % 5 NaOH (55°C) çözeltisi içinde dağlama işleminin zamana bağlı etkilerinin incelenmesi

#### 6.1.2.1. SEM incelemeleri

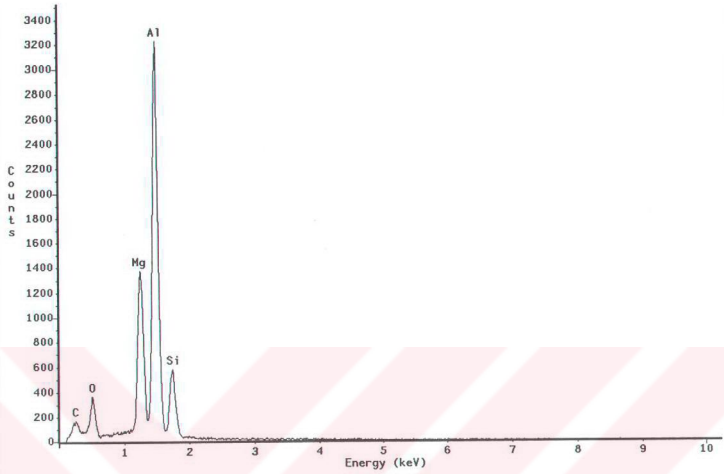
Numuneler 55°C'deki %5 NaOH çözeltisi içinde 3, 5 ve 15 dk. sürelerle tutulduktan sonra SEM ile incelenerek dağlama işleminin ve dağlama süresinin partikül dağılımı ve bileşimi üzerine etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Dağlama işleminin hemen ardından yüzeydeki dağlama ürünleri temizlenmeksizin yapılan incelemede kısa süreli dağlama (3 dk.) ardından yüzeyde mekanik olarak parlatılmış numuneye nazaran daha fazla sayıda küçük partikül ortaya çıkmıştır. Dağlama süresi uzadıkça bazı partiküllerin boyutları daha büyümüş ve yüzeylerdeki partikül yoğunluğu artmıştır (Şekil 6.2b).

Tablo 6.2. %5 NaOH (55C) çözeltisinde dağlanmış+saf suda ultrasonik olarak temizlenmiş numune yüzeyindeki partiküllerden alınan analiz sonuçları.

| Analiz no | % at. Al | % at. Fe | % at. Si | % at. O |
|-----------|----------|----------|----------|---------|
| 1         | 40.63    | 19.22    | 10.04    | 29.26   |
| 2         | 36.49    | 19.18    | 8.55     | 34.26   |
| 3         | 67.58    | 13.49    | 9.90     | 8.62    |
| 4         | 67.01    | 11.90    | 8.58     | 11.71   |
| 5         | 56.35    | 20.82    | 8.29     | 13.55   |
| 6         | 50.65    | 18.96    | 5.01     | 23.96   |
| 7         | 57.64    | 15.00    | 12.14    | 13.82   |
| 8         | 39.34    | 18.01    | 9.12     | 30.73   |
| 9         | 65.17    | 9.51     | 7.79     | 15.10   |
| 10        | 59.43    | 16.97    | 12.25    | 9.29    |
| 11        | 52.05    | 16.93    | 5.40     | 24.11   |
| 12        | 58.18    | 18.99    | 12.44    | 9.31    |

Dağlanmış ve dağlama ürünleri ile kaplı yüzeylerdeki partiküllerden alınan analizlerde, dağlama işlemi ile Mg ve Si içeren partiküllerin çok daha belirgin hale geldiği gözlenmiş ve çok sayıda Mg ve Si saptanan partikül belirlenmiştir. Bu tür partiküllerden alınan tipik bir ED spektrası ve partikülün SEM fotoğrafı Şekil 6.3 de gösterilmektedir. Dağlama işlemi sonrasında dağlama işlemi ve işlem süresi ile AlFeSi partikül bileşimlerinde belirgin bir değişim yönü saptanamamıştır. Ancak

yüzeydeki dağlama ürünleri tabakasının dağlama süresinin artması ile daha da kalınlaşarak partiküllerin yüzeyini büyük ölçüde kapladığı gözlenmiştir (Şekil 6.2b).

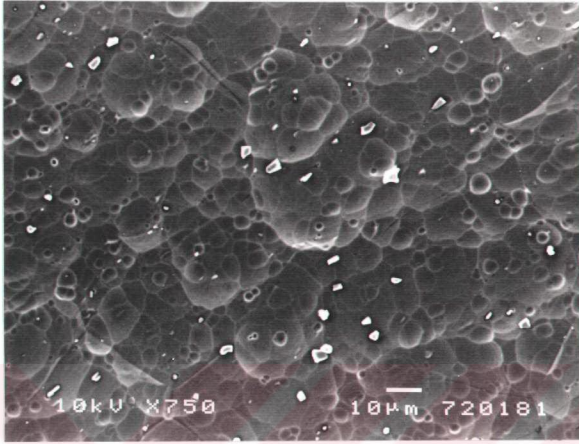


(a)

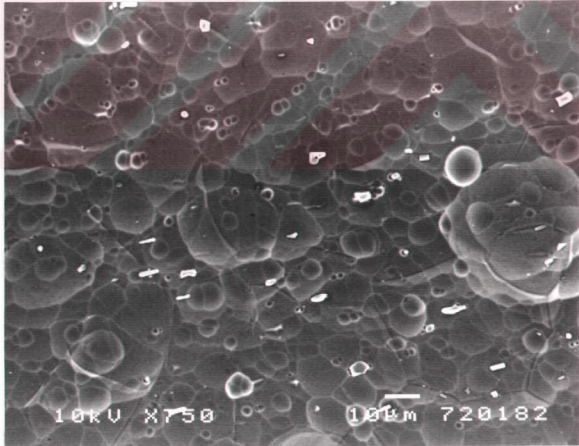


(b)

Şekil 6.3. % 5 NaOH (55°C) çözeltisinde 20 sn. dağlanmış numune yüzeyinde saptanan Mg ve Si içeren partiküllerden alınan a) tipik ED spektrısı ve b) partikülün SEM fotoğrafı



(a)



(b)

Şekil 6.4. % 5 NaOH (55°C) dağlama çözeltisinde (a) 5 dk., (b) 10 dk. dağlandıktan sonra saf suda ultrasonik olarak temizlenmiş numune yüzeylerinin SEM görüntüleri.

Numunelerin yüzeylerinde dağlama ürünleri tabakası yüzeye yapışması iyi olmayan bir tabakadır ve işlem sonrasında saf su içinde ultrasonik olarak kolaylıkla temizlenebilmiştir. Bu işleminden sonra yüzeylerde artık Mg ve Si'un birlikte saptandığı noktalara rastlanmamış ve yüzeydeki partikül yoğunluğunda dağlama süresine bağlı olarak belirgin bir değişim de saptanamamıştır (Şekil 6.4). AlFeSi partiküllerinden alınan nokta analiz sonuçları, uzun süreli (10 dk.) bir dağlama işleminin partiküllerin bileşimindeki Fe/Si oranlarını önemli ölçüde etkilemediğini, ancak Al/Fe+Si oranlarında önemli bir değişime neden olduğunu göstermiştir. Mekanik olarak parlatılmış numunelerde Al/Fe+Si oranı ort. 4.34 iken, 10 dk. dağlanmış+ultrasonik olarak saf suda temizlenmiş numunede ise bu oran 2.20'ye düşmüştür. Diğer bir deyişle partiküllerdeki alüminyum tercihli olarak çözündüğü için Al/Fe+Si oranı azalmıştır.

Numuneler ekstrüzyon ile şekillendirildikleri için numune yüzeylerinde ekstrüzyon yönünde izler bulunmaktadır. Bu izler 3 dakikalık dağlama işlemi ile tamamen giderilememiştir. 5 dakikalık işlem ile izler büyük ölçüde kaybolurken 10 dakikalık dağlama işlemi ( Şekil 6.4a ve b) sonucunda ekstrüzyon izlerinin tamamen giderildiği gözlenmiştir.

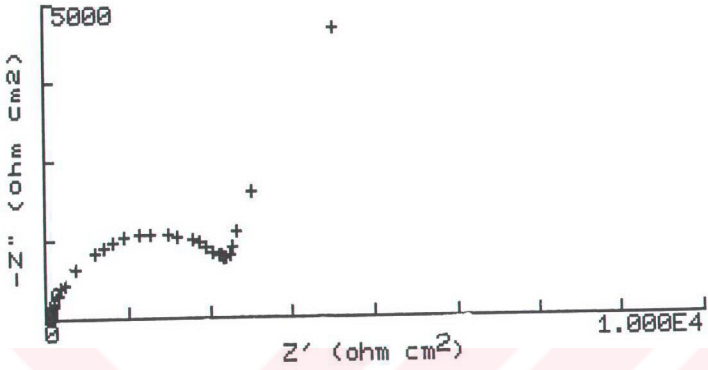
Sonuç olarak dağlama işlemi, alüminyum ana yapının tercihli çözünmesi sonucu yüzeyden belirli bir tabakanın kaldırılmasını sağlarken aynı zamanda AlFeSi partiküllerindeki alüminyumun da tercihli çözünmesine neden olarak partiküllerin Fe ve Si açısından zenginleşmesine sebebiyet vermiştir. Dağlama sonrası yüzeydeki çözünme ürünleri temizlenmeksizin incelenen yüzeylerde partikül yoğunluğunun dağlama işlemi ile arttığı gözlenmiştir (Şekil 6.1 ve Şekil 6.2a). ancak dağlama ürünlerinin saf suda ultrasonik olarak temizlenmesinden sonra incelenen yüzeylerde ise işlem süresine bağlı olarak partikül yoğunluğunda belirgin bir farklılık saptanamamıştır (Şekil 6.4a ve b). Ultrasonik temizlenmemiş yüzeylerde dağlama işlem süresine bağlı olarak artan partikül sayısı, büyük bir olasılıkla, dağlama sırasında Al matrise göre daha anodik olan [14] Mg ve Si içeren partiküllerin çözünerek dağlama ürünleri tabakasında tutulmaları ve bu sayının işlem süresi arttıkça artmasından kaynaklanmaktadır. Al matrise göre daha negatif potansiyele sahip, yani anodik olan [14, 26] bu partiküller çözünerek çözünme ürünleri tabakasına geçmiş olabilirler. Bu tabaka kaldırıldığında da bu partiküller de yüzeyden uzaklaştırılmış, dolayısıyla partikül sayında bir değişim gözlenmemiş olabilir.

### 6.1.2.2. EIS deneyleri

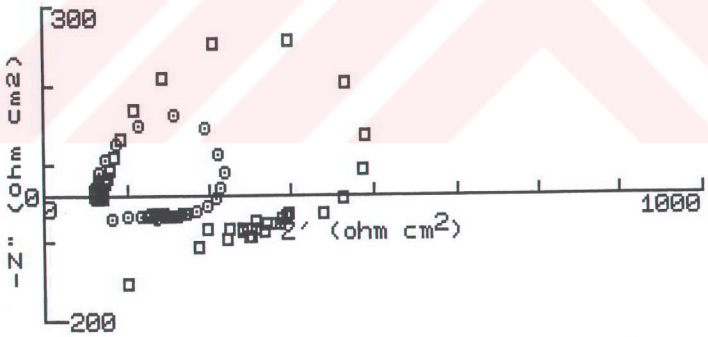
EIS deneyleri % 5 NaOH (55°C) çözeltisinde farklı sürelerle yapılan dağlama işlemlerinin yüzeylerin korozyon direncine etkisinin araştırılması için yapılmıştır.

Dağlanmış yüzeylerin yüzeydeki çözünme ürünleri tabakası kaldırılmaksızın 0.1 N NaCl çözeltisinde elde edilen EIS verilerinde yüksek ve orta frekans bölgesinde bir kapasitif yarım daire ile düşük frekans bölgesinde Warburg empedans bölgesi ortaya çıkmıştır (Şekil 6.5a). Warburg empedansı Nyquist diyagramlarında düşük frekans bölgesinde her iki eksene de (gerçek ve hayali empedans) 45° açıyla uzanan bir doğru (Şekil 6.5a) olarak kendini gösterir [98]. Oysa herhangi bir işlem görmemiş alüminyum numunesi ile dağlama işlemini takiben saf suda ultrasonik olarak yıkanmış numunelerin 0.1 N NaCl çözeltisinde ilk 20 dakikada elde edilen EIS verilerinin Nyquist diyagramları orta ve yüksek frekans bölgesinde kapasitif yarım daire ile düşük frekans bölgesinde endüktif yarım daireden oluşmuştur. Aynı şekilde nitrik asit çözeltisine daldırma işleminden sonra da EIS spektraları kapasitif ve endüktif yarım dairelerden meydana gelmiştir. Dolayısıyla dağlama işleminin hemen arkasından yapılan EIS deneylerinde elde edilen verilerin alüminyum yüzeyinden ziyade yüzeydeki çözünme ürünleri tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dağlama sonrası yüzeyde oluşan tabaka taban metale yapışması iyi olmayan ve çok kolaylıkla kaldırılabilen bir tabakadır. Hemen dağlama sonrası EIS deneyine tabi tutulan numune yüzeylerindeki tabakanın katı bir oksit tabakasından çok bir elektrolit gibi davranması mümkündür. Sistemde Warburg empedansının bulunması meydana gelen tepkimelerin bir yayınma tabakası boyunca oluştuğunun bir işareti olarak kabul edilmektedir [10,76]. Dolayısıyla, alüminyum yüzeyinde meydana gelen tepkimeler bu elektrolit gibi davranan çözünme ürünleri tabakası boyunca -diğer bir deyişle çözünme ürünlerinden oluşan yayınma tabakası boyunca- meydana geldiği sanılmaktadır. Bu nedenle anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin etkilerinin karşılaştırılmasında gerçek dağlanmış yüzeyi temsil eden numuneler olarak ultrasonik olarak saf suda yıkanmış numuneler kabul edilmiştir.

Hiç bir yüzey işlemi görmemiş ve dağlandıktan sonra ultrasonik olarak saf suda yıkanmış olan numunelerin, 0.1 N NaCl çözeltisinde korozyon potansiyelinde elde edilen EIS spektralarında gözlenen kapasitif ve endüktif yarım daireler çeşitli alüminyum alaşımlarının çeşitli pH'larda klorür içeren çözeltielerde elde edilen EIS spektralarında da gözlenmiştir [72-76]. Bu çalışmalarda düşük pH'larda çok düşük



(a)



(b)

Şekil 6.5. % 5 NaOH (55°C) çözeltisinde değişen sürelerle dağlanmış numunelerin 0.1 N NaCl çözeltisinde elde edilen EIS verilerinin Nyquist gösterimleri a) 5 dk. dağlama sonrasında, b) dağlama+saf suda ultrasonik olarak temizlenmiş numuneler (□): 5 dk., (⊙): 10 dk.

frekanslarda bir kapasitif yarım çember daha gözlenmektedir. El spektralarında gözlenen yüksek frekans bölgesindeki kapasitif yarım daire ile ilgili araştırmacılar arasında bir görüş birliği olmamakla birlikte temel bazı yaklaşımlar vardır. Bessone ve arkadaşları [77] ve Wit ve arkadaşları [78] bu yarım dairenin alüminyum yüzeyinde bulunan oksit tabakasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Ancak Brett ve arkadaşları [72] ise bu kapasitif yarım dairenin ortaya çıkışının metal/oksit arayüzeyinde meydana gelen arayüzey tepkimelerinden, özellikle metal oksidasyonuna bağlı olanlardan, kaynaklanabileceğini belirtmektedirler. Endüktif yarım daire ile ilgili yaklaşımlarda da benzer şekilde farklı açıklamalar getirilmektedir. Burnstein [99-100] endüktif yarım çemberin alüminyum yüzeyindeki pasif filmle doğrudan ilişkisi olduğunu işaret ederken Lenderink ve arkadaşları [10] ise klorür iyonu içermeyen asidik çözeltilerde  $H^+_{ads}$  gibi adsorbe olmuş türlerin gevşemesine (relaxation) bağlamışlardır. Keddam ve arkadaşları [101] endüktif davranışı aktif halde oyuklanma halinde gözledikleri için endüktif yarım daire oluşumunu yüzey alanının değişmesi veya oyuk içindeki tuz filmi özelliklerinin değişmesi ile açıklamışlardır. Metikos-Hukovic ve grubu [75] hidroklorik asit çözeltilerinde alüminyumun korozyonu üzerine yaptıkları çalışmada empedans spektrasının endüktif kısmının hidrojen ve Cl- adsorpsiyonunun gevşemesi prosesleri ve Al-çözünmesi ile belirlenirken yüksek frekans bölgesindeki kapasitif dairenin yüzey tabakasının dielektrik özellikleri (örneğin: [metal-oksit-hidroksit-inhibitör]<sub>ads</sub> kompleks) ile ilişkili olduğunun ileri sürmüşlerdir.

Alüminyum alaşımları havada yüzeylerinde çok kolaylıkla oksit oluşturabilen alaşımlardır. Alüminyum yüzeyinde havada oda sıcaklığında oluşmuş 10-40 Å kalınlığında oksit filmi bulunduğu kaydedilmektedir [50]. Bu nedenle herhangi bir yüzey işlemi görmemiş numune yüzeyinde havada oluşmuş bir oksit tabakası olması muhtemeldir. Ayrıca EIS deneylerinin yapıldığı 0.1 N NaCl çözeltisi nötral bir çözeltilidir. Alüminyum yüzeyinde nötral çözeltilerde pasif bir filmin oluşması söz konusudur [102]. Bu nedenle elde edilen spektraldaki kapasitif yarım dairenin yüzeydeki pasif oksit filmini yansıttığı izlenimi edinilmiştir. Bu durumda yarım dairenin çapı pasif oksit filminin direnci olarak  $R_{ok}$  olarak kabul edilebilir.  $R_{ok}$  ne kadar yüksekse, yüzey, içinde bulunduğu korozyon ortamına o ölçüde dirençlidir. Dolayısıyla  $R_{ok}$  deki değişimler izlenerek yüzeylerin korozyon dirençleri ile ilgili bir karşılaştırma yapmak mümkündür. Bu nedenle bu çalışmada anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin 6063 alüminyum alaşımının korozyon direnci üzerine etkilerini

karşılaştırmak için Eİ spektralarında gözlenen kapasitif yarım dairenin çapındaki değişimler izlenmiştir.

Endüktif yarım çember ise büyük bir olasılıkla ortamda bulunan klorür iyonları nedeniyle oluşan oyuklanma korozyonundan kaynaklanmaktadır. Ancak oyuklanma korozyonu ve mekanizmaları bu çalışmanın konusu olmadığı için endüktif yarım dairedeki değişimler göz önüne alınmamıştır.

Tablo 6.3. Herhangi bir işlem görmemiş, % 5 NaOH (55°C) de dağlanmış+ultrasonik temizlenmiş ve 1/3 HNO<sub>3</sub> de tutulmuş numunelerin EIS deneylerinde elde edilen Rp değerleri.

|                           | İşlem görmemiş yüzey | dağlanmış+ultrasonik temizlenmiş yüzeyler |        | dağlama ürünleri temizlenmiş yüzeyler |        |
|---------------------------|----------------------|-------------------------------------------|--------|---------------------------------------|--------|
|                           |                      | 5 dk.                                     | 10 dk. | 5 dk.                                 | 15 dk. |
| Rp (Ohm.cm <sup>2</sup> ) | ≈3750                | ≈450                                      | ≈230   | ≈650                                  | ≈1250  |

Farklı sürelerle yapılan dağlama işleminden sonra ultrasonik olarak saf suda temizlenmiş numuneler 0.1 N NaCl ortamında EIS deneylerine tabi tutulmuş ve numunelerin korozyon direncinde dağlama işlem süresine bağlı olarak oluşan değişimler izlenmiştir. Buna göre, dağlama işlemi görmüş ve ultrasonik olarak saf suda temizlenmiş bütün numunelerin Nyquist diyagramlarında orta ve yüksek frekans bölgelerinde kapasitif bir yarım daire ile birlikte düşük frekans bölgelerinde endüktif yarım daire ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.5b). Dağlama işlem süresi orta ve yüksek frekans bölgesindeki kapasitif yarım dairenin çapını etkilemiş, artan işlem süresi ile yarıçap azalmıştır. Diğer bir deyişle dağlama işlem süresinin artması ile yüzeylerin korozyon direnci de azalmıştır (Tablo 6.3).

#### 6.1.3. Oda sıcaklığında 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisinde dağlama ürünlerini temizleme işlem süresinin etkisi

##### 6.1.3.1. SEM incelemeleri

Beş dakikalık dağlama işleminden sonra yüzeydeki ürünlerin temizlenmesi oda sıcaklığında 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde 10 sn., 5, 10 ve 15 dk. sürelerle yapılmış ve

yüzeylerdeki partiküllerin dağılım ve bileşimlerdeki değişimler SEM ile incelenmiştir.

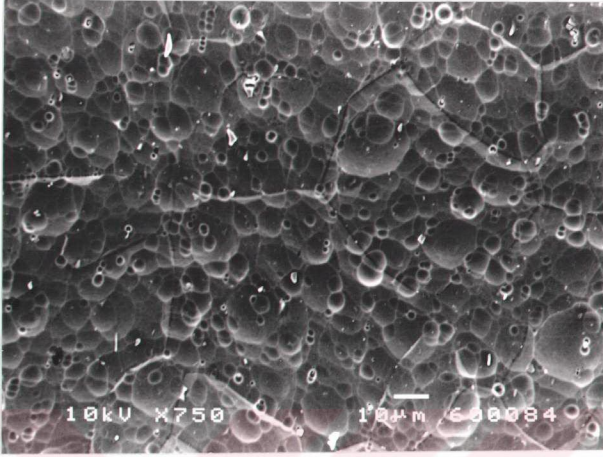
Dağlama işlemini izleyen 10 saniyelik bir nitrik asit çözeltisine daldırma işlemi sonrasında yapılan gözlemlerde yüzeydeki dağlama ürünleri tabakasının kaldırıldığı saptanmıştır. Yüzeydeki partikül analizlerine bakıldığında partiküllerin Al, Fe ve Si'den oluştuğu ve Fe/Si oranlarının büyük ölçüde mekanik olarak parlatılmış numunedeki gibi olduğu saptanmıştır. Ayrıca çok az sayıda da olsa Mg ve Si sinyallerinin birlikte alındığı noktalar da belirlenmiştir.

