

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI ÖNİŞLEM YÖNTEMLERİNİN ALÜMİNYUM
ANODİZASYONU ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Neslihan ALPAY**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

EYLÜL 2009

**FARKLI ÖNİŞLEM YÖNTEMLERİNİN ALÜMİNYUM
ANODİZASYONU ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Neslihan ALPAY
(506061429)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Ağustos 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Eylül 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)

Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın amacı, alüminyum anodizasyonu öncesinde kullanılan klasik yüzey ön işlemleri yerine farklı ön işlemler kullanarak yüzeyde meydana gelen anodik oksit yapısının özelliklerini incelemektir. Bu incelemeler sonucunda mevcut yöntemlere, yenilerini eklemek, anodizasyon süresini ve malzemeye uygulanan işlemleri azaltarak, anodizasyon işlemini daha kolay hale getirmek ve anodizasyon sonrası malzeme yüzey özelliklerini geliştirmek hedef alınmıştır. Bunun yanı sıra, uygulanan ön işlemlerin, malzeme yüzeyindeki intermetaliklerin yok edilmesinde ne kadar etkili olduğu da incelenmiştir.

Öncelikle, bu çalışmanın gerçekleşmesine büyük destek veren, çok değerli fikir ve tecrübeleriyle bana yol gösteren hocam, sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, yürekten teşekkür ederim.

Değerli hocalarım, sayın Prof. Dr. Mehmet KOZ, ve sayın Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, tez jurimde bulunarak çalışmalarına zaman ayırdıkları için teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında, desteklerini benden esirgemeyen, çalışmakta olduğum kurumun mensupları, Marmara Üniversitesi Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU'na ve Marmara Üniversitesi Bölüm Başkanı Prof. Dr. Arif Nihat GÜLLÜOĞLU'na ve bana destek olan bütün öğretim üyelerine, hoşgörülerinden ötürü sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince tecrübesinden ve bilgisinden yararlandığım, ve yardımlarını asla unutamayacağım Zafer KAHRAMAN'a, SEM analizlerinde yardımcı olan teknisyenler Hüseyin SEZER, Talat ALPAK, Sevgin TÜRKELİ ve Çiğdem KONAK'a, deneyde kullanılan kimyasal çözeltilerin hazırlanmasında emeği geçen Seyhan ATİK'e, elemental analizlerinde yapılmasında yardımcı olan Arş. Gör. İkbâl İŞİK'a, laboratuvar çalışmalarım boyunca güler yüzlerini ve desteklerini benden esirgemeyen çok sevgili arkadaşlarım, Cansu KARAHASANOĞLU, Seda ERBAŞ, Özgen AYDOĞAN, Eren SEÇKİN, Semih OTMAN ve N. Münevver UZUN'a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini daima hissettiren ve yardımlarını asla esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım, Arş. Gör. Berçem KIRAN, Arş. Gör. Burcu Nilgün ÇETİNER, Alev ÖZKANLI ve Murat AKSOY'a da ne kadar teşekkür etsem azdır.

Ayrıca, üzerimdeki emeklerini asla göz ardı edemeyeceğim çok sevgili annem Ümran ALPAY ve çok sevgili babam Erdoğan ALPAY'a, bulunduğum noktaya gelmemde en ufak etkisi olan ve burada ismini sayamadığım herkese çok teşekkür ederim.

Eylül, 2009

Neslihan ALPAY

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. ALÜMİNYUM VE ALAŞIMLARI.....	3
2.1 Alüminyum.....	3
2.2 Alüminyum Alaşımları.....	4
2.2.1 İşlem alüminyum alaşımları.....	4
2.2.1.1 6XXX serisi.....	5
2.2.1.2 1XXX serisi.....	7
3. YAPISAL YAPIŞKAN BAĞLANMA.....	9
3.1 İntrinsik Adezyon.....	9
3.2 Yapışkan Bağlanma Öncesi Uygulanan Önlemlerin Amaçları.....	10
3.3 Yapısal Bağlanma Öncesi Uygulanan Önlemler.....	10
4. ALÜMİNYUM ANODİZASYONU.....	11
4.1 Anodik Oksit Yapısı.....	12
4.1.1 Anodik oksit oluşum mekanizması.....	12
4.1.2 Termodinamiği.....	14
4.1.3 Kinetiği.....	15
5. KROMİK ASİT ANODİZASYONU VE KROMATLAMA.....	17
5.1 Kromik Asit Anodizasyonu.....	17
5.2 Kromatlama.....	18
5.2.1 Kromat filmlerin kullanıldığı yerler.....	19
6. KROM IV İÇERMEYEN ANODİZASYON YÖNTEMLERİ.....	21
6.1 Sülfürik Asit Anodizasyonu.....	23
6.2 Okzalik Asit Anodizasyonu.....	25
6.3 Fosforik Asit Anodizasyonu.....	25
6.4 Sıcak AA Anodizasyonları.....	25
6.4.1 Sıcak AA sülfürik asit anodizasyonu.....	25
6.4.2 Sıcak AA fosforik asit anodizasyonu.....	26
6.5 AA ve DA Anodizasyonlarının Kıyaslanması.....	27
7. İNTERMETALİKLERİN ALÜMİNYUM ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ VE DAVRANIŞLARI.....	31
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
8.1 Deney Koşulları.....	41
8.1.1 Deney malzemeleri.....	41
8.1.2 Kullanılan cihazlar.....	42

8.1.3 Deney düzenekleri.....	42
8.2 Deneylerin Yapılışı	44
8.2.1 Çözeltilerin hazırlanması.....	44
8.2.2 Önışlemler.....	44
8.2.2.1 Klasik önışlem.....	44
8.2.2.2 Sıcak sülfürik asit anodizasyonu	44
8.2.2.3 Sıcak sülfürik asit anodizasyonu	45
8.2.3 Anodizasyon.....	45
8.3 Deney Sonuçları.....	46
8.3.1 AA sıcak asit anodizasyonlarının intermetalikler üzerindeki etkileri	47
8.3.2 Önışlem sürelerinin tespiti.....	55
8.3.3 Anodizasyon öncesi önışlemlerin analizleri	58
8.3.4 Anodizasyon sonrası analizler	62
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	71
EKLER	75
ÖZGEÇMİŞ.....	91

KISALTMALAR

AA	: Alternatif Akım
AES	: Auger Elektron Spektroskopisi
Al	: Alüminyum
Al₂O₃	: Alüminyum Oksit
BEI	: Geri Saçılmış Elektron Görüntüsü
DA	: Doğru Akım
EDS	: Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi
HNO₃	: Nitrik Asit
H₂SO₄	: Sülfürik Asit
H₃PO₄	: Fosforik Asit
Mg₂Si	: Magnezyum Silikat
NaOH	: Sodyum Hidroksit
PAA	: Fosforik Asit Anodizasyonu
SAA	: Sülfürik Asit Anodizasyonu
SPAA	: Sülfürik Fosforik Asit Anodizasyonu
SEI	: İkincil Elektron Görüntüsü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Alüminyum'un genel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2 : Alüminyum alaşımlarının sınıflandırılma dizgesi	5
Çizelge 5.1 : Kromik asit parametreleri.....	17
Çizelge 6.1 : Sülfürik asit parametreleri	23
Çizelge 6.2 : DA ve AA'da SAA ve PAA anodizasyon parametreleri	27
Çizelge 6.3 : Anodizasyon sonrası kaplama kalınlıkları ve yoğunlukları	28
Çizelge 7.1 : Alaşımın % ağırlıkça kimyasal kompozisyonu	31
Çizelge 8.1 : Deneyde kullanılan Al alaşımının nominal kimyasal bileşimleri.....	41
Çizelge 8.2 : Deneyde kullanılan Al alaşımının gerçek kimyasal bileşimleri	41
Çizelge 8.3 : Sıcak sülfürik asit anodizasyon parametreleri.....	45
Çizelge 8.4 : Sıcak fosforik asit anodizasyon parametreleri.....	45
Çizelge 8.5 : Anodizasyon parametreleri.....	46
Çizelge 8.6 : İşlem görmemiş 6016 alaşımının genelinden alınan EDS verileri	49
Çizelge 8.7 : İşlem görmemiş 6016 alaşımının üzerindeki intermetalikten alınan EDS verileri	50
Çizelge 8.8 : 10 dakika sıcak anodizasyon uygulanmış 6016 alaşımından alınan genel EDS verileri	52
Çizelge 8.9 : Sülfürik asit anodizasyonu akım ve voltaj değerleri.....	57
Çizelge 8.10 : Sodyum hidroksit, nitrik asit çözeltilerinde temizlenen 6016 alaşımının DA anodizasyonu sonrası EDS verileri	60
Çizelge 8.11 : Sıcak SAA uygulanarak temizlenen 6016 alaşımının DA anodizasyonu sonrası EDS verileri	61
Çizelge 8.12 : Sıcak PAA uygulanarak temizlenen 6016 alaşımının DA anodizasyonu sonrası EDS verileri	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1	: Anodik oksit yapısı	12
Şekil 4.2	: Anodik oksit yapısının SEM görüntüsü; (a) X3500 büyütme, (b) X40000 büyütme	13
Şekil 4.3	: Gözeneklerin oluşumu	13
Şekil 4.4	: Gözeneklerin gelişmesi	14
Şekil 6.1	: 6060 Al alaşımının SPAA yöntemi ile 70°C’de, akım yoğunluğu; (a) 10 A/dm ² ; (b) 20 A/dm ²	23
Şekil 6.2	: X100000 büyütmede sıcak sülfürik asit anodizasyonu	26
Şekil 6.3	: Anodize edilmiş oksit filmler (TEM); (a) DA PAA, (b) DA SAA, (c) AA PAA, (d) AA SAA	28
Şekil 7.1	: Parlatılmış malzemenin SEM görüntüsü (I) Al-Fe-Si partikülü, (II) Mg ₂ Si partikülü, (III) Si partikülü	32
Şekil 7.2	: Parlatılmış numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri: (a) parlatılmış; (b) 5 sn dağlanmış; (c) 12 sn dağlanmış; (d) 30 sn dağlanmış ve seçilen noktalardan EDS görüntüleri alınmıştır	32
Şekil 7.3	: Oksitlenmiş numunenin SEM görüntüleri, EDS ve AES analizleri: (a) oksitlenmiş; (b) 5 sn dağlanmış ve seçilen noktalardan EDS ve AES görüntüleri alınmıştır	33
Şekil 7.4	: Oksitlenmiş numunenin SEM görüntüleri: (a-c) 60 saniye dağlama	34
Şekil 7.5	: 520°C’de 2 dakika oksitlenmiş numunelerin üzerindeki Mg ₂ Si partiküllerinden alınan Auger derinlik profilleri; (a) oksitlenmiş, (b) 5 saniye dağlanmış	35
Şekil 7.6	: 520°C’de 2 dakika oksitlenmiş numunelerin üzerindeki AlFeSi partiküllerinden alınan Auger derinlik profilleri; (a) oksitlenmiş, (b) 5 saniye dağlanmış	35
Şekil 7.7	: 520°C’de 2 dakika oksitlenmiş numunelerin üzerindeki silisyum partiküllerinden elde edilen Auger spektra; (a) oksitlenmiş, (b) 5 saniye dağlanmış	36
Şekil 7.8	: Modelleme; (a) oksitlenmiş yüzey, (b) dağlama sırasında meydana gelen reaksiyonlar, (c) dağlanmış yüzey	37
Şekil 8.1	: Deneysel çalışma şeması	39
Şekil 8.2	: Sıcak AA SAA ve sıcak AA PAA ön işlemleri için deney düzeneği	43
Şekil 8.3	: DA SAA deney düzeneği	43
Şekil 8.4	: İşlem görmemiş 6016 Al alaşımı (a) SEI, (b) BEI görüntüleri	48
Şekil 8.5	: İşlem görmemiş 6016 alaşımının genelinden alınan EDS grafiği.	48
Şekil 8.6	: İşlem görmemiş 6016 alaşımının üzerindeki intermetalikten alınan EDS grafiği	49
Şekil 8.7	: 6016 Al alaşımının (a) 30 saniye, (b) 1 dakika, (c) 5 dakika, (d) 10 dakika, (e) 20 dakika, (f) 30 dakika sürelerince AA SAA ile anodize edilmiş X1500’de SEI görüntüleri	51
Şekil 8.8	: 10 dakika sıcak anodizasyon uygulanmış 6016 alaşımından alınan genel EDS grafiği	52

Şekil 8.9 : 6016 Al alaşımlarının (a) 30 saniye, (b) 1 dakika, (c) 5 dakika, (d) 10 dakika, (e) 20 dakika, (f) 30 dakika sürelerince AA PAA ile anodize edilmiş SEI görüntüleri.....	53
Şekil 8.10 : Alternatif akım sıcak sülfürik asit anodizasyonu ile önileşim (a) 15 saniye (X1500), (b) 15 saniye (X20000), (c) 30 saniye (X1500), (d) 30 saniye (X2000)	56
Şekil 8.11 : Alternatif akım sıcak fosforik asit anodizasyonu ile 15 saniyelik önileşim (a) X1500, (b) X20000.	57
Şekil 8.12 : Önileşimler sonrası 6016, 6063 ve 1050 alüminyum alaşımlarının X20000 büyütmede SEM görüntüleri, sıcak SAA 15 sn., sıcak PAA 30 sn. uygulanmıştır	58
Şekil 8.13 : Sodyum hidroksit, nitrik asit çözeltilerinde temizlenen 6016 alaşımlarının DA anodizasyonu sonrası EDS grafiğı.	59
Şekil 8.14 : Sıcak SAA uygulanarak temizlenen 6016 alaşımlarının DA anodizasyonu sonrası EDS grafiğı	60
Şekil 8.15 : Sıcak PAA uygulanarak temizlenen 6016 alaşımlarının DA anodizasyonu sonrası EDS grafiğı	61
Şekil 8.16 : DA Anodizasyonu sonrası 6016, 6063 ve 1050 alüminyum alaşımlarının X50000 büyütmede, yüzey görüntüleri, sıcak SAA 15 sn., sıcak PAA 30 sn. uygulanmıştır	62
Şekil 8.17 : Standart önileşim görmüş; (a) 6016, (b) 6063, (c) 1050 alüminyum alaşımlarının, X100000 büyütmede, DA anodizasyonu sonrası yüzey görüntüleri.....	63
Şekil 8.18 : Sıcak SAA ile 30 saniye önileşim görmüş; (a) 6016, (b) 6063, (c) 1050 alüminyum alaşımları ve 15 saniye önileşim görmüş; (d) 6016, (e) 6063, (f) 1050, X50000 büyütmede, DA anodizasyonu sonrası yüzey görüntüleri.....	64
Şekil 8.19 : Sıcak SAA ile önileşim görmüş; (a) 6016, (b) 6063, (c) 1050 alüminyum alaşımlarının, X100000 büyütmede, DA anodizasyonu sonrası yüzey görüntüleri.....	65
Şekil 8.20 : Sıcak SAA ile 15 saniye önileşim görmüş; (a) 6016, (c) 6063, (e) 1050 alüminyum alaşımları ve sıcak PAA ile 30 saniye önileşim görmüş; (b) 6016, (d) 6063, (f) 1050, X75000 büyütmede, DA anodizasyonu sonrası yüzey görüntüleri	67
Şekil A.1 : Sıcak AA SAA sonrası X350 büyütmede 6016 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika, (i) SEI, 10 dakika (j) BEI, 10 dakika, (k) SEI, 15 dakika, (l) BEI, 15 dakika, (m) SEI, 20 dakika, (n) BEI, 20 dakika, (o) SEI, 30 dakika, (p) BEI, 30 dakika	77
Şekil A.2 : Sıcak AA PAA sonrası X350 büyütmede 6016 SEM görüntüleri; (a) SEI, 30 saniye (b) BEI, 30 saniye, (c) SEI, 1 dakika, (d) BEI, 1 dakika, (e) SEI, 5 dakika, (f) BEI, 5 dakika, (g) SEI, 10 dakika, (h) BEI, 10 dakika, (i) SEI, 15 dakika (j) BEI, 15 dakika, (k) SEI, 20 dakika, (l) BEI, 20 dakika, (m) SEI, 30 dakika, (n) BEI, 30 dakika	79
Şekil A.3 : Sıcak AA SAA sonrası X1500 büyütmede 6063 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika	81

Şekil A.4 : Sıcak AA PAA sonrası X1500 büyütmede 6063 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika	82
Şekil A.5 : Sıcak AA SAA sonrası X1500 büyütmede 1050 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika.	83
Şekil A.6 : Sıcak AA PAA sonrası X1500 büyütmede 1050 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika.	84
Şekil B.1 : İşlem görmemiş 6063 alaşımından alınan genel EDS grafiği	85
Şekil B.2 : İşlem görmemiş 1050 alaşımından alınan genel EDS grafiği	85
Şekil C.1 : 6016 Al alaşımı için anodizasyon basamakları ve SEM görüntüleri.....	87
Şekil C.2 : 6063 Al alaşımı için anodizasyon basamakları ve SEM görüntüleri.....	88
Şekil C.3 : 1050 Al alaşımı için anodizasyon basamakları ve SEM görüntüleri.....	89

SEMBOL LİSTESİ

A	: Amper
dak	: Dakika
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
sn	: Saniye
V	: Volt

FARKLI ÖNİŞLEM YÖNTEMLERİNİN ALÜMİNYUM ANODİZASYONU ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

ÖZET

Alüminyum, doğal veya özel bir ortamın koşulları ile karşı karşıya bırakıldığında, ileri düzeyde oksidasyona uğrayabilecek bir metaldir, bu da malzemenin korozyon direncini düşürür. Korozyonu engelleyebilmek ya da yavaşlatabilmek amacıyla, metal üzerinde koruyucu oksit filminin veya katmanının oluşturulması yöntemine anodizasyon denmektedir. Alüminyum anodizasyonunun ticari önemi çok büyüktür ve çok çeşitli uygulama alanları vardır.

Özellikle havacılık ve otomotiv sektörlerinde kullanılan alüminyum malzemelerin üzerinde anodik oksit yapıları oluşturmak ve bu yapılar sayesinde bir yandan malzemenin yapışma özelliğini diğer yandan malzemenin korozyon direncini yüksek seviyede tutmak üzerine çok çeşitli yöntemler geliştirilmektedir.

Bu çalışmada üzerinde durduğumuz nokta, mevcut yöntemlerle elde edilen anodik oksit tabakasına yakın ya da daha kullanışlı yapılar meydana getirebilmektir. Bunu sağlayabilmek için de anodizasyon öncesi yapılan önışlemleri değiştirme yöntemine gidilmiştir. Böylece amaç, yeni yeni gelişmekte olan alternatif akımda sıcak asit anodizasyon yöntemlerini mevcut önışlemler yerine kullanarak anodizasyon sonucu oluşturulan poröz oksit yapısını oluşturabilmektir. Bunun yanı sıra, uygulanabilirliğini sağladığımız takdirde, anodizasyonun maliyetini ve süresini azaltmak mümkün olabilecektir.

Çalışma süresince üç farklı alüminyum alaşımı kullanılmıştır. Öncelikle bu alaşımların içinde bulunan elementlerin ağırlıkça oranları, optik emisyon spektrometresi yardımıyla saptanmıştır. Numuneleri temizleme amacıyla klasik yöntem olarak kullanılan, sodyum hidroksit (NaOH) ve nitrik asit (HNO₃) çözeltilerinde otuzar saniye bekletmek yerine, alternatif akımda (AA) gerçekleştirilen sıcak sülfürik ve fosforik asit olmak üzere iki farklı önışlem uygulanmıştır. Bu yöntemler yeni geliştirilmekte olan yöntemler olduğundan öncelikle, alüminyum alaşımı üzerindeki intermetalikleri tamamen yüzeyden temizlemenin mümkün olup olmadığı incelenmiştir. Sonrasında, yüzeyi temizlemek için gereken, en uygun işlem süreleri saptanmıştır. Anodizasyon öncesi yüzey kalitesinin bozulmaması buradaki en önemli kriterdir. Tüm bu süreleri belirleyebilmek amacıyla, SEM görüntülerinden faydalanılmıştır. Sonrasında, belirlenen sürelerde önışlemleri yapılmış numunelerin her birine doğru akım (DA) sülfürik asit anodizasyonu uygulanmıştır. Numunelerdeki intermetaliklerin dağılımları ve anodizasyon kademeleri boyunca malzemenin yüzeyinde oluşan yapıyı nasıl etkiledikleri, gözlemlenmiştir. Bununla beraber, farklı önışlemler sonucunda oluşan poröz yapıdaki benzerlik ve farklılıklar incelenmiştir. Tüm bu analizlerin yapılmasında, SEM ve EDS analizlerinden faydalanılmıştır.