Artan işlem süresi ile partikül sayısında belirgin bir farklılık gözlenmemekle (Şekil 6.6) birlikte partikül bileşimlerinde önemli değişimler ortaya çıkmıştır. Yüzeylerde rastgele partiküllerden alınan EDS analizleri bu yüzeylerde dağlanmış ve ultrasonik olarak temizlenmiş yüzeylere göre ve artan işlem süresiyle daha az sayıda AlFeSi partikülü ve daha çok sayıda sadece Al ve Si içeren partikül olduğunu göstermiştir. Kısa süreli işlemden sonra çok az sayıda da olsa Mg ve Si içeren partiküle rastlanmakla birlikte daha uzun süreli (10 ve 15 dk.) işlemden sonra artık bu tür partikül belirlenememiştir. Sadece Al ve Si sinyali alınan partikül yoğunluğu artan işlem süresi ile de artmıştır.

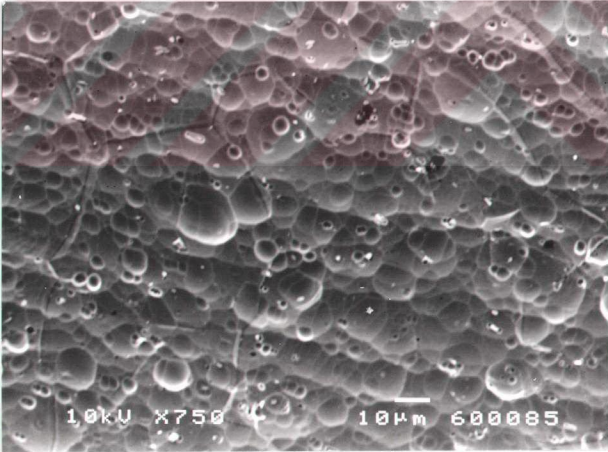
Tablo 6.4. Dağlamayı takiben 10 sn ve 15 dk. süreyle 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisinde tutulan numune yüzeyinden alınan bazı EDS analiz sonuçları.

| İşlem süresi | % at. Al | % at. Fe | % at. Si | % at. O |
|--------------|----------|----------|----------|---------|
| 10 sn.       | 68.30    | 17.28    | 13.31    | 1.12    |
| 10 sn        | 70.77    | 15.44    | 12.27    | 1.30    |
| 15 dk.       | 49.35    | 0.0      | 20.98    | 29.62   |
| 15 dk.       | 28.52    | 0.0      | 28.65    | 42.83   |

Sonuçlar özetlenirse; dağlama ürünlerinin nitrik asit içinde temizlenmesi işlemi sadece bu ürünlerin temizlenmesini sağlamakla kalmayıp, AlFeSi partiküllerindeki



(a)



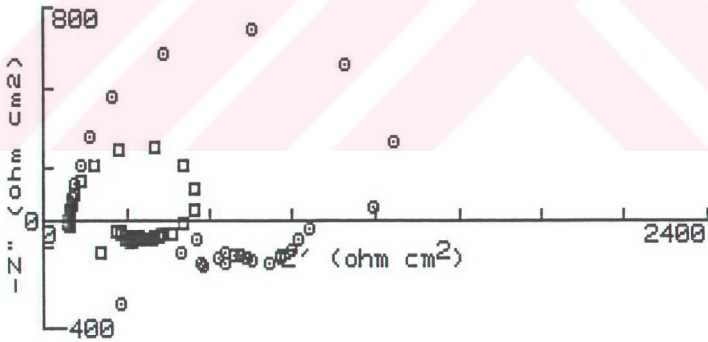
(b)

Şekil 6.6. 5 dakika dağlama işleminden sonra 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisinde a) 5 dk., b) 15 dk. süreyle dağlama ürünlerinin temizlenmesinden sonra elde edilen yüzeylerin SEM fotoğrafları.

demirin de tercihli çözünmesine yol açmıştır. Bu da 6063 alüminyum alaşımında aktif bölgelerin oluşumuna da neden olan AlFeSi partiküllerinin sayısının nitrik asit işlem süresiyle kontrol edilebileceğini göstermektedir.

#### 6.1.3.2. EIS deneyleri

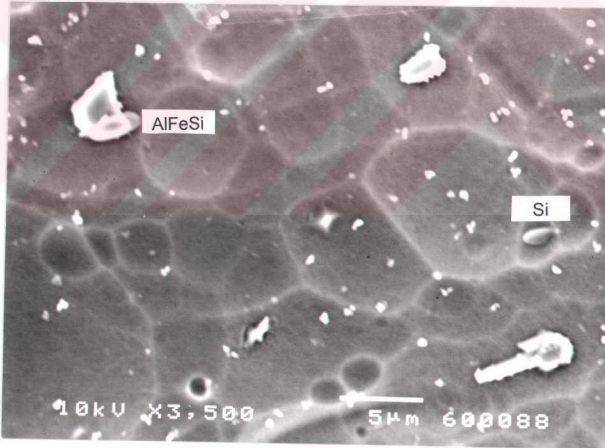
Nitrik asit çözeltisi içinde 5 ve 15 dk. tutulmuş numunelerin 0.1 N NaCl çözeltisi içinde yapılan EIS deney sonuçları ise Şekil 6.7'da gösterilmektedir. Bu numunelerle de ultrasonik olarak temizlenmiş dağlanmış numunelerdekine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bütün numuneler için Nyquist diyagramlarda orta ve yüksek frekans bölgesinde kapasitif bir yarım daire ile düşük frekans bölgesinde endüktif bir yarım daire ortaya çıkmaktadır. Artan işlem süresi ile bu kapasitif yarım çemberin çapı, yani yüzeydeki pasif oksit filminin direnci artmıştır (Tablo 6.3). Ayrıca nitrik asit çözeltisine daldırma işlemi, ultrasonik olarak temizlenen dağlanmış numunelere göre daha geniş kapasitif yarım daire oluşmasına yol açmıştır. Diğer bir deyişle nitrik asite daldırma işlemi, dağlanıp ultrasonik olarak temizlenmiş numunelerin klorürlü ortamlara direncinin artmasına neden olmuştur.



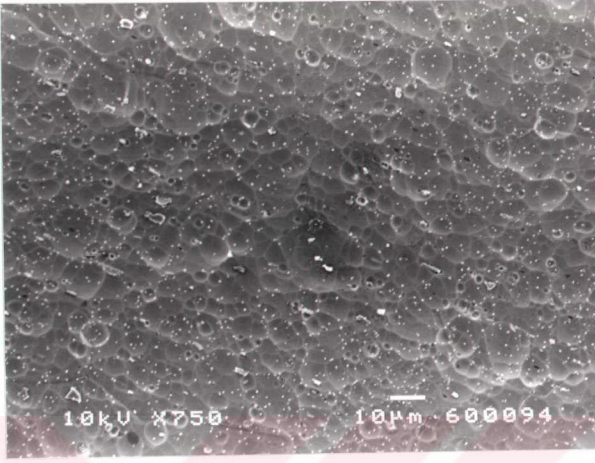
Şekil 6.7. 5 dakika dağlama işleminden sonra 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisinde (□): 5 dk., (○): 15 dk. süreyle dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemine tabi tutulmuş numune yüzeylerinin 0.1 N NaCl çözeltisinde elde edilen EIS verilerinin Nyquist gösterimleri.

### 5.1.3.3.Bakır dekorasyonu deneyleri

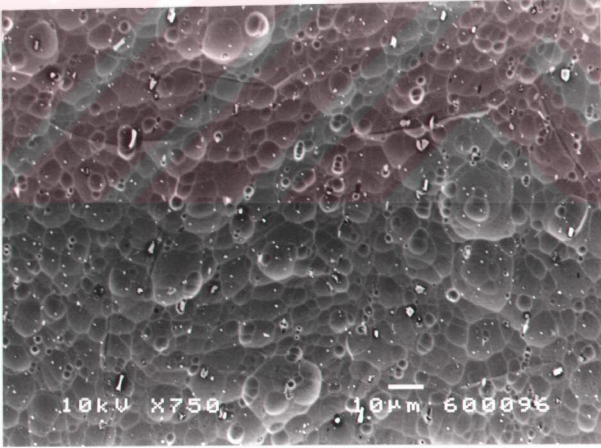
Dağlama ürünlerinin nitrik asit çözeltisinde temizleme işlemini takiben numuneler 0.1 N NaCl çözeltisine 15 dk. daldırıldıktan sonra yüzeylerindeki partiküllerin elektrokimyasal davranışlarının saptanması için bakır dekorasyonu deneyine tabi tutulmuşlardır. Şekil 5.8b-c'de gösterildiği gibi işlem süresi arttıkça bakır ile kaplanmış noktacık sayısı azalmıştır. Ayrıca sadece Al ve Si sinyali alınan partiküller üzerinde bakır dekorasyonu gözlenmezken AlFeSi üçlü bileşik partiküllerinin etrafında bakır toplanmıştır (Şekil 5.8a). Bu da AlFeSi partiküllerinin elektrokimyasal olarak aktif bölgeler oluşturduğunu, Al ve Si içeren partiküllerin ise elektrokimyasal olarak etkin olmadıklarını göstermektedir.



(a)



b)



c)

Şekil 6.8. 5 dakika dağlamadan sonra 1/3  $\text{HNO}_3$  çözeltisinde dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemine tabi tutulmuş yüzeylerin bakır dekorasyonu sonrası SEM fotoğrafları a) 5 dk., b) 15 dk., c) Bakırla dekore olmuş  $\text{AlFeSi}$  partikülleri ve dekore olmamış  $\text{Si}$  partikülleri.

#### 6.1.4. Anodizasyon öncesi işlemlerin genel sonuçları

Sonuç olarak alüminyum yüzeyinde korozyona yol açan ve alüminyum matrise göre katodik AlFeSi partiküllerinin sodyum hidroksit çözeltisinde dağlama işleminden ziyade nitrik asit çözeltisinde tutma süresiyle kontrol edilmesi mümkündür. Dağlama işleminin buna katkısı dağlama sırasında partiküllerden alüminyumun tercihli çözünmesi sonucu ortaya çıkması mümkün çok ince gözenekli yapının nitrik asit çözeltilerinde demirin tercihli çözünmesini kolaylaştırması şeklinde olabilir. Ancak kostik dağlama işlemi herne kadar partiküllerin bileşiminin kontrolünde anahtar rolü oynamasa da toz boya uygulaması için yüzeydeki ekstrüzyon izlerinin giderilmesi açısından önem taşıyacaktır. Yapılan araştırmalarda [9] iplikçik korozyonun başlamasında yüzeydeki ekstrüzyon izlerinin etkisi olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle anodizasyon öncesi dağlama işlem süresini kontrol eden parametre yüzeydeki ekstrüzyon izlerinin giderilmesi olacaktır. Nitrik aside daldırma işlem süresi ise 6063 alüminyum alaşımında bulunan demirli partiküllerdeki demirin uzaklaştırılmasını kontrol eden kademe olacaktır. Bu da büyük bir olasılıkla alaşımdaki partiküllerin boyutlarına bağlı olacaktır. Bu tezde kullanılan alaşımda 10 dakikalık işlem süresi sonunda yüzeyde hala demir saptanan iri boyutlu (8-10  $\mu\text{m}$ ) çok az sayıda AlFeSi partikülüne rastlanmakla birlikte partiküllerin büyük çoğunluğunun silisyumca zenginleşmiş partiküller olduğu görülmüştür. Partiküllerdeki demir içeriğinin kontrolünün küçük boyutlu dağılım gösteren alaşımlarda çok daha kolay olacağı tahmin edilmektedir.

#### 6.2. Anodizasyon Çalışmalarının Sonuçları

Anodizasyon çalışmalarının temel amaçları:

- a) Metallerarası faz partiküllerinin, dolayısıyla yüzey işlemlerinin, temelde sülfürik asit çözeltilerinde üretilmiş ince AA anodik filmlerinin, karşılaştırma amacıyla da DA anodik oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltilerindeki korozyon davranışına etkisinin araştırılması,
- b) Molibdat iyonu veya molibdatlı bileşikler içeren oksit filmleri üretebilmek amacıyla molibdat iyonu içeren sülfürik asit çözeltilerinde AA anodizasyon yapılması ve bu oksit filmlerinin korozyon davranışlarının incelenmesi ve molibdat iyonu içermeyen sülfürik asit çözeltilerinden elde edilen AA anodik oksit filmlerinin korozyon davranışları ile karşılaştırılması,

c) Sülfürik asit çözeltilerinde üretilmiş ince AA ve DA anodik oksit filmlerinin korozyon davranışlarının karşılaştırılması,

olarak belirlenmiştir. Bu amaçlarla yapılan deneyler aşağıdaki gibi gruplanabilir:

a) Numune hazırlamak amacıyla % 10 sülfürik asit çözeltilerinde değişik voltaj ve sıcaklıklarda AA anodizasyonu ve optimum AA anodizasyon koşullarında DA anodizasyonu.

b) Çeşitli konsantrasyonlarda molibdat iyonu içeren % 10 sülfürik asit çözeltilerinde AA anodizasyonu ve karşılaştırma amacıyla 8 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  içeren çözeltilerde DA anodizasyonu.

c) Anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin etkisini incelemek için farklı sürelerde dağlama ve dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemlerine tabi tutulmuş numunelerle % 10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde  $20^\circ\text{C}$ 'de 25  $\text{V}_{\text{rms}}$  'de AA anodizasyonu.

Bütün numune yüzeyleri, karakterize edilmeleri amacıyla SEM ile incelenmiş, korozyon dirençlerinin karşılaştırılması ve engel tabaka kalınlıklarının saptanması için 0.01 N HCl çözeltisinde EIS deneylerine, filmlerdeki gömülmemiş partiküllerin elektrokimyasal davranışları ile ilgili bilgi elde etmek amacıyla da bakır dekorasyonu deneylerine tabi tutulmuştur.

#### 6.2.1. % 10 $\text{H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde AA ve DA anodizasyonu

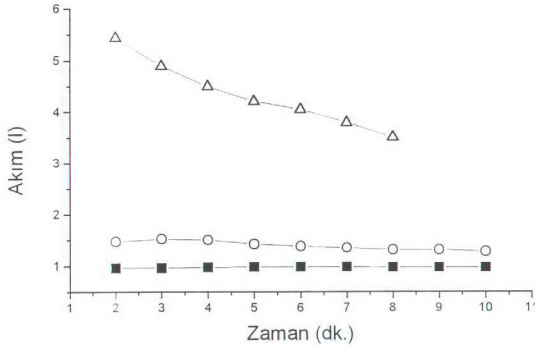
6063 alüminyum alaşımı üzerinde sülfürik asit çözeltisinde 4-5  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki oksit filmlerini mümkün olduğunca kısa sürede ancak mümkün olduğunca kolay kontrol edilebilecek şartlarda elde etmek için banyo sıcaklığı ve voltajı değiştirilerek bir dizi AA anodizasyon deneyi yapılmıştır. Bunlara ilave olarak karşılaştırma yapmak amacıyla belirlenen optimum AA anodizasyon şartlarında DA anodizasyon deneyi ile de numune hazırlanmıştır. Çeşitli sıcaklık ve voltajlarda elde edilen sonuçlar Tablo 6.5'de verilmektedir. Bu tabloda sözü edilen N ve L numuneleri trafonun iki ucundan elde edilen numunelerdir. Deney sonuçlarının her zaman aynı şekilde karşılaştırılabilmesi için trafo uçları N ve L olarak adlandırılmıştır. Tablo 6.5'deki sonuçlara göre AA anodizasyonda trafonun N ve L ucundan elde edilen oksit filmi kalınlıkları arasında çok fazla olmasa da bir miktar fark (0.1-0.9 $\mu\text{m}$ ) olduğu saptanmıştır. N veya L ucundan birinin üzerinde daha kalın oksit filminin oluşmasının tamamen tesadüfi olduğu gözlenmiştir.

Tablo 6.5. Çeşitli sıcaklık ve voltajlarda elde edilen AA anodizasyon oksit film kalınlıkları.

| Voltaj ( $V_{rms}$ ) | Sıcaklık ( $^{\circ}C$ ) | Süre (dk) | N ucu film kalınlığı ( $\mu m$ ) | L ucu film kalınlığı ( $\mu m$ ) |
|----------------------|--------------------------|-----------|----------------------------------|----------------------------------|
| 16                   | 20                       | 10        | 2.7                              | 2.4                              |
| 20                   | 20                       | 10        | 4.3                              | 4.5                              |
| 20                   | 20                       | 20        | 8.7                              | 8.4                              |
| 25                   | 20                       | 7         | 6.7                              | 6.6                              |
| 25                   | 20                       | 10        | 9                                | 7.9                              |
| 25                   | 20                       | 20        | 18.1                             | 17.1                             |
| 30                   | 20                       | 5         | 9                                | 9.4                              |
| 30                   | 20                       | 7         | 13.4                             | 14                               |
| 30                   | 20                       | 10        | 17.3                             | 17.4                             |
| 20                   | 25                       | 10        | 5.2                              | 5.3                              |
| 20                   | 25                       | 20        | 10.8                             | 10.8                             |
| 20                   | 25                       | 30        | 13.7                             | 13.3                             |
| 25                   | 25                       | 7         | 6.9                              | 6.6                              |

Anodizasyon öncesinde bütün numuneler %5  $Na_2CO_3$ +%5  $Na_3PO_4$  ( $55^{\circ}C$ ) çözeltisinde 5 dakika yağ giderme, %5  $NaOH$  ( $55^{\circ}C$ ) çözeltisinde 5 dakika dağlama, 1/3  $HNO_3$  çözeltisinde 5 dakika dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemine tabi tutulmuşlardır.

Bu sonuçlara göre beklendiği gibi banyo sıcaklığı ve voltajı arttıkça elde edilen oksit filmi kalınlığı da artmaktadır. Ancak oksit oluşum hızı üzerinde banyo voltajının artırılmasının banyo sıcaklığının artırılmasından daha etkin olduğu gözlenmiştir. Örneğin hücre voltajı 20  $V_{rms}$ 'den 25  $V_{rms}$ 'e çıkarıldığında 10 dakikada elde edilen oksit tabakası kalınlığı 4.5  $\mu m$ 'dan 8 $\mu m$  civarına artarken, banyo sıcaklığının  $20^{\circ}C$ 'den  $25^{\circ}C$ 'ye çıkarılması 20  $V_{rms}$  hücre voltajında 10 dakikada elde edilen oksit tabakası kalınlığını 4.5  $\mu m$  'dan 5.3  $\mu m$  'a arttırabilmiştir.



Şekil 6.9. % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20°C) AA anodizasyonda farklı hücre voltajlarında elde edilen akım-zaman grafikleri. (■): 20 V<sub>rms</sub>, (○): 25 V<sub>rms</sub>, (Δ): 30 V<sub>rms</sub>

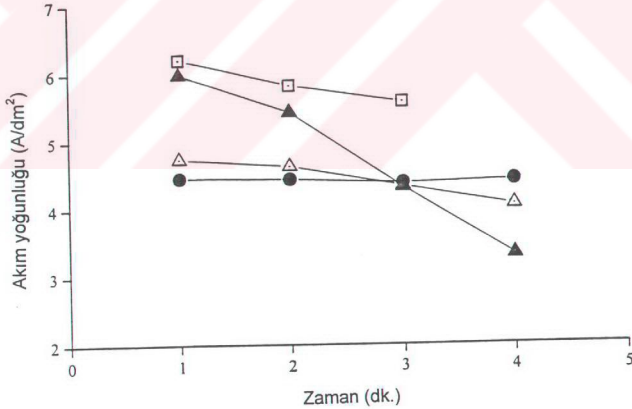
Şekil 6.9'da farklı hücre voltajlarında 20°C banyo sıcaklığında elde edilen zaman-akım yoğunluğu eğrileri verilmektedir. Bu eğrilerden hücre voltajı azaldıkça akım yoğunluğunun azaldığı ve 10 dakikalık anodizasyon süresi boyunca daha kararlı kaldığı görülmektedir. En yüksek oksit oluşum hızının elde edildiği 30 V<sub>rms</sub>'lik hücre voltajında akım yoğunluğu ilk dakikalarda oldukça yüksek iken zaman içinde giderek azalmaktadır. Ayrıca banyo sıcaklığı kontrol edilmesine rağmen çok hızla artmıştır (10 dakikada 4°C'lik bir artış kaydedilmiştir). 20 ve 25 V<sub>rms</sub> değerleri için akım yoğunluğu anodizasyon süresi boyunca sabit kalmıştır. Banyo sıcaklığı ise her iki voltaj için de kontrol edilebilir boyutlarda olmuştur. Ancak 25 V<sub>rms</sub>'de 4-5 µm kalınlığındaki oksit filmi 3-4 dakikada elde edilebildiği ve 20°C sıcaklık da daha kolay kontrol edilebildiği için üzerinde çalışmaların gerçekleştirileceği oksit filmleri bu voltaj ve sıcaklıklarda üretilmiştir.

Aynı şekilde karşılaştırma yapma amacıyla DA anodizasyon filmleri de 20°C'de ve 25 V'da elde edilmiştir. Bu deneylerde anodizasyonun ilk başında hücre voltajı 25 V iken kısa bir süre sonra 21 V'a düşmüş akım değeri ise 1.78 A değerine ulaşmıştır. Bu değerler anodizasyonun kalan süresi boyunca da sabit kalmışlardır. Yaklaşık 5 µm 'luk bir oksit filmi üretmek ise 3-4 dakika sürmüştür.