SEM analizleri sonucunda, referans olarak kabul edilen klasik yöntem ile sıcak sülfürik asit ve sıcak fosforik asit önışlemlerini kıyaslamak mümkün olmuştur. AA sıcak sülfürik asit yöntemi ile önışlem görmüş sonrasında DA sülfürik asit

anodizasyonuna tabii tutulmuş numunelerde klasik önişlem sonrası anodize edilmiş numunelerin yüzey yapılarına çok benzer yapılara rastlanırken, AA sıcak fosforik asitte önişlem görmüş numunelerden elde edilen görüntüler sonucunda, çok daha büyük porlardan oluşan anodik oksit yapısı dikkat çekmektedir. Tüm bu çalışmalar sonucunda, AA sıcak sülfürik asit ve fosforik asit anodizasyonları mevcut önişlemler yerine kullanıldığı takdirde, zaman ve maliyetin düşürülebileceği, hatta korozyona dirençli, yapışma yüzeyleri oluşturabileceğini söylemek mümkündür.

THE EFFECT OF THE VARIOUS PRE-TREATMENT PROCESSES ON ALUMINIUM ANODIZATION

SUMMARY

Considering the reactive nature of an aluminium metal, as soon as the material is exposed to environmental conditions, oxidation starts to appear on the surface of a material, which can be considered as a type of corrosion. To avoid oxidation corrosion, a process called “anodization” has been carried out, which is based on forming a protective oxide layer or film on the metal. Increasing the use of aluminium in the industry has increased the demand for the most applicable aluminium anodization.

Growing an anodic oxide structure on aluminium alloys to improve the adhesive properties and corrosion resistance of aluminium is an important issue and draws great attention of aviation and automotive sectors.

In this project, main goal was to produce similar surface structures of standard aluminium anodization by using different kinds of pre-treatments. Other than the classical way, hot AC anodising methods has been used as pre-treatment for aluminium. Increasing the applicability of these promising methods, it is expect to decrease the time and cost of the anodization processes.

Three different aluminium alloys are selected for the experiments. The weight percentages of the elements existing through the aluminium alloys are listed by using optical emission spectrometer. In previous studies, prepared samples are pre-treated by using sodium hydroxide (NaOH) and nitric acid (HNO₃) for 30 seconds, other than this classical way, hot AC sulphuric acid anodization and hot AC phosphoric acid anodization methods are studied. As the hot anodization methods are recently developed, there are various unknown parameters, such as the effectiveness of these methods on removing intermetallics from the surface. To have an idea, recent anodization methods are applied through the aluminium alloys at different times. These processes are carried out as pre-treatments of anodization and the crucial issue is to be careful about not destroying the surface structure. Pre-treated aluminium samples are DC anodized in sulphuric acid. During the stages of all these treatments, EDS and SEM analyzing is carried out to have an idea on recently developed processes. Effects of these intermetallics on the surface of the substrates in every step of the anodization are examined.

Referring to the SEM analysis, it can be declared that, hot AC sulphuric acid anodising results in a surface structure just like the standard pre-treatment and hot AC phosphoric acid anodization gives even better surface structure than the standard pre-treatment. Therefore, it can be declared that, hot anodizing processes may overcome time-consuming problems and can be cost effective.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Alüminyum, 19. yüzyılın ikinci yarısından beri endüstriyel çapta üretilen oldukça genç bir metal olmasına rağmen, bugün bakır ve alaşımları, kurşun, kalay ve çinko gibi tüm demir dışı metallerin toplam kullanımından daha çok miktarda kullanılmaktadır [33]. Doğada rahatça bulunabilmesi, hafifliği ve kolay şekil verilebilmesi gibi özellikleri nedeniyle, en fazla talep gören metallerden biridir. Ancak havayla temas ettiği takdirde, yüzeyinde ince bir oksit tabakası meydana gelir. Kendiliğinden oluşan bu oksit tabakasının koruyucu etkisi çok zayıf olduğundan, metale bazı yüzey işlemleri uygulanarak, alüminyum yüzeyindeki oksit tabakasının kalınlığı artırılır. Bu işleme de anodizasyon adı verilir.

Alüminyum malzemeyi anodize ederken özellikle üzerinde durulması gereken iki unsur vardır; ilk olarak oluşturulan oksit tabakasının geçirgen olmadığından emin olmak gerekir ki malzemenin atmosferik korozyona uğramaması sağlanabilsin, ikinci olarak da, yüzeyde oluşan tabaka yeterli düzeyde yapışma özelliğine sahip olmalı ki, boyanma ve organik kaplama gibi çeşitli uygulamalara tabi tutulduğunda dayanımı yüksek olsun.

Alüminyum ve alüminyum alaşımlarını anodize etmenin nedenleri arasında korozyon direncini arttırmak ve yapışma özelliğini arttırmak dışında, yüzey sertliğini arttırmak, dielektriksel ve optik özelliklerini modifiye etmek, renklendirmeyi kolaylaştırmak, kayganlığı arttırmak gibi pek çok madde sıralamak mümkündür. Tüm bu nedenler sıralandığında, anodize edilmiş alüminyum malzemesinin sanayideki kullanım alanlarının çokluğu ve ticari önemini anlamak da kolaylaşmaktadır.

Havacılık, uzay, taşımacılık ve inşaat sektörlerinde alüminyuma duyulan ihtiyacın anodizasyon yöntemlerinin geliştirilmesiyle doğru orantılı olarak arttığını düşünürsek, bu yöntemlerin geliştirilme ve kolaylaştırılma süreçleri olumlu yönde ilerlediği takdirde sektöre çok büyük faydalar sağlayacağını da açıkça görebiliriz. Bu alanda çalışmalar devam ederken, sıklıkla tercih edilen kromik asit anodizasyon tekniğinin çevreye verdiği zararlar istenmeyen faktör olarak bu alanda çalışanların önüne çıkmaktadır. Bu nedenle, kromik asit yöntemine alternatif olarak

kullanılabilecek ve alüminyum üzerinde benzer etkileri sağlayacak farklı teknikler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [26]. Doğru akım sülfürik asit yöntemi de kromik asit anodizasyonuna alternatif olarak geliştirilmiş tekniklerden biridir. DA sülfürik asit anodizasyonu dışında, okzalik asit ve fosforik asit yöntemlerini, hatta sıcak alternatif akım (AA) sülfürik asit ve fosforik asit yöntemlerini kromik asit anodizasyonuna alternatif olarak göstermek mümkündür.

Bu yöntemler arasında, etkileri henüz yeni yeni araştırılan sıcak AA anodizasyon yöntemleri oldukça dikkat çekmektedir. Ancak bu çalışmada, AA sıcak asit anodizasyonlarını başlı başına bir anodizasyon olarak kullanmaktansa, DA sülfürik asit anodizasyonu öncesinde klasik ön işlemler yerine etkili bir şekilde kullanılıp kullanılamacağını araştırmak hedeflenmiştir. Bunun sebebi AA sıcak asit anodizasyonu sonucunda yüzeyde oluşan oksit tabakasının Al malzemeye, yeterli korozyon direncini sağlayamayacak kadar ince olmasıdır. Bu yöntemler, daha etkili genelleme yapabilmek amacıyla, tek bir alüminyum alaşımına değil, üç farklı alüminyum alaşımına uygulanacaktır. Sıcak AA anodizasyonları numunelere uygulandıktan sonra, her bir numunede doğru akım sülfürik asit anodizasyonu ile anodik oksit yapısı oluşturulacak, oluşan gözenekli yapılar birbirleriyle kıyaslanarak, sonuçlar üzerine tartışılacaktır.

Doğru akım sülfürik asit anodizasyonu öncesinde, klasik temizleme yöntemi olarak benimsenmiş olan, sodyum hidroksit (NaOH) ve nitrik asit (HNO_3) çözeltileri kullanılarak yapılan işlemde sağlanan özelliklerin [15], sıcak asit yöntemleriyle çok daha kısa sürelerde ve aralarda yıkama işlemine gerek duymaksızın sağlanması hedeflenmiştir. Bu sayede, prosesin maliyeti ve süresi oldukça azaltılabilecektir. Bu da özellikle otomotiv ve havacılık sektöründe iş süresinin ciddi oranda kısalmasına ve anodize edilmiş malzemelerin çevreye zarar vermeden kullanımına olanak sağlayacaktır.

2. ALÜMİNYUM VE ALAŞIMLARI

2.1 Alüminyum

Metaller, insan hayatının her alanında geniş kullanım alanları bulmaktadır. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda, alüminyum kadar geniş uygulama alanına sahip çok az sayıda metal bulunur. Alüminyum metaline olan talebin bu kadar fazla olması, alüminyumun bazı ayırt edici fiziksel ve kimyasal özelliklerine dayanmaktadır. Bu özellikleri sıralamak gerekirse [33]:

- 1) Alüminyum denk hacimdeki bir çelik malzemenin ağırlığının ancak üçte biri kadar ağırlıktadır. Yani oldukça hafiftir.
- 2) Alüminyum, hava şartlarına, günlük yaşamda kullanılan pek çok sıvı ve gazlara karşı dayanıklıdır.
- 3) Alüminyum'un yansıtma kabiliyeti yüksektir. Gümüşü beyaz renginin bu özelliğe olan katkısı ile beraber iç ve dış mimarî için cazibeli bir görünüme sahiptir. Alüminyumun bu güzel görünümü, anodik oksidasyon (eloksal) vs. gibi uygulamalar yardımıyla uzun süre korunabilir. Hatta, bazı durumlarda doğal yollarla meydana gelen oksit tabakası bile yeterli olabilir.
- 4) Bazı alüminyum alaşımlarının mukavemeti, normal yapı çeliğinin mukavemetine denk veya daha yüksektir.
- 5) Alüminyum elastik bir malzeme olduğundan, ani darbelere karşı dayanıklıdır. Ayrıca, dayanıklılığı düşük sıcaklıklarda azalmaz. (Çeliklerin, düşük sıcaklıklarda ani darbelere karşı mukavemeti azalır.)
- 6) Alüminyum, işlenmesi kolay bir metaldir.
- 7) Alüminyum ısı ve elektriği bakır kadar iyi iletir.
- 8) Alüminyuma şekil vermek için döküm, dövme, haddeleme, presleme, ekstrüzyon, çekme gibi çok çeşitli metodlar uygulanabilir.

Alüminyum metale ait bazı genel özellikler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Alüminyum’un genel özellikleri [33].

Sembol	Al	Ergime Derecesi	660 °C
Atom Numarası	13	Kaynama Derecesi	2300 °C
Atom Ağırlığı	27	Isı İletkenliği (25°C’de)	2,37 W/cm/K
Yoğunluk	2,7 g/cm ³	Elektrik İletkenliği (Saf Al, 2°C’de)	%64,94 IACS

Alüminyum doğada saf halde bulunmadığından, cevherinden ayrılması iki ayrı işlemle sağlanır. İlk olarak, Bayer metodu ile boksit cevherinden alümina elde edilir. İkinci aşamada ise, elektroliz ile alümina’dan alüminyum elde edilir. Beyaz bir toz görünümündeki alümina, elektroliz işlemine tabi tutulur. Bu sayede alüminyum, oksijenden ayrılır. Bu işlemler ile elde edilen alüminyum "birincil alüminyum" olarak tanımlanır [33].

2.2 Alüminyum Alaşımları

Üretim metodları esas alındığında, alüminyum alaşımları işlem ve döküm olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Plastik deformasyonla şekillendirilen işlem alaşımlar, döküm alaşımlardan oldukça farklı mikro yapı ve kompozisyona sahiptir. Alüminyum mamulleri üretildikten sonra belirli fiziksel özelliklere sahip olmaları için bazı ısıt işlemlerden geçirilirler. Her iki grupta da ısıt işlem yapılabilen ya da yapılamayan alaşımlar bulunur. Isıt işlem yapılabilen alaşımlarda, yaşlandırma ile dayanım artışı sağlanabilirken, ısıt işlem yapılamayan alaşımlarda katı eriyik, pekleşme, dağılım mukavemetlenmesi gibi yöntemlerle mukavemetlendirme yapılabilir.

Bu çalışmada işlem alüminyum alaşımlarından 6016, 6063 ve 1050 alaşımları tercih edildiğinden, çoğunlukla bu alaşımlar üzerine bilgi verilecektir.

2.2.1 İşlem alüminyum alaşımları

İşlem alüminyum ve alaşımları için dünyada en yaygın kullanılan simgeleme dizgesi, Amerikan Standartlar Birliği tarafından belirlenen dizgedir. Dört rakamlı sayısal simgenin ilk rakamı, hangi temel alaşım elementini içeren alüminyum alaşımı

olduğunu belirtmektedir. Alüminyum alaşımların Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi sınıflandırılır.

Çizelge 2.2 : Alüminyum alaşımlarının sınıflandırılma dizgesi [33].

Seri Numarası	Tanım
1XXX	Alaşımsız Al
2XXX	Bakır’lı Al alaşımı
3XXX	Manganezli Al alaşımı
4XXX	Silisyum’lu Al alaşımı
5XXX	Magnezyum’lu Al alaşımı
6XXX	Silisyum ve magnezyum’lu Al alaşımı
7XXX	Çinko’lu Al alaşımı
8XXX	Demir ve Silisyum’lu Al alaşımı
9XXX	Yeni bulunan alaşımlar (Örnek: Lityum’lu alaşımlar)

Alüminyum ve alüminyum alaşımlarının ısıtılma durumları, 4 haneli seri numaralarının arkasına ilave edilen harflerle tanımlanır. Esasen 4 tür ısıtılma işlem göstergesi kullanılmaktadır. Bunlardan (O) tavlı; (F) fabrikasyondan sonraki hali; (H) rekristalizasyon sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda yapılan plastik şekillendirme sonucu sertlik ve mukavemetin artışı; (T) ısıtılma halini göstermektedir [33].

2.2.1.1 6XXX serisi

6XXX serisi alaşımlar, magnezyum ve silisyum ihtiva ederler. Bu elementlerin ve içindeki diğer empüritelerin (Fe, Cu, Mn, Zn, gibi) belirli sınırlar içinde farklı değerlerde olmaları, alaşımların kullanılma yerine göre farklı özelliklerde profil üretimini sağlarlar. Demir (Fe) miktarı 0,20 % veya daha düşük olan 6XXX serisi alaşımlarda, profil polisaj yapıldığında parlak yüzey elde edilir. Fe miktarının bu değerden yüksek olması durumunda, profilin rengi grileşmeye başlar, parlaklık donuklaşır. Mat yüzey elde edilmesi için de Fe miktarı en az 0.18 % olmalıdır. Fe miktarı yükseldikçe o ölçüde rahat ve cazibeli mat yüzey elde edilir. Fe miktarının %0.30'dan fazla olması ise eloksal sonrasında donuk bir görünüme neden olacağı gibi, ekstrüzyon prosesini de zorlaştırır. Mg ve Si miktarlarının, profilin yapay yaşlandırma ısıtılma işlemi (termik) sonrası sertliğinde büyük önemi vardır. Ancak, ısıtılma sonrası maksimum sertlik temini için bu elementlerin üst sınırlarda olması ise,

üretimin düşük hız ile yapılmasını gerektirir. Çünkü kullanılan alüminyum kütük (billet) de aynı oranda serttir. Sonuç olarak, profillerin kullanılma yerine göre, mümkün olduğu ölçüde amaca uygun alaşım ile üretim yapılması faydalıdır. Profilin bir özelliğinin iyi olması istenirken, diğer bir özelliğinden fedakârlık edilmesi gerekmektedir [33].

6XXX serisi (AlMgSi) alaşımları içinde en çok kullanılanlar 6060, 6063 ve AlMgSi0.5 alaşımlarıdır. Bunların kimyasal bileşimleri genelde aynı olup, alt ve üst limitlerde nüans farklılıkları gösterirler [33].

6016 alaşımı: 6XXX serisi içindeki 6016 alaşımı çok fazla oranda silisyum elementi içerdiğinden, safsızlık oranı çok yüksektir. Bu nedenle çok fazla tercih edilen bir alaşım türü değildir.

6063 alaşımı: 6063 alaşımı, ısıtılma işlem ve kaynak yapılabilen, iyi mekanik özelliklere sahip bir alaşım türüdür. Bu alaşım türü çoğunlukla mimaride ve uçak sanayinde karşımıza çıkmaktadır. Anodizasyon için elverişli pürüzsüz bir yüzey oluşturacak şekilde üretilebilir. Genellikle, 6063-O, 6063-T1, 6063-T4, 6063-T5, and 6063-T6 gibi ısıtılma işlem türleri ile üretilir.

T notasyonu, ısıtılma işlem yapılarak elde edilen temperleri ifade eder. Yukarıda sözü edilen ısıtılma işlemlerin türleri, aşağıdaki harf ve rakam göstergeleriyle ifade edilmektedir [33]:

T1 : Sıcak işlemden sonra soğutulur ve doğal yaşlanma ile kararlı duruma getirilir.

T4: Solüsyona alma ısıtılma işleminden geçirilir, doğal yaşlanma ile kararlı duruma getirilir.

T5: Sıcak işlemden sonra soğutulur ve yapay yaşlanma ile sertleştirilir.

T6: Solüsyona alma ısıtılma işleminden geçirilir ve yapay yaşlanma ile sertleştirilir.

6063-T5 alaşımı yüksek çekme dayanımına sahiptir. Kalınlığı 13 mm civarında ise, 22000 psi, 13-25 mm aralığında ise, 21000 psi değerlerindedir. Akma dayanımı, 13 mm'ye kadar 16000 psi, 13-25 mm arasında ise 15000 psi civarındadır. Uzama yüzdesi ise, %8 civarındadır [34].

2.2.1.2 1XXX serisi

Bu alaşımlar minimum %99,0 alüminyum, empürite olarak da silisyum ve demir içerirler. Bu alaşımlar yüksek oranda haddelenerek levha veya folyo haline getirilerek kullanılırlar.

1050 alaşımı: Saflık oranı %99,5 olan alüminyum alaşımıdır. Yüksek elektrik iletkenliği, iyi korozyon direnci ve iyi şekillenebilirlik özelliklerinden dolayı tercih edilir. Genellikle plaka halinde kullanıldığından, kullanım alanları oldukça yaygındır.

Isıl işlemlerine göre H12, H14, H16, H18 ve H24 gibi notasyonlarla adlandırılırlar.

H: Genellikle, yassı ürünler (levha/sac) için kullanılan bir notasyondur. Soğuk biçimlendirme sonucu ve kısmi bir yumuşama elde etmek üzere ilave ısıl işlemin yapılıp yapılmamasına rağmen biçimlendirilebilen alüminyum alaşımlarında elde edilen mukavemet ve sertlik artışını ifade eder. H notasyonundan sonra iki veya daha fazla rakam vardır. İlk rakam, esas işlemleri ifade eder. Daha sonraki rakamlar, plastik şekillendirme sınırları içindeki nihai fiziksel özelliklerini belirtir.

Bu rakamların ifade ettiği özellikler aşağıda belirtilmiştir [33]:

H1: Plastik şekillendirme sınırları içinde sadece şekil verilmiştir. İkinci rakam, yapılan soğuk işlemi ifade etmektedir. Şöyle ki; 8 rakamı erişilebilen en sert hali ifade eder. Böylece (H18), bu sonucu gösterir. En sert ile yumuşak arasındaki orta sertlik (H14) şeklinde ifade edilir. Aynı şekilde dörtte bir sertlik ise (H12) şeklinde belirtilir.

H2: Plastik şekillendirmeden sonra kısmi tav halini ifade eder. Alaşımın plastik şekil alma sonucu belirli bir mukavemet ve sertlik sağladıktan sonra kısmen tav yapılarak bu değerlerin istenen sınırlar içine indirilmesi demektir. Bu durum, ilk rakamın 2 olarak yazılması ile belirtilir. İstenen kalıcı mukavemet ve sertlik (H1) de olduğu gibi ikinci rakam ile belirtilir. Örneğin : H28 tam sert, H24 yarı sert'i ifade eder.

1050-H24: Kısmi tavlanmış yarı sert alüminyum alaşımıdır.