### 6.2.2. Çeşitli konsantrasyonlarda molibdat iyonu içeren % 10 $\text{H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde AA ve DA anodizasyonu

Sülfürik asit AA anodizasyon çözeltilerine molibdat iyonu ilavesiyle temel olarak molibdat veya molibdatlı bileşikler içeren oksit filmleri üretilebilmesi amaçlanmıştır. Bu iyonların anodizasyona etkilerinin araştırılması ise yan amaçtır.

Sülfürik asit çözeltisine 5.7 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ilavesi anodizasyon hızını arttırırken hücreden gelen hidrojen sülfür kokusunun da büyük ölçüde kaybolmasını sağlamıştır. Artan molibdat konsantrasyonu (8 ve 40 g/l) ise anodizasyon hızının daha da artmasına neden olmuştur (Şekil 6.10). Ancak 8 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  içeren çözeltide akım yoğunluğu anodizasyonun ilk başlangıcında oldukça yüksek iken anodizasyonun ilerleyen süreçlerinde azalmaya devam etmiş hatta molibdat iyonu içermeyen sülfürik asit çözeltisinde oluşan akım yoğunluğunun da altına geçmiştir. 40 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  içeren çözeltide elde edilen akım yoğunluklarının ise oldukça yüksek olduğu görülmekte ve yine anodizasyon süresi ile düşme eğilimi taşımaktadır.



Şekil 6.10. Çeşitli konsantrasyonlarda  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  içeren % 10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltilerde 25  $V_{\text{rms}}$  ve 20°C de elde edilen zaman-akım yoğunluğu grafikleri. (●): %10  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (Δ): %10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5.7 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; (▲): %10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 8 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; (□): %10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 40 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$

Molibdat iyonlarının DA anodizasyonunu da etkileyip etkilemediğini saptamak için sadece 8 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  içeren %10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde 25 V , 20° C'de DA anodizasyonu yapılmıştır. Molibdat ilavesi DA anodizasyon hızını da etkilemiştir. Molibdat iyonu içermeyen çözeltide 5 µm kalınlığındaki oksit filmi yaklaşık 3 dakika 45 saniyede elde edilirken aynı kalınlıktaki oksit filmi molibdat iyonu içeren çözeltide yaklaşık 2.5 dakikada elde edilmiştir.

### 6.2.3. Anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin AA anodik oksit filmlerine etkisi

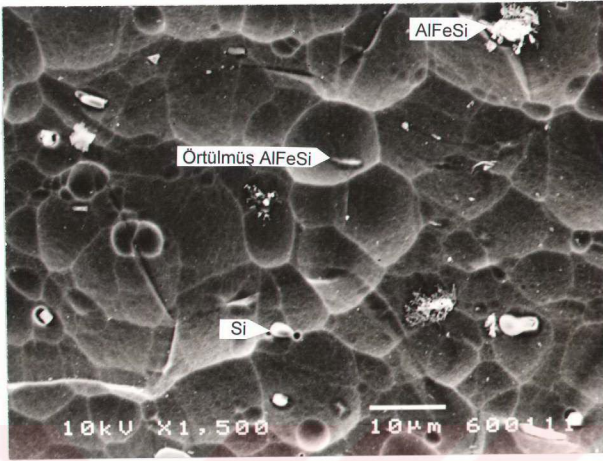
#### 6.2.3.1. SEM incelemeleri

Anodizasyon öncesinde 5'er dakikalık yağ alma, dağlama ve dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemlerine tabi tutulmuş numuneler yüzeyinde, AA anodizasyonu ile %10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içinde elde edilen 4-5 µm'luk anodik oksit tabakalarının SEM incelemelerinde bazı partiküllerin oksit filmi içinde gömüldükleri gözlenirken 6-7µm büyüklüğündeki bir kısım partikülün oksit filmi tarafından tamamen kapatılmadığı gözlenmiştir (Şekil 6.11a). Oksit filmi tarafından tamamen kaplanmamış partiküllerin büyük bir çoğunluğunun AlFeSi içeren partiküller olduğu saptanmıştır. Ancak bir kısmı yüzeyden görünen ve sadece Si ve Al sinyali alınan partiküller de vardır. Oksit filmi içine tamamen gömülmeyen partiküller ile oksit filmi arayüzeyinde uyumlu bir oksit filmi büyümesi gözlenmiştir (Şekil 6.11b). Diğer bir deyişle oksit filmi/partikül ara yüzeyinde herhangi bir aralık oluşmamıştır.

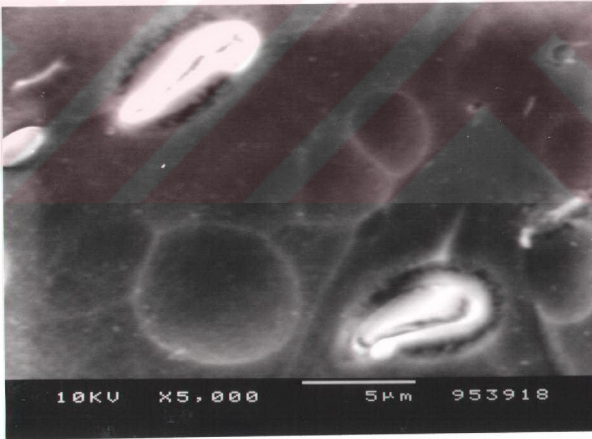
Uzun süreli (10 dk) dağlanmış ve kısa süreli (5 dk.) nitrik asit çözeltisinde tutulmuş numune yüzeylerinde oluşturulan oksit filminde Al ve Si'li partiküllerle birlikte çok sayıda AlFeSi partikülüne rastlanırken kısa süreli (5 dk.) dağlanmış ve uzun süreli (10dk.) nitrik asit çözeltisinde tutulmuş numunedeki oksit filminde daha az sayıda AlFeSi partikülü ve çok sayıda Al ve Si içeren partikül belirlenmiştir.

#### 6.2.3.2. Bakır dekorasyonu deneyleri

AA anodik oksit filmlerinde bakır dekorasyonu sonucunda bakır ile kaplanan tüm partiküllerin Fe içerdiği gözlenmiştir. Fe içermeyen Al ve Si sinyallerinin alındığı tüm partiküllerin ise bakır ile kaplanmadığı belirlenmekle birlikte bakır ile dekore olmayan bazı Fe içeren partiküller de saptanmıştır. Yani oksit filmi yüzeyinde elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin oluşumuna yol açan tüm partiküller demir içeren AlFeSi partikülleridir (Şekil 6.12).

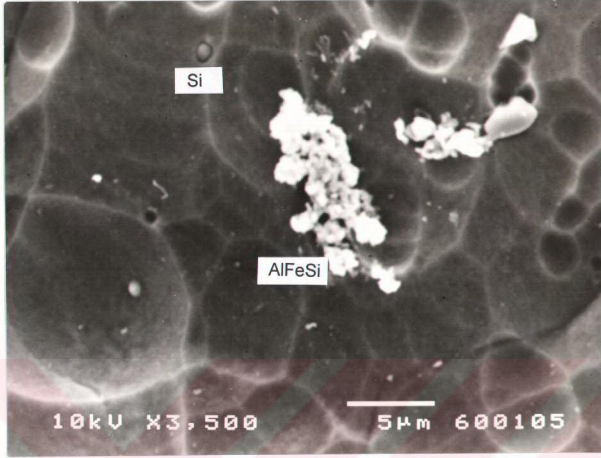


a)



b)

Şekil 6.11. a) % 10  $H_2SO_4$  çözeltisinde 25  $V_{rms}$  ve 20°C de AA anodizasyonla elde edilen 4-5  $\mu m$  kalınlığındaki oksit filmindeki partiküller, b) Partikül/oksit filmi arayüzeyi.



Şekil 6.12. AA oksit filmlerinde bakır dekorasyonu sonrasında, bakırla dekore olmuş AlFeSi ve bakırla dekore olmamış Si'ca zenginleşmiş partiküller.

Kısa süre (5 dk.) dağlanmış + uzun süre (10 dk.) nitrik asit çözeltisinde tutularak ön yüzey işlemi görmüş numunelerde AA anodizasyonundan sonra yine anodize edilmemiş numuneler gibi çok sayıda dekore olmamış sadece Si ve Al sinyali alınan partikül olduğu gözlenmiştir. Uzun süre dağlanmış+ kısa süre nitrik asit çözeltisinde tutulmuş numunede ise tersine Fe, Si ve Al sinyali alınan partikül sayısı çok daha fazladır. Ve bu partiküllerin pek çoğu bakır ile kaplanmıştır. Bu yüzeylerde yapılan incelemelerde yukarıdaki gözlemi kabaca sayılara dökmek için rastgele seçilen yaklaşık  $250 \times 200 \mu\text{m}^2$  'lik 30 alanda yapılan sayımlarda ilk numunede 30 civarında bakırla kaplanmış partiküle rastlanırken ikinci numunede bu sayı 50'den daha fazladır.

Bu sonuçlar, 6063 alüminyum alaşım yüzeyinde üretilmiş ince AA anodik oksit filmlerindeki partiküllerin dağılımlarının ve , bileşimlerinin anodizasyon öncesi yüzey işlemleri ile kontrol edilebildiğini göstermektedir. Anodizasyon öncesinde daha uzun süre nitrik asit çözeltisinde tutulmuş numunelerde üretilen oksit filmlerinde,

anodizasyon öncesinde olduğu gibi, bakır dekorasyonu ile elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin oluşumuna yol açan, çok daha az sayıda  $AlFeSi$  partikülüne rastlanmaktadır.

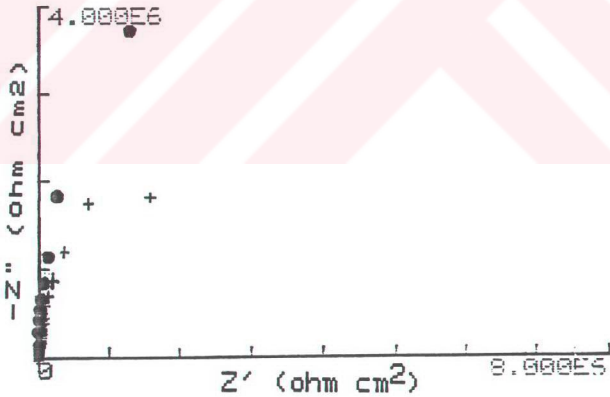
#### 6.2.3.3. EIS deneyleri

Bu deneyler anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin, dolayısıyla metallerarası faz partiküllerinin sülfürik asit çözeltilerinde üretilmiş ince oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltilerinde korozyon direncine etkisinin araştırılması amacıyla yapılmıştır.

Anodik oksit tabakalarının empedans verilerinin değerlendirilmesinde kullanılan eşdeğer devre elemanları genelde anodik oksit tabakasının engel tabakasının kapasitansını ve direncini temsil eden sırasıyla  $C_{bt}$  ve  $R_{bt}$ ; gözenekli oksit tabakasının gözenek direncini ve gözenekli tabakanın kapasitansını temsil eden  $R_g$  ve  $C_{ok}$  elemanlarından oluşmaktadır. Literatürde, bu elemanlar göz önüne alınarak kapatma işlemi görmüş ve görmemiş anodik oksit tabakalarının çeşitli çözeltilerdeki empedans davranışlarının açıklanması için çeşitli eşdeğer devreler ileri sürülmüştür [78-80, 83-93]. Ancak kapatma işlemi görmemiş ve sulu bir çözelti ile dolu olan gözenekleri olan anodik oksit filmleri için kapasitans değeri Hoar ve Wood tarafından [91] yaklaşık  $0.001 \mu F/cm^2$  olarak tahmin edilmiştir. Böyle bir kapasitans değerinin gözlenmesinin ise ancak 10 MHz'i aşan frekans değerlerine çıkıldığında mümkün olduğu kaydedilmektedir. Ancak, teknolojik olarak mevcut elektrokimyasal empedans donanımı (maksimum 0.1 MHz) ile bu kadar yüksek frekanslara çıkmak mümkün olmamaktadır. Bu nedenle mevcut EIS donanımıyla kapatma işlemi görmemiş anodik oksit tabakalarının gözenek boyutu, hücre hacmi ve hücre duvarı kalınlığı hakkında bilgi elde etmek mümkün olmamaktadır [92]. Elde edilen empedans spektralarının, orta ve düşük frekans bölgelerinde temel olarak gözenekli tabakadan ziyade engel tabakanın katkısı ile oluştuğu ileri sürülmektedir [91]. Ancak EIS verilerinin düşük frekans bölgesinde ortaya çıkan değişiklikler göz önüne alınarak değişik şekilde anodize edilmiş filmlerin toplam korozyon performansını karşılaştırmanın mümkün olabileceği de belirtilmektedir [89]. Ayrıca bu tez çalışmasının ön deneylerinde aynı voltaj ve sıcaklıkta çok kısa süre (1 dakika) anodize edilmiş numune ile uzun süre (20 dakika) anodize edilmiş numunenin spektraları arasında sadece düşük frekanslarda belirgin bir farklılık gözlenmiştir. Dolayısıyla 4-5  $\mu m$  kalınlığındaki oksit filmi spektralarının düşük frekans bölgesindeki empedans değerlerinin sadece engel tabakanın katkısıyla değil aynı zamanda gözenekli tabaka direncinin de katkısıyla oluştuğu izlenimi

edinilmiştir. Dolayısıyla anodize tabakaların EI spektralarından gözenekli tabaka hakkında (gözenek boyutu vs. gibi) doğrudan bilgi elde edilemese bile yüzeydeki toplam film direnci hakkında düşük frekans bölgesindeki değişimlerden bilgi elde etmek mümkün olacaktır. Bu nedenle, bu tez çalışmasında, anodize edilmiş numunelerin toplam oksit tabakası korozyon dirençlerinin karşılaştırılması EI spektralarının düşük frekans bölgelerinde elde edilen empedans değerlerindeki değişimler gözlenerek yapılmıştır.

Anodizasyon öncesi yüzey ön işlemlerinin AA anodizasyonla üretilmiş ince anodik oksit filmlerine etkisini araştırmak için iki farklı yüzey işlemi görmüş numune grubu üzerinde deneyler yapılmıştır. İlk grup numune% 5 NaOH (55°C) içinde kısa süreli (5 dk.) dağlandıktan sonra 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisi içinde uzun süreli (10 dk) dağlama ürünlerini temizleme (desmutting) işlemine tabi tutulmuştur. Diğer grup numuneye ise uzun süreli (10 dk) dağlama ve kısa süreli (5 dk) dağlama ürünlerini temizleme işlemleri uygulanmıştır. Bu numuneler ile 0.01 N HCl çözeltisi içinde yapılan EIS deneylerinin sonuçları Şekil 6.13'de verilmektedir.



Şekil 6.13. (●):10 dk. dağlama+5 dk 1/3 HNO<sub>3</sub> işlemi, (+):5 dk. dağlama+10 dk 1/3 HNO<sub>3</sub> işlemi uygulandıktan sonra 20°C de 25 V<sub>rms</sub> de % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de AA anodize edilmiş numunelerin 0.01 N HCl çözeltisinde ilk 20 dk. sonunda elde edilen EI verilerinin Nyquist gösterimleri.

Farklı sürelerle anodizasyon öncesi yüzey işlemi gördükten sonra yüzeyinde anodik oksit filmi oluşturulmuş bu numunelerin 0.01 N HCl çözeltisinde ilk 20 dakika sonunda elde edilen empedans verilerinin Nyquist diyagramları büyük ölçüde kapanmamış kapasitif yarım daireden oluşmaktadır. Buna göre uzun süre dağlanmış ve kısa süre nitrik asitte tutulmuş numune yüzeyinde oluşturulmuş oksit filmi daha düşük toplam empedans gösterirken kısa süre dağlanmış ve uzun süre nitrik asit çözeltisinde tutulmuş numune daha yüksek toplam empedans göstermiştir. Başka bir deyişle uzun süre nitrik asit içinde tutulmuş numune ilk 20 dk içinde 0.01 N HCl çözeltisinde daha yüksek korozyon direncine sahiptir.

#### **6.2.4. Molibdat iyonu içeren ve içermeyen sülfürik asit çözeltilerinden elde edilen AA anodik oksit filmlerinin incelenmesi**

Bu bölümde amaç molibdat iyonu içeren ve içermeyen sülfürik asit çözeltilerinden AA anodizasyonla elde edilen oksit filmlerinin karşılaştırılmasıdır.

Molibdat iyonları, AA anodizasyonu ile oluşturulan oksit filmlerinde oluşan sarı renklenmeyi ve anodizasyon sırasında ortaya çıkan keskin  $H_2S$  kokusunu önlemek amacıyla katkı maddesi olarak sülfürik asit çözeltilerinde daha önce kullanılmış ve başarılı sonuç alınmıştır [36]. Ancak, Kape bu çalışmasında buna ilave olarak, sadece bu filmlerin aşınma direnci ile molibdat iyonu içermeyen çözeltilerde elde edilen oksit filmlerinin aşınma direncini de karşılaştırmıştır. Molibdatlı çözeltilerde oluşan filmlerin nodüllü bir yapı gösterdiğini kaydetmesine rağmen bu oksit filmlerinin bileşimi hakkında ise bir bilgi vermemiştir. Literatürde molibdat iyonu içeren çözeltilerde oluşan oksit filmleri ile molibdat iyonu içermeyen sülfürik asit çözeltilerinden elde edilen filmlerinin klorürlü çözeltilerde , özellikle seyreltik HCl çözeltilerinde, korozyon dayanımlarının karşılaştırılması ilgili hiç bir çalışmaya da rastlanmamıştır. Ayrıca son yıllarda AA anodizasyonda katkı maddelerinin anodizasyon üzerine etkileri yoğun bir şekilde araştırılmasına [33-49] rağmen bu çözeltilerden elde edilen filmlerin korozyon davranışlarının karşılaştırılması ile ilgili hiç bir çalışma yapılmamıştır. Bu açıardan bakıldığında, bu çalışmada elde edilen bulgular bu boşlukları doldurmada önemli bir adım olacaktır.

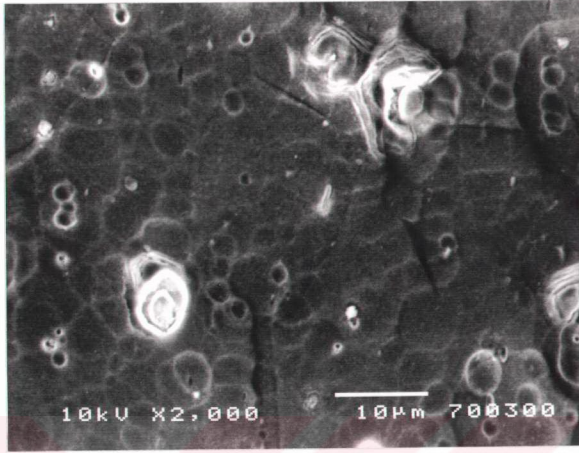
#### 6.2.4.1. SEM ve oksit bileşimi incelemeleri

SEM incelemeleri, molibdat iyonu içeren sülfürik asit çözeltilerinden AA anodizasyonla elde edilen oksit filmlerinde, molibdat iyonu içermeyen çözeltilerden elde edilenlerden farklı olarak , çok sayıda, yapısı oksit filminden farklı partikül benzeri yapıların yani nodüllerin oluştuğunu göstermiştir. Ancak, EDS analizleri ile bu yapılar ve oksit filmi arasında belirgin bir bileşim farkı saptanamamıştır.

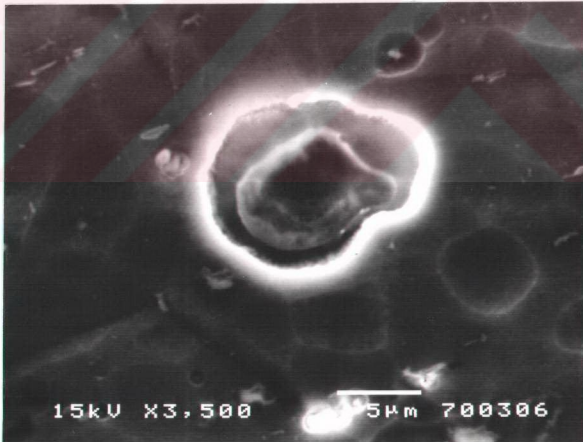
Bu nodüllerin 0.01N HCl çözeltisinde başlangıçta nasıl davrandığını açıklığa kavuşturmak için bir numune 1 saat sonra çözeltiden alınarak SEM ile incelendiğinde nodüllerin etrafında çok az da olsa çözünmenin başladığı gözlenmiştir. Aynı şekilde, bakır dekorasyonu deneylerinde de bu nodüllerin etrafının belirgin olarak çözündüğü belirlenmiştir (Şekil 6.14).

Oksit filminde oluşan ilk çatlakların büyük bir olasılıkla bu nodüllerden başladığı izlenimi edinilmiştir. 20 saat sonunda çözeltiden alınan numune yüzeyinde gözlenen bu tür bölgelerin etrafından yayılan çok çatlaklı oksit filmi çözünme morfoloji bu izlenimi güçlendirmiştir (Şekil 6.15a). Molibdat iyonu içermeyen sülfürik asit çözeltilerinden elde edilen oksit filmlerinde 20 saat sonunda ortaya çıkan çözünme morfolojisi ise yine çatlaklı bir yapı göstermekle beraber molibdatlı çözeltilerden elde edilenlerden farklı bir desen vermiştir (Şekil 6.15a, b). Ayrıca, 20 saat 0.01 N HCl çözeltisinde tutulan her iki grup numunede de bu çatlaklı oksit filmi yüzeyinde metallerarası partiküllerin de büyük ölçüde çözündüğü gözlenmiştir. Bu numelerde yapılan oksit filmi kalınlığı ölçümleri oksit filmlerinin de kısmen çözünmüş olduğunu göstermiştir. Toplam oksit filmi kalınlığı, molibdatlı çözeltilerde elde edilen oksit filmlerinde % 33 oranında, molibdatsız çözeltilerden elde edilenlerde ise % 13 oranında azalmıştır.

0.01 N HCl çözeltisine 8 gün maruz kalan, hem molibdatlı hem de molibdatsız çözeltilerden elde edilen oksit filmleri tamamen çözünmüş ve çıplak alüminyum ana yapıda oyuklar oluşmuştur. Sadece sülfürik asit çözeltilerinde oluşturulan oksit filmlerinden geriye kalan yüzeyler üzerinde oluşan oyukların küçük ve derin (Şekil 6.16a), molibdatlı çözeltiden elde edilenlerde ise daha sığ ancak daha geniş olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.16b).

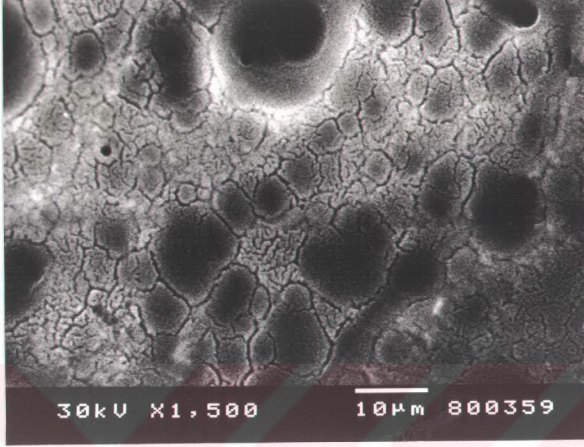


a)

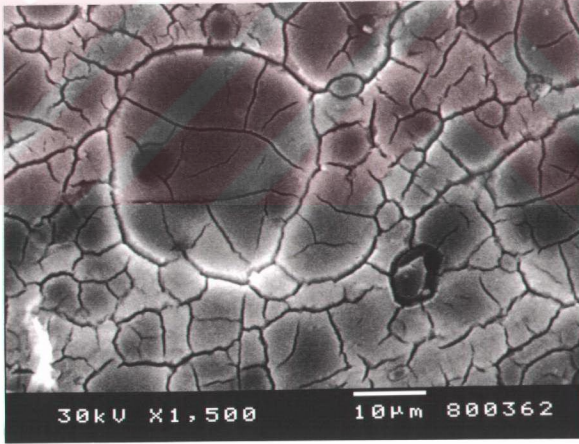


b)

Şekil 6.14. a) %10  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +8g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  çözeltisinde 25  $V_{\text{rms}}$  ve 20°C de elde edilen oksit filmlerindeki nodüllü yapı, b) bakır dekorasyonu sırasında etrafı çözülmüş ancak bakırla dekore olmamış bir nodül.



a)



b)

Şekil 6.15. a) %10  $H_2SO_4$ , b) % 10  $H_2SO_4$ +8g/l  $Na_2MoO_4$  çözeltilerinde  $20^\circ C$  ve  $25V_{rms}$  de anodize (AA) edilmiş numunelerin 20 saat süreyle 0.01 N HCl çözeltisine maruz kalması sonucunda yüzeylerde ortaya çıkan çözünme morfolojileri.

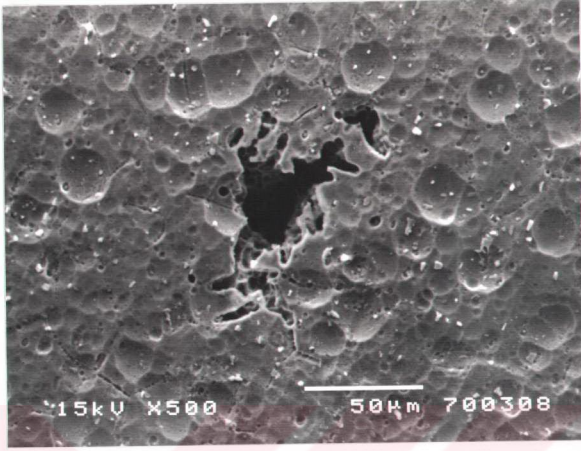
**Oksit filmi bileşimi:** Molibdat içeren sülfürik asit çözeltilerinde elde edilen AA anodik oksit filmlerinin molibden içeriğinin saptanması için SEM EDS, Auger Elektron Spektroskopisi (AES), X-ray Floresans (XRF) gibi analiz teknikleri kullanılmış ancak oksit filmlerinin molibden içeriği konusunda çelişkili sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 6.6 % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+8 g/l Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen oksit filminin farklı derinliklerinden alınan AES analiz sonuçları (%(at.) Mo).

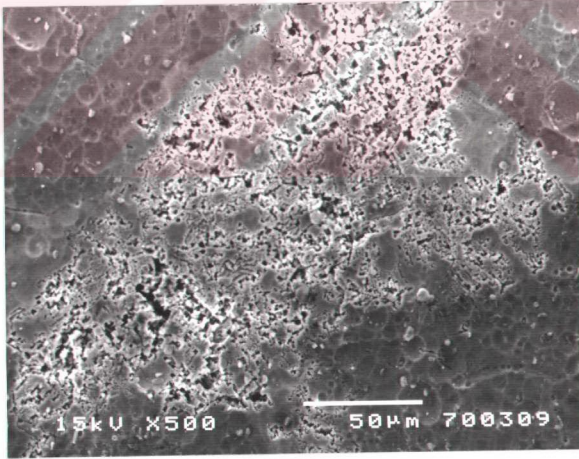
| Numune kodu | Derinlik (nm) | Al   | Si  | S   | Mo  | C   | O    |
|-------------|---------------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| N           | 0             | 40.1 | 1.7 | 0.6 | 0.0 | 0.3 | 57.4 |
|             | 24            | 42.2 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 57.2 |
| L           | 9             | 38.0 | 4.2 | 0.8 | 0.0 | 0.0 | 56.9 |
|             | 24            | 42.9 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 56.6 |

SEM EDS analizlerinde kükürt-K ve molibden-L pikleri 10 kV hızlandırma voltajında çıkaştığı için 30 kV hızlandırma voltajında EDS analizi yapılmıştır. Bu voltajda herhangi bir kükürt piki ile çakışmayan Mo-K $\alpha$  pikinden de sinyal almak mümkün olmuştur. Bu analizlerde molibdat iyonu içeren çözeltilerde üretilen oksit filmlerinde % (ağırlık) olarak 0.77 ile 2.62 arasında Mo saptanmakla beraber kullanılan diğer analiz teknikleri (Auger Electron Spectroscopy (AES), X-ray Fluoreance (XRF)) ile çelişkili sonuçlar elde edilmiştir. AES ile yapılan analizler Tablo 6.6 da verilmektedir. Çelik bilye ile oksit filmi yüzeyi aşındırılarak filmin dış ve iç yüzeyinden alınan analizlerde Mo'e rastlanmamıştır. Ancak bu analiz yönteminde de kükürt ve molibden pikleri üst üste çakışmaktadır. Oksit filmi bileşiminde herhangi bir şekilde Mo olup olmadığını saptamak için XRF kullanılmış, buna göre bu filmlerde eser miktarda Mo'e rastlanmıştır.

Ne yazık ki gerek EDS gerekse AES tekniklerinde kükürt (S<sub>K</sub>) ve molibden (Mo<sub>L</sub>) pikleri çakışmaktadır. Bu da yapılan analizlerde elde edilen verilerin yorumlanmasını güçleştirmiştir.

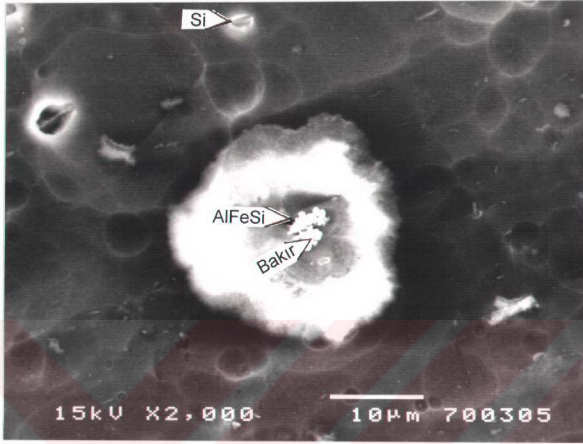


a)



b)

Şekil 6.16. a ) %10  $H_2SO_4$ , b) % 10  $H_2SO_4$ +8g/l  $Na_2MoO_4$  çözeltilerinde anodize edilmiş numunelerin 8 gün süreyle 0.01 N HCl çözeltisine maruz kaldıktan sonra yüzeylerinde oluşan tipik oyuk morfolojileri.



Şekil 6.17. % 10  $H_2SO_4$ +8g/l  $Na_2MoO_4$  çözeltilerinde AA anodizasyonla elde edilmiş oksit filmlerinde bakırla dekore olan AlFeSi partikülü ve bakırla dekore olmayan Si ca zenginleşmiş partikül.

#### 6.2.4.2. Bakır Dekorasyonu

Molibdat iyonu içeren ve içermeyen çözeltilerde elde edilen AA anodik oksidasyon filmlerinde bakır ile kaplanan noktacıklarda Al ve Si ile birlikte Fe saptanırken, sadece Si ve Al içeren partiküllerin ise bakırla dekore olmayan partiküller olduğu gözlenmiştir. Anodize edilmiş numunelerde, anodizasyon işlemi görmemiş yüzeylerden farklı olarak, bakır partiküllerin üzerinde toplanmıştır (Şekil 6.17).

Molibdatlı çözeltilerde elde edilen oksit filmlerinde, molibdat içermeyen çözeltilerden elde edilen oksit filmlerine nazaran çok daha fazla sayıda bakırla kaplanmış AlFeSi partikülü olduğu gözlenmiştir. Ancak, molibdatlı çözeltilerin oksit filmlerinde oluşan nodüllerin etraflarında çözünme bölgeleri gözlenmesine rağmen bu nodüllerin etrafında veya üzerlerinde herhangi bir bakır dekorasyonuna rastlanmamıştır.

#### 6.2.4.3. EIS deneyleri

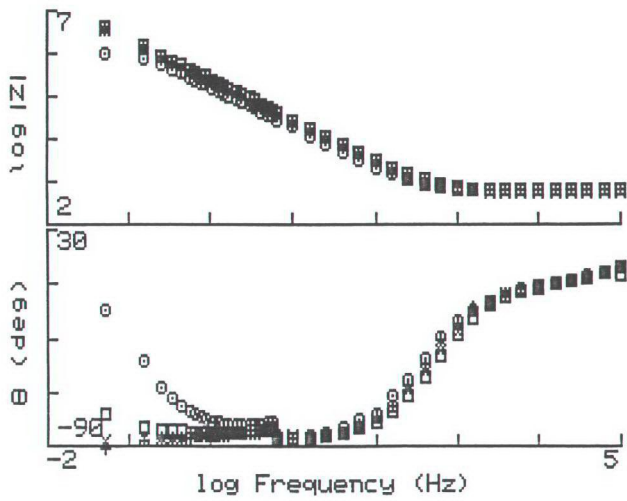
Molibdat iyonu (8g/l) içeren ve içermeyen % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde AA anodizasyon ile üretilen ince (5 µm civarında) oksit filmlerinin korozyon davranışlarının karşılaştırılabilmesi amacıyla, numuneler 8 gün süreyle 0.01N HCl çözeltisinde tutulmuş ve 20 dk, 1 ,20, 24, 48 saat ve 8 gün sonunda EI ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen spektraların Bode gösterimleri Şekil 6.18'de görülmektedir.

Daha önce bölüm 6.2.3.3' de de açıklandığı gibi, gözenekleri kapatılmamış anodik oksit tabakalarının EI spektralarında ortaya çıkan bu kapasitif davranış engel tabakanın katkısıyla oluşmaktadır. Literatürde, kapatılmamış anodik oksit tabakaları için elde edilen bu tip EI spektraları için verilen eşdeğer devre modellerinde direnç çizgisi, çözelti direnci; R<sub>e</sub>; ve kapasitif çizgi ise engel tabaka kapasitansı; C<sub>et</sub>, ile temsil edilmektedir [92]. Engel tabaka birbirine paralel iki düzlemde oluşan bir kapasitöre benzetilebilir ve kapasitansı aşağıdaki formülle verilir [82-83]:

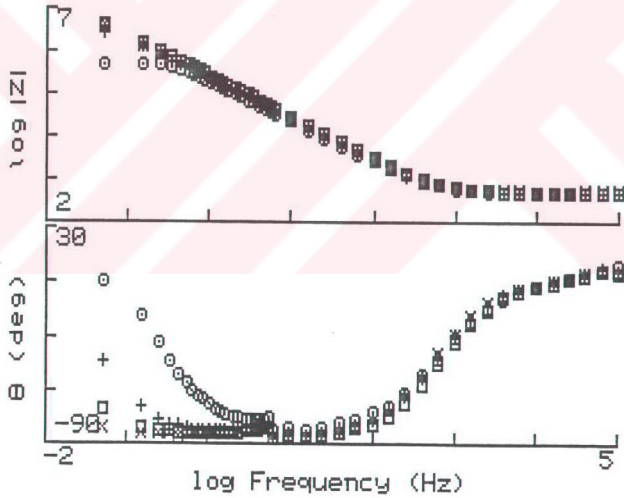
$$C_{ok} = \epsilon_0 \kappa A / t \quad (5.1)$$

Burada  $\epsilon_0$ ; boşluğun dielektrik sabiti (8,85×10<sup>-12</sup> F/m);  $\kappa$ , oksit tabakasının dielektrik sabiti; A (cm<sup>2</sup>), alan; t (cm), oksit tabakasının kalınlığıdır. Eğer oksit tabakasının dielektrik sabiti bilinirse EI verilerinden elde edilen kapasitans değeri yardımı ile engel tabaka kalınlığını hesaplamak mümkün olabilir. Ancak, literatürde engel tabakayı oluşturan oksit filmleri için verilen dielektrik sabitleri 4.5 ile 12 arasında değişmektedir [83]. Bu nedenle hesaplanan engel tabaka kalınlıkları da geniş bir aralıkta değişecektir. Ancak, bu çalışmada engel tabaka kalınlığının hesaplanması temel amaç değildir. Bu nedenle, sadece karşılaştırma yapmak amacıyla en yüksek dielektrik sabiti olan 12 ve 10 Hz frekans değerine karşılık gelen mutlak empedans değerleri göz önüne alınarak engel tabaka kalınlıkları hesaplanmıştır. Bu tez çalışmasında amaç hem farklı çözelti (molibdatlı ve molibdatsız) ve farklı yöntemle (AA ve DA) elde edilmiş oksit filmlerinde başlangıçta oluşan engel tabaka kalınlıkları hakkında yaklaşık bir fikir edinmek hem de bu oksit filmlerinde oluşmuş olan engel tabakalarında 0.01 N HCl çözeltisinde zaman içinde ortaya çıkan değişimlerini karşılaştırmaktır.

Bütün çözeltilerde, ilk 20 dk. ve 1 saat sonunda üst üste çıkan, yüksek frekans bölgesindeki bir direnç çizgisi ile orta ve yüksek frekans bölgesindeki kapasitif



a)



b)

Şekil 6.18. a) % 10  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , b) % 10  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +8g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  çözeltilerinde anodize (AA) edilmiş numunelerin 0.01 N HCl çözeltisinde ( $\square$ ):1, (x): 20, (+): 24, ( $\circ$ ): 48 saat sonunda elde edilen EI verilerinin Bode gösterimleri.

çizgiden oluşan spektralar elde edilmiş ve spektralarda 1 saat sonunda herhangi bir değişikliğin ortaya çıkmadığı gözlenmiştir. Bütün numuneler, deney başlangıcında düşük frekans bölgesinde birbirine çok yakın empedans değerleri vermiştir.

0.01 N HCl çözeltisine maruz kalan, molibdatlı ve molibdatsız çözeltilerde 20°C'de ve 25  $V_{rms}$  elde edilen oksit filmlerinin deneyin başlangıcında (ilk 20 dk. içinde) hesaplanan engel tabaka kalınlıkları Tablo 6.7'de verilmektedir. Bu tabloya göre molibdatlı çözeltilerden elde edilen AA anodik filmlerde molibdatsız çözeltilere göre trafo uçlarından birinde çok az da olsa daha kalın engel tabaka oluşmuştur. Trafonun N ve L ucuna bağlı numunelerin engel tabaka kalınlıkları arasında da 5-10 Å civarında fark olduğu görülmüştür.

Tablo 6.7. Molibdatsız ve molibdatlı % 10  $H_2SO_4$  çözeltilerinden 20°C ve 25  $V_{rms}$ 'de elde edilen AA anodik oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisinde 20 dak., 24 saat ve 48 saat sonunda ölçülen empedans verilerinden hesaplanan engel tabaka kalınlıkları.

| Engel tabaka kalınlığı          | 20 dakika |      | 24 saat |      | 48 saat |      |
|---------------------------------|-----------|------|---------|------|---------|------|
| Anodizasyon Çözeltisi           | N (Å)     | L(Å) | N(Å)    | L(Å) | N(Å)    | L(Å) |
| % 10 $H_2SO_4$                  | 202       | 211  | 158     | 151  | 134     | 108  |
| %10 $H_2SO_4$ +8g/l $Na_2MoO_4$ | 203       | 217  | 162     | 163  | 148     | 63   |
| % 10 $H_2SO_4$ (DA)             | 204       |      | 173     |      | 93      |      |

Sistemde meydana gelen değişiklikler Bode faz açısı diyagramları üzerinde çok daha iyi gözlenebilmektedir. Buna göre molibdat iyonu içeren sülfürik asit çözeltilerinde üretilen oksit filmlerinin empedans spektraları üzerinde ilk değişiklikler 20 veya bazı numuneler için 24 saat sonunda ortaya çıkmıştır. Düşük frekans bölgesinde sistemin toplam empedansında düşüşler gözlenirken kapasitans çizgisinin de paralel olarak daha aşağıya kaydığı görülmektedir. Molibdatsız çözeltilerden üretilen oksit filmlerinin düşük frekans empedans verilerinde ise 24 saat sonunda molibdatlı çözeltilerden elde edilenlerde olduğu gibi belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Ancak, 20 saat sonunda çözeltiden alınan her iki grup numune yüzeyinde oksit filmi kalınlıkları ölçüldüğünde, toplam oksit filmi kalınlıklarının azaldığı belirlenmiştir. Oksit filmi kalınlığının, EIS deney öncesine göre, molibdatsız sülfürik asit çözeltisinden üretilmiş olanlarda % 10-13, molibdatlı

çözümlerden elde edilenlerde ise % 30-33 civarında azaldığı tespit edilmiştir. 24 saat sonunda engel tabaka kalınlıklarının da azaldığı ve ancak her iki numune grubu için de hemen hemen aynı oranda bir azalma söz konusu olduğu gözlenmiştir (Tablo 6.7).

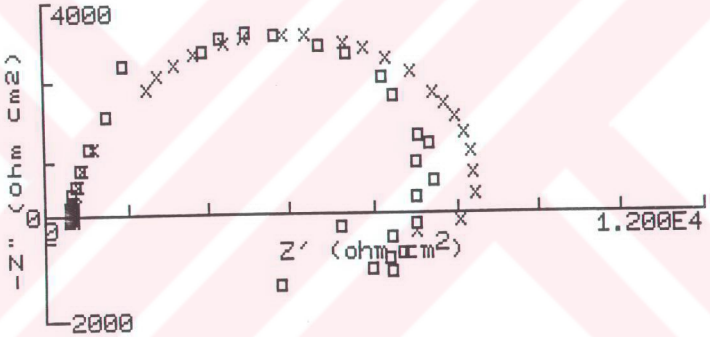
46 saat sonunda hem molibdatlı hem de molibdatsız sülfürik asit çözümlerinde üretilmiş oksit filmlerinin toplam empedansında belirgin bir düşüş olmuştur. Ancak molibdatlı filmlerin toplam empedansındaki düşme (hem N hem de L numuneleri için) çok daha fazladır. Örneğin deney 161 (% 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve deney 163 (%10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+8g/l Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) sonuçları karşılaştırıldığında 46 saat sonunda deney 163N ve 163L numunelerinin toplam empedansı sırasıyla 5x10<sup>5</sup> Ohm.cm<sup>2</sup> ve 10<sup>5</sup> Ohm.cm<sup>2</sup>'ye düşmüştür. Bu numunelerin başlangıç empedansları 10<sup>7</sup> Ohm.cm<sup>2</sup> üzerindedir (Şekil 18). Deney 161N ve L numuneleri ise 10<sup>6</sup> Ohm.cm<sup>2</sup> nin üzerindedir. Genelde bütün numuneler için başlangıçta birbirine yakın değerler veren toplam empedansda L ve N numuneleri için farklı oranlarda düşme gözlenmiştir. Ancak molibdatsız sülfürik asit çözümlerinde üretilen oksit filmlerinde N ve L numunelerinde kimi zaman birbirine yakın toplam empedans düşüşleri kaydedilirken molibdatlı sülfürik asit çözümlerinde üretilen anodik oksit filmlerinde her zaman trafonun iki ucuna bağlı numunelerde birbirinde farklı hızlarda toplam empedans düşüşleri belirlenmiştir. Aynı şekilde her iki grup numune için engel tabaka kalınlıklarının azalmaya devam ettiği fakat N ve L numuneleri için farklı hızda azalma gösterdiği belirlenmiştir (Tablo 6.7).