3. YAPISAL YAPIŞKAN BAĞLANMA

Alüminyum gibi yüzeyi son derece pürüzsüz metallerde, boyanabilirlik ve kaplanabilirlik özelliklerini arttırmak amacıyla yapışkan bağlanmayı sağlayacak işlemler yapılmaktadır. Yapışkan bağlanma uygulanırken, en temel prensip de kaplamanın korozif atmosferde bile metal yüzeyinde bozulmamasını ya da, uzun ömürlü olabilmesini sağlamak üzerine kurulmuştur [5]. Bu bağlamda özellikle boya öncesi işlemler olarak, sayısız yüzey işlemi uygulanmakta ve halen geliştirilmektedir. Fakat bu işlemlerin pek çoğu krom IV içerdiğinden, krom içermeyen işlemlerin geliştirilmesi ve uygulanabilirliği üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

3.1 İntrinsik Adezyon

Farklı bir çok adezyon teorisinden, en çok kabul edilen ve metallerde yapışkan bağlanma ile en alakalı olanı, adsorbsiyon teorisidir. Teoriye göre, malzemeler arasında yeterli düzeyde moleküler temasın sağlanması, malzeme yüzeyindeki atom ve moleküller arası kuvvetlere göre değişkenlik gösterir [17].

Çeşitli bağ yapıları oluşabilir, ancak adezyon teknolojisinde ikincil bağlar olarak bilinen, van der Waal bağları ve hidrojen bağları önem taşımaktadır. Bunlardan van der Waal bağları, dipol-dipol etkileşimi sonucu oluşurken, hidrojen bağları oksijen ve hidrojen atomları arasındaki çekim kuvvetli sonucu oluşan zayıf bağlardır. Bununla beraber, arayüzeyde kimyasal bağlara da rastlamak mümkündür. Birincil bağlar olarak bilinen bu bağlar ise iyonik ve kovalent bağlardır. İkincil bağlarla kıyaslandığında, birincil bağlar 10 kat daha kuvvetlidir [17]. İkincil kuvvet etkileşiminin adezyonun en baskın mekanizmasını oluşturduğunu düşünürsek, adezif bağların kararlılığını ana malzeme ile adezif arayüzeyindeki birincil bağların etkisiyle arttırmak mümkündür. Si-O-Al bağlarını oluşturarak adezyonu arttırmak amaçlı, çeşitli organosilanlar ön işlemlerde adezif katkı maddeleri olarak kullanılır. Ancak sözü edilen bağ mekanizmaları tam anlamıyla anlaşılamamıştır [17].

3.2 Yapışkan Bağlanma Öncesi Uygulanan Önlemlerin Amaçları

Yapışkan bağlama öncesinde alüminyum malzemesine, önlemler uygulanmaksızın ya da basit bir yağ giderme işlemi uygulanarak yüksek bağlantı dayanımı sağlamak mümkündür [5]. Fakat, özellikle çekme gerilimine maruz kalacak olan bağlantıların bütünlüklerini yaş ortamlarda muhavaza edebilmeleri için malzemeye önlemler uygulanması gerekmektedir. Malzemeye önlemler uygulanmasının sebepleri aşağıda sıralanan amaçlardan biri ya da daha fazlası olabilir [17,18]:

- 1) Isıl işlem veya nemli atmosfere maruz kalan malzemede oluşan ince oksit tabakası, havadan dolayı malzeme yüzeyinde oluşan pislik tabakası veya koruyucu yağlar gibi zayıf sınır katmanlarının giderilmesi.
- 2) Yapışkan ve ana malzeme molekülleri arasındaki temasın derecesini arttırabilmek için, yapısal yapışma kuvvetlerinin oluşumunu ilerleterek nemle karşı direnç sağlamak.
- 3) Yapışkana doğru dağılan enerjiyi arttırmak için belirli bir yüzey morfolojisi üretmek.
- 4) Hidrasyona karşı yüksek direnç gösteren, geniş pH aralıklarında kararlılığını koruyan, ana malzemenin korozyona karşı korunumunu sağlayan, mekanik hasarlara karşı direnç gösteren, sürekli bir oksit filmini yüzeyde oluşturmak.

3.3 Yapısal Bağlanma Öncesi Uygulanan Önlemler

Malzemelerin kendi içinde ya da birbirleriyle olan uyumsuzlukları, özellikle uçak ve otomotiv sanayiinde büyük hasarlı kazaların meydana gelmesine neden olabilir.

Daha sonra detaylı bir şekilde anlatılacak olan kromik asit, fosforik asit ve sülfürik asit anodizasyonları bu bağlamda geliştirilen ve yapışkan bağlanma öncesi tercih edilen başlıca önlemler arasında sayılabilir. Ayrıca özellikle otomotiv sektöründe krom 6 içermeyen önlemler arayışlarında, alternatif akımda gerçekleştirilen sıcak asit anodizasyonları üzerinde çalışmalar da yapılmaya başlanmıştır.

4. ALÜMİNYUM ANODİZASYONU

Alüminyumun elektrokimyasal oksidasyonu son yüzyılın ilk zamanlarına kadar dayanmaktadır. Alüminyumun anodik işlemleri çoğunlukla yüzeyinde koruyucu veya dekoratif film oluşturma amacıyla gerçekleştirilmektedir. Yakın zamanlarda, anodizasyon sonucu oluşan, geniş yüzey alanı üzerine, kısa mesafelerde dağılmış küçük çaplı por yapıları fazlasıyla dikkat çekmiştir. Bu porlu yapılar, son yıllarda nanotüp ve nanotellerin oluşturulmasına öncülük etmişlerdir [30,35,38].

1950'li yıllardan sonra, alüminyum anodizasyonu üzerine çok sayıda çalışma ve patent ortaya çıkmıştır. Son yıllarda dikkat çeken bir diğer konu da, doğru akım ve alternatif akım bazlı kromik, sülfürik, okzalik asit anodik işlemlerdir. Bununla beraber, bakır, nikel, gümüş, arsenik, antimon, bizmut, telürium, selenyum gibi metal tuzlarının eklenmesiyle oksit filminin mekanik ve fiziksel özellikleri ile birlikte renginin de değiştiği gözlemlenmiştir. 1923 yılında, Bengough ve Stuart, Al ve alaşımlarını korozyondan koruma amacıyla gerçekleştirilmiş ilk anodik işlem patentini almışlardır. 1936 yılında ise, Caboni şimdilerde çok kullanılmakta olan, sülfürik asit anodizasyonu ardından metal tuzu çözeltisinde alternatif akım uygulayarak renklendirme yöntemini geliştirmiştir [35].

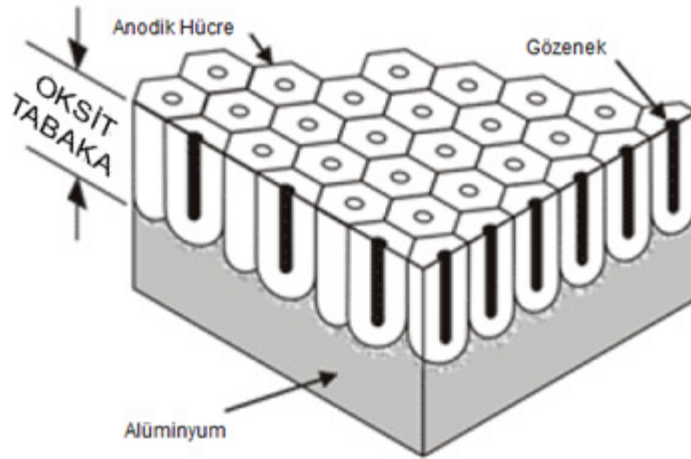
Elektron mikroskopunun geliştirilmesiyle, poröz alümina yapısını gözlemlemek çok daha kolay bir hal almıştır. 1953'te, Keller ve arkadaşları, poröz alümina yapısını porlu tabaka ve bariyer tabaka olmak üzere iki katlı hekzagonal sıkı paket yapı olarak açıklamışlardır. Ayrıca uygulanan potansiyelle, oluşan poröz yapının bazı geometrik özelliklerini ilişkilendirmişlerdir. Bu çalışma, poröz alüminanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlayabilmek adına çok büyük bir adım olmuştur. 1968'de yayınlanan anodik oksit filmlerle ilgili yazılmış olan bir eleştirel incelemede, bariyer oksit tabakası ve poröz oksit tabakalarının oluşma mekanizmaları detaylı olarak açıklanmıştır. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) sayesinde, 1970 ve 1990 yıllarında, Manchester grup üyelerinin çalışmaları sayesinde alümina oksit filmlerinin büyüme mekanizmalarıyla ilgili çok detaylı bilgiler verilmiştir [35].

Bu bilgiler doğrultusunda, alüminyum anodizasyonunun 50-60 yıldan beri gelişmekte olan bir yöntem olduğunu söylemek mümkündür. Gelişen teknolojiyle

birlikte, malzeme yüzeyinde oluşturulan anodik oksit yapısının incelenmesi çok daha kolay hale gelmiştir ve bu sayede oluşturulmak istenen poröz yapının kontrolü de günümüzde çok daha kolay sağlanabilmektedir.

4.1 Anodik Oksit Yapısı

Alüminyum yüksek derecede aktif bir metal olduğundan, yüzeyi havayla temas ettiği anda ince bir oksit filmiyle kaplanır ve bu film zarar gördüğü takdirde hızla kendini yeniler. Alüminyumun kullanım alanlarının bu denli kapsamlı olmasının nedeni, aktif bir metal olmasına karşın yüzeyinde kolaylıkla oluşan bu koruyucu oksit filmidir. Bu oksit filmin önemli özelliklerinden biri metalik alüminyuma göre hacminin daha fazla olması ve koruyucu bir nitelikte olmasıdır [30,36,38]. Şekil 4.1'de gözenekli anodik oksit tabakasının yapısı detaylarıyla gösterilmiştir.

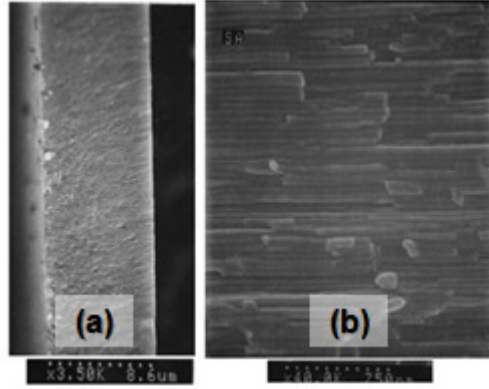


Şekil 4.1 : Anodik oksit yapısı [11].

4.1.1 Anodik oksit oluşum mekanizması

Alüminyum anot olarak kullanıldığında ve elektrotlar arasına gerilim uygulandığında, anotta oksijen salınımı meydana gelir. Salınan oksijen anodu kaplar çünkü bu koşullar altında en kolay enerji salınma iz yolu, oksijenin serbest bırakılmasıdır. Böylece alüminyum oksit (Al_2O_3) yapısı meydana gelir ve bu işleme anodizasyon denir. Anodizasyon, alüminyumun metalik görünüşünün korunduğu tek yüzey işlemidir. Bu reaksiyon sonunda oluşan poröz oksit karakteri, elektrolit tipine, uygulanan gerilimin şiddetine, anodizasyon banyosunun sıcaklığına, işlem süresine

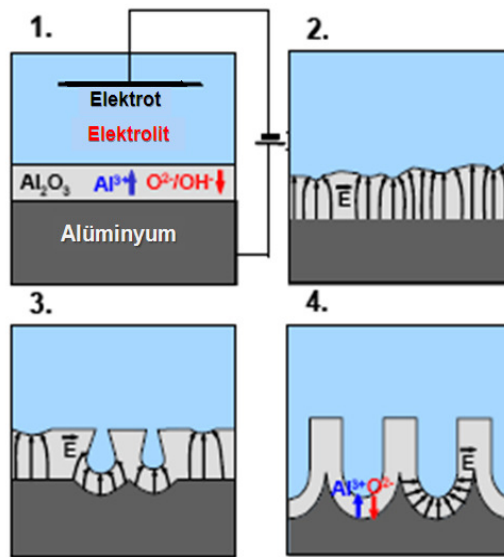
ve reaksiyona giren ürünlerin tipine göre farklılıklar göstermektedir [2]. Şekil 4.2’de bir alüminyum numunesinden alınmış SEM görüntülerinde anodik oksit yapısını görmek mümkündür.



Şekil 4.2 : Anodik oksit yapısının SEM görüntüsü;
(a) X3500 büyütme, (b) X40000 büyütme [35].

Bir elektrolitte film oluşumu; yüksek anodizasyon akım yoğunluklarıyla, düşük elektrolit sıcaklıklarıyla ve düşük asit konsantrasyonlarıyla artarken filmin çözünmesi de düşük akım yoğunluklarında, yüksek asit konsantrasyonlarında ve yüksek anodizasyon sıcaklıklarında artar [1,9,32].

Anodizasyon reaksiyonu ile ilgili çok önemli bir unsur vardır. Bu da anodizasyonun dış yüzeyde değil, alüminyum ile alüminyum oksit arayüzeyinde, dolayısıyla içeriden büyüyerek gerçekleştiğidir. Şekil 4.3’te gözeneklerin oluşması dört basamak halinde gösterilmiştir.

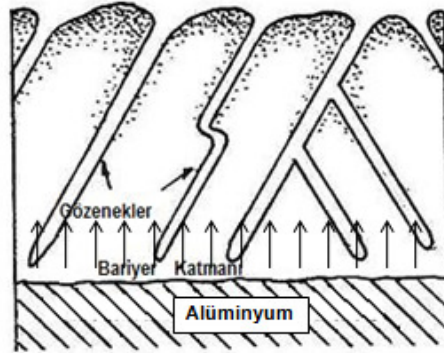


Şekil 4.3 : Gözeneklerin oluşumu [35].

- 1) Alüminyum elektrolitle karşılaşınca elektrolit/alüminyum arayüzeyinde koruyucu katman meydana gelir.
- 2) Yüzey dalgalanmaları nedeniyle ortaya çıkan sınırlı alan dağılımları.
- 3) Sıcaklık veya alan etkisiyle çözünmeler sonucunda gözenek oluşumu.
- 4) Kararlı gözenek büyümesi.

Bu durumlar göz önünde tutulduğunda, filmin en dış katmanının tüm anodizasyon süresi boyunca elektrolit ile temas halinde olduğundan, filmin çözünmesini yüksek oranda arttırmanın, anodizasyon işlemi sonunda filme zarar vereceğini de unutmamak gerekir. Şekil 4.4'te gözeneklerin idealize edilmiş yakından görünümüleri şematik olarak gösterilmiştir. Okların yönü, anodizasyonun ilerleme yönünü göstermektedir.

Gözenek boyutu genelde anodizasyon voltajına bağlıdır ve tipik olarak 1 nm/volt mertebesindeir. Değişik elektrolitlerin kullanımı 10~250 nm çapında gözenek elde etmeyi mümkün kılar. 10^2 - 10^5 /m² düzeyinde gözenek yoğunluğu elde edilebilir ve 100 µm'a erişen kalınlıkta anodik kaplamalar üretilebilir [35].



Şekil 4.4 : Gözeneklerin gelişmesi [37].

Ayrıca alüminyum, anodik filmin şekillenmesi için çözünür ve bu nedenle alüminyum parçanın kalınlığı azalır. Ancak bu azalma daha hacimli yapıda olan oksit tarafından karşılanır ve anodizasyon sonunda parçanın boyutları çok az miktarda artar.

4.1.2 Termodinamiği

Atmosferde alüminyum üzerinde oluşan oksit için doğal reaksiyon ilerleyişi geniş negatif Gibbs serbest enerji değişimi ile yorumlanır [35].



Eğer alüminyum elektrokimyasal anotlanırsa; anotta oksit büyür.



Katotda hidrojen gazı gelişir.



Kompleks anyonların olmadığı kabul edilirse, Nernst eşitliği;

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln(Q) \quad (3.5)$$

$$E = -1.550 - 0.0591 \text{ pH} \quad (3.6)$$

Buna göre, anot elektrottaki (Al) reaksiyon termodinamik olarak pH değerine bağlıdır. Bu elektrolit ve sıcaklık ile belirlenir [35].

4.1.3 Kinetiği

Oksit filmi boyunca geçen akım yoğunluğu:

$$j = j_a + j_c + j_e \quad (3.7)$$

Denklemdaki, j_a anyonun akım yoğunluğu, j_c katyonun akım yoğunluğu ve j_e elektronun akım yoğunluğudur. Alüminyum oksitte elektronik iletkenlik çok düşük olduğu zaman, iyonik akım yoğunluğu ($j_i = j_a + j_c$), yük taşımak için baskın yöntemdir. İyonik akım (j_i), ve elektrik alan (E), arasındaki bağıntı Guntherschultze-Betz eşitliği ile gösterilebilir.

$$j_i = j_o \exp(\beta E) \quad (3.8)$$

Alüminyum oksit için; elektrik alan değeri 10^6 ile 10^7 V/cm, j_o değeri 1×10^{-16} ile 3×10^{-2} mA/cm² ve β değeri 1×10^{-7} ile 5.1×10^{-6} cm/V değerleri arasındadır. Guntherschultze-Betz eşitliğine dayanarak film oluşumunun hız-sınırlayan basamağı metal/oksit arayüzeyinden, çözelti derinliklerine veya oksit/elektrolit arayüzeyine iyonik taşıma ile belirlenir [35].

5. KROMİK ASİT ANODİZASYONU VE KROMATLAMA

Pek çok anodizasyon tekniği geliştirilmiş olmasına rağmen, bu yöntemlerin kromik asit anodizasyonunun sağladığı pek çok avantajı tam olarak sağlayamamasının sonucunda, araştırmacılar ana malzemelere istedikleri özelliklerin tamamını kazandırabilecekleri yöntemlere her geçen gün yenisini eklemekte ve mevcut yöntemleri geliştirmek için çabalamaktadır.

Bengough ve Stewart tarafından 1923'te patenti alınan kromik asit anodizasyonu, uçaklarda kullanılan malzemelerin dış etkenlerden korunmasını hedeflerken bulunmuştur.

Zamanla kromik asit anodizasyonunun zehirli atıklar bırakmasının anlaşılmasıyla, yeni anodizasyon teknikleri arayışına girilmiştir.

5.1 Kromik Asit Anodizasyonu

En eski anodizasyon işlemi olarak bilinen anodizasyon yöntemi, kromik asit ile yapılan anodizasyondur. Çizelge 5.1'de kromik asit yönteminin parametreleri verilmiştir. Diğer yöntemlerden farklı olarak, kromik asit yönteminde işlem döngüsü esnasında voltaj artırılır. Buna göre, gerilim ilk 10 dakika için en fazla 5'er volt artırılarak 40V'a çıkartılır. 20 dakika boyunca 40V gerilim değerinde tutulduktan sonra, yine dereceli olarak 5 dakika içinde 50V'a yükseltilir ve 5 dakika bu değerde beklenir. 60 dakikalık orijinal Bengough-Stuart çevrimi yerine bu 40 dakikalık çevrim daha çok tercih edilmektedir [20,26].

Çizelge 5.1 : Kromik asit parametreleri.

CrO ₃	Sıcaklık	Gerilim	Akım Yoğunluğu	Katot	Anot/Katot
30-100g/l	38-42 °C	Arttırmalı	0.3-0.4 A/dm ²	Yumuşak çelik Paslanmaz çelik	5:1 10:1

Kromik asit 0.5-18 µm kalınlığında film oluşturur. Oluşan filmler yumuşak, sünek ve opak filmlerdir. Boyanması diğer yöntemlerde olduğundan daha zordur çünkü oluşan porların çapı daha küçüktür. Yine de, 30 nm çapını bulan por boyutları boyama

öncesi önışlem olarak uygulanılacak seviyededir. Korozyon direnci oldukça iyidir. Ancak yumuşaklığından dolayı aşınma direnci düşüktür ve film kolayca zarar görür. Anodizasyondan sonra metal koyu gri renk alır.

Kromik asit anodizasyonu sonrası oluşan krom VI'nın zehirli ve kanserojen özelliklerinden ötürü kromik asit anodizasyonuna alternatif, yeni anodizasyon teknikleri araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bu sebeple, alüminyum ana malzemesine, kromatsız önışlemler uygulayarak, malzemeye korozyon direnci ve iyi yapışma özelliği gibi gerekli özellikleri kazandırmak ve ekonomik açıdan uygun anodizasyon teknikleri geliştirmek için çok çeşitli yöntemler denenmektedir ve bu yöntemlere ilgi her geçen gün artmaktadır.