Tablo 6.8. Farklı Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> konsantrasyonları içeren % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözümlerinde AA anodizasyonla (20°C, 25 V<sub>rms</sub>) elde edilen oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisinde değişik sürelerde elde edilen toplam oksit filmi dirençleri.

| % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +<br>x g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> | 20 dk sonunda R     |                  | 24 saat sonunda R   |                     | 48 saat sonunda R   |                     |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                                                              | Ohm.cm <sup>2</sup> |                  | Ohm.cm <sup>2</sup> |                     | Ohm.cm <sup>2</sup> |                     |
|                                                                              | R <sub>N</sub>      | R <sub>L</sub>   | R <sub>N</sub>      | R <sub>L</sub>      | R <sub>N</sub>      | R <sub>L</sub>      |
| 0                                                                            | >10 <sup>7</sup>    | >10 <sup>7</sup> | >10 <sup>7</sup>    | >10 <sup>7</sup>    | >10 <sup>6</sup>    | 7x10 <sup>5</sup>   |
| 5.7                                                                          | >10 <sup>7</sup>    | >10 <sup>7</sup> | >10 <sup>6</sup>    | 2.4x10 <sup>5</sup> | 2.8x10 <sup>4</sup> | 0.6x10 <sup>4</sup> |
| 8                                                                            | >10 <sup>7</sup>    | >10 <sup>7</sup> |                     |                     | 5x10 <sup>5</sup>   | 10 <sup>5</sup>     |
| 40                                                                           | >10 <sup>7</sup>    | >10 <sup>7</sup> | 2.5x10 <sup>4</sup> | 3x10 <sup>5</sup>   | 6x10 <sup>3</sup>   | 2.1x10 <sup>4</sup> |

0.01N HCl çözeltisine 8 gün maruz kalan molibdatlı çözeltide anodize edilmiş numunenin El spektrasi, anodize edilmemiş çıplak 6063 alüminyum alaşımı için 0.01 N HCl çözeltisinde elde edilen spektrasi ile çok benzerdir (Şekil 6.19). Bu numune yüzeyinde oksit filmi kalınlığı ölçüldüğünde ise yüzeydeki oksit filminin tamamen çözündüğü görülmüştür.

Sülfürik asit çözeltisindeki artan molibdat iyonu konsantrasyonu ile elde edilen oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisindeki çözünme direnci arasında belli bir bağıntı saptanamamıştır (Tablo 6.8).



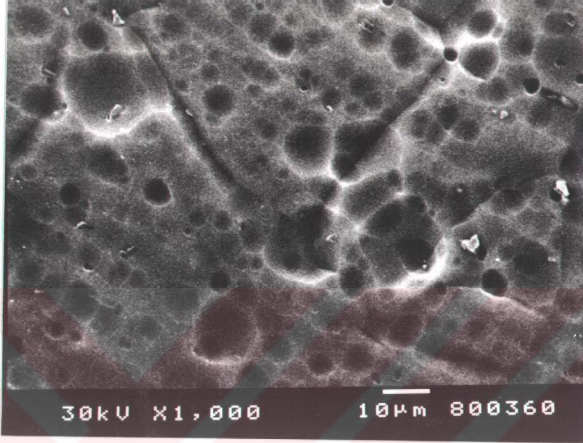
Şekil 6.19. Anodize edilmiş ve edilmemiş numunelerin 0.01 N HCl çözeltisinde elde edilen El Nyquist diyagramları: (x): % 10  $H_2SO_4 + 8g/l Na_2MoO_4$  çözeltisinde anodize edilmiş numune, 8. gün sonunda; (□): Anodize edilmemiş ham alüminyum numune, 20 dk. sonunda.

#### 6.2.5. AA ve DA filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisinde korozyon davranışlarının karşılaştırılması

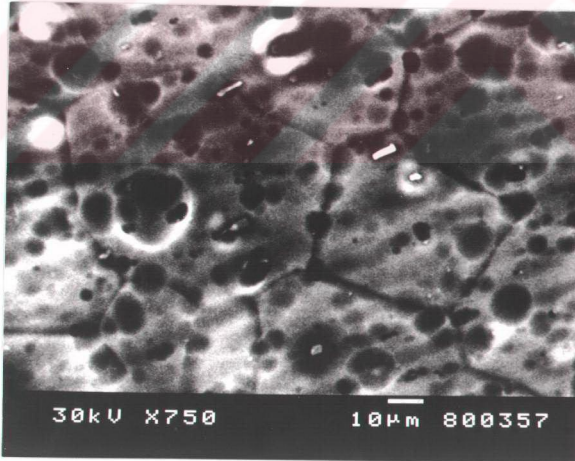
Bu bölümde sülfürik asit AA ve DA anodizasyonu ile üretilen anodik oksit filmlerinin 0.01 HCl çözeltisinde korozyon davranışlarının karşılaştırılması amaçlanmıştır.

### 6.2.5.1. SEM incelemeleri

Aynı kalınlıkta AA ve DA anodik oksit filmlerinin anodizasyon sonrası oksit film yüzeyleri karşılaştırıldığında temelde oksit morfoljisi açısından belirgin bir fark

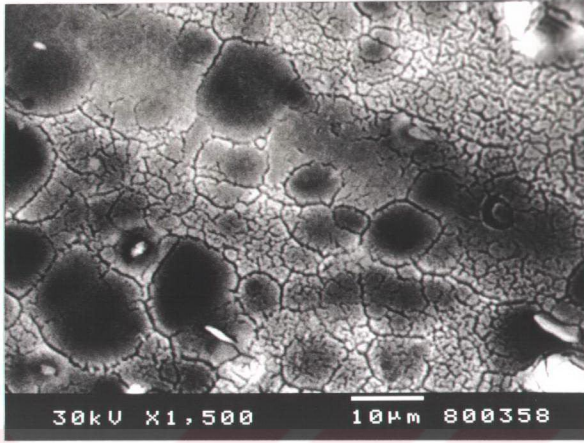


a)



b)

Şekil 6.20. % 10  $H_2SO_4$  çözeltisinde  $20^\circ C$  ve  $25 V_{rms}$  de a) AA, b) DA anodizasyonu ile elde edilen  $5 \mu m$  kalınlığındaki oksit film morfolojileri.



Şekil 6.21. 0.01 N HCl çözeltisine 20 saat maruz kalmış DA oksit filmlerinin çözünme morfolojileri.

belirlenmemekle beraber DA anodizasyonu ile elde edilen yüzeyde daha fazla sayıda tamamen gömülmemiş partikül olduğu gözlenmiştir (Şekil 16.20a, b).

0.01 N HCl çözeltisine 20 saat maruz kalmış DA ve AA anodik oksit filmleri karşılaştırıldığında DA filmleri ( Şekil 6.21) AA filmlerine (Şekil 6.15a) benzer olarak çatlaklı bir çözünme morfolojisi göstermişlerdir. Ancak oksit filmlerindeki çatlak desenlerinin bir ölçüde farklı olduğu görülmüştür.

#### 6.2.5.2. Bakır dekorasyonu

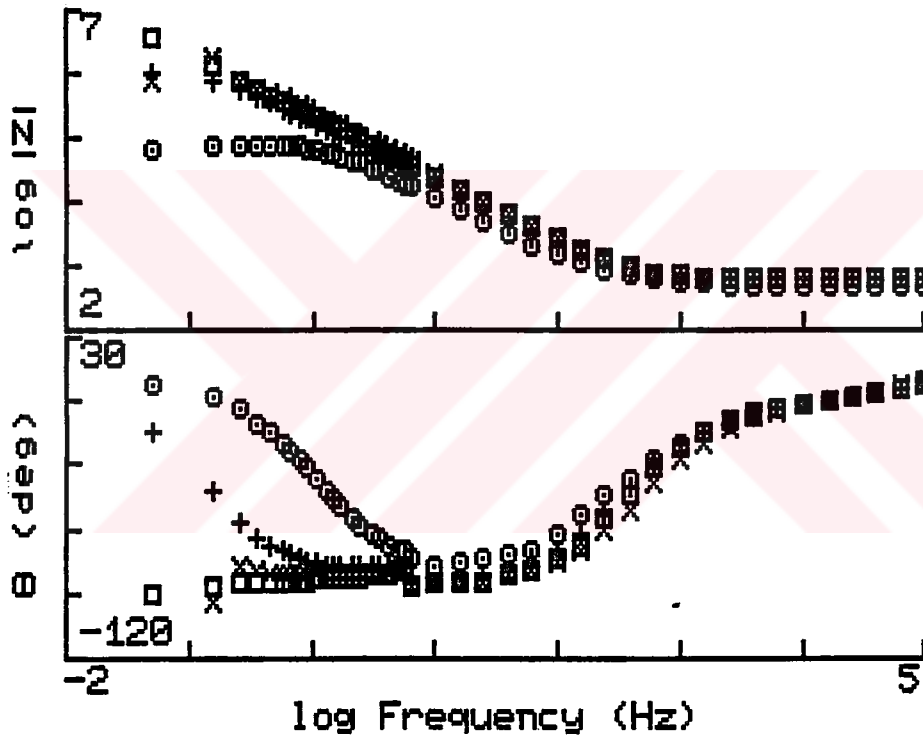
DA anodizasyonu ile üretilen oksit filmlerinde de AA anodik oksit filmlerinde olduğu gibi bakırla dekore olan partiküller Fe içeren partiküllerdir. Bu numunelerde de sadece Al ve Si sinyali alınan partiküller üzerinde bakır yine saptanmamıştır.

DA filmlerinde bakırla dekore olan noktacık yoğunluğunun çok daha fazla olduğu gözlenmiştir. AA anodizasyonu ile üretilmiş N ve L numunelerinde  $200 \times 250 \mu\text{m}^2$  'lik 30 alanda sayılan bakırla kaplanmış noktacık sayısı sırasıyla 10 ve 7 civarında iken DA numunesi için bu rakam 100'ün üzerine çıkmıştır. AA numunelerinde bazı AlFeSi partikülleri bakırla dekore olmadan kalırken DA numunelerinde hemen

hemen bütün AlFeSi partikülleri bakır ile kaplanmıştır. AA anodizasyonla anodize edilmiş numunelerde bazı AlFeSi partikülleri üzerinde bakır toplanmamasını nedeni bu partiküllerin yüzeyinde çok ince koruyucu anodik oksit tabakasının oluşmaya başlamış olmasıyla açıklanabilir.

### 6.2.5.3. EIS deneyleri

%10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde aynı sıcaklık (20°C) ve banyo (25V) voltajında üretilen aynı kalınlıktaki DA ve AA anodik oksit filmleri 0.01 N HCl çözeltisinde korozyon dirençlerinin karşılaştırılması için ilk spektrallarda ilk değişikliklerin ortaya çıktığı 24 ve 48 saat sonunda elde edilen spektralar Şekil 6.22 de verilmektedir.



Şekil 6.22. % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde AA ve DA anodizasyonu ile üretilmiş oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisinde 24 ve 48 saat sonunda elde edilen EIS spektralarının Bode gösterimleri: AA oksit filmi (□):24 saat, (x): 48 saat; DA oksit filmi (+): 24 saat, (o): 46.5 saat.

İlk 1 saat sonunda hem AA hem de DA anodik oksit filmlerinin EIS spektraları üstüste çakışmaktadır. Diğer bir deyişle aynı kalınlıkta oksit filmine sahip DA ve AA anodizasyon numuneleri başlangıçta birbirine yakın korozyon direncine sahiptir. Aynı şekilde deney başlangıcında hesaplanan engel tabaka kalınlığı da DA ve AA

filmleri için birbirine çok yakındır (Tablo 6.3) ve bu değerler AA filmi N numunesi için 202, L numunesi için 211 ve DA numunesi için 204 Å olarak hesaplanmıştır.

24 saat sonunda hem AA hem de DA oksit filmlerinin toplam empedansında belirgin bir düşüş ortaya çıkmamıştır ( $>107 \text{ Ohm.cm}^2$ ). Ancak hem engel tabaka kalınlığının hem de toplam oksit film kalınlığının her iki tür numune için de azaldığı belirlenmiştir. Engel tabaka kalınlığı DA numunesi için 204'den 173'e düşerken AA N numunesi için 202'den 158'e L numunesi için 211'de 151'e düşmüştür. DA ve AA numuneleri başlangıçta birbirine yakın engel tabaka kalınlığına sahip olmalarına rağmen DA engel tabaka kalınlığındaki azalma oranı AA filmlerine nazaran daha azdır (DA %15, AA N %22, AA L %28). Toplam oksit tabakasındaki azalma ise tam tersi bir eğilim göstermiş, DA anodik oksit filmleri daha fazla oranda çözünmüştür. Film kalınlığı ölçümlerinde toplam oksit kalınlığının AA N numunesinde % 13, L numunesinde ise % 7, DA numunesinde % 40 olarak belirlenmiştir.

DA filmleri için 46.5, AA filmleri için 48 saat sonunda yapılan empedans ölçümlerinde DA filmlerindeki toplam empedans düşüşünün çok daha fazla olduğu görülmüştür (AA N numunesi için  $\approx 10^6 \text{ Ohm.cm}^2$  iken, DA numunesi için  $\approx 10^5 \text{ Ohm.cm}^2$  dir). Her ne kadar AA anodizasyonu ile trafonun N ve L ucundan üretilen oksit filmlerinin zaman içinde toplam empedanslarındaki düşüşler farklılık gösterse bile toplamda DA anodizasyonu ile üretilen aynı kalınlıktaki oksit filmlerindeki toplam empedans düşüşleri AA anodizasyonu ile üretilenlere nazaran aynı sürede daha fazla olmuştur.

Ancak DA anodik oksit filmlerinin dış yüzeyindeki oksit filmi AA anodik oksit filmlerine göre daha hızlı çözünürken aynı şeyi engel tabaka için söylemek mümkün değildir. 46 saat sonunda DA engel tabakasındaki kalınlık azalışı AA filmlerine göre daha az olmuştur. Ancak, gerek anodizasyon işleminin gerekse 0.01 N HCl çözeltisinin engel tabaka dielektrik sabitini ne yönde etkilediğine dair elde bilgi olmaması bu sonuçların yorumlanmasını güçleştirmektedir.

Bu deney sonuçlarına göre, 0.01 N HCl çözeltisi içinde DA anodizasyonu ile üretilen oksit filmleri AA anodizasyonu ile üretilen oksit filmlerinden daha hızlı çözünmüşlerdir. Diğer bir deyişle DA anodik oksit filmleri daha zayıf korozyon direnci göstermişlerdir.

#### 6.2.6. Anodizasyon çalışmalarının genel sonuçları

Deneysel sonuçlar, 0.01 N HCl çözeltisinde, ince (4-5 µm) anodik oksit filmlerinin korozyon direncini oksit filmi tarafından tamamen örtülemeyen ve demir içeren partiküllerin yoğunluğu ile oksit film bileşiminin önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Bölüm 4'de de açıklandığı gibi toz boya kaplanmış alüminyum alaşımlarının iplikçik korozyon direncinin taban malzemenin korozyon özellikleri ile yakından ilgili olduğu belirtilmişti. Dolayısıyla, oksit filmlerinin korozyonunu etkileyen faktörler de toz boya veya organik boyalar altına ince anodik oksit filmleri kaplanmış alüminyum alaşımları iplikçik korozyonunda da önem taşıyacaktır. Başka bir deyişle anodik oksit filmlerindeki tamamen örtülmemiş demirli partiküller ve oksit filmlerinin toplam korozyon direnci iplikçik korozyonunun başlangıç ve ilerleme aşamalarında etkili olacaktır.

Oksit filmlerindeki tamamen örtülememiş demirce zengin partiküllerin büyük bir olasılıkla iplikçik korozyonunun başlangıç aşamasında önem taşıyacaktır. Gerek DA gerekse AA anodizasyonla üretilmiş ince oksit filmleri 0.01 N HCl çözeltisine maruz kaldıkları zaman demirce zengin partiküller büyük bir olasılıkla oksit filminden daha hızlı çözünerek oksit filminde ilk kusurların oluşmasına yol açabilirler. Toz boyanın oksit kaplı bu yüzeylere uygulanması halinde, oksit filmi toz boyadaki kusurlu bölgelerde saldırgan çözeltiye maruz kaldığında öncelikli olarak çözünecek olan bu partiküller oksit filminin sürekliliğinin bozulmasına neden olarak iplikçik korozyonunun kolaylıkla başlamasına neden olabilirler. Bu açıdan bakıldığında, toz boya kaplanmaları halinde, iplikçik korozyonunun başlaması aynı kalınlıktaki AA anodik oksit filmlerine nazaran daha fazla oranda tamamen kaplanmamış partikül içeren DA oksit filmlerinde daha kolay olabilir.

İplikçik korozyonunun ilerleme aşamasında ise oksit filmlerinin toplam korozyon direnci daha etkin olacaktır. Bu nedenle gerek DA filmleri gerekse molibdatlı çözeltilerde üretilmiş oksit filmleri 0.01 N HCl çözeltisinde daha zayıf korozyon direncine sahip oldukları için herhangi bir şekilde başlamış olan iplikçikler daha hızlı ilerleyebilir.

Sülfürik asit AA anodizasyonu sırasında her ne kadar trafonun iki ucundan farklı korozyon özelliklerine sahip numuneler üretilse bile AA anodizasyonu daha yüksek korozyon direnci nedeniyle DA anodik filmlerinden daha iyi iplikçik korozyon dayanımı sağlayabilir.

Sülfürik asit çözeltilerine ilave edilen molibdat iyonları ile daha iyi korozyon özellikleri olan oksit filmleri ne yazık ki üretilmemiştir. Bu nedenle molibdatlı sülfürik asit çözeltilerinden elde edilen oksit filmleri büyük bir olasılıkla iplikçik korozyonunu önlemede de iyi sonuç vermeyebilir.

Toz veya organik boya altına ince anodik filmlerin uygulanması halinde iplikçik korozyonunun önlenmesinde, sülfürik asit çözeltilerinde AA anodizasyonla üretilmiş ve mümkün olduğunca az miktarda demirli partikül içeren oksit filmleri DA ve molibdatlı çözeltilerde üretilmiş AA filmlerinden daha iyi sonuç verebilir. Ancak AA anodik oksit filmlerinde trafonun iki ucundan farklı özellikte oksit filmi üretilmesinin nedenleri ve önlenmesi üzerine daha ayrıntılı çalışmak oldukça yararlı olabilir.



## BÖLÜM 7

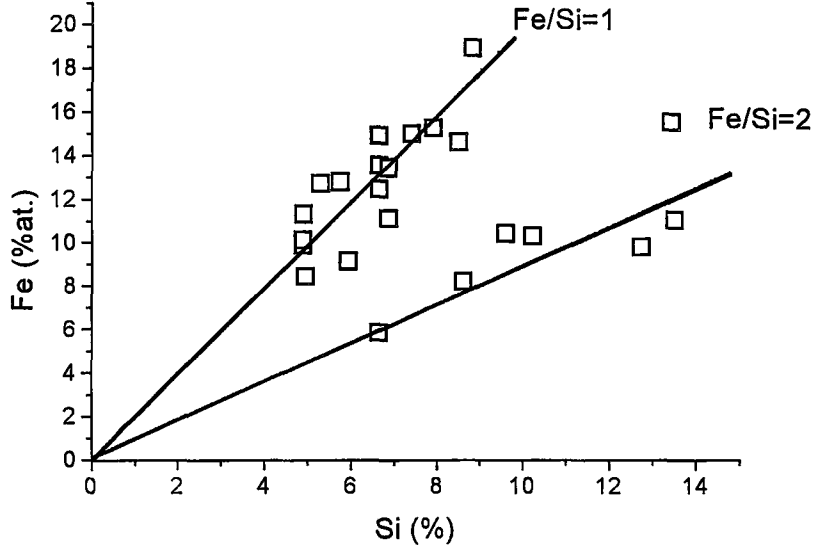
### SONUÇLARIN İRDELENMESİ

#### 7.1. Anodizasyon Öncesi Yüzey işlemlerinin 6063 Alüminyum Alaşımının Yüzey Özelliklerine Etkisi

##### 7.1.1. Mekanik parlatılmış numune incelemeleri

6063 alüminyum alaşımlarının temel alaşım elementleri Mg, Si ve Fe dir. Literatürde dövme 6063 alüminyum alaşımlarında ısıtılma işlemi geçmesine bağlı olarak  $Mg_2Si$ ,  $Al_3Fe$ ,  $\alpha-AlFeSi$ ,  $\beta-AlFeSi$  fazlarının partiküllerinin bulunabileceği kaydedilmektedir [67]. SEM çalışmalarına göre bu çalışmada kullanılan 6063 alüminyum alaşımında ikili Mg ve Si ve üçlü Al, Fe ve Si içeren iki tür partikül bileşimi saptanmıştır. İkili Al, Fe bileşiklerine rastlanmamıştır.

Büyük bir olasılıkla ikili Mg ve Si içeren partiküller  $Mg_2Si$  fazından oluşmaktadır. EDS nokta analiz sonuçlarına göre üçlü Al, Fe ve Si içeren partiküllerin ise iki farklı Fe/Si oranına sahip olduğu görülmüştür. Burada partiküllerden alınan nokta analizlerinde bileşimindeki Al miktarına elektron demetinin ana yapıdaki alüminyumu da uyarması sonucu alüminyum ana yapıdan sinyallerin de katkısı olabileceği için Al, Fe ve Si oranları oldukça değişkenlik göstermektedir. Ancak partiküllerdeki Fe ve Si miktarları %Si(at.)-%Fe(at.) diyagramında gösterildiğinde analiz sonuçlarının eğimleri 1 ve 2 olan iki doğru civarında gruplandığı belirlenmiştir (Şekil 7.1). Bu eğimler partiküllerin iki farklı Fe/Si oranına sahip olduğunu göstermektedir. Ticari saflıkta alüminyum alaşımlarındaki  $AlFeSi$  fazlarının tanımlanması üzerine yapılan çalışmalarda da SEM ile yapılan X-ışınları EDS analizlerinde  $\beta-AlFeSi$  fazındaki (%at.) Fe/Si oranının 1,  $\alpha-AlFeSi$  fazında ise 2 civarında olduğu belirtilmektedir [103-105]. Bu nedenle çalışmalarda kullanılan 6063 alüminyum alaşımında  $Mg_2Si$  fazı ile birlikte  $\alpha-AlFeSi$  ve  $\beta-AlFeSi$  fazlarının da bulunduğu sonucu çıkarılmıştır.