5.2 Kromatlama

Kromatlama işlemleri ticari amaçlı olarak ilk kez, çinkoyu sülfürik asitle asidik hale getirilmiş sodyum dikromat çözeltisine daldırarak çinko üzerine kromat kaplama elde etme işlemleri için orijinal patent alan E.J. Wilhelm tarafından 1936 yılında kullanılmıştır [37]. Sonrasında, kromat kaplama üzerine pek çok işlem geliştirilmiştir [20].

Kromatlama işlemleri genellikle çinko ve kadmiyum kaplanmış çeliğe, alüminyuma ve bazen de diğer metaller üzerine uygulanabilir. Mekanizma, redoks tepkimesi olarak bilinen durumu kapsar [37].

Metal, asidin etkisiyle çözünür ve hidrojen açığa çıkar. Bu hidrojen ortamdaki altı değeri kromu üç değeri haline dönüştürerek ve bazik metal kromatın bir kısmını yakalayarak koloidal krom dikromat filmi olarak çökmesine neden olur. Böylece, temel metal yüzeyinin kendisi metal kromata dönüştürülmeyip bunun yerine az miktarda metal kromat içeren krom dikromat çökeltisiyle kaplanır [37].

İnce tabaka ilk oluşum esnasında oldukça yumuşaktır ve kolayca yüzeyden sıyrılabilir ancak aşağı yukarı 24 saat sonrasında sabitlenir ve tam gücünün %80-90'ına ulaşır. Birkaç gün daha geçince, gücünün tamamına ulaşır ve gerektiğinde soğuk şekillendirme çalışmalarına tabi tutulabilir. Kurutulmuş ve bekletilmiş ince tabaka belli bir miktar hidrasyon suyu içerir. Eğer bazı nedenlerden dolayı tabaka 49°-66°C nin üzerinde ısıtılırsa, tabakada oluşan çekme gerilmelerinden ve tabakanın

koruyucu niteliğinin kaybedilmesinden kaynaklanan alt-mikroskopik çatlaklar oluşabilir [37].

Bu tabakanın elektriksel iletkenliğinin oldukça yüksek olmasından ötürü, kromatlanmış parçalar arasında kolayca elektrik bağlantısı yapılabilir. Tabakanın yaklaşık bileşimi $Cr_2O_3.CrO_3.xH_2O$ şeklindedir [37].

5.2.1 Kromat filmlerin kullanıldığı yerler

- 1) Korozyona karşı metallerin üzerine son kat cilasası olarak kullanılabilir, sınırlı bir koruma sağlar. Böylece bu film tabakası çinkonun nemli bir ortamda depolandığında beyaz lekeli bir görünüm almasına engel olur. Tabaka suda kısmi olarak çözülebildiği için ıslak ortamda sadece sınırlı bir koruma sağlar.
- 2) Boyama için alt tabaka olarak kullanılırlar.
- 3) Kendi içinde dekoratif cila olarak kullanılabilirler. Kalınlığa (tabaka temelde şeffaftır) ve gözenekliliğe bağlı olarak, renk çeşitliliği filtreleme, kimyasal tepkimeler ve boyama ile elde edilir. Yeni hazırlanmış tabaka oldukça emicidir ve çeşitli boyaları hapsedip tutabilir. Daha sonra film kurudukça boya emiciliğini kaybeder. Renk aralığı ve görüntüsü oldukça geniştir. Yani parlaktır, saydamdır ve ilk parlak daldırma tarafından oluşturulan ya da parlak daldırma ile eş zamanlı kromat tepkimesi ile oluşan çinko ve kadmiyumun üzerine cila atılır. Cila belirsiz veya net olabilir (tabakanın kalınlığına bağlı olarak), (metal renklendirme konusuna bakınız). Daha sonra haki yeşili ile mavi arasında bir renk alır [37].

6. KROM VI İÇERMEYEN ANODİZASYON YÖNTEMLERİ

Anodizasyonda kullanılacak elektrolitler için çok sayıda patent alınmış olmasına rağmen, kromik asit sonrasında bulunan endüstriyel açıdan önemli elektrolitler, sülfürik asit, okzalik asit ve fosforik asit çözeltileridir. 1923 yılından beri bu alanda pek çok yeni yöntem ve parametre geliştirilmiştir. Bu elektrolitler kullanılarak, doğru akım anodizasyonları uygulanmaktadır [39]:

- Sülfürik asit anodizasyonunun patenti Gower ve O'Brien tarafından 1937'de İngiltere'de alınmıştır.
- Okzalik asit ise 1930 yılında Japonya'da Hogin, Rikagu ve Kenkyugo tarafından kullanılmıştır, daha sonrasında Eloksal (elektrolisch oxidiertes aluminium) adıyla Avrupa'da geliştirilmiştir.

Bu yöntemler arasında, kromik asit anodizasyonunun olumsuz etkilerinden kurtulmak amacıyla en çok tercih edilen anodizasyon yöntemi sülfürik asit anodizasyonudur. Operasyon koşullarının genişliği ile daha spesifik ihtiyaçlar da karşılanabilmektedir.

Bu yöntemlerin ortak özellikleri, her birinde doğru akım kullanılması ve elektrolit olarak kullanılan asit sıcaklıklarının çok yüksek olmamasıdır.

Doğru akım anodizasyonlarından sonra bir de alternatif akım anodizasyon türleri keşfedilmiştir. Doğru akımdan farklı olarak, alternatif akım anodizasyonlarında çok daha yüksek sıcaklıklara çıkmak mümkündür.

1940'lı yıllarda, alüminyumun yapıştırıcı bağlanması İngiltere uçak endüstrisi tarafından ortaya atılmıştır. Bu alandaki yoğun çalışmalar sonucunda, metal ve yapışan arasındaki bağlanmayı, ilk olarak organik çözücüler veya kalevi çözeltilerde yağdan arındırıp ardından kromik-sülfürik asit çözeltilerinde dağlayarak sağlamak istemişlerdir ancak uygulanan bu yöntemde bazı korozyon bölgelerinde bağlanamayan alanlar gözlemlenmiştir. Kromik asit anodizasyonunu (CAA) önışlem yöntemi olarak kullanmaları ile birlikte istenilen sünek ve yapışkan oksit tabakası elde edilmiş olmasına rağmen, bu tabakada oluşan kromat maddesinin zehirli

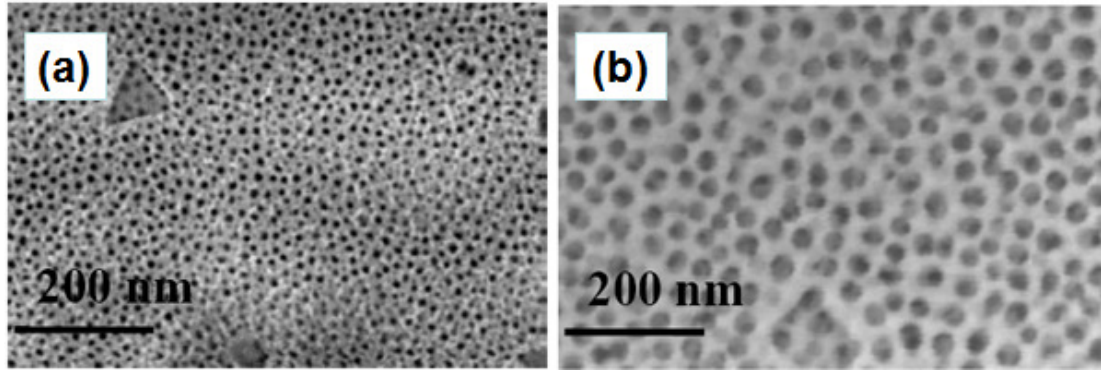
olmasından ötürü, daha farklı metodlar arama yoluna gidilmiştir. Bir çok deneme sonucunda, sıcak alternatif akım anodizasyonu geliştirilmiştir [14].

Sıcak alternatif akım (AA) anodizasyonu, yapısal yapıştırıcı bağlanmasını sağlamak amacıyla geliştirilmiş bir alüminyum önileme yöntemidir. Sülfürik ve fosforik asit sıcak AA anodizasyonları ile, uzun vadeli yapışma özelliklerine sahip yüzeyler yaratma konusunda büyük yol katedilmiştir. Bu yöntemde, yüksek sıcaklıklarda alternatif akım kullanılması, alternatif akımın katodik döngüsü sırasında yüzeyden yayılan hidrojen sayesinde etkili temizlenme sağlanır. Bu durumda, AA anodizasyonu öncesinde dağlama ve yağ giderme işlemlerini yapmak gerekmemektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda, yüksek akım yoğunlukları da kullanılabildiğinden ötürü, önileme süresi 20 saniyeye kadar indirilmiştir [12-13,25].

Düşük sıcaklıklarda anodizasyon yapıldığında yüzeyde sert ve kırılgan oksit film oluşmaktadır. Oysa ki, yüksek sıcaklıklarda daha yumuşak ve daha sünek filmler oluşturmak mümkündür. Bu sünek oksit filmleri metal malzeme ile yapışan arasında yapısal yapıştırıcı bağlanmasına büyük katkı sağlamaktadır [13].

AA anodizasyonu sonrası DA anodizasyonu uygulaması ile de alüminyuma istenilen özellikleri vermek mümkündür. Bu durumda AA anodizasyonu DA anodizasyonu öncesi yapılan sodyum hidroksit ve nitrik asit önilemleri yerine kullandığı takdirde, uygulanan işlemin daha düşük maliyete sahip olduğunu söylemek mümkündür [14].

Sülfürik asit ve fosforik asiti ayrı ayrı kullanmaktansa, aynı asit banyosuna belirli oranlarda sülfürik asit ve fosforik asit karıştırmak, daha uzun ömürlü ve daha yapışkan bir yapı elde edilmesini sağlamaktadır. Bu alanda SPAA yöntemi geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, elektrolite katılan fosforik asitin oluşacak oksit yapısında, daha büyük gözenekler görülebilmesini sağlamaktadır. Ayrıca Şekil 6.1’de de görüleceği üzere, akım yoğunluğu da arttırıldıkça, bu gözeneklerde daha da fazla büyüme sağlanmaktadır [14].



Şekil 6.1 : 6060 Al alaşımlarının SPAA yöntemi ile 70°C’de, akım yoğunluğu; (a) 10 A/dm²; (b) 20 A/dm² [14].

6.1 Sülfürik Asit Anodizasyonu

Sülfürik asit anodizasyonu (SAA), işlem sonrası malzemeye estetik bir görüntü sağlaması, düşük maliyeti olması ve kusursuz korozyon dayanımına olanak vermesi nedeniyle alüminyum için en çok tercih edilen anodizasyon yöntemidir. Anodizasyon sonrası boyama işlemi oldukça kolay olduğundan, mimaride özellikle dekoratif renklendirmelerde kullanılmaktadır [16,27,31].

Fosforik asit yöntemi ile kıyaslandığında, SAA işlemi sonrasında daha küçük porlar ve daha kalın bir kaplama oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu durum sonucunda da korozyon direnci fosforik asit anodizasyonu ile anodize edilmiş numunelerden daha yüksek ancak yapışma özelliği daha düşüktür.

Sülfürik asit yöntemiyle anodizasyonun patenti ilk olarak 1927’de İngiltere’de alınmış ancak ilk yaygın kullanımı ve geliştirilmesi A.B.D.’de olmuştur. Bu tarihten sonra yöntem bütün dünya tarafından kullanılmaya başlanmış ve gittikçe çeşitlenmiştir. Çizelge 6.1’de sülfürik asit parametreleri gösterilmektedir.

Çizelge 6.1 : Sülfürik asit parametreleri [19].

H ₂ SO ₄	Al Oranı	Akım Yoğunluğu	Gerilim	Sıcaklık	Süre	Kaplama Kalınlığı	Katot
150-225 g/l	5-15 g/l	1-2 A/dm ²	10-22V	15-24°C	En fazla 60 dakika	8-15 µm	Alüminyum Kurşun

Çoğu alüminyum alaşımında renksiz ve şeffaf bir anodik kaplama elde edilir. Ancak yüksek mangan ve silisyum içeren alaşımların rengi griye veya kahverengiye doğru kayar. Hemen hemen bütün durumlarda film kalınlığı arttıkça kaplamanın şeffaflığı azalır.

Daha önce de bahsedildiği üzere, elektrolit sıcaklığı gibi bazı etmenler, oluşturulan kaplamanın özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Sülfürik asit anodizasyonu uygulamasındaki çok küçük farklar da, özellikle de elektrolit sıcaklığı, film özelliklerini önemli ölçüde değiştirir. Bunun nedeni sülfürik asitin çok reaktif olmasından kaynaklanır, sıcaklıkla doğru orantılı olarak reaktivlik özelliği de artmaktadır. Dolayısıyla sülfürik asit anodizasyonunda koşullar sürekli kontrol altında tutulmalıdır. Seyrek çözelti ve düşük sıcaklık koşullarıyla sert kaplamalar elde edilirken, daha derişik çözeltiler, yüksek sıcaklıklar ve uzun kaplama süreleri ile kaplamanın asit içerisinde daha çok çözünmesinden ötürü, yumuşak ve kolayca kopabilen kaplamalar oluşturur. Kaplamanın sertlik ve aşınma direnci yüzeyden derine inildikçe artar. Oksit film oluşumu ile çözünmesi arasında her zaman bir denge mevcuttur. Bu durum belli koşullarda elde edilebilecek kaplama kalınlığının üst limitini belirler.

Sülfürik asit anodizasyonu ile 25 mikrona kadar olan kaplamalardan iyi sonuç almak için bazı parametrelere dikkat edilmelidir. Elektrolit olarak kullanılan sülfürik asit (H_2SO_4) konsantrasyonu $160-185 \pm 10$ g/l aralığında olmalıdır. Yüksek elektrolit konsantrasyonu gereğinden yüksek sıcaklıkla birlikte oksit filmi aşırı korozyona uğratar. Düşük konsantrasyonlar kalite kaybına neden olmaz ancak yüksek voltaj gerektirir. $18-20^\circ C$ arasında olması gereken sıcaklıkta $\pm 1^\circ C$ tolerans kabul edilebilir. $21^\circ C$ 'den yüksek sıcaklıklarda film aşırı korozyona uğrar. $17^\circ C$ 'nin altında ise film kalitesi etkilenmez ancak yüksek voltaj ve soğutma kapasitesi gerektirir. Akım yoğunluğu $1.4-2.0$ A/dm² değerlerinden düşük olduğu takdirde film oluşum hızı düşerek korozyon sonucu film hasarını artırır. Özellikle 15µm üzeri film kalınlıklarının üretimi için uygun değildir. Yüksek akım yoğunlukları ise film oluşum hızını artırır fakat kaplama kalınlığındaki farkları artır ve temas problemleri oluşabilir bu da yapışma özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Kaplama yüzeyinden ısıyı uzaklaştırılması için elektrolitik karıştırma gereklidir [8,19].

Sülfürik asit yöntemi ile oluşturulan anodik kaplamaların sorunsuz ve kolay yollarla oluşturulabilmesinden ötürü, diğer elektrolitler sadece özel durumlarda tercih edilmektedirler.

6.2 Okzalik Asit Anodizasyonu

Yöntem ilk olarak Japonya’da geliştirilmiş ancak yaygın olarak Almanya’da kullanılmıştır. Diğer yöntemlere göre daha sert kaplamalar elde etmek için kullanılır. Alaşım metaline bağlı olarak anodizasyon sonrası altın veya bronz rengini alır. Sülfürik asit yöntemine göre daha pahalıdır ancak özel teknikler kullanılmadan bile 60 µm’ye kadar kalınlıklara ulaşılabilir. Bazı durumlarda sülfürik asitle karıştırılarak da kullanılabilir [3].

Elektrolitin derişimi ülkeden ülkeye farklılıklar göstermektedir. Örneğin Almanya’da “Eloxal GX” olarak adlandırılan yöntemde ağırlıkça %3-5’lik okzalik asit çözeltisi kullanılırken, İngiltere ve Amerika’da %5-10 içerikli çözeltiler kullanılır.

6.3 Fosforik Asit Anodizasyonu

Doğru akım fosforik asit anodizasyonu ilk olarak, uçak parçalarında uygulanmak üzere, Boeing İşlemi olarak ortaya çıkmıştır.

Fosforik asit anodizasyonu sonrasında, çok ince sayılabilecek 400 nm kalınlığında, yüksek oranda gözenekli yapılar oluşur. Bundan ötürü de yüzey pürüzlülüğü fazladır. Oluşan bu yapının yapışma özellikleri ve boya tutma yönü çok iyidir. Kromik asit ve diğer anodizasyon yöntemleriyle kıyaslandığında, oluşan hücre duvarları fosforik asit yönteminde çok daha incedir. Bu ince oluşum, korozyon direncinin istenilen düzeyde sağlanamamasına sebep olmaktadır [4,26].

Yapılan incelemeler sonucunda, yüzeyde gözlemlenen fosfatın, neme karşı kaplamanın direncini arttırdığı görülmüştür [22].

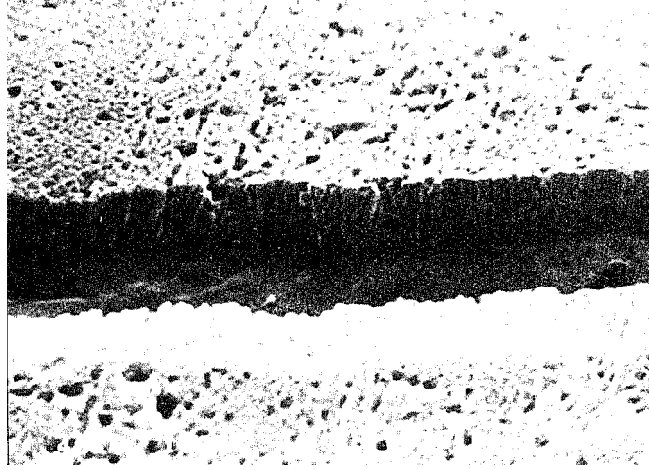
Fosforik asitin sülfürik asite göre 5 kat daha pahalı olması, PAA işleminin en büyük dezavantajlarından biridir [6].

6.4 Sıcak AA Anodizasyonları

6.4.1 Sıcak AA sülfürik asit anodizasyonu

AA sıcak sülfürik asit anodizasyonu ile ilgili denenmiş çok fazla literatür çalışması bulunmamakla beraber, sülfürik asitin maliyetinin düşük olmasından ötürü, elektrolit olarak kullanım alanları çok fazladır. AA sıcak sülfürik asit ile yapılmış çok az

Çalışma mevcuttur, Al 3103 alaşımına, %20 H₂SO₄ çözeltisinde, akım yoğunluğu 1100 A/m², elektrolit sıcaklığı 90°C, anodizasyon süresi 3 saniye uygulandığı takdirde Şekil 6.2’de oluşan anodik filmdeki porlar kolaylıkla seçilebilmesine rağmen, film yüzeyinde farkedilir ölçüde çözünme de meydana geldiği de gözlemlenmektedir (British Patent Specification No. 1235631).



Şekil 6.2 : X100000 büyütmede sıcak sülfürik asit anodizasyonu [20].

Yapılan çalışmalarda sıcak AA SAA yöntemi kullanıldığı takdirde oluşturulan gözenekli oksit tabakasında, sıcak AA PAA yöntemine göre daha küçük çapta gözenekler gözlemlenmiştir.

6.4.2 Sıcak AA fosforik asit anodizasyonu

Sıcak AA PAA yönteminde, elektrolit içindeki fosfat anodizasyon esnasında film yüzeyine de yapışır. Oksit yüzeyindeki fosfat, hidrasyon inhibitörü olarak davranır. Yüzeydeki bozulmaların özellikle oksitin hidrasyona uğraması sonucunda oluştuğu düşünülecek olursa, hidrasyon inhibitörü olarak fosfatın varlığı kaplamalarda avantaj sağlamaktadır.

Film büyümesi esasen, akım yoğunluğu ile kontrol edildiğinden kısa sürelerde anodizasyonu gerçekleştirebilmek için, akım yoğunluğu seviyelerini dikkatle belirlemek gerekir, 50-80°C derece aralığında değişen elektrolit sıcaklıkları için tercih edilen akım yoğunluğu, 250-2000 A/m² arasındadır [20]. Bu parametrelerle gerçekleştirilen bir AA PAA anodizasyonun 15 saniye civarında uygulanması sonrasında oluşacak kaplamanın kalınlığının 0,10 µm civarında olması beklenir [13].

6.5 AA ve DA Anodizasyonlarının Kıyaslanması

Alternatif ve doğru akım anodizasyon türlerini birbirlerinden ayırmak gerekir. Alternatif akım anodizasyonu tek başına uygulandığında, alüminyum malzemeye beklenen özellikleri kazandırmak mümkün olmasa da, üzerine DA anodizasyonu uygulandığı takdirde, oluşturulan iki katlı tabaka malzemenin kullanılacağı alana göre sayısız avantaj sağlayabilir. Bu iki farklı anodizasyon türünü daha iyi anlayabilmek açısından 6060 alüminyum alaşımına uygulanan dört değişik yöntem arasındaki farklılıkların gözlemlenebileceği bir çalışma da mevcuttur.

6060 alaşımları, DA PAA, DA SAA, AA PAA ve AA SAA yöntemleriyle anodize edilmiştir, Çizelge 6.2’de anodizasyon parametreleri verilmiştir. Bu bağlamda, AA yöntemlerinde anodizasyon süresinin 20 dakikadan 12 saniyeye kadar indiği görülmektedir. Ayrıca, DA yöntemleri öncesinde alkol, alkali, nitrik asit gibi temizleyici maddeler kullanılmıştır. Oysa, AA yöntemlerinde bu işlemlerin kullanılmasına gerek yoktur [7,13]. Bu durumda alınan sonuçların, bu temizleme işlemlerinin yerini tutabileceği kanıtlanırsa, çok basamaklı temizleme süreci kısaltılmış olacaktır.

Çizelge 6.2 : DA ve AA’da SAA ve PAA anodizasyon parametreleri [13].

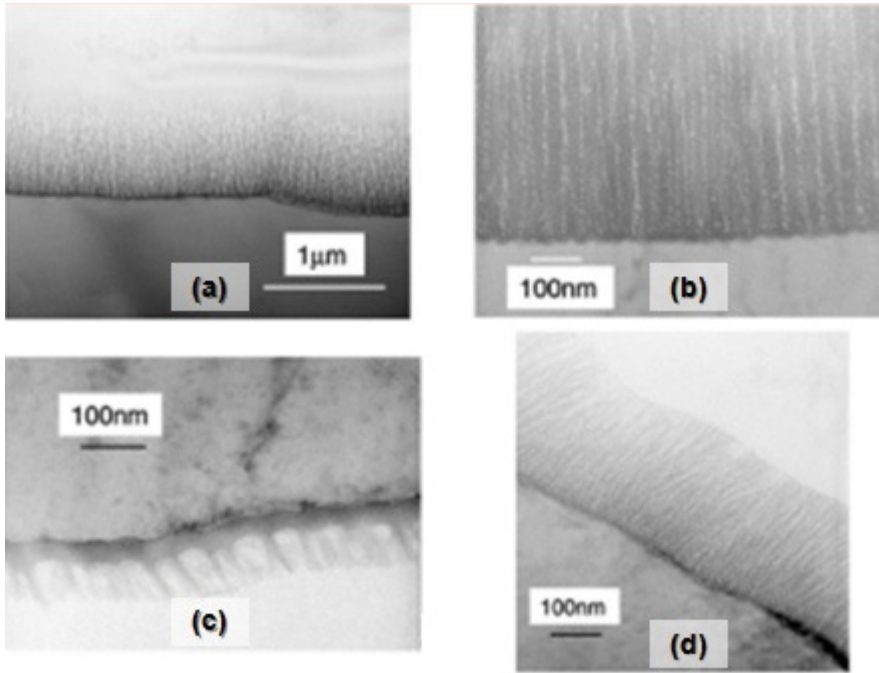
Önişlem	H ₃ PO ₄ (% ağırlık)	H ₂ SO ₄ (% ağırlık)	Gerilim (V)	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Zaman	Sıcaklık (°C)
DAPAA	10	-	10	-	20 dak.	25
DA SAA	-	16	-	1.5 (DA)	20 dak.	20
AA PAA	10	-	-	4 (AA)	30 sn.	50
AA SAA	-	15	-	10 (AA)	12 sn.	80

Sülfürik ve fosforik asit uygulamalarında oluşan gözenekler, hegzagonal hücre yapısında olur. Bu hücre yapısının boyutları, gözenek çapı, derinliği ve duvar kalınlığı, uygulanan anodizasyon şartlarına göre değişkenlik gösterir. Her yöntem için farklılık gösteren oksit kalınlıkları ve yoğunlukları Çizelge 6.3’te sıralanmıştır. Verilerden de anlaşılabileceği gibi AA anodizasyonu ile elde edilen kaplamanın kalınlığı DA ile elde edilenlerden çok daha incedir, o halde numuneye AA sonrası DA anodizasyonu uygulandığı takdirde, üstteki ince, alttaki kalın olmak üzere, 2 farklı oksit tabakası oluşacağını tahmin etmek zor değildir.

Çizelge 6.3 : Anodizasyon sonrası kaplama kalınlıkları ve yoğunlukları [13].

Önişlem	Kaplama Kalınlığı (μm)	Kaplama Yoğunluğu (g/cm ³)
DA PAA	0,62	1,2
DA SAA	5-10	2,7
AA PAA	0,10	1,9
AA SAA	0,18	2,5

Farklı yöntemlerle anodize edilmiş alüminyum alaşımının anodik oksit yapılarının TEM görüntüleri Şekil 6.3'te verilmiştir. Bu çalışma sonrasında yapılan testler sonucunda, sıcak AA anodizasyonu sonrasında dayanım ve yapışma kapasitesi oldukça yüksek çıkmıştır.



Şekil 6.3 : Anodize edilmiş oksit filmler (TEM); (a) DA PAA, (b) DA SAA, (c) AA PAA, (d) AA SAA [13].

AA anodizasyonu ardından DA anodizasyonu uygulayarak, klasik temizleme işlemleri sonrasında uygulanmış olan DA anodizasyonundaki bazı problemleri elimine etmek amaçlanmaktadır. Bu problemleri sıralamak gerekirse:

- Anodik oksit tabakası çok kalın tutulduğu takdirde, malzemenin yorulma ömründe azalma meydana gelmektedir.

- Bu tekniklerin hiçbirinde bir yandan korozyon direncini arttırmak, diğer yandan da yapışma özelliklerini arttırmak mümkün olmamaktadır. Çünkü por boyutunun büyümesiyle, yapışma özelliği artarken, korozyon direnci azalmaktadır, por boyutu küçüldüğünde ise korozyon direnci artarken, yapışma özellikleri sınırlanmaktadır. Bu durumda yapışma ve korozyon direnci özelliklerinin en ideal seviyeye ulaşması bir türlü sağlanamamaktadır.
- Fosforik asit anodizasyonu dışındaki diğer anodizasyon tekniklerinde, oluşturulan oksit tabakası atmosferden nem alır ve hidrasyona uğrar. Bu da oksit tabakasının şişmesine ve porların küçülmesine neden olur, sonucunda ise porlar küçüldüğünden, yeterli yapışma sağlanamaz hale gelir. Bu problemi giderebilmek için, boyama işleminin anodizasyonun hemen ardından (en fazla 16 saat sonra) yapılması gerekir. Fosforik asit anodizasyonu ise korozyon direnci bakımından zayıf malzeme oluşumuna neden olduğu için, korozyon direncini arttırmak amacıyla, kromatlı yapıştırıcı astar kullanılması gerekir.
- Bahsedilen işlemlerin çoğu kromat içermektedir. Krom VI olarak bilinen element ise doğaya ciddi zararlar vermektedir. Bu durumda anodizasyon işleminin basamaklarında bu elementin kullanılmaması tercih edilmektedir.
- Bu anodizasyon türlerinin ön işlem süreçleri oldukça uzundur.

Yukarıda da bahsedildiği gibi, bir alüminyum malzemeyi anodize ederken ya korozyon direncini yüksek tutabiliriz, ya da yapışma özelliğini yüksek tutabiliriz. Her ikisini de en yüksek seviyede tutmak ise mevcut yöntemlerle pek mümkün olmamaktadır. Oysa literatürdeki bir çalışmada, sülfürik ve fosforik asiti %2,5 oranlarında karıştırarak uygulanan AA sıcak asit anodizasyonu sonrası DA anodizasyonu uygulamasında hem kalın sayılabilecek (8µm) ve az porlu iç tabaka, hem de por çapı 20-40 nm olan dış tabaka ortaya çıkmıştır. Yani iç tabaka sayesinde korozyon direnci artırılmış, dış tabaka sayesinde de yapışmaya elverişli hale getirilmiş alüminyum malzemeler oluşturmak mümkün olmuştur [10]. Bunun yanı sıra, AA sıcak asit anodizasyonu öncelikle malzemeyi ikincil fazlardan ve pisliklerden çok kısa bir süre içinde temizlemektedir. Öyle ki, DA anodizasyonu öncesi nitrik asit ve sodyum hidroksit çözeltilerinde alüminyumunu temizlemektense, sıcak asitte 15-30 saniye bekletmek çok daha avantajlı olacaktır. Bu işlem hem tek bir banyo içinde gerçekleşmektedir hem de toplam süresi daha azdır. Ayrıca pek çok

anodizasyon işleminde rastlanılan krom VI elementinden de tamamen uzak durmak bu işlemler sayesinde mümkün olmaktadır. İşte tüm bu nedenlerden ötürü, AA sıcak asit anodizasyonu ve DA anodizasyonu uygulanmaları incelenmektedir.

7. İNTERMETALİKLERİN ALÜMİNYUM ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ VE DAVRANIŞLARI

Daha önce de bahsedildiği gibi, alüminyum malzemesi hafifliğinden ötürü endüstride geniş kullanım alanları bulmaktadır. Bunlardan AlMgSi alaşımları hafifliğinin ötesinde, tavlama koşullarında gösterdiği şekil verilebilirlik ve çökelme sertleşmesi sonrasında sağladığı dayanım özellikleri açısından oldukça tercih edilen bir türdür [21].

Eğer malzemenin yapışma özellikleri arttırılmak isteniyorsa, alüminyum üzerine kaplama yapmak şarttır. Fakat bu kaplama yapılırken sağlanması gereken en önemli unsur, kaplamanın metalin korozyonuna engel olabilmesidir [21].

İntermetalik içeren Al alaşımlarında yüzeyde anodik ve katodik hücreler meydana gelir. Bu yüzden asit banyosunun içine daldırılan alüminyumun yüzeyinde yüzey reaksiyonları beklenir. Bu durum ise alüminyum üzerine daha sonradan yapılacak olan boyama işlemi gibi bir kaplamanın yüzey görüntüsünün bozulmasına veya yapışma özelliğinin azalmasına neden olabilir [21].

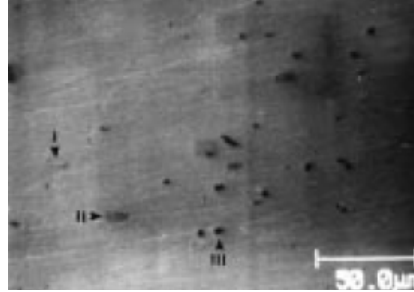
Bu konuyla ilgili yapılmış bazı çalışmalar vardır. Bu çalışmalardan birinde, 6000 AlMgSi alaşımı yüzeyinde tavlama sonrasında Mg_2Si , AlFeSi ve Si partiküllerine rastlanmıştır ve ana faz ile intermetalik partiküller üzerinde oluşan oksit tabakası analiz edilmiştir. Çalışmanın amacı, AlMgSi alaşımı fosforik asite maruz kaldığında, oksitlenmiş yüzeyin ve yüzeydeki intermetaliklerin davranışlarını incelemektir [21]. Çalışmada incelenen alüminyum alaşımının kimyasal kompozisyonu aşağıda, Çizelge 7.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 7.1 : Alaşımın % ağırlıkça kimyasal kompozisyonu [21].

Mg	Fe	Si	Cr	Ti	Al
0,70	0,11	1,52	0,03	0,01	97,63

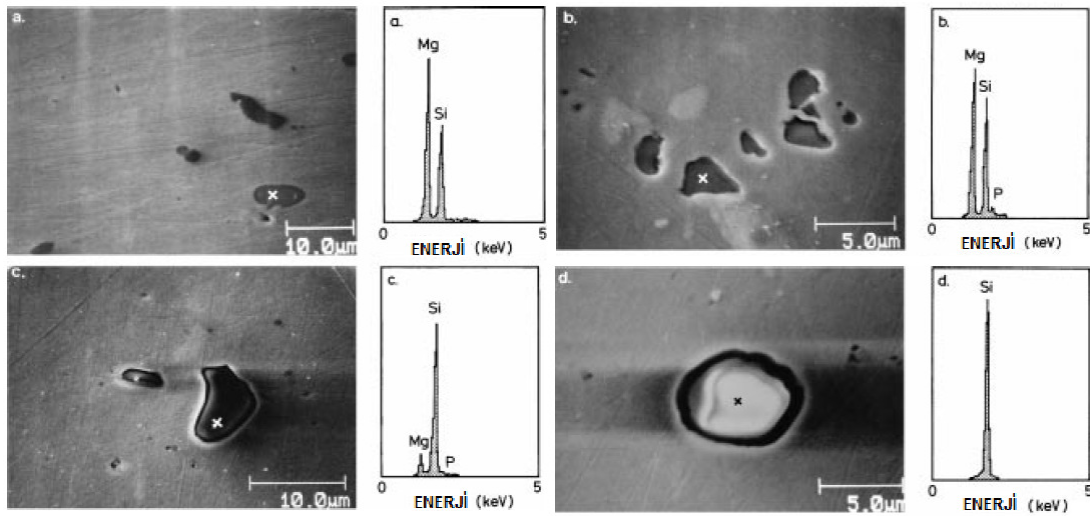
Deney malzemesi dökülmüş, sıcak haddelenmiş ve soğuk haddelenmiş 1mm kalınlığındadır. Malzemeler mekanik olarak parlatıldıktan sonra fosforik asitte 5’ten

120 saniyeye kadar farklı sürelerde dağlanmış. Malzemenin parlatılmış hali Şekil 7.1’de verilmiştir. EDS analizleri sayesinde, (I) AlFeSi, (II) Mg₂Si ve (III) Si inklüzyonları olarak belirlenmiştir. Inklüzyonların toplam alana oranı da %1-2 civarında bulunmuştur [21].



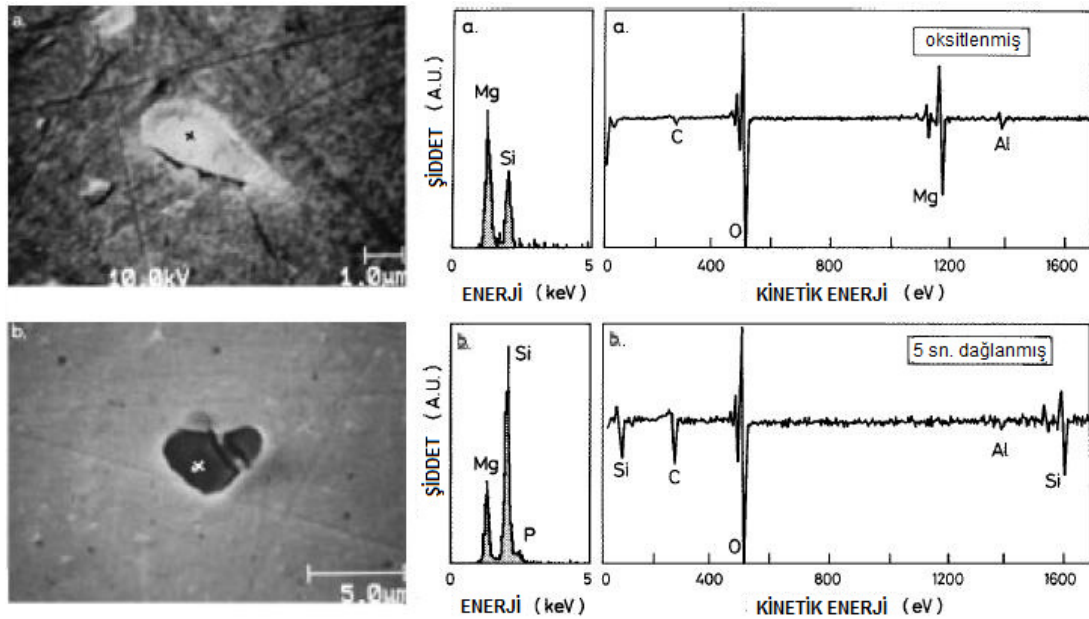
Şekil 7.1 : Parlatılmış malzemenin SEM görüntüsü (I) Al-Fe-Si partikülü, (II) Mg₂Si partikülü, (III) Si partikülü [21].

Şekil 7.2’de parlatılmış ve farklı sürelerde fosforik asitte dağlanmış numunelerin SEM görüntüleri verilmektedir. Yüzeyde görünen parçacıkların, EDS analizleri yapıldığında da, inklüzyon partikülü olarak Mg₂Si’ye rastlanmıştır. Dağlama süresince inklüzyonların tercihli olarak çözündüğü ve dağlama süre arttıkça da çözünme oranında artış gözlemlenmiştir. Parlatma sonrası, Mg₂Si partiküllerinden elde edilen Mg ve Si sinyallerinin oranı göz önünde bulundurulduğunda, bu oranın 2:1 şeklinde olduğu görülmüştür. Dağlama süresi arttıkça, Mg elementinde hızla azalma olmuştur ve 30 saniyelik bir dağlamanın ardından, Mg sinyaline hiç rastlanmamıştır [21].



Şekil 7.2 : Parlatılmış numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri: (a) parlatılmış; (b) 5 sn dağlanmış; (c) 12 sn dağlanmış; (d) 30 sn dağlanmış ve seçilen noktalardan EDS görüntüleri alınmıştır [21].

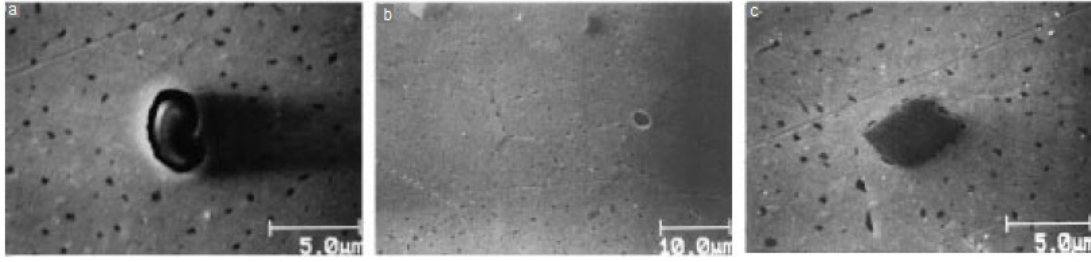
Şekil 7.3'te ise 520°C'de 2 dakika boyunca oksitlenmiş numunenin dağlama öncesi ve sonrası 5 saniye dağlanmış görüntüleri ve bu görüntülerden elde edilmiş EDS ve AES (Auger Elektron Spektroskopisi) analizleri verilmiştir. Şekil 7.3(a)'da oksitlenmiş numune yüzeyinde göze çarpan beyaz parçacıklar, Mg ile zenginleşmiş oksit fazlarıdır. 5 saniyelik dağlama ile bu oksit fazlarının çözündüğü gözlemlenmektedir (Şekil 7.3(b)). Oksitlenmiş numunenin, EDS spektrumundan alınan sonuca bakılırsa (Şekil 7.3(a)), parlatılmış numunede de olduğu gibi, Mg/Si oranının 2'ye yakın olduğu görülmektedir bu da işaretlenen partikülün Mg_2Si olduğunu göstermektedir. 5 saniye dağlama sonrasında EDS analizleri incelendiğinde, Mg oranında azalma gözlemlenirken, bir yandan da P'nin ortaya çıktığı gözlemlenmektedir (Şekil 7.3(b)). Auger spektrumlarına bakacak olursak, oksidasyon sırasında Mg_2Si üzerinde MgO oluştuğu görülmektedir. Dağlama ile oluşan MgO çözünerek yerini Si bileşimine bırakır. EDS analizlerinde karşılaştığımız fosfor elementine, AES analizlerinde rastlanmamaktadır, bunun nedeni olarak fosforun dış yüzey tabakalarının hemen altında var olduğunu savunmak mümkündür [21].