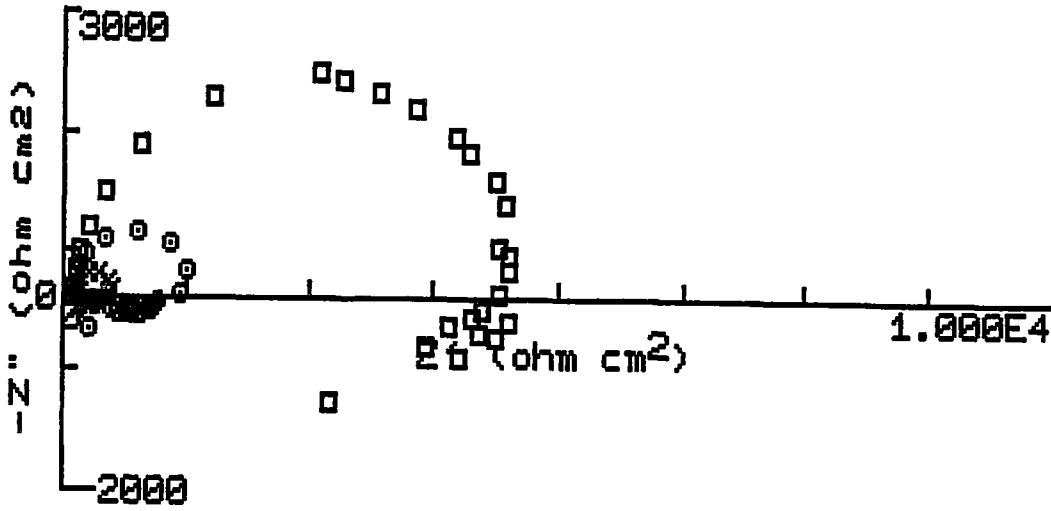
Şekil 7.1. Çalışmada kullanılan 6063 alüminyum alaşımında bulunan AlFeSi partiküllerinin EDS analizlerinde elde edilen Si ve Fe miktarlarının Si (% at.)- Fe(%at.) diyagramı.

#### 7.1.2. % 5 NaOH (55°C) çözeltisi içinde dağlama işleminin zamana bağlı etkileri

EIS sonuçlarına göre herhangi bir işlem görmemiş numune için elde edilen spektradaki orta ve yüksek frekans bölgesindeki kapasitif yarım daire çapının sodyum hidroksit içinde dağlama sonucunda azalmış olduğu görülür (Şekil 7.2). Sodyum hidroksit içinde dağlama işlemi yüzeylerin 0.1 N NaCl çözeltisine direncini azaltmıştır. Aynı şekilde artan dağlama işlem süresi ile yüzeylerin direnci azalmaya devam etmiştir (Şekil 6.5).

Dağlama işlemi ile herhangi bir işlem görmemiş numune yüzeyinin korozyon direncinin azalmasını dağlama sonrası numune yüzeylerinde ortaya çıkan iki temel değişiklik ile açıklamak mümkündür:

- a) Herhangi bir işlem görmemiş numune yüzeyinde bulunan ve havada oluşmuş nispeten koruyucu oksit filmi kostik dağlama sonucu çözünür [81,102]. Dağlanmış numuneler yüzeyinde her ne kadar nötral çözeltiler içinde pasif bir film oluşmuş olsa bile çözeltinin klorür iyonu içermesi nedeniyle de hiç dağlanmamış numune yüzeyindeki kadar koruyucu bir oksit filmi oluşması mümkün olmayacaktır.



Şekil 7.2. (□): herhangi bir işlem görmemiş numune, (○):5 dk. %5 NaOH (55°C) dağlama+saf suda ultrasonik temizleme, (x):5 dk. 1/3 HNO<sub>3</sub> de dağlama ürünlerini giderme işlemlerinden sonra 0.1 N NaCl çözeltisinde elde edilen Eİ verilerinin Nyquist gösterimleri.

b) Dağlanmış numunelerde azalan korozyon direncinde bir diğer etken de dağlama ile numune yüzeyinde ortaya çıkan metallerarası faz partikülleri olabilir. SEM çalışmalarında yapıda AlFeSi fazlarının bulunduğu saptanmış ve çok kısa süreli bir dağlama işlemi ile bu partiküllerin etraflarında çözünme bölgelerinin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 7.3). Alüminyum alaşımlarının korozyonunda genelde bölgesel katotlar olarak davranan metallerarası faz partikülleri ile korozyona uğrayan alüminyum ana yapısı arasında oluşan mikro galvanik eşleşmenin önemli bir yeri olduğu kaydedilmektedir [15-17]. Chatterje [23] kostik çözeltilerde dağlama sırasında alüminyum yüzeylerinde meydana gelen çukurcukların bu partiküllerin alüminyum ana yapıya göre katodik olmaları nedeniyle partikül civarının daha hızlı çözünmesiyle ortaya çıktığını belirtmektedir. AlFeSi faz partikülleri nötral klorürlü çözeltilerde de alüminyum ana yapıdan daha pozitif potansiyele sahiptir [14]. Aynı mekanizma burada da geçerli olabilir ve katodik partiküller yüzeydeki filmin kolaylıkla bozunmasına neden olarak yüzey direncinin düşmesine neden olabilir.

Dağlama işlem süresinin artmasıyla yüzeylerin korozyon direncinin azalması ise tamamen yüzeydeki partiküllerde meydana gelen değişimlerle açıklanabilir. Bu

değişimler temelde katot /anot alan oranının artmasına neden olur. Artan dağlama işlem süresi ile yapıdaki ana yapıya göre katodik olan partiküllerde iki değişim meydana gelebilir:

- a) Partikül sayısı değişmese bile etraflarındaki ana yapının tercihli çözünmesi sonucu korozif çözeltiliye maruz partikül alanı artabilir. Dolayısıyla katot/anot alanı artar. Dowell de [26] kostik dağlama mekanizmasını katodik partikül-anodik alüminyum matris ilişkisi ile açıklamıştır. Burada alüminyum matrise göre katodik olan partiküllerin etraflarındaki matris çözünür. Bu partiküllerin alüminyum matris dışında kalan alanları zaman içinde artarken en sonunda partikül numune yüzeyinde tutunma noktası kalmayınca düşerek geride boşluk bırakır.
- b) Alaşım yüzeyinde katot/anot alan oranının artmasına neden olan diğer değişim ise dağlama işlemi sırasında partikül yüzeylerinde alüminyumun tercihli çözünmesi sonucu bu yüzeylerin demir ve silisçe daha zengin hale geçmesidir. Nişancıoğlu ve grubu da [15-17] demir içeren fazların sodyum hidroksit çözeltilerinde korozyon davranışını inceledikleri çalışmalarda, AlFe fazının yüzeyinde belirgin bir demir, AlFeSi fazının yüzeyinde ise demir ve silis zenginleşmesi saptamışlardır. Bu araştırmacılar yüzeyde oluşan böyle bir zenginleşmenin, özellikle demir zenginleşmesinin, bu partiküllerin katodik etkinliğini arttırdığını, diğer bir deyişle katot/anot alan oranını arttırdığını belirtmişler ve bu prosesin alüminyum alaşımlarının korozyonunda önemli bir rol oynadığını vurgulamışlardır. Bu tez çalışmasında da, uzun süreli dağlanmış yüzeylerdeki AlFeSi partiküllerinin yüzeylerinden alınan analizlerde, parlatılmış numunelere nazaran çok daha az Al miktarı saptanmış, yüzeydeki Al/(Fe+Si) oranının belirgin bir şekilde azaldığı (ort.4.34 den ort.2.20 e azalmıştır) belirlenmiştir. Artan işlem süresiyle alüminyum alaşım yüzeylerinin 0.1 N NaCl çözeltisindeki korozyon direncinin azalmasında diğer bir etken olarak, kostik dağlama sırasında partiküllerde meydana gelen tercihli alüminyum çözünmesinin daha da artması da bir rol oynayabilir. Alüminyumun tercihli çözünmesi sonucu partikül yüzeyleri ile ana yapı arasındaki potansiyel farkı daha da artabilir ve dolayısıyla alüminyum ana yapı ile partiküller arasında oluşan mikro-galvanik hücrelerin daha etkin olması için gerekli itici güç de ( $\Delta E$ ) artmış olabilir. Bu da yüzeylerin daha hızlı korozyona uğramasına neden olabilir.

### 7.1.3. Oda sıcaklığında 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisinde dağlama ürünlerini temizleme işlem süresinin etkisi

EIS deney sonuçları dağlama işleminden sonra nitrik asit çözeltisine daldırma işlemi ile numune yüzeylerindeki çözünme ürünlerinin temizlenmesi sağlandığı gibi yüzeylerin 0.1 N NaCl çözeltisindeki korozyon dirençlerinin arttığını da göstermiştir (Şekil 7.2). Ayrıca artan işlem süresi de yüzeylerin korozyon direncinin daha da artmasına neden olmuştur (Şekil 6.7).

Literatürde nitrik asit içine daldırma sırasında alüminyum alaşımlarındaki metallerarası partiküllerin davranışı ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır. 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisine daldırma işleminin yüzeylerin korozyon direncini arttırması bu işlemle yüzeylerde meydana gelen iki değişimle açıklanabilir:

- a) Oksitleyici bir asit olan nitrik asit çözeltisinde alüminyum yüzeyinde daha koruyucu bir oksit filmi oluşabilir.
- b) Diğer bir neden de nitrik aside daldırma işleminin alüminyum alaşım yüzeyindeki partiküllerin bileşiminde değişime yol açması olabilir. Yapılan SEM çalışmaları artan işlem süresi ile yüzeylerdeki AlFeSi partikül sayısının azaldığını, partiküllerdek, demirin tercihli çözünmesi sonucu geriye sadece Al ve Si içeren partiküllerin kaldığını göstermiştir. Dağlama ürünlerinin giderilmesi amacıyla uzun süreli kullanılan nitrik asit çözeltisinde demir saptanması da demirin çözünmüş olabileceğini savını kuvvetlendirmektedir. Ayrıca Uhlig [106] %30-50 HNO<sub>3</sub> içeren çözeltilerde demirin korozyon hızının alüminyumun korozyon hızından çok yüksek olduğunu kaydetmektedir ki bu da bu tezdeki bulguyu desteklemektedir. Si'nin çözünebilmesi ise ancak HF çözeltilerinde mümkündür [107]. Dolayısıyla büyük bir olasılıkla partiküllerdeki demirin nitrik asit çözeltisinde tercihli çözünmesi sonucunda partiküller silisce ve büyük bir olasılıkla da alüminyumca zenginleşmektedirler. Partiküllerin alüminyumdan çok daha pozitif potansiyele sahip silisyumca zenginleşmesinin de alüminyum ana yapı ile mikro galvanik çift oluşturmaları halinde korozyon hızını arttırması beklenebilir. Ancak bakır dekorasyonu çalışmalarında 0.1 N sodyum korür çözeltisinde, alüminyum ve silisyumca zenginleşmiş partiküllerin dekore olmadığı saptanmıştır (Şekil 6.8). Diğer bir deyişle silisyumca zenginleşmiş partiküller 0.1 N NaCl çözeltileri içinde elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin oluşumuna neden olmamışlardır. Silisyumca zenginleşmiş bu partiküllerin

galvanik etkinliğinin azalmasını silisyum yüzeyinde sulu çözeltilerde çok kolaylıkla elektrokimyasal olarak pasif  $\text{SiO}_2$  tabakasının oluşmasıyla [102] açıklamak mümkündür. Nişancioğlu da [16] silisyum yüzeyinde oluşan elektrokimyasal olarak pasif bu filmin katodik tepkimeleri bastırması nedeniyle partiküllerin galvanik etkinliğinin önemli ölçüde azaldığını kaydetmektedir.

Artan işlem süresi ile yüzeylerin korozyon hızının azalması ise yine yukarıda açıklanan iki değişimin birarada daha da artmasına bağlanabilir. Artan işlem süresi ile alüminyum yüzeyinde oluşan oksit filminin koruyuculuğu artarken aynı zamanda partiküllerdeki demirin tercihli çözünmesi sonucu  $\text{AlFeSi}$  partiküllerinin sayısının daha da azalması dolayısıyla silisyumca zenginleşmiş partikül sayısının artması da nitrik asit içinde daha uzun süre tutulmuş yüzeylerin korozyon direncinin artmasına neden olabilir. Bakır dekorasyonu deneyleri sonuçlarına göre de artan işlem süresi ile yüzeydeki aktifleşmiş bölge sayısının azaldığı gözlenmiştir (Şekil 6.8a).

## **7.2. Anodizasyon Çalışmaları**

### **7.2.1. Anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin AA anodik oksit filmlerinin korozyon davranışına etkisi**

Deneysel sonuçlarda belirtildiği gibi anodizasyon öncesi uygulanan yüzey işlemleri AA anodik oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisindeki korozyon direncini etkilemektedir. Daha uzun süre nitrik asit içinde tutulmuş numuneler yüzeyinde oluşan AA anodik oksit filmleri daha kısa süre tutululardan daha yüksek korozyon direncine sahiptir. Bu fark da büyük bir olasılıkla anodizasyon öncesi uygulanan yüzey işlemlerinin neden olduğu metallerarası partikül bileşimindeki korozyon direncini arttırıcı değişikliklere bağlıdır.

Uzun süre nitrik asit işlemine tabi tutulmuş yüzeylerde oluşan anodik oksit filmlerinde, nitrik asitte kısa süre tutululalara nazaran çok daha fazla sayıda Al ve Si içeren partikül olduğu gözlenmiştir. Bakır dekorasyonu deneylerine göre bunların üzerinde veya etrafında herhangi bir bakır dekorasyonuna rastlanmaması bu tür partiküllerin oksit filminde elektrokimyasal olarak aktif bölgeler oluşumuna yol açmadığını göstermektedir. Oysa Fe içeren partiküller için aynı şeyi söylemek mümkün değildir. Bakır dekorasyonu deneyleri sonrasında,  $\text{AlFeSi}$  partiküllerinin

galvanik etkinliğinin azalmasını silisyum yüzeyinde sulu çözeltilerde çok kolaylıkla elektrokimyasal olarak pasif  $\text{SiO}_2$  tabakasının oluşmasıyla [102] açıklamak mümkündür. Nişancıoğlu da [16] silisyum yüzeyinde oluşan elektrokimyasal olarak pasif bu filmin katodik tepkimeleri bastırması nedeniyle partiküllerin galvanik etkinliğinin önemli ölçüde azaldığını kaydetmektedir.

Artan işlem süresi ile yüzeylerin korozyon hızının azalması ise yine yukarıda açıklanan iki değişimin birarada daha da artmasına bağlanabilir. Artan işlem süresi ile alüminyum yüzeyinde oluşan oksit filminin koruyuculuğu artarken aynı zamanda partiküllerdeki demirin tercihli çözünmesi sonucu  $\text{AlFeSi}$  partiküllerinin sayısının daha da azalması dolayısıyla silisyumca zenginleşmiş partikül sayısının artması da nitrik asit içinde daha uzun süre tutulmuş yüzeylerin korozyon direncinin artmasına neden olabilir. Bakır dekorasyonu deneyleri sonuçlarına göre de artan işlem süresi ile yüzeydeki aktifleşmiş bölge sayısının azaldığı gözlenmiştir (Şekil 6.8a).

## **7.2. Anodizasyon Çalışmaları**

### **7.2.1. Anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin AA anodik oksit filmlerinin korozyon davranışına etkisi**

Deneysel sonuçlarda belirtildiği gibi anodizasyon öncesi uygulanan yüzey işlemleri AA anodik oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisindeki korozyon direncini etkilemektedir. Daha uzun süre nitrik asit içinde tutulmuş numuneler yüzeyinde oluşan AA anodik oksit filmleri daha kısa süre tutululardan daha yüksek korozyon direncine sahiptir. Bu fark da büyük bir olasılıkla anodizasyon öncesi uygulanan yüzey işlemlerinin neden olduğu metallerarası partikül bileşimindeki korozyon direncini artırıcı değişikliklere bağlıdır.

Uzun süre nitrik asit işlemine tabi tutulmuş yüzeylerde oluşan anodik oksit filmlerinde, nitrik asitte kısa süre tutululalara nazaran çok daha fazla sayıda Al ve Si içeren partikül olduğu gözlenmiştir. Bakır dekorasyonu deneylerine göre bunların üzerinde veya etrafında herhangi bir bakır dekorasyonuna rastlanmaması bu tür partiküllerin oksit filminde elektrokimyasal olarak aktif bölgeler oluşumuna yol açmadığını göstermektedir. Oysa Fe içeren partiküller için aynı şeyi söylemek mümkün değildir. Bakır dekorasyonu deneyleri sonrasında,  $\text{AlFeSi}$  partiküllerinin

bazıları bakırla kaplanmamasına rağmen, bakırın biriktiği her noktadan alınan analizde mutlaka demir saptanmıştır. Başka bir deyişle, bu partiküllerin oksit filmi tarafında örtülemeyenleri elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin oluşumuna neden olmaktadır. Bakırla dekore olmayan AlFeSi partikülleri ise AA anodizasyon sırasında partikül yüzeylerinin ilerleyen anodizasyon süresi ile oksit filmi içine gömülmek üzere saydam alumina filmi kaplanmış olmasıyla açıklanabilir. Bakırla dekore olanların yüzeyinde ise büyük bir olasılıkla henüz alüminyum oksit filmi oluşmamış olabilir. Yüzeyleri anodizasyon filmiyle tamamen kaplanmamış bu partiküller büyük bir olasılıkla alüminyum oksit filminden daha hızlı çözünerek filmde aktif alanların oluşumuna yol açmaktadır. Bu partiküllerin 0.01 N HCl çözeltisinde daha hızlı çözünmeleri ise, anodizasyon sırasında yüzeylerinde oluşan oksit filmlerinin alüminyum oksit filminden daha az kararlı olmasından kaynaklanıyor olabilir.

Bu durumda metallerarası faz partikülleri, oksit filminde korozyon odaklarının oluşmasına neden olabilirler. Bu durum toz boya veya organik boya kaplı anodize edilmiş alüminyum alaşımlarında iplikçik korozyonunun başlama aşamasında önemli olabilir. Anodik oksit filminden daha hızlı çözünen bu partiküller kaplamadaki herhangi bir kusur durumunda çözünerek iplikçik korozyonun başlaması için kusurlu bölgeler oluşumuna katkıda bulunabilirler. Bu nedenle anodik oksit filmlerinin kromatlama yerine toz boya veya organik kaplamalar altında kullanılmaları halinde anodik oksit filminden hızlı çözünen partikül sayısının kontrolü iplikçik korozyonu başlaması açısından önemli olabilir.

#### **7.2.2. Molibdat iyonu içeren ve içermeyen sülfürik asit çözeltilerinde AA anodizasyonla elde edilen ince anodik oksit filmlerinin korozyon davranışlarının karşılaştırılması**

DeneySEL sonuçlar, molibdat iyonu içeren sülfürik asit çözeltilerinde AA anodizasyonla üretilen ince anodik filmlerin 0.01 N HCl çözeltisindeki korozyon direncinin molibdat iyonu içermeyen çözeltilerde üretilmiş olan oksit filmlerinden daha zayıf olduğunu göstermiştir. Ayrıca molibdat iyonu içeren çözeltilerden elde edilen oksit filmlerinde molibdatlı bileşiklerin varlığına dair de çelişkili sonuçlar elde edilmiştir.

Molibdatlı çözeltilerden elde edilen oksit filmlerinin daha zayıf korozyon direnci , molibdat iyonlarının oksit filmi bileşimini etkileyerek asidik klorürlü çözeltilerde daha

hızlı çözünen ve yapıda oluşan nodüller nedeniyle daha fazla kusurlu bir oksit filmi oluşumuna neden olmasından kaynaklanıyor olabilir.