Şekil 7.3 : Oksitlenmiş numunenin SEM görüntüleri, EDS ve AES analizleri: (a) oksitlenmiş; (b) 5 sn dağlanmış ve seçilen noktalardan EDS ve AES görüntüleri alınmıştır [21].

Dağlama süresi 5 saniyeden, 60 saniyeye arttırılan oksitlenmiş numuneden alınmış SEM görüntüleri Şekil 7.4'te verilmiştir. Sürenin uzamasıyla Mg_2Si elementinin azalması söz konusudur, fakat bunun yanı sıra, tane sınırlarında (Şekil 7.4 (b)) ve Si

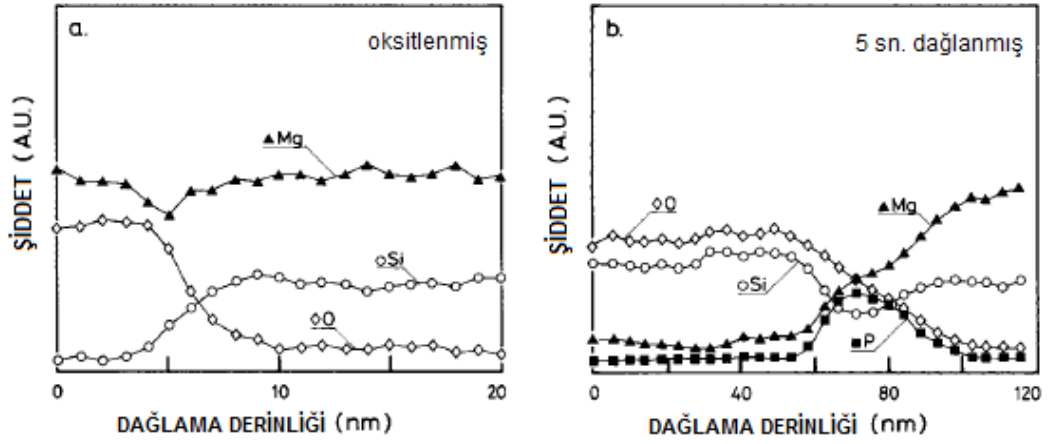
parçacıkları çevresinde (Şekil 7.4 (c)) beliren mikro boşlukların oluşumu dikkat çekmektedir.



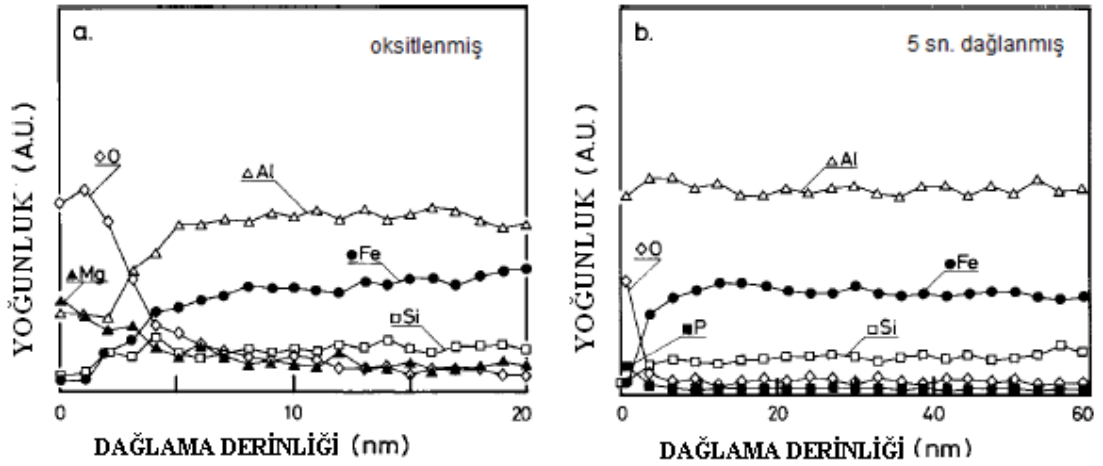
Şekil 7.4 : Oksitlenmiş numunenin SEM görüntüleri: (a-c) 60 saniye dağlama [21].

Şekil 7.5'te oksitlenmiş numunelerin üzerindeki Mg_2Si partiküllerinden alınan Auger derinlik profilleri gösterilmektedir. Mg_2Si partikülleri 50 Å kalınlığında MgO tabakası ile kaplanmıştır. 5 saniye fosforik asitte dağlandıktan sonra, 500 Å derinliğe inene kadar Mg 'a rastlanmamaktadır (Şekil 7.5 (b)). Yüzeyin Si bileşiği ile kaplı olduğu profilden anlaşılmaktadır. MgO tabakası çözündükten sonra, Mg 'un Mg_2Si fazından tercihi çözünümü meydana gelmektedir. Dağlama süresinin 5 saniye ötesine uzatılması, kalın yalıtkan Si bileşiğinin oluşmasına neden olmaktadır bu durum da, birincil elektron demeti ile yüzeyi yüklemenin zorluğundan ötürü, Auger analizlerinin yapılmasını güçleştirir. Şekil 7.5 (b)'ye bakıldığında, silisyumca zengin tabaka ile hemen altında Mg_2Si yoğunluğunun fazla olduğu tabaka arayüzeyinin fosfatça zengin olduğu görülmektedir. Bu fosfat tabakasının kalınlığının aşağı yukarı 200 Å olduğu ancak Mg_2Si 'dan farklı partiküllerin üzerinde farklı kalınlıklarda da oluşabileceği görülmüştür (100-250 Å) [21].

Şekil 7.6'da, oksitlenmiş ve 5 saniyede dağlanmış numunelerin, $Al-Fe-Si$ partiküllerinden elde edilmiş Auger derinlik profilleri verilmiştir. Oksitlenmiş numunede (Şekil 7.6 (a)), yüzey kısmında O , Al ve Mg elementlerinin varlığı dikkati çekmektedir. Bu durumda, $Al-Fe-Si$ partiküllerinin 40 Å kalınlığında, karışık $Mg-Al$ -oksit tabakası ile kaplıdır. Numune dağlandıktan sonra (Şekil 7.6 (b)), partiküllerin ince bir Al -oksit tabakası ile kaplandığı görülmektedir. Magnezyum elementine rastlanmamasının nedeni, oksitlenme sırasında çözünmesidir. Bunun yanı sıra dağlama sonrasında yüzeyde fosfor elementine rastlanmaktadır [21].

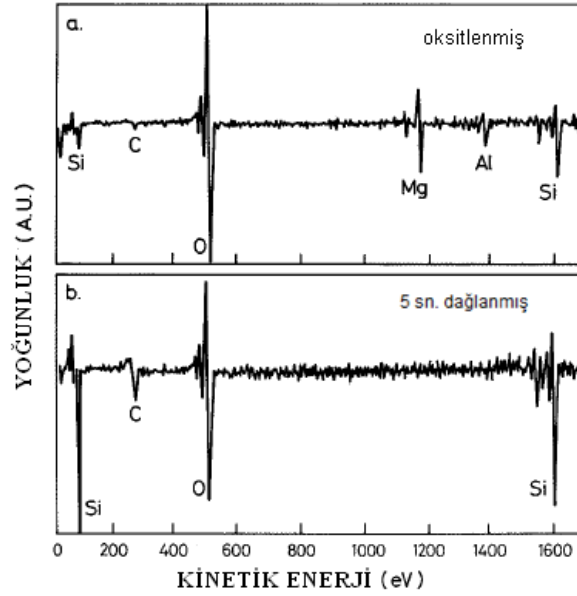


Şekil 7.5 : 520°C’de 2 dakika oksitlenmiş numunelerin üzerindeki Mg_2Si partiküllerinden alınan Auger derinlik profilleri; (a) oksitlenmiş, (b) 5 saniye dağlanmış [21].



Şekil 7.6 : 520°C’de 2 dakika oksitlenmiş numunelerin üzerindeki $AlFeSi$ partiküllerinden alınan Auger derinlik profilleri; (a) oksitlenmiş, (b) 5 saniye dağlanmış [21].

Dağlama öncesi ve sonrası, Si partiküllerinden kaydedilmiş Auger spektra, Şekil 7.7’de gösterilmektedir. Saf Si partiküllerinin yüzeyinde oluşan oksit tabakada en çok görülen katyon, magnezyumdur. Alaşımın matrisindeki Mg’un, partiküllerin yüzeyine taşınımı, buharlaşma, yoğunlaşma ve oksidasyon sonrası gerçekleşir. Dağlama sonrasında, Mg sinyalleri yok olur ve sadece Si-oksit yapısı gözlemlenir. Bu durumda dağlama sırasında Mg-oksit tabakasının da çözündüğünü söylemek mümkündür [21].



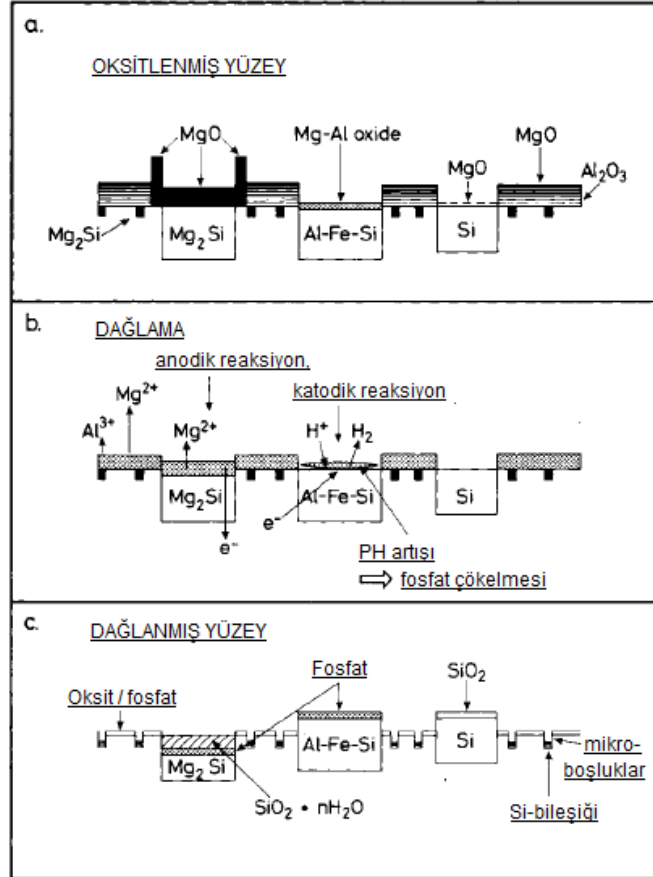
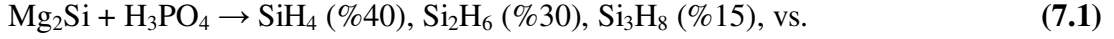
Şekil 7.7 : 520°C’de 2 dakika oksitlenmiş numunelerin üzerindeki silisyum partiküllerinden elde edilen Auger spektra; (a) oksitlenmiş, (b) 5 saniye dağlanmış [21].

Oksidasyon sırasında yüzeyde meydana gelen reaksiyonlar Şekil 7.8’de modellenmiştir. Ürünler Şekil 7.8 (a)’da gösterilmiştir. 2 dakika süre ile 520°C’de matrisin üzerine MgO ve Al₂O₃ içeren oksit oluşur. Bu yapıdaki en yüksek Mg²⁺/Al³⁺ oranı oksitin dış yüzeyindedir. Mg₂Si partiküllerinin çevresinde kalın nodüller şeklinde MgO oluşur. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) kullanıldığı takdirde, oksit kalınlığı 65 Å civarındadır. Mg₂Si tercihli oksidasyona uğrar. Oluşan oksit, 50 Å civarında kalın MgO içerir. Al-Fe-Si üzerinde Al-Mg oksit oluşurken, saf Si bölgelerinin üzerinde ince bir MgO katmanı oluşur. Magnezyum içermeyen bölgelerin üzerinde oluşan MgO katmanının buharlaşma, yoğunlaşma ve oksidasyon sırasında oluştuğu düşünülmektedir [21].

Şekil 7.8 (b)’de ise dağlama süresince yüzeyde meydana gelen işlemler gösterilmiştir. 0.1M fosforik asitte, oksitler kısmi çözünmeye uğrar. Durulama ve diğer işlemler sırasında matris üzerinde hidrate Al oksit oluşur. Isıl işlem görmüş malzemenin yüzeyindeki MgO’nin çözünmesi 2 dakika dağlama sonrasında tamamlanmamıştır. Fosfat içindeki Mg²⁺ bağ miktarı azdır bunu da, fosfottan alınan sinyal şiddetinin düşüklüğünden anlamak mümkündür. Ayrıca Mg fosfatın asit içindeki çözünürlüğü fazladır [21].

Alaşımanın yüksek oranda Si içermesinden ötürü, ısıt işlemlerden bağımsız Mg₂Si partiküllerine rastlanır. Dağlama sırasında, Mg₂Si partikülleri anodik olarak çözünür.

Yüzeyden bundan ötürü çukurlaşmalar görülür. Şekil 7.8 (c)'ye dikkat çekilecek olursa, yüzeyde kalmış olan Mg_2Si partiküllerinin üzerinde kısmen kalın bir silika tabakası oluştuğu analizler sonucunda fark edilmiştir. Asidik çözeltilerde Mg tercihli çözünmeye uğrar. Mg_2Si ile fosforik asit hidrolizi ile silane karışımı oluşmasına neden olur [21]:

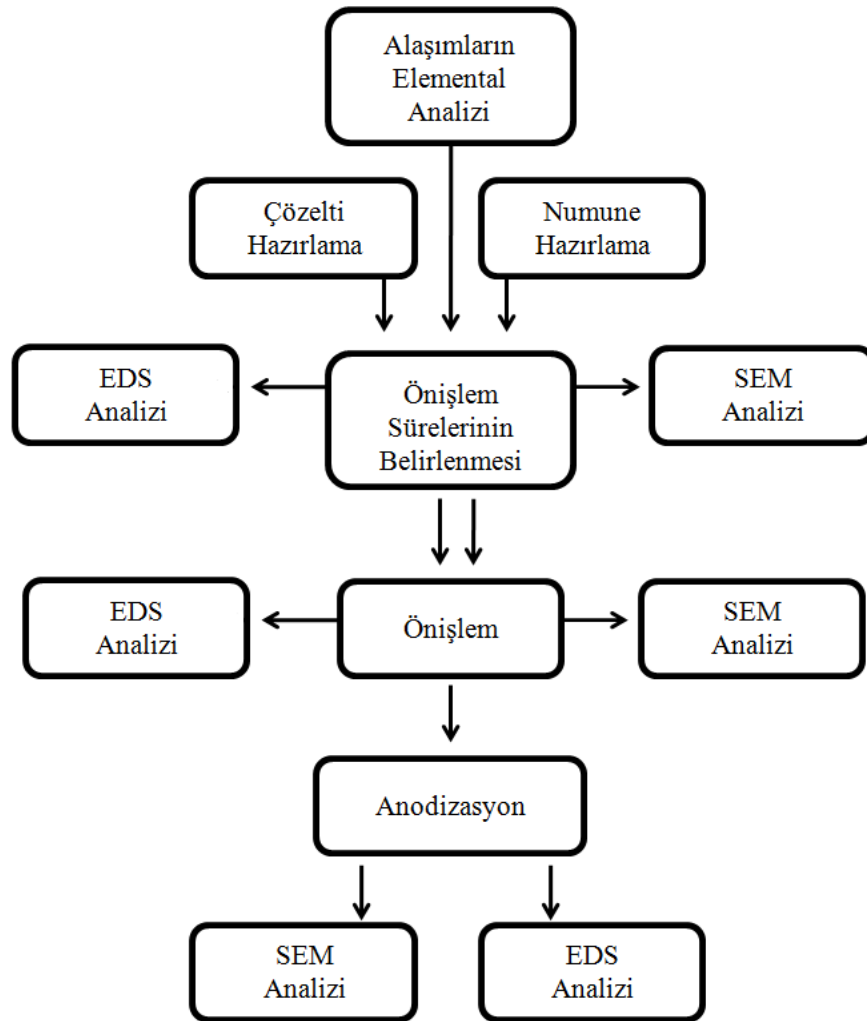


Şekil 7.8: Modelleme; (a) oksitlenmiş yüzey, (b) dağlama sırasında meydana gelen reaksiyonlar, (c) dağlanmış yüzey [21].

Bu çalışmanın, özellikle fosforik asit anodizasyonu esnasında yüzeydeki intermetaliklerin davranışlarını anlamak açısından önemi büyüktür. Oksit yüzeydeki kimyasal çözünme, yüzeyde oluşan çukurlaşmanın nedenleri, elementlerin çözüldüğü ve yüzeyde oluşan yapının karakterizasyonu detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca intermetaliklerin Al yüzeyinde ne gibi davranışlar sergilediğini açıklayan başka çalışmalar da literatürde mevcuttur [29,40].

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında, alüminyum ve alaşımlarına ön yüzey işlem olarak uygulanmaya başlanan AA sıcak sülfürik asit ve fosforik asit anodizasyon (çözümlendirme) işlemleri 3 farklı alüminyum alaşımı üzerine uygulanarak, alaşımların yüzey inklüzyonları üzerindeki etkilerinin incelenmesi, bu tür yüzey işlemlerine tabii tutulan alüminyum alaşımlarının daha sonra standart doğru akım sülfürik asit anodizasyonuna tabii tutulması ve anodizasyon özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak kurgulanan deney sistematığı Şekil 8.1’de verilmiştir.



Şekil 8.1 : Deneysel akış şeması.

Klasik temizleme işlemleri olarak bilinen nitrik asit ve sodyum hidroksit yerine, henüz yeni yeni denenmekte olan alternatif akım sıcak sülfürik asit ve alternatif akım sıcak fosforik asit anodizasyonları denenmiştir.

Öncelikle, intermetaliklerce oldukça zengin bir alaşım olan 6016 alüminyum alaşımına AA sıcak anodizasyon teknikleri farklı sürelerde uygulanarak, en uygun anodizasyon süreleri fosforik ve sülfürik asit için ayrı ayrı tespit edilmiştir. Yeterli sürenin sülfürik asit için on beş, fosforik asit için ise otuz saniye arasında olduğu anodizasyon sonrası SEM analizleri sonucunda görülmüştür.

Anodizasyon sürelerinin belirlenmesinin ardından, üç farklı alüminyum alaşımı, üç farklı yöntemle temizlenmiş, sonrasında da doğru akım sülfürik asit anodizasyon yöntemiyle anodize edilmiştir.

DA anodizasyonu öncesi işlemler sırasıyla, AA sıcak SAA yöntemi ile otuz ve on beş saniye, AA sıcak PAA yöntemiyle otuz saniye ve çoğunlukla bilinen ve tercih edilen klasik yöntem olan, otuz saniye sodyum hidroksit çözeltisinde (NaOH) dağlama ve otuz saniye nitrik asit çözeltisinde (HNO_3) parlatma olarak farklı numunelere uygulanmıştır. Üç farklı yöntemle temizleme işlemleri yapılmış, alüminyum alaşımlarına SEM ve EDS analizleri yapılarak numune yüzeyinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Önişlemleri tamamlanmış numuneler otuz dakikalık DA sülfürik asit anodizasyonu ile anodize edilmişlerdir, ve anodize olmuş numunelerin yüzeylerinde oluşan anodik oksit yapısı, SEM analizleri yardımıyla yorumlanmıştır. AA sıcak SAA asit yöntemi ile 30 saniye temizleme işleminin ardından DA sülfürik asitle anodize edilmiş yüzey görüntülerinde istenilen yapı gözlenemediğinden, önişlem süresi 30 saniyeden 15 saniyeye indirilmiştir. 15 saniye sıcak sülfürik asitte anodize ettikten sonra DA anodizasyonu uygulanan numunelerin tekrar SEM analizleri yapılmıştır.