Molibdat iyonları oksit filmi bileşimini iki şekilde etkileyebilir: a) ya oksit filmi yapısında yer alabilirler, b) ya da oksit filmi bileşenlerinin oranını değiştirebilir.

a) Molibdat iyonları gözenek çözeltisinde veya molibdatlı bileşikler olarak oksit filmi içinde yer alabilir: Anodik alumina filmler yüksek elektriksel alan altında film kalınlığı boyunca  $Al^{3+}$  ve  $O^{2-}$  iyonlarının taşınmasıyla oluşur [108]. Film büyümesi sırasında film kalınlığı boyunca mevcut olan  $10^7$  V/cm gibi yüksek bir elektriksel alan bu iyonik taşınmanın itici gücüdür. Bu taşınma sırasında bu iki iyon dışında ya elektrolitten ya da taban malzemedan gelen başka yabancı iyonlar da oksit filmi içinde yer alabilirler [108]. Pozitif yüklenmiş iyonlar film içinden dışarıya doğru hareket ederken, negatif yüklenmiş iyonlar da çözeltiden film yüzeyine doğru hareket ederler. Bu yabancı türde iyonların oksit filmi içindeki dağılımları da bu iyonların taşınma numaralarına bağlıdır [108]. Bu yaklaşım gerek DA gerekse AA anodik oksit filmlerinin bileşiminde saptanan elektrolit anyonlarını açıklamaktadır. Negatif yüklü molibdat iyonlarının da AA anodizasyonunun anodik çevrimi sırasında oksijen ve sülfat iyonları ile birlikte oksit filmi yüzeyine taşınması ve oksit filminde yer alması mümkündür. Böyle bir işleme ile oksit filmi içinde veya gözenekler içinde yer alması mümkün olan molibdat iyonları ile alüminyum iyonlarının oluşturduğu bileşiklerin asidik klorürlü çözeltilerde çözünürlüğü, AA anodizasyon filmlerinde bulunan sülfat veya sülfatların çözünürlüğünden çok daha fazla olabilir. Bu da molibdatlı çözeltilerde oluşan oksit filminin çözünme hızını etkileyebilir. Molibdat iyonlarının DA anodizasyonunda da etkin olması bu iyonların AA anodizasyonun anodik çevrimi sırasında anodik oksit büyümesi prosesine katıldıklarına dair bir belirti sayılabilmesine rağmen, değişik tekniklerle yapılan oksit filmi analizlerinin oksit filmi bileşiminde molibdatlı bileşiklerin varlığı konusunda çelişkili sonuçlar vermesi bu savı oldukça zayıflatmaktadır. Ayrıca oksitleyici bir madde olan molibdat iyonları AA anodizasyonunun anodik çevrimi sırasında oksit/çözelti arayüzeyine elektriksel alan yardımıyla taşınmalarına rağmen AA katodik çevrimi sırasında indirgenerek arayüzeyde tüketilebilirler. Eğer molibdat iyonlarının taşınma numaraları oksijen ve sülfat iyonlarına göre çok büyükse bu iyonların oksit filmi içinde yer almasına yetecek kadar iyonun arayüzeyde bulunma şansı azalacaktır.

b) Molibdat iyonları oksit filmi bileşenlerinin oranlarını değiştirebilir: AA sülfürik asit anodik oksit filmlerinin en önemli özelliği yapılarında sülfatlarla birlikte katodik çevrim sırasında sülfatın redüksiyonu sonucu oluşan sarı renkte kükürt ( $S^0$ ) veya sülfidler ( $S^{2-}$ ) içermesidir [49]. Oksit yapısında bulunan sülfidlerle sülfatların asidik klorürlü çözeltilerde farklı çözünürlük göstermesi halinde bu maddelerin değişen oranlarda oksit filminde bulunması filmlerin çözünme özelliklerini de etkileyecektir. Sülfürik asit çözeltilerine çeşitli katkı maddeleri ilavesi ile bu kükürt veya sülfid oluşumunu önlemek mümkündür. Gabe ve grubu [49] katkı maddesi içeren sülfürik asit çözeltilerinde elde edilen AA anodik oksit filmlerinde toplam kükürdün tamamen sülfatlar halinde bulunduğu saptanmıştır. Bu durumda oksit filmindeki toplam kükürt katkı maddesinin etkinliğine bağlı olarak ya tamamen ya da büyük oranda sülfatlardan oluşacaktır. Elde mevcut tekniklerle molibdatlı çözeltilerde üretilmiş AA anodik oksit filmlerindeki sülfid ve sülfat oranını saptamak mümkün olmadığı için bu filmlerin ne oranda sülfid ve sülfat içerdiği konusunda elde bilgi bulunmamasına rağmen molibdat iyonlarının Kape tarafından ve bu tez çalışmasında da belirlendiği gibi anodizasyon sırasında çıkan  $H_2S$  kokusunu önlediği saptanmıştır. Bu nedenle bu çözeltilerde oluşan oksit filmlerindeki toplam kükürdün büyük ölçüde sülfatlardan oluşması mümkündür. Kuvvetli bir oksitleyici olan molibdat iyonları oksit/çözelti arayüzeyinde indirginerek arayüzeyin potansiyelini sülfat redüksiyonunun mümkün olamayacağı bir potansiyele taşıyarak sülfat redüksiyonunu dolayısıyla AA anodizasyon sırasında oluşan sülfid oluşumunu önleyebilirler. Asidik klorürlü çözeltilerde sülfatlar ile sülfidler (özellikle alüminyum sülfat ve alüminyum sülfid) çözünürlükleri ile ilgili yeterli veri bulunamamasına rağmen sulu çözeltilerde sülfatlar sülfidlere nazaran çok daha kolay çözünmektedirler [109,110]. Daha sonra da açıklanacağı gibi, yapılarında sülfidler bulunmadığı DA anodizasyonu filmlerinin, 0.01 N HCl çözeltisinde AA anodizasyonu filmlerinden daha hızlı çözünmesi de bu savı güçlendirmektedir.

Molibdatlı çözeltilerden elde edilen oksit filmlerinin daha kolay çözünen oksit filmi vermeleri oksit filmi yapısının daha fazla kusurlu olmasına da bağlanabilir. Bölüm 6.2.4.1'de de verildiği gibi oksit filmi yapısındaki nodüler yapının etrafı 0.01 N HCl çözeltisinde daha hızlı çözünmektedir. Bileşimlerinin ne olduğu tam olarak saptanamamış olmasına rağmen büyük bir olasılıkla bu nodüller ile alüminyum oksit filmi arayüzeyinde oluşan oksit filmi arasında bir uyum olmayabilir.

Dolayısıyla alüminyum oksit filmindeki çözünme, nodüller etrafındaki bu kusurlu bölgelerden başlayarak, filmin daha çabuk bozunmasına neden olabilirler.

### **7.2.3. Sülfürik asit çözeltilerinde üretilen ince AA ve DA anodik oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisindeki korozyon davranışlarının karşılaştırılması**

%10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinden üretilen AA filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisinde korozyon direnci, aynı şartlarda ve aynı kalınlıklarda elde edilen DA anodik oksit filmleri ile karşılaştırıldığında AA filmlerinin daha yüksek bir korozyon direnci gösterdiği saptanmıştır. Gerek 24 ve 46 saat sonunda yapılan EI ölçümleri ve gerekse 24 saat 0.01 N HCl çözeltisine maruz kalmış oksit film kalınlığı ölçümleri AA filmlerinin DA filmlerine göre çok daha yavaş çözündüğünü göstermiştir.

Sülfürik asit çözeltilerinde üretilmiş DA ve AA anodik oksit filmlerinin korozyon dayanımları ile ilgili yapılan çalışmalarda genelde her iki tür filmin benzer korozyon direnci gösterdiği saptanmıştır [36,39]. Ancak bu çalışmalarda karşılaştırılan film kalınlıkları 12 µm'un üzerindedir, diğer bir deyişle kalın filmlerdir. Ayrıca karşılaştırma ya nötral tuz püskürtme testi [36] ile ya da uzun süre atmosfere maruz bırakma [39] ile yapılmış ve sonuçlar yüzeyde oluşan oyuk sayısına göre değerlendirilmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirildiği gibi asidik (pH=2) klorürlü çözeltilerde EIS ile bu filmlerin, özellikle ince filmlerin, korozyon dirençlerinin karşılaştırılmasına dair herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

AA anodik oksit tabakalarının DA anodik oksit tabakalarından daha yavaş çözünmelerini bu filmlerin bileşimlerinden gelen farklılıklara bağlamak mümkün olabilir. Daha önce de belirtildiği gibi anodizasyon çözeltisinin anyonları DA filmlerinin bileşiminde sülfatlar halinde bulunurken AA filmlerinde ise sülfatlarla birlikte sülfidlerin (S<sup>2-</sup>) de bulunduğu kaydedilmektedir [49]. DA anodik oksit tabakaları ile AA anodik oksit tabakalarının korozyon dirençleri arasındaki farklılık, Bölüm 7.2.2'de molibdatlı çözeltilerden elde edilen oksit filmlerinde açıklandığı gibi oksit filmlerinin yapısında bulunan sülfatlar ve sülfidlerin asidik klorürlü çözeltilerdeki çözünürlüklerinin farklı olmasından kaynaklanabilir. Bölüm 7.2.2'de belirtildiği gibi anodize tabakalarının bileşimindeki sülfid ve sülfatlar büyük bir olasılıkla alüminyum sülfid ve sülfatlar halinde olabilir. Bölüm 7.2.2. de vurgulandığı gibi oksit bünyesinde bulunması olası sülfidler AA anodik oksit filmlerinin daha yavaş çözünmesine yola açacaktır. Ayrıca AA anodizasyonunda trafonun iki

ucundan elde edilen oksit filmlerinin farklı hızlarda çözünmesi de bu numunelerin farklı oranlarda sülfat içermesiyle açıklanabilir.

AA filmlerinin daha yüksek korozyon direnci anodik oksit filminin büyümesi sırasında daha dirençli oksit filmi/partikül arayüzeylerinin oluşmasından ve oksit filmine tamamen gömülmemiş daha az sayıda partikül bulunmasından kaynaklanıyor olabilir. Bakır dekorasyonu deneylerine göre AA oksit filmlerinde aynı kalınlıktaki DA filmlerinden çok daha az dekore olmuş partiküller saptanmıştır. Anodizasyon sırasında, gerek AlFeSi gerekse Si partikülleri alüminyum matris ile aynı hızda veya daha yavaş hızda oksitlenen türde partiküllerdir [50]. Sülfürik asit içinde DA veya AA anodizasyonunun anodik çevrimi sırasında partikül olmayan yüzeylerde anodik oksit filmi hızla büyürken, bu partiküller ya çözünmeden kalır veya demirce zengin partiküllerin yüzeyinde demir konsantrasyonu çok yüksek bir anodik film oluşur [32]. Zahavi ve arkadaşları [32] AA anodizasyonun katodik çevrimi sırasında gözenekli alüminyum oksit yüzeyi daha düşük katodik akım çekerken, matris ile eş düzeyde veya daha yavaş oksitlenen demirce zengin partiküllerin ise daha yüksek katodik akım çektiğini ileri sürmüşlerdir. Demirce zengin bu partiküllerin daha yüksek katodik akım çekmeleri ise anodik çevrim sırasında, ya yüzeylerinde oluşan oksit filmlerinin çok iletken oluşuna ya da tamamen çıplak kalmalarına bağlanmaktadır [32]. Ayrıca katodik çevrim sırasında gözenekli oksit büyümesi durur ve hidrojen çıkışı, sülfat redüksiyonu gibi katodik tepkimeler oluşmaya başlar. Zahavi metallerarası faz partiküllerinin daha yüksek katodik akım çekmeleri nedeniyle temel katodik tepkimelerin daha çok bu partiküllerin üzerinde oluştuğunu ileri sürmüştür. Dolayısıyla partikül/oksit filmi arayüzeylerinde veya partikül yüzeylerinde sülfat redüksiyonu da daha fazla olabilir. Bu da, genel gözenekli oksit tabakasına göre oksit/partikül arayüzeylerinde ve partikül yüzeylerinde oluşan gözenekli oksit filmlerinde sülfat redüksiyonu ürünlerinin daha zenginleşmesiyle sonuçlanabilir. Dolayısıyla AA anodik oksit filmlerindeki demirce zengin partiküllerin yüzeyinde oluşan oksit filmleri DA anodik filmlerindeki partiküllerin yüzeyinde oluşan oksit filmlerinden daha dayanıklı olabilir. Aynı şekilde oksit/partikül arayüzeyi de daha dirençli olabilir. Bu da DA filmlerinde partiküllerin 0.01 N HCl çözeltisine maruz kalmaları halinde yüzeylerindeki oksit filminin kolaylıkla çözünerek bakır dekorasyonu için uygun bölgeciklerin oluşumuna yol açabilir.

## BÖLÜM 8

### GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6063 alüminyum alaşımları yüzeyinde anodizasyon ile üretilen ince oksit filmlerinin incelendiği bu çalışmada elde edilen bulgular iki temel grup halinde özetlenebilir

A) Anodizasyon öncesinde uygulanan dağlama ve dağlama ürünlerinin temizlenmesi işlemlerinin, işlem süresine bağlı olarak 6063 alüminyum alaşım yüzey özelliklerine (metallerarası partiküllere ve korozyon direncine) etkilerinin araştırıldığı ilk bölümde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- 1) 6063 alüminyum alaşımının % 5 NaOH (55°C) çözeltisinde dağlanması sırasında, literatürde de belirlendiği gibi, alüminyum matris çözünürken metallerarası AlFeSi partiküllerindeki alüminyum da tercihli olarak çözünmüştür. Partiküllerdeki alüminyumun tercihli çözünmesi nedeniyle, uzun süreli dağlama işlemi (10 dk.) sonucunda bu partiküllerde demir ve silisyum zenginleşmesi saptanmıştır.
- 2) 0.1 N NaCl çözeltisinde yapılan EIS deneyleri, sodyum hidroksit içinde dağlama işleminin, alüminyum alaşım yüzeylerinin korozyon direncinin azalmasına neden olduğunu göstermiştir. Herhangi bir işlem görmemiş alüminyum alaşım yüzeylerinin korozyon direncinin dağlama işlemi ile azalması daha önce saptanmış olmakla beraber artan işlem süresi ile yüzeylerin korozyon direncinin düşmeye devam etmesi bu çalışmanın bulgusudur.
- 3) 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltilerinin alüminyum alaşımlarının yüzeyinde biriken dağlama ürünlerini temizleme etkisi bilinen bir sonuç olmasına karşın, 6063 alüminyum alaşımının bu çözelti içinde değişen sürelerle tutulması sonucunda yüzeydeki metallerarası partiküllerde ve korozyon direncinde meydana gelen değişimler ilk kez bu çalışmada izlenmiştir. Buna göre; kısa süreli (10 sn.) nitrik asit işlemi, kostik dağlama ile oluşan dağlama ürünleri tabakası ile birlikte partikül yüzeylerinde meydana gelen demirce zengin tabakayı hemen kaldırırken, işlem

süresinin uzaması AlFeSi partiküllerindeki demirin tercihli çözünmesine neden olmuştur. Uzun süreyle (15 dk.) nitrik asitte tutulmuş numunelerde çok az sayıda AlFeSi partikülü ile, bu partiküllerdeki demirin tercihli çözünmesinden geriye kalan çok sayıda alüminyum ve silisyumca zenginleşmiş partikül saptanmıştır.

4) 0.1 N NaCl çözeltisinde yapılan EIS sonuçları ise artan nitrik asit içinde tutma süresi ile yüzeylerin korozyon direncinin arttığını göstermiştir.

5) Alüminyum alaşımlarının korozyonunda, elektrokimyasal aktif bölgelerin oluşumuna yol açarak önemli rol oynadığı bilinen AlFeSi metallerarası faz partiküllerinin bu özellikleri, ilk kez bu çalışmada bakır dekorasyonu deneyleri ile görünür hale getirilmiştir. Uzun süreli 1/3 HNO<sub>3</sub> çözeltisinde tutulmuş numunelere uygulanan bakır dekorasyonu sonucunda, bakırın AlFeSi partiküllerinin etrafında biriktiği saptanırken silisyumca zenginleşmiş partiküllerin etrafında veya üzerinde bakır dekorasyonu gözlenmemiştir. Diğer bir deyişle, silisyumca zenginleşmiş partiküller elektrokimyasal olarak aktif bölgeler oluşturmamışlardır.

6) Anodizasyon öncesi yüzey işlemlerinin, 6063 alüminyum alaşım yüzeylerindeki metallerarası partikül bileşimlerini değiştirdiği dolayısıyla bu alaşımların korozyon direncini etkilediği saptanmış, korozyona yol açan metallerarası faz partiküllerinin işlem parametrelerinin değiştirilmesi ile azaltılabileceği görülmüştür.

7) 1/3 Nitrik asit içinde tutma işleminin, elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin oluşumuna yol açan AlFeSi partiküllerinin kontrolünde, dağlama işlemine nazaran daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bu da çalışmanın orijinal bulgularındandır.

B) % 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde AA anodizasyonu ile üretilmiş 4-5 µm kalınlığındaki ince oksit filmlerinin korozyon direncine metallerarası faz partiküllerinin ve bu çözeltilere molibdat iyonu ilavesinin etkilerinin araştırıldığı ve sülfürik asit çözeltisinde üretilmiş ince AA ve DA akım oksit filmlerinin karşılaştırılmasının yapıldığı ikinci bölümde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir:

- 1) Literatürde de belirlendiği gibi, AA anodizasyonunda artan banyo voltajı ve sıcaklığı ile oksit filmi kalınlığı da artmıştır. Oksit filmi büyüme hızının artırılmasında banyo voltajının sıcaklıktan daha etkin olduğu gözlenmiştir.
- 2) Bu çalışmada da molibdat iyonlarının sülfürik asit çözeltisine ilavesi ile AA anodizasyon sırasında ortaya çıkan keskin  $H_2S$  kokusunun yok olduğu ve anodizasyon hızının arttığı belirlenmiştir.
- 3) 6063 alüminyum alaşımı yüzeyindeki metallerarası faz partikülleri, 4-5  $\mu m$  kalınlığında ve değişik yöntem ve çözeltilerde  $20^\circ C$  ve  $25V$ 'de üretilmiş oksit filmleri tarafından tamamen örtülememiştir.
- 4) Metalik kaplamalardaki süreksizliklerin saptanması amacıyla kullanılan elektrolitik bakır dekorasyonu testi değiştirilerek, ince anodik filmlerde elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin oluşumuna yol açan metallerarası faz partiküllerinin saptanması amacıyla ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. Buna göre, anodizasyon yönteminden ve çözeltisinden bağımsız olarak, 6063 alüminyum alaşım yüzeylerinde oluşturulan 4-5  $\mu m$  kalınlığındaki oksit film yüzeylerinde, oksit filmi ile örtülmemiş demir içeren metallerarası faz partikülleri elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin oluşumuna yol açarken, silisyumca zenginleşmiş partiküller ise herhangi bir aktif bölge oluşumuna neden olmamışlardır.
- 5) Anodizasyon öncesi yüzey işlemleri ile anodik oksit filmlerinde de elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin oluşumuna yol açan demir içeren partikül sayısının kontrolü mümkün olmuştur.
- 6) Anodizasyon öncesinde  $1/3 HNO_3$  çözeltisinde daha uzun (10 dk.) süre tutulmuş yüzeylerde % 10  $H_2SO_4$  çözeltisinde AA anodizasyonla oluşturulan oksit filmleri daha az sayıda  $AlFeSi$  ve daha çok sayıda silisyumca zenginleşmiş partikül içerirken, daha kısa (5 dk.) süre tutulmuş numunelerde oluşturulan oksit filmlerinde daha çok sayıda  $AlFeSi$  partikülü saptanmıştır.
- 7) Metallerarası faz partiküllerinin ince anodik filmlerin korozyon direncine etkisinin ilk kez araştırıldığı bu tezde, daha az sayıda  $AlFeSi$  partikülü içeren AA anodik oksit filmlerinin  $0.01N HCl$  çözeltisinde ilk 20 dakikada yapılan EIS deneylerinde daha yüksek korozyon direnci gösterdiği saptanmıştır.

- 8) AA anodizasyonda, sülfürik asit çözeltilerine molibdat iyonu ilavesinin katodik çevrim sırasında sülfat redüksiyonun önleyebildiği burada da saptanmıştır. Fakat bu olayın sülfürik asit çözeltilerinden elde edilen oksit filmlerinin korozyon dirençlerine olumsuz etkisinin de olduğunun gözlenmesi bu çalışmanın bulgusudur. 0.01 N HCl çözeltisinde yapılan 8 günlük EIS deneyleri, molibdatlı çözeltilerden elde edilen oksit filmlerinin molibdatsız çözeltilerden elde edilen oksit filmlerinden daha hızlı olarak çözündüğünü göstermiştir.
- 9) Sülfürik asit çözeltilerinde DA anodizasyonu ile elde edilen oksit filmleri 0.01 N HCl çözeltisine uzun süreli (8 gün) maruz bırakıldıklarında aynı kalınlıktaki AA filmlerinden daha zayıf korozyon direnci göstermişlerdir. Bu sonuç ilk kez bu çalışmada belirlenmiştir.
- 10) Literatürde, AA anodizasyon yönteminde trafonun iki ucundan elde edilen oksit filmlerinin farklı oranlarda sülfat ve sülfat içerdiği belirtilmişti; ancak 0.01 N HCl çözeltisinde zaman içinde farklı hızlarda çözündükleri ise ilk kez bu çalışmada saptanmıştır.
- 11) %10 sülfürik asit içinde üretilen AA anodik oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisindeki korozyon davranışlarını iki temel parametre etkilemiş olabilir: Oksit filmi yapısındaki demir içeren metallerarası faz partikülleri ve oksit filminin bileşimindeki sülfat ve sülfat oranı.
- 12) Molibdat iyonu içeren çözeltilerden elde edilen oksit filmlerinde, daha önce literatürde de belirtildiği gibi, oksit filmi yapısından farklı görünen ve bileşimleri saptanamayan nodüller oluşmuştur. Bu çalışmada, 0.01 N HCl çözeltisinde bu nodüllerin etrafındaki oksit filminin daha hızlı çözündüğü saptanmıştır.
- 13) Molibdat iyonu içeren ve içermeyen çözeltilerde üretilmiş oksit filmleri 8 gün süreyle 0.01 N HCl çözeltisine maruz bırakıldıklarında numune yüzeylerindeki oksit filmi tamamen çözünmüştür. Sülfürik asit çözeltilerinden elde edilmiş oksit filmleri çözündükten sonra taban malzemedeki dar ve derin oyuklar oluşmuş, molibdatlı çözeltilerde anodize edilmiş numunede ise daha geniş ancak sığ oyuklar oluşmuştur. Bu bulgu da ilk kez bu çalışmada saptanmıştır.
- 14) Molibdat iyonu içeren ince AA oksit filmlerinin 0.01 N HCl çözeltisindeki korozyon direncini metallerarası faz partikülleri, oksit filmi bileşimi yanında bu nodüller de etkilemiş olabilir.

Bu çalışma sonuçlarının ileride endüstriyel uygulamaya dönüştürülebilmesi için ileride aşağıdaki konuların çalışılması önerilebilir:

- 1) 6063 alaşım yüzeyinde elektrokimyasal aktif bölgeler oluşumuna yol açan demirce zengin partiküllerden demirin çözünmesi için işlem optimizasyonu çalışmaları yapılabilir.
- 2) Demirleri çözünmüş partiküllü alüminyum taban malzeme AA ve DA anodizasyonu ile oksitlenip toz boya ile kaplanıp yapışma ve iplikçik korozyonu deneyleri gerçekleştirilebilir.
- 3) AA anodizasyonda trafonun iki ucundan elde edilen numuneler yüzeyindeki oksit filmlerinin farklı korozyon davranışlarının nedenleri ve önlenmesi araştırılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Yaman, A., 1998. Aluminyumda toz boya uygulamaları, *Yüzey İşlemleri*, 7, 3, 144-147.
- [2] Pietschmann, J., 1995. Development of new coating system on aluminum to prevent corrosion, particularly filiform corrosion, Reports From FEM, Contract BRE 2-CT 92-0397, Project CR-1004-91.
- [3] Sander, J., 1992. Chromium free process for conversion treatment of aluminum Presentation To Qualicoat Hearing, Paris, Şubat.
- [4] Sehmbhi, T.S., Barnes, C., Ward, J. J. B., 1984., Alternatives to chromate conversion coating for aluminum, *Trans. IMF*, 62, 2, 55-58.
- [5] Pietschman, J.E., Pfeifer, H., 1993. Filiformkorrosion auf organisch beschichtetem aluminium: Teil I, *Aluminium*, 69, 11, 1019-1023.
- [6] Pietschman, J.E., Pfeifer, H., 1993. Filiformkorrosion auf organisch beschichtetem aluminium: Teil II, *Aluminium*, 69, 12, 1081-1023.
- [7] Pietschman, J.E., Pfeifer, H., 1994, Filiformkorrosion auf organisch beschichtetem aluminium: Teil III, *Aluminium*, 70, 1/2, 82-87.
- [8] Gomez, T.E., De Miguel Lopez, I., 1996. Filiform corrosion in painted aluminum extrusions, *Proceedings Of Aluminum 2000*, 3, 175-184.
- [9] Olsen, H.L., Nişancioğlu, K., 1997. Filiform corrosion morphologies on painted aluminum alloy 3015 coil material, *Corrosion*, 53, 9, 705-717.
- [10] Lenderink, H.J.W., 1995. Filiform Corrosion Of Coated Aluminum Alloys, PhD Thesis, Delft Teknik Üniversitesi, Hollanda.
- [11] Rudolph, A., Kaiser, W. D., 1996, Untersuchungen zum werkstoffeeinflub auf das filiformkorrosionsverhalten beschichteter aluminiumwerkstoffe: Teil I, *Aluminum*, 72, 10, 726-733.
- [12] Rudolph, A., Kaser, W. D., 1996. Untersuchungen zum werkstoffeeinflub auf das filiformkorrosionsverhalten beschichteter aluminiumwerkstoffe: Teil II, *Aluminum*, 72, 11, 832-835.
- [13] Mondolfo, L.F., 1976. *Aluminium Alloys: Structure And Properties* , Butterworths Press, London, 67.
- [14] Nişancioğlu, K., Lunder, O. , Holtan, H., 1985. Filiform Corrosion Of Coated Aluminum Alloys , *Corrosion*, 41, 5, 247-256.

- [15] Lunder, O., Nişancioğlu, K., 1987, The effect of alkaline etch pretreatment on the pitting corrosion of wrought aluminum, *Corrosion Science*, **44**, 7, 414-422.
- [16] Nişancioğlu, K., 1990. Electrochemical behavior of aluminum-base intermetallics containing iron, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1, 69-77.
- [17] Nişancioğlu, K., 1993. Alüminyum alaşımlarının ve bileşiklerinin elektrokimyası ve korozyon tavrını açıklama yönünde gelişmeler, *Korozyon, Korozyon Derneği*, **3**, 3, 67-80, 1993.
- [18] Sertçelik, F., Ürgen, M., Çakır, A.F., Proceedings Of Eurocorr'91, .I, Eds.I. Karl And M. Bod, 441, Budapest, Hungary, 1991.
- [19] Wilcox, C. D., Gabe, D.R., 1991. The role of molybdates as promoters of conversion coatings, *Korozyon*, **3**, 1, 3-13.
- [20] Ürgen, M., Çakır, A.F., 1991, The effect of molybdate ions on the temperature dependent pitting potential of austenitic stainless steels in neutral chloride solutions, *Corr. Sci.*, **32**, 8, 841-852.
- [21] Manfeld, F., Wang, Y., 1994. Corrosion protection of high copper aluminium alloys by surface modification, *British Corrosion Journal*, **29**, 3,, 194-200.
- [22] Kape, J.M., 1977. Anodizing with alternating current, *Trans IMF*, **55**, 25.
- [23] Chatterjee, B., Thomas, R.W., 1976. The chemical etching of aluminum in caustic soda solutions, *Trans. IMF*, **54**, 17-24.
- [24] Wernick, S., Pinner, R., Sheasby, P.G., 1987. Chemical cleaning and etching *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys* , Vol. 1, ASM Publication, London 166-200.
- [25] Franz, E., 1982. Metallurgical factors affecting finishing characteristics of 6063 alloy extrusions, *Aluminum Finishing Seminar*, Vol. 1, 281-297, Missouri.
- [26] Dowell, A.J., 1987. Metal structure and composition effects in the alkaline etching of aluminium, *Trans IMF*, **65**, 147.
- [27] Akeret, R., Bichsel, H., Schwall, E., Simon, E., Textor, M., 1990. The influence of chemical composition and fabrication procedures on the properties of anodized aluminum surfaces, *Trans. IMF*, **68**, 20-28.
- [28] Anderson, B., Dahl, N., Reiso, O., Jensen, E. K., Hauge, T., 1993. Surface quality of anodized AlMgSi profiles effect of metallurgical factors, *Proceedings of Aluminium 2000 2<sup>nd</sup> International Congress on Aluminium*, Vol 1., Italy, 211-225.

- [30] **Nişancioğlu, K., Lunder, O.**,1986. Significance of the electrochemistry of Al-base intermetallics in determining the corrosion behavior of aluminum alloys, *Aluminum Alloys-Physical And Mechanical Properties* , Eds. E. A. Starke Jr., T . H. Sanders, Vol. 2, 1125-1140, Chamelon Press, Londra.
- [31] **Metals Handbook** ,1987. 9cu Basım, **9**, ASM (American Society For Metals) Publication, 359.
- [32] **Zahavi, J., Kerbel, H., Korotkina, O.**, 1982. A-C anodizing processes of aluminium alloys, *J.Electrochem. Soc.*, **129**, 1572-1579.
- [33] **Mita I.**, 1984. AC anodizing of aluminium in sulfuric acid, *Keakyu Hokoku Tokyo Toritsu Kogyo Giyutsu Seata*, **13**, 133-139.
- [34] **Kape, J.M.**, 1974. AC anodizing, *Metal Finishing Journal*, April, 80-84.
- [35] **Kape, J.M.**, 1976. Improvements relating to sulphuric acid anodizing processes, Patent Specification, 1 439 933.
- [36] **Kape, J.M.**, 1985. Further developments in the ac anodizing of aluminum in sulphuric acid electrolytes, *Trans IMF*, 90.
- [37] **Balasubramanian, V., John, S., Shenoi, B.A.**, 1983. Influence of addition agents for AC anodising in sulphuric acid electrolytes, *Surface Technology*, **19**, 293-303.
- [38] **Sacchi, P.**, 1963. A study of AC anodising of aluminium in sulphuric acid solutions, *Trans. IMF*, **40**, 229.
- [39] **Cooke, W.E.**, 1975. AC anodising of aluminium in sulphuric acid solutions *Plating*, 239-245, March.
- [40] **Gabe, D.R.**, 1994. Anodising with alternating current: the processes: the process of the future, *Ossidare E Verniciare Oggi*, 8-20.
- [41] **Kneeshaw, J.A., Gabe, D.R.**, 1984. Factors affecting film thickness of ac anodised aluminium in sulphuric acid, *Trans IMF*, **62**, 59.
- [42] **Gruar, A.P., Gabe,D.R.**, 1984. AC anodising in modified sulphuric acid: the effect of temperature, *Trans. IMF*, **62**, 59.
- [43] **Gabe, D.R.**, 1987. The role of modifying additives in ac anodising, *Trans. IMF*, **65**, 152.
- [44] **Gabe, D.R., Dowty, I.H.**, 1987. AC anodising of aluminium alloys, *Surface And Coatings Technology*, **30**, 303-316.
- [45] **Nicklen, D.A.L., Gabe, D.R.**, 1979. AC anodising of aluminium alloys in sulphuric acid, *Surface Technology*, **7**, 353-359.

- [46] Eyre, D., Gabe, D.R., 1979. AC anodising of aluminium alloys in sulphuric acid, *Trans. IMF*, **57**, 38.
- [47] Gabe, D.R., Kape, J.M., 1987. AC anodising of aluminium alloys in sulphuric acid, *Proceedings Of The 4<sup>th</sup> International Congress On Surface Technology*, 355, Berlin.
- [48] Gabe, D.R., Ross, D.H., Barbosa, M.A., 1988. AC anodised aluminium: coating formation, composition and structure, *Ossidare E Vernici Oggi*, **8**(5).
- [49] Barbosa, M.A., Gabe, D.R., Ross, D.H., Shutherland, I., 1989. A contribution to the understanding a.c. anodising of aluminium, *Journal Of Appl. Electrochem.*, **19**, 829-838.
- [50] Wernick, S., Pinner, R., Sheasby, P.G., 1987. Anodizing of aluminium: General notes and theory, *The Surface Treatment And Finishing Of Aluminium And Its Alloys*, Vol.1, ASM publication, 298-335.
- [51] Thompson, G.E., Furneux, R. C., Goode, J.S., Wood, G.C., 1976. Porous anodic film formation on aluminium substrates in phosphoric acid, *Trans. IMF*, **56**, 159-167.
- [52] Xu Y., Thompson, G. E., Wood, G. C., 1985. Mechanism of anodic film growth on aluminium, *Trans. IMF*, **63**, 98-103,
- [53] Thompson, G. E., 1980. How fundamental studies throw light on the nature of anodized film, *Proceedings Of INTERFINISH 80*, 1-8.
- [54] Arrowsmith, D.J., Clifford, A.W., Moth, D.A., 1985. Phosphoric acid anodizing of aluminium, *Trans IMF*, **63**, 41-46.
- [55] Arrowsmith, D.J., Moth, D.A., Maddison, A., 1987. AC anodizing of aluminium in phosphoric acid, *Trans IMF*, **65**, 38-44.
- [56] Terrny, H., Vereecken, J., Landuyt, J., 1990. Influence of aluminium pre-treatment on the growth of porous oxide films, *Trans. IMF*, **68**, 33-37.
- [57] Zahavi, J., Kerbel, H., Korotkina, O., 1984. Film growth on aluminium alloys during AC anodising in sulphuric acid and oxalic acid solutions, *AES 71th Annual Conference*, New York.
- [58] Strawbridge, A., Gabe, D.R., Dowell, A.J., 1990. Anodizing of aluminium at elevated temperatures, *Trans. IMF*, **68**(2), 69-74.
- [59] Wernick, S., Pinner, R., Sheasby, P.G., *The Surface Treatment And Finishing Of Aluminium And Its Alloys*, Vol.1, 449, ASM Yayını, Londra, 1987.

- [60] Kape, J.M., 1988. Comparison of AC and DC sulphuric acid based anodising processes, *Trans. IMF*, **66**, 41-46.
- [61] Treverton, J.A., Davies, N.C., 1980. XPS studies of DC and AC anodic films on aluminium formed in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, **25**, 1571-76.
- [62] Treverton, J.A., Ball, J., Johnson, D., Vickerman, J.C., West, R.H., 1990. SSIMS, XPS and microstructural studies of AC-phosphoric acid anodic films on aluminium, *Surface And Interface Analysis*, **15**, 369-376.
- [64] Hoch, G.M., 1972. A review of filiform corrosion, *Proceedings of Localised Corrosion*, Eds. R.S. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger and A. Agraval, Williamsburg, Virginia, NACE, 134-143.
- [65] Ruggeri, R.T., Beck, F., 1983. An analysis of mass transfer in filiform corrosion, *Corrosion-NACE*, **39**, 11, 452-465.
- [66] Poulain, V., Petitjean, J.-P., Dugnoille, B., 1996. Pretreatments and filiform corrosion resistance of cataphoretic painted aluminium characterisation by EIS and spectroscopic ellipsometry, *Electrochimica Acta*, **41**, 7/8, 1223-1231.
- [67] Keller, F., Wilcox, G. W., 1958. Identification of constituents of aluminium alloys, Alcoa Research Laboratory Technical Paper No:7.
- [68] Mansfeld, F., 1988. Don't be afraid of electrochemical techniques-But use them with care, *Corrosion*, **44**, 12, 856-868.
- [69] EG&G Princeton Applied Research, Application Note AC-1.
- [70] Van Der Weijde, D.H., Van Vesting, E.P.M., De Wit, J.H.W., 1996. EIS measurements on artificial blisters in organic coatings, *Electrochimica Acta*, **41**, 7/8, 1103-1107.
- [71] Beck, F., Krüger, U.A., 1996. EIS of cathodically deposited wet paint films prior to the stoving processes, *Electrochimica Acta*, **41**, 7/8, 1083-1092.
- [72] Brett, C.M.A., Gomes, I.A.R., Martins, J.P.S., 1994. Inhibition of aluminium corrosion in chloride media: an impedance study, *Journal Of Appl. Electrochem.*, **24**, 1158-1163.
- [73] Lenderink, H.J.W., Linden, M.V.D., De Wit, J.H.W., 1993. Corrosion of aluminium in acidic solutions, *Electrochimica Acta*, **38**, 14, 1989-1992.
- [74] Frers, S.E., Stefenel, M.M., Mayer, C., Chierchie, T., 1990. AC-impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential, *Journal Of Appl. Electrochem.* **20**, 996-999.

- [75] Metikos-Hukovic, M., Babic, R., 1998. Corrosion protection of aluminium in acidic chloride solutions with non-toxic inhibitors, *Journal Of Appl. Electrochem.*, **28**, 433-439.
- [76] Brett, C.M.A., 1990. The application of electrochemical impedance techniques to aluminium corrosion in acid chloride solution, *Journal Of Appl. Electrochem.*, **20**, 1000-1003.
- [77] Bessone J., Mayer, C., Jüttner, K., Lorenz, W.J., 1983. AC-impedance measurements on aluminium barrier type oxide films, *Electrochimica Acta*, **28**, 171-181.
- [78] Witt, H.J., Wijenberg, C., Crevecœur, C., 1979. Passivation of aluminium alloys, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 779-786.
- [79] De Wit, J.H.W., Lenderink, H.J.W., 1996. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium, *Electrochimica Acta*, **41**, 7/8, 1111-1119.
- [80] Linden B. Van Der, Terryn, H., Vereecken, J., 1990. Investigation of anodic aluminium oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal Of Appl. Electrochem.*, **20**, 798-803.
- [81] De Laet, J., Scheers, J., Terryn, H., Vereecken, J., 1993. Characterisation of aluminium surface treatments with electrochemical impedance spectroscopy and spectroscopic ellipsometry, *Electrochimica Acta*, **38**, 14, 2103-2109.
- [82] Schueller, R.T.G., Taylor, S.R., Hajscar, E.E., 1992. Evaluation of natural oxides on aluminium in neutral borate electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 10, 2799-2805.
- [83] Hitzig, J., Jüttner, K., Lorenz, W.J., Paatsch, W., 1984. AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films, *Corr. Sci.* **24**, 11/12, 945-952.
- [84] Badaway, W.A., Kharafi, F.M., 1997. The inhibition of the corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in chloride free aqueous media: passivation in acid media, *Corr. Sci.*, **39**, 4, 681-700.
- [85] Kharafi, F.M., Badaway, W.A., 1995. Corrosion and passivation Al and Al-Si alloys in nitric acid solutions II-effect of chloride ions, *Electrochimica Acta*, **40**, 12, 1881-1817.
- [86] Brett, C.M.A., 1992. On the electrochemical behaviour of aluminium in acid chloride solution, *Corr. Sci.*, **33**, 12, 203-240.

- [87] **Gudic, C, Radosevic, J., Kliskic, M.**, 1996. Impedance and transient study of aluminium barrier-type oxide films, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1027-1035.
- [88] **Gervasi, C.A., Viche, J.R.**, 1992. An impedance spectroscopy study of the anodically formed barrier layer on aluminium substrates, *Electrochimica Acta*, **37**, 8, 1389-1394.
- [89] **Mansfeld, F., Kendig, M.W.**, 1985. Impedance spectroscopy as quality control and corrosion test for anodised Al alloys, *Corrosion-NACE*, **41**, 8, 490-492.
- [90] **Paatsch, W.**, 1991. Investigation of weathered aluminium oxide by impedance spectroscopy, *Proceedings Of EAST-AIFM Symposium On Surface Treatment Of Aluminium* , May 24-25, Italy, 87-100.
- [91] **Mansfeld, F., Kendig, M.W.**, 1986. Evaluation of anodised aluminium surfaces with electrochemical impedance spectroscopy, *Proceedings Of The Symposium On Aluminium Surface Treatment Technology* Edt. R.S. Alwitt and G.E. Thompson, The Electrochemical Soc. INC, 263-273.
- [92] **De Laet, J., Scheers J., Terry, H., Vereecken, J.**, 1991. Characterization of various aluminium surface treatments by means of surface analysis techniques (TEM,AES,SE,EIS), *Proceedings Of EAST-AIFM Symposium On Surface Treatment Of Aluminium* May 24-25, Italy , 130-146.
- [93] **Sertçelik, F., Çakır, A.F., Ürgen, M.**, 1996. Organik boya ve kaplamaların değerlendirilmesinde elektrokimyasal empedans spektroskopisinin kullanımı, *Chemist-Endüstriyel Makine, Cihaz Ve Donanım Kimyasal Ürünler Dergisi*, **15**, 19-26.
- [94] **Lenderink, H.J.W.**, Filiform Corrosion Of Coated Aluminium Alloys , Doktora Tezi, 68, Delft Teknik Üniversitesi, Hollanda, 1995.
- [95] **Nielsen, N.A.**, 1964. I: Nature of initial corrosion of stress on stainless steels by chloride ions II: Platinum decoration of active sites, *Corrosion*, **23**, 1047.
- [96] **Ürgen, M.**, 1992. Modified versions of Nielsen's decoration technique, *Corros. Sci.* **33**, 7, 1179.
- [97] ISO 2085, 1976. Anodizing Of Aluminium And Its Alloys-Check Of Continuity Of Thin Anodic Oxide Coatings- Copper Sulphate Test.
- [98] ISO 4525-1985 (E), Metallic Coatings-Electroplated Coatings Of Nickel Plus Chromium On Plastics Materials .
- [99] **Burnstein, G.T., Cinderey, R.J.**, 1992. Evolution of the corrosion potential of repassivating aluminium surfaces, *Corros. Sci.* **33**, 475.

- [100] **Burnstein, G.T., Cinderey, R.J.**, 1991. The potential of freshly generated metal surfaces determined from the guillotined electrode-A new technique, *Corros. Sci.* **32**, 1195.
- [101] **Frichet, A., Gimenez, P., Keddou, M.**, 1993. An impedance investigation thin oxide layers on pure aluminium and of their water content, *Electrochimica Acta*, **38**, 1957,
- [102] **Pourbaix, M.**, 1974. *National Association Of Corrosion Engineers Publications*, Texas, 173.
- [103] **Skjerpe, P.**, 1987. Intermetallic phases formed during DC-casting of an Al-0.25 Wt pct Fe-0.13 Wt pct Si alloy, *Metallurgical Trans. A*, **18A**, 189-200.
- [104] **Griger, A., Stefaniay, V., Lendvai, A., Turmezey, T.**, 1989. Possible modification of cast structure by continuous casting technology in AlFeSi alloys Part III: Intermetallic phases, *Aluminium*, **65**, 10, 1049-1056.
- [105] **Dons, A.L.**, 1986. AlFeSi-particles in commercial pure aluminium II, *Z. Metallkde.*, **77**, H.2, 126-130.
- [106] **Uhlig, H.H.**, 1961. *The Corrosion Handbook*, John Wiley And Sons Press, 133.
- [107] **Baykut, F., Tarlan, A.**, 1974. *Kimya Hesap Cetvelleri*, İstanbul Üniversitesi yayınları.
- [108] **Habazaki, H., Shimizu, K., Skeldon, P., Thompson, G.E., Wood, G.C., Zhou, X.**, 1997. Effect of alloying elements in anodizing of aluminium, *Trans. IMF*, **75**, 1, 18-24.
- [109] Stability constants of metal ion complexes, 1964. Special Publication No: 17, The chemical Society Publication.

## ÖZGEÇMİŞ

1959 yılında Sakarya’da doğan Feriha SERTÇELİK, 1976 yılında Küçükyalı Ellinci Yıl Lisesinden mezun oldu. 1982 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünden 1986 yılında mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitime başladı. Bir yıllık İngilizce Hazırlık Okulundan sonra 1989 yılında Malzeme Ana Bilim Dalından “Paslanmaz çeliklerin oyuklanmasına molibdat ve sülfat iyonlarının etkisi” konulu tezi vererek mezun oldu. Eylül 1989 da doktora eğitime başladı.

1986-Eylül 1998 yılları arasında İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Malzeme Ana Bilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışan Feriha SERTÇELİK halen ARÇELİK A.Ş. Ar-Ge biriminde Araştırma Geliştirme Mühendisi olarak çalışmaktadır.