Kısacası bu çalışmada, yoğun olarak tercih edilen, sodyum hidroksit çözeltisi ve nitrik asit çözeltisi kullanılarak yapılan temizleme işleminden alınan etkiyi sıcak asit çözeltisinde, alternatif akım kullanarak elde etmek hedeflenmiştir. Beklenen özellikleri sağladığımız takdirde, yeni yöntemlerin maliyet ve süre açısından anodizasyon uygulamalarında büyük avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

8.1 Deney Koşulları

8.1.1 Deney malzemeleri

Deneyde kullanılan alüminyum alaşımları, 6016, 6063-T5 ve 1050-H24 olmak üzere üç farklı çeşittir. Kullanılan 6016 alaşımı ikiz merdane döküm yöntemi ile üretilmiştir ve yüzeyinde inklüzyon miktarı çok fazladır. 6063 alaşımı ise standart döküm yöntemleri ile üretildikten sonra ekstrüzyonla şekillendirilmiştir. 1050 alaşımı da ikiz merdane döküm yöntemi ile üretilmiştir. Alaşımların, nominal kimyasal bileşimleri Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1 : Deneyde kullanılan Al alaşımlarının nominal kimyasal bileşimleri.

	Cu (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Si (%)	Ti (%)	Zn (%)	Cr (%)	V (%)
6016	0.2 en çok	0.5 en çok	0.25 – 0.6	0.2 en çok	1.0 – 1.5	1.15 en çok	0.2 en çok	-	-
6063	0.1 en çok	0.35 en çok	0.45 – 0.9	0.1 en çok	0.2 – 0.6	0.1 en çok	0.1 en çok	0.1 en çok	-
1050	0.05 en çok	0.4 en çok	0.05 en çok	0.05 en çok	0.25 en çok	0.03 en çok	0.05 en çok	-	0.05 en çok

Çizelge 8.2’de, alaşımların reel kimyasal bileşimleri, optik emisyon spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Görüldüğü gibi, alaşımlar içerisinde saf alüminyuma en yakın bileşime ve en az inklüzyon içeriğine 1050 alaşımı sahiptir.

Çizelge 8.2 : Deneyde kullanılan Al alaşımlarının gerçek kimyasal bileşimleri.

	Cu (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Si (%)	Ti (%)	Zn (%)	Cr (%)	V (%)	Al (%)
6016	0.108	0.313	0.542	0.0738	1.58	0.0120	0.0069	0.0018	0.007	97.3
6063	0.0056	0.199	0.499	0.0072	0.421	0.0079	0.0105	0.0006	0.0117	98.8
1050	0.0038	0.283	0.0029	0.0039	0.121	0.0111	0.0061	0.0015	0.0056	99.6

Numuneler ortalama 0.13 cm kalınlığında, 2 cm genişliğinde ve 20 cm uzunluğunda kesilmiştir. Ancak anodizasyona maruz kalan kısımları sadece 10 cm boyutlarında tutulmuştur.

Anodizasyon düzeneğinde karşıt elektrot olarak, numunelerle aynı boyutlarda kesilmiş iki adet alüminyum plaka karşılıklı olarak yerleştirilmiştir. Düzeneğin bu şekilde yerleştirilmesinin nedeni de, anodize etmek istediğimiz alüminyum malzemenin her iki yüzeyini de eşit oranda anodize edebilmektir.

Deneylerde kullanılan kimyasal çözeltiler aşağıdaki gibidir:

Önişlem Sırasında Kullanılan Çözeltiler:

NaOH çözeltisi %10 (ağırlıkça)

HNO₃ çözeltisi %10 (hacimce)

H₂SO₄ (150 g/l)

H₃PO₄ (100g/l)

Anodizasyon Çözeltisi:

H₂SO₄ (150 g/l)

8.1.2 Kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan alaşımların elemental analizleri, Spectrolab markalı optik emisyon spektrometresi aracılığı ile gerçekleştirilmiştir.

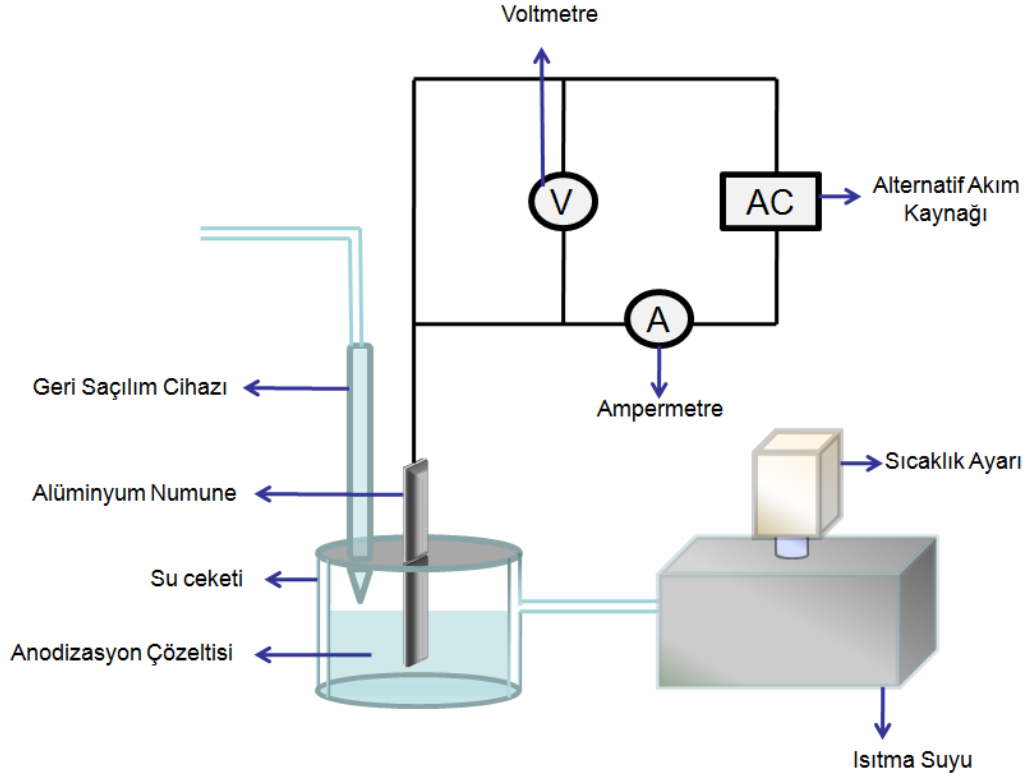
Temizleme çözeltilerinin ısıtılması için “Spektral IKA RCT Isıtıcı” kullanılmıştır.

Sıcak fosforik ve sülfürik asit önişlemleri esnasında alternatif akım kaynağı olarak “Kardeş 220V/12A Varyak” kullanılmıştır.

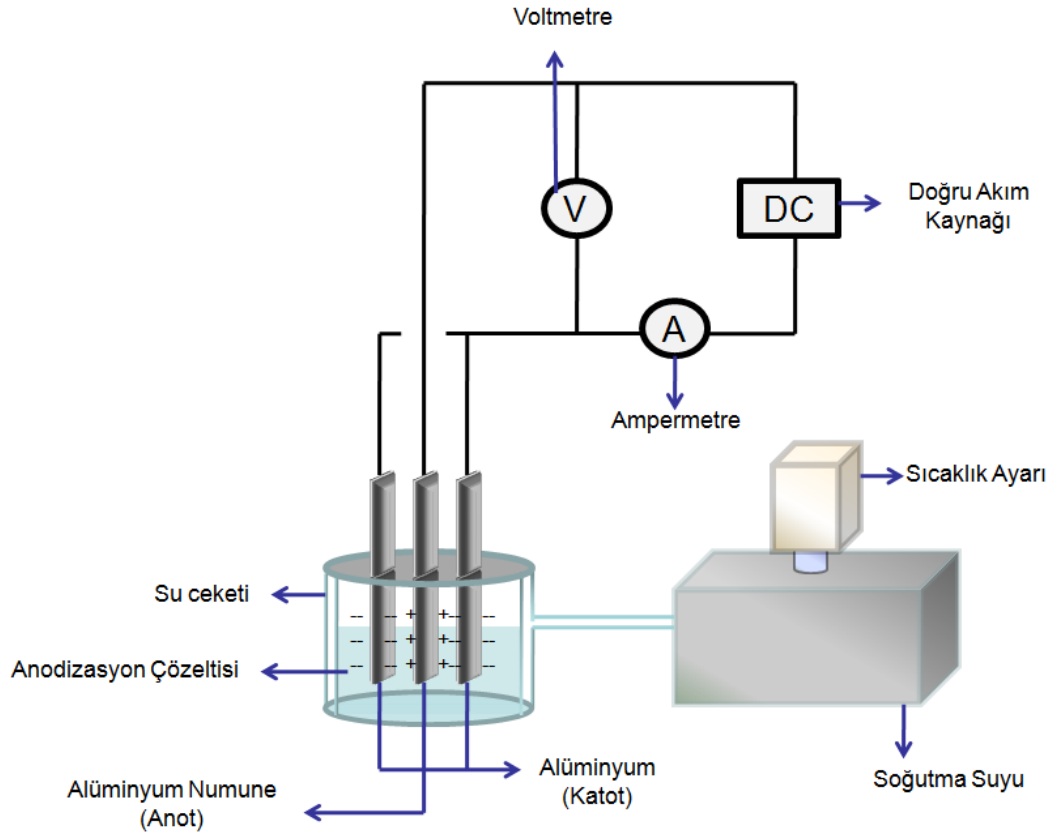
Anodizasyonda doğru akım kaynağı olarak “GW Instek SPS-3610 36V/10A”, anodizasyon işlemi sırasında çözeltiyi istenilen sıcaklıkta sabitleyebilmek içinse “Spektral Scientific Instruments, DA 10, Haake K 15, Termostat ve Soğutucu” kullanılmıştır. Ayrıca, anodizasyon gerilim ve akım değerlerinin ölçümünde de ampermetre ve voltmetre kullanılmıştır.

8.1.3 Deney düzenekleri

NaOH ve HNO₃ çözeltilerini kullanarak yapılan temizleme işlemlerinden farklı olarak numunelere uygulanan, sıcak sülfürik asit ve sıcak fosforik asit anodizasyonlarında, alternatif akım yoluyla numune yüzeylerinin temizlenmesi sağlanmıştır. İkinci kademe olarak önişlem görmüş her numuneye sülfürik asit anodizasyonu doğru akım ile uygulanmıştır. Anodizasyon sonucunda alüminyum üzerinde poröz, anodik oksit yapısının oluşumu gözlenmiştir. Önişlemler için, alternatif akım, anodizasyon için doğru akım olmak üzere iki ayrı deney düzeneği kullanılmıştır ve bu düzenekler Şekil 8.2’de ve Şekil 8.3’te gösterilmektedir.



Şekil 8.2 : Sıcak AA SAA ve sıcak AA PAA önışlemleri için deney düzeneğı.



Şekil 8.3 : DA SAA deney düzeneğı.

8.2 Deneylerin Yapılışı

8.2.1 Çözeltilerin hazırlanması

Çözeltiler hazırlanırken, öncelikle ortamın 20 – 25°C sıcaklarında olduğuna ve çözücü ve çözünen olarak çözeltiliye katılacak maddelerin oranlarına dikkat etmek gerekir. Bu deneyde çözücü olarak saf su, çözünen olarak da %95-98 saflıkta sülfürik ve %85 saflıkta fosforik asit gibi kuvvetli asitler kullanılmıştır. Hasas terazide, beher içinde tartılan asit, bir kısmı saf su ile doldurulmuş bir litrelik balon jodelere boşaltılır. Kuvvetli asitin üzerine su dökmek, çözeltinin aşırı tepkimeye girmesine sebep olacağından, asiti suyun üzerine dökmek gerekmektedir. Jodenin kalan kısmı da saf su ile tamamlandıktan sonra çözelti iyice karıştırılır. Hazırlanan çözelti, soğuması için soğuk su doldurulmuş bir kaptaki bekletilmesi öngörülür, aksi takdirde, balon jodelerde aşırı ısınma sonucu çatlama meydana gelebilir.

8.2.2 Ön işlemler

8.2.2.1 Klasik ön işlemler

Deneylerde kullanılan 6016, 6063-T5 ve 1050-H24 numunelerinin her biri aşağıdaki temizleme işlemine tabi tutulmuştur:

- 1) 50-60°C sıcaklıkta, %10'luk sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde 30 saniye boyunca dağlandı.
- 2) Alkol ve saf su ile yıkama yapıldı.
- 3) Oda sıcaklığında %10'luk nitrik asit (HNO₃) çözeltisinde 30 saniye parlatıldı.
- 4) Alkol ve saf su ile yıkama yapıldı, böylece numuneler anodizasyon için hazır hale getirildi.

8.2.2.2 Sıcak sülfürik asit anodizasyonu

Sıcak sülfürik asit anodizasyonu ilk olarak aşağıdaki şartlar değiştirilmeden, 30 saniye uygulanmıştır. Ancak alınan sonuçların istenilen gibi olmadığı farkedilince, ön işlemler süresi 30 saniyeden 15 saniyeye düşürülmüştür ve deney sonuçları olumlu olmuştur.

Deneylerde kullanılan 6016, 6063-T5 ve 1050-H24 numunelerinin her biri aşağıdaki anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur:

- 1) 80°C sıcaklıkta, %15'lik sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisinde 15 saniye boyunca bekletildi.
- 2) Alkol ve saf su ile yıkama yapıldı, böylece numuneler anodizasyon için hazır hale getirildi.

Çizelge 8.3'te sıcak sülfürik asit anodizasyonu sırasında kullanılan parametreler verilmiştir.

Çizelge 8.3 : Sıcak sülfürik asit anodizasyon parametreleri.

Akım Türü	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Süre (saniye)	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ oranı (g/l)
AA	10	15	80	150

8.2.2.3 Sıcak fosforik asit anodizasyonu

Deneylerde kullanılan 6016, 6063-T5 ve 1050-H24 numunelerinin her biri aşağıdaki anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur:

- 1) 50°C sıcaklıkta, %10'luk fosforik asit (H_3PO_4) çözeltisinde 30 saniye boyunca bekletildi.
- 2) Alkol ve saf su ile yıkama yapıldı, böylece numuneler anodizasyon için hazır hale getirildi.

Çizelge 8.4'te sıcak fosforik asit anodizasyonu sırasında kullanılan parametreler verilmiştir.

Çizelge 8.4 : Sıcak fosforik asit anodizasyon parametreleri.

Akım Türü	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Süre (saniye)	Sıcaklık (°C)	H ₃ PO ₄ oranı (g/l)
AA	4	30	50	100

8.2.3 Anodizasyon

Önişlemleri tamamlanan numunelere, otuzar dakikalık sülfürik asit anodizasyonu uygulanmıştır. Anodizasyon şartları Çizelge 8.5'te gösterildiği şekilde hazırlanmıştır.

Çizelge 8.5 : Anodizasyon parametreleri.

Akım Türü	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Gerilim (volt)	Süre (dakika)	Sıcaklık (°C)	PH	H ₂ SO ₄ oranı (g/l)
DA	2	17	30	18	0.7	150

Anodizasyon süresince 2 A/dm²'yi sağlayacak akım yoğunluğunun sabit kalması için numunelerin toplam yüzey alanı hesaplanarak uygun akım şiddeti bulunmuştur. Numunelerin her biri, iki adet katot alüminyum arasında tutulduğundan numunelerin iki yüzü de anodizasyona maruz kalacaktır. Alüminyum malzemelerin 10 cm'lik kısımları asitin içinde kalacak şekilde hesaplandığında, numunelerin yüzey alanı 40 cm² bulunmaktadır ve numuneye 17 volt altında aktarılan akım 0.8 A civarında ölçülmektedir. Sıcaklık ve gerilim değerleri sabit tutularak, anodizasyon süresi otuz dakika olarak belirlenmiştir. Anodizasyondan sonra numuneler saf suyla ve alkolle durulanmıştır.

8.3 Deney Sonuçları

Yapılan deneyler sonucunda, yüzeydeki yapıları görebilmek için, malzemeye uygulanan yöntemlerin her basamağında EDS ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu çalışmanın son basamağı olan anodizasyon işlemi sonrasında, alüminyum üzerinde düzgün, gözenekli bir yapı görmek hedeflenmiştir. Deneylerde 3 farklı alüminyum alaşımı kullanıldığından ötürü, çok sayıda EDS ve SEM görüntüsü alınmıştır.

SEM analizleri, iki ayrı cihaz ile gerçekleştirilmiştir; bunlardan biri, JEOL marka JSM-5410 modelidir. Bu cihaz, sıcak AA sülfürik asit ve sıcak AA fosforik asit ön işlemlerinin sürelerini tespit etmek amacıyla kullanılmıştır. Ön işlemler süreleri belirlendikten sonra, daha yüksek büyütmelerde anodik oksit tabakasını incelemek amacıyla, Jeol marka JSM-7000F model tercih edilmiştir.

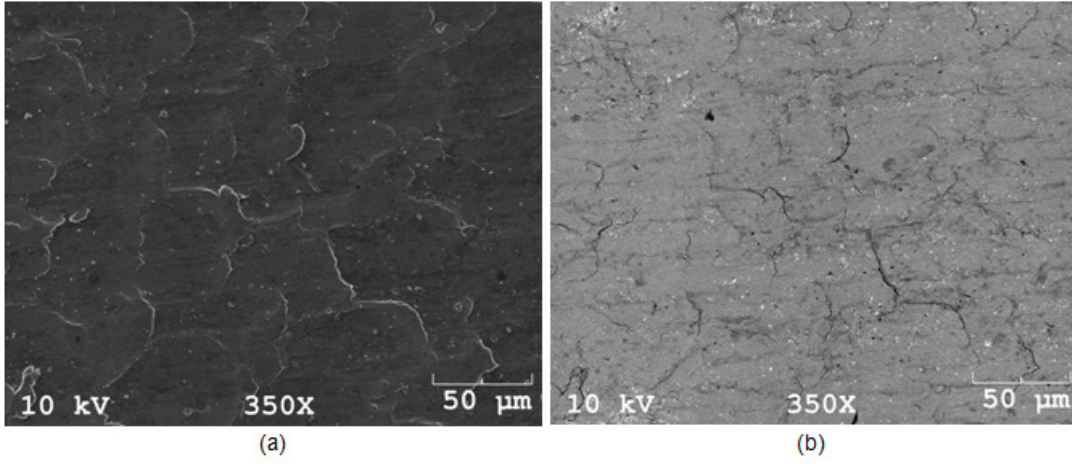
EDS analizi sayesinde ise alüminyum alaşımlarındaki intermetaliklerin malzeme genelindeki yoğunluklarını görmek ve elemental analizlerini yapmak mümkün olmuştur. Ancak alaşımların Al oranlarının çok yüksek olmasından ötürü, malzeme genelinden alınan analizlerde hangi oranda intermetalik temizlenmesi olduğunu saptamak mümkün olmamıştır.

8.3.1 AA sıcak asit anodizasyonlarının intermetalikler üzerindeki etkileri

Alternatif akımda uygulanan sülfürik ve fosforik asit anodizasyon teknikleri malzemeye uygulandığı takdirde, yüzeyde ne gibi değişikliklerin olabileceğini görmek için, farklı sürelerde anodize edilmiş, intermetaliklerce çok zengin bir alaşım olan 6016 Al alaşımının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve enerji saçılımı x-ışını spektroskopisi (EDS) verileri alınmıştır.

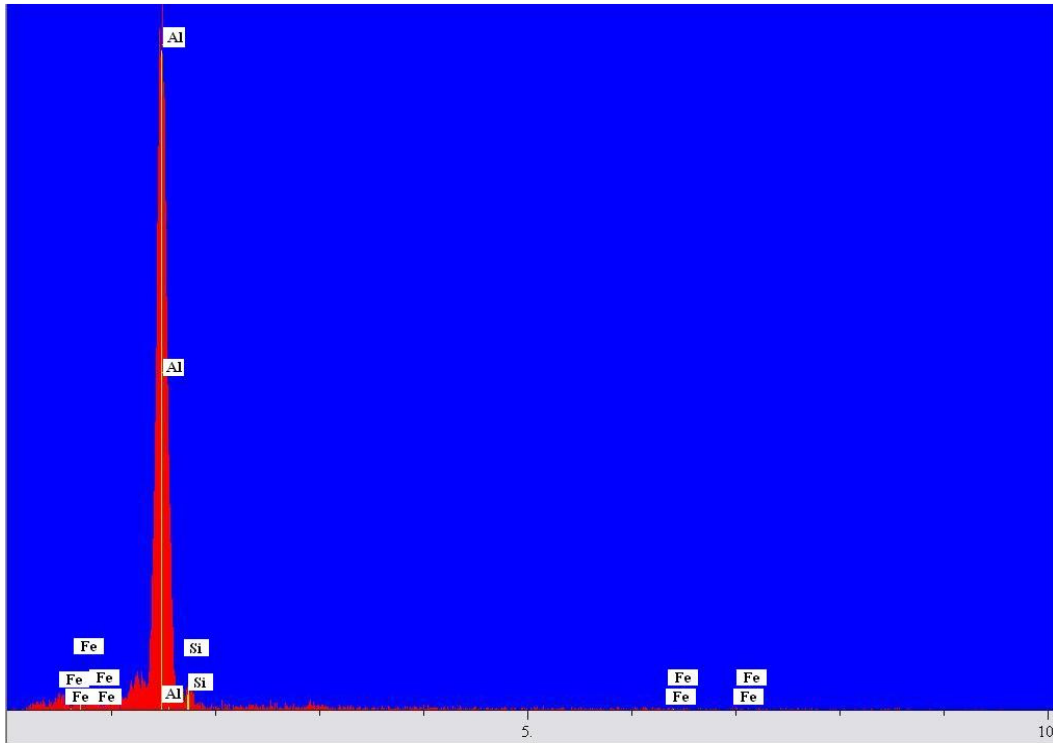
SEM görüntüleri ikincil elektron görüntüsü (SEI) ve geri-saçılımı elektron görüntüsü (BEI) olmak üzere iki ayrı kontrast görüntüsü kullanılarak alınmıştır. İkincil elektron görüntüsü, numune yüzeyinde taranan noktaların topografik konumuna ve kompozisyon bileşimine bağlı olarak yayımlanan ikincil elektronların sayısı ile belirlenir. Bu çalışmada alınan ikincil elektron görüntülerinde sadece kompozisyon bileşimine bağlı olarak görüntü alınmıştır. Numune yüzeyleri oldukça düz olduğundan, belirgin bir topografi yoktur. Al matris içindeki Si, Fe, Mg elementlerinin oluşturduğu ağır intermetaliklerin, Al'a göre ikincil elektron yayımlama verimi daha yüksektir, çok büyük fark olmasa da, daha çok sayıda ikincil elektron yayımlarlar. Bunun sonucunda da bu parçacıklar matrise göre daha açık renkte görünür. Ayrıca, ikincil elektron algılayıcısı (sintilatör), yayımlanan ikincil elektronlara ek olarak geri-saçılan elektronların da bazılarını algılar. Bu da ikincil elektron görüntüsünde bileşim kontrastının oluşmasına ikinci nedendir. Geri-saçılan elektron görüntüsünde genellikle, ikincil elektron görüntüsüne nazaran daha belirgin görüntüler almak mümkündür. Bileşim görüntüsünde, ortalama atom numarası yüksek olan bölgeler daha kuvvetli sinyal değerine sahip olacağından daha açık ve daha parlak renkte görünür. Buna göre bölgelerin birbirlerine göre göreceli atom ağırlıklarını tahmin etmek mümkün olur [42]. Tüm bu bilgiler ışığında numunelerin SEM görüntülerini analiz etmek çok daha kolay olacaktır.

6016 alaşımı yüzeyindeki intermetaliklerin, anodizasyon süresi arttırdıkça ne oranda yüzeyden temizlenebileceğini anlayabilmek amacıyla öncelikle alaşımın hiç işlem görmemiş halinden elde edilen SEM görüntülerini incelemek gerekir. Şekil 8.4'te 6016 alaşımının SEI ve BEI görüntülerinde, intermetalikleri oldukça yoğun ve küçük beyaz noktalar halinde malzeme yüzeyinde görmek mümkündür. Bu intermetaliklerle ilgili fikir yürütmek içinse EDS analizlerine başvurulmuştur.



Şekil 8.4 : İşlem görmemiş 6016 Al alaşımı (a) SEI, (b) BEI görüntüleri.

Şekil 8.4'teki haliyle işlem görmemiş 6016 alaşımının genelinden alınan EDS sonuçlarını gösteren grafik, Şekil 8.5'te ve bu grafikten elde edilen elemental oranlar, Çizelge 8.6'da ise açıkça gösterilmiştir. Bu veriler ışığında, 10 kV güç kullanılarak 25°C takeoff açıda, 6016 alaşımında, alüminyum elementi ağırlıkça %93, silisyum elementi %2,67, demir ise %4,3 civarındadır. Diğer elementler mevcut olsa bile, EDS analizinin alındığı bölgede, oranları dikkate alınmayacak kadar azdır.

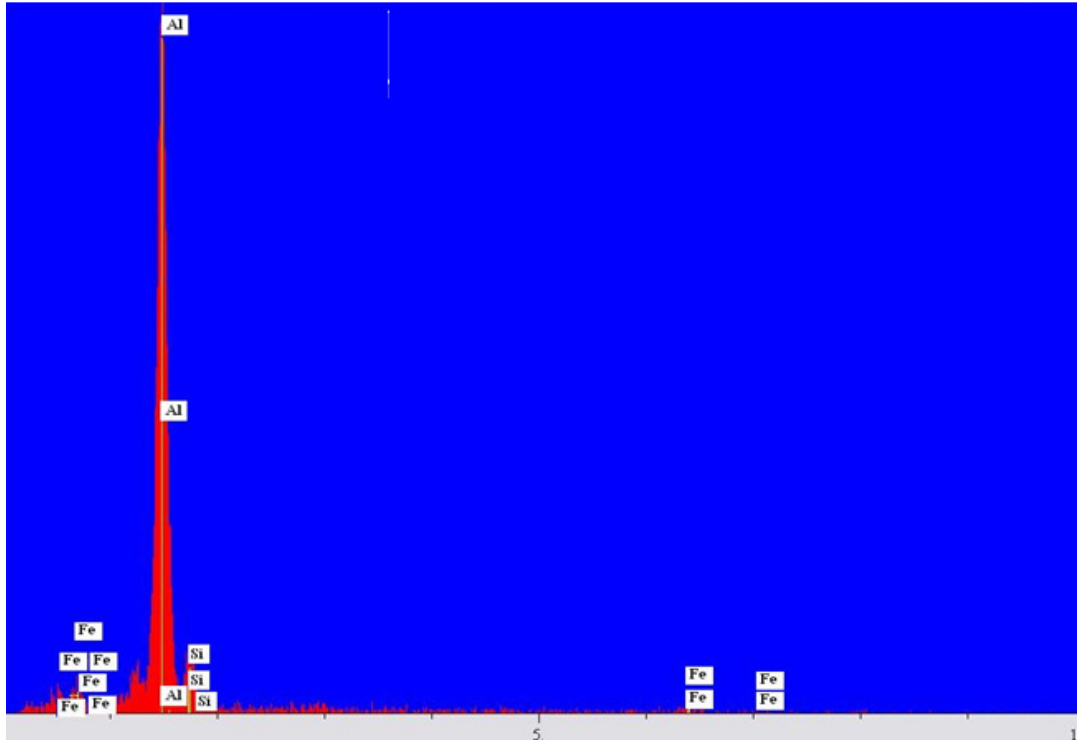


Şekil 8.5 : İşlem görmemiş 6016 alaşımının genelinden alınan EDS grafiği.

Çizelge 8.6 : İşlem görmemiş 6016 alaşımlarının genelinden alınan EDS verileri.

Element	Yoğunluk (c/s)	Atomik %	Konsantrasyon ağırlık%
Al	671,50	95,244	93,023
Si	10,29	2,624	2,667
Fe	2,09	2,132	4,310

6016 alaşımlarının üzerinde beliren intermetaliklerden birinin içerdiği elementlerle ilgili daha kesin bilgi sahibi olabilmek için, beyaz noktalardan birinden alınan EDS analizlerinin sonucu Şekil 8.6’da ve bu analizlerin sayısal verileri Çizelge 8.7’de daha detaylandırılarak verilmiştir. Yüzeydeki intermetalikler alüminyumdan daha ağır metal olduğundan, görüntülerde daha açık renkte çıkmaktadır. Bu sebeple bu noktalarda Fe ve Si elementlerinin, alaşımların genelinden daha fazla oranda görünmesi beklenen bir sonuçtur. Bundan ötürü, malzeme yüzeyinde görünen intermetaliklerin Fe ve Si elementleri içerdiği düşünülür.



Şekil 8.6 : İşlem görmemiş 6016 alaşımlarının üzerindeki intermetalikten alınan EDS grafiği.

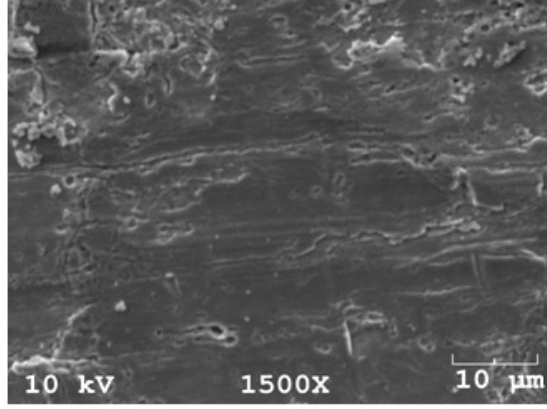
Çizelge 8.7 : İşlem görmemiş 6016 Alaşımının üzerindeki intermetalikten alınan EDS verileri.

Element	Yoğunluk (c/s)	Atomik %	Konsantrasyon ağırlık%
Al	483,32	86,435	81,117
Si	26,37	7,733	7,554
Fe	4,79	5,832	11,329

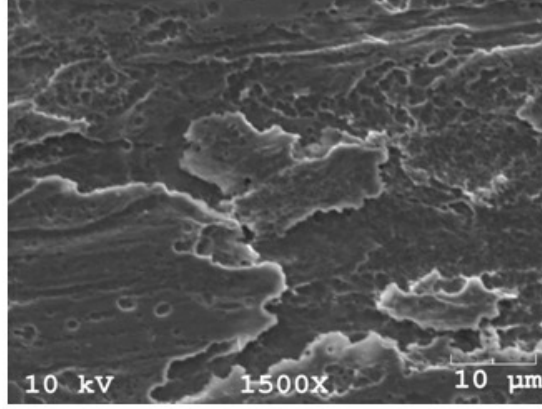
İşlem görmemiş 6016 Al alaşımı ile ilgili analizleri tamamladıktan sonra, numunelere öncelikle alternatif akım sıcak sülfürik asit anodizasyonu uygulanmıştır. Farklı anodizasyon süreleri denenerek, yüzeydeki intermetaliklerin temizlenmesinde AA sıcak sülfürik asit işleminin ne kadar başarılı olduğu gözlemlenmiştir. AA sıcak sülfürik asitte anodizasyon denemeleri 15 saniye, 30 saniye, 1 dakika, 5 dakika, 10 dakika, 15 dakika, 20 dakika ve 30 dakika gibi 8 farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Uygulanan işlemin, anodizasyon süresi arttıkça metal yüzeyinde ne gibi değişikliklere yol açtığını Şekil 8.5'teki SEM görüntülerinden incelemek mümkündür. Ayrıca 350X büyütmede elde edilen sülfürik asit SEM görüntüleri detaylı olarak Ek A kısmında verilmiştir (Şekil A.1).

Numuneye 30 saniye sıcak sülfürik asit anodizasyonu uygulandığı takdirde yüzeyde intermetaliklerin varlığı oldukça belirgindir ancak çukurlaşmaların olduğu bölgelerde bazı intermetaliklerin de çözünmüş olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 8.7 (a)). Anodizasyon süresi arttıkça, çözünmeden dolayı yüzeyde oluşan girintili çıkıntılı bir yapı dikkati çekmektedir. Bunun yanı sıra intermetalik oranında gözle görünür bir azalma vardır. 30 dakikalık anodizasyon sonrasında numunede ancak iyice azalmış ve küçülmüş intermetaliklere rastlamak mümkün olmuştur (Şekil 8.7 (f)). Bu farklılık, alüminyum numunelerin yüzeyinde bile çıplak gözle görülebilmektedir.

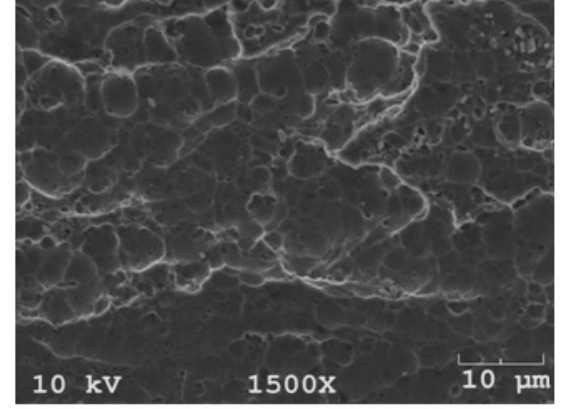
Anodizasyon süresi uzadıkça, intermetalik oranının azaldığını ispatlayan, 10 dakika anodize edilmiş alüminyum numuneden alınmış EDS grafiği, Şekil 8.8'da, bu grafikten elde edilen sayısal veriler ise Çizelge 8.8'de gösterilmektedir. Bu doğrultuda edinilen bilgiye göre, Si oranında yüksek oranda azalma olduğundan, analizde görünmemektedir, bununla beraber alaşım genelindeki Al oranı da ciddi oranda artma gözlemlenmiştir, %93'ten %97,7'ye yükselmiştir. Demir oranı ise %4,3'ten %2,3'e gerilemiştir. Bu doğrultuda, hem Si elementi içeren hem de bir miktar Fe içeren intermetaliklerde çözünme gerçekleştiği görülmektedir.



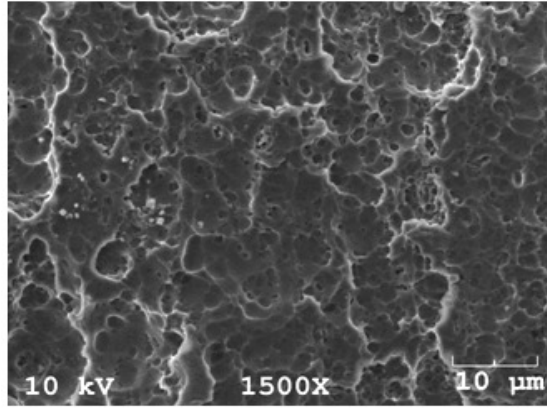
(a)



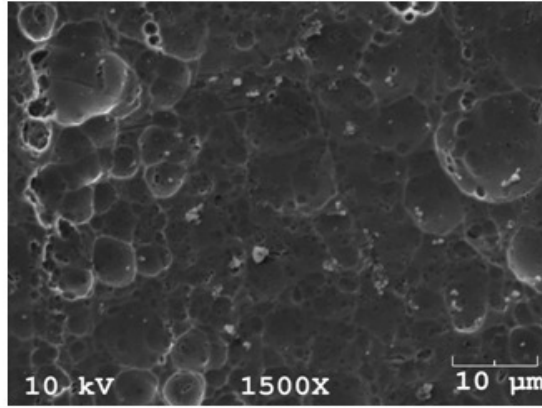
(b)



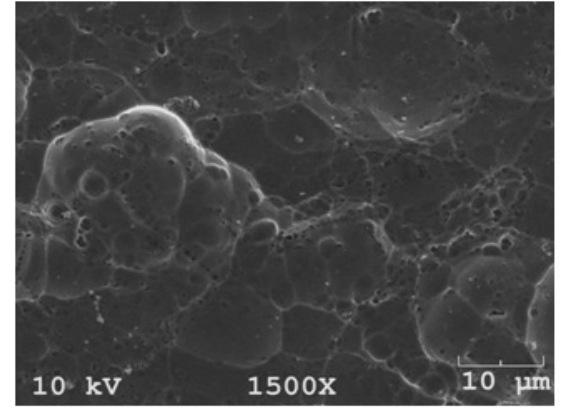
(c)



(d)

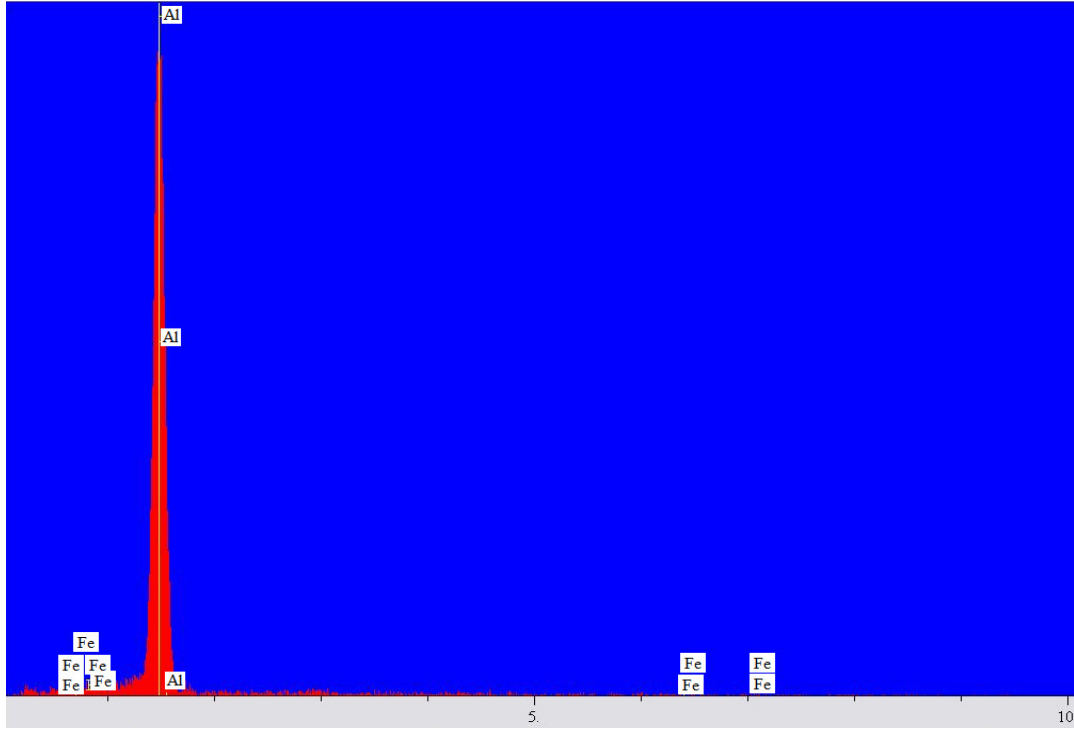


(e)



(f)

Şekil 8.7 : 6016 Al alaşımasının (a) 30 saniye, (b) 1 dakika, (c) 5 dakika, (d) 10 dakika, (e) 20 dakika, (f) 30 dakika sürelerince AA SAA ile anodize edilmiş X1500'de SEI görüntüleri.



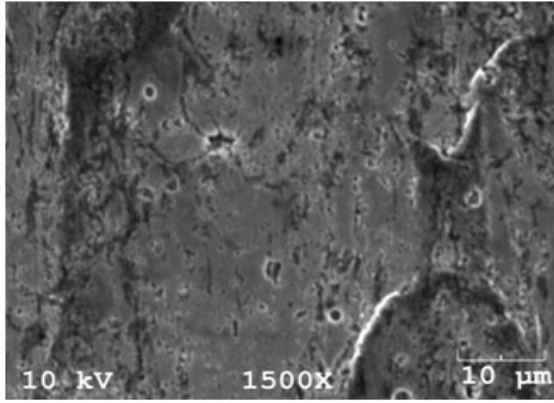
Şekil 8.8 : 10 dakika sıcak anodizasyon uygulanmış 6016 alaşımından alınan genel EDS grafiği.

Çizelge 8.8 : 10 dakika sıcak anodizasyon uygulanmış 6016 alaşımından alınan genel EDS verileri.

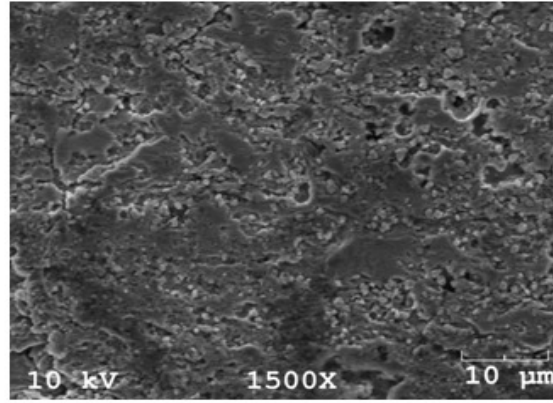
Element	Yoğunluk (c/s)	Atomik %	Konsantrasyon ağırlık%
Al	710,33	98,883	97,716
Fe	1,10	1,117	2,284

Alternatif akım sıcak sülfürik asit anodizasyonuna ek olarak, bir de alternatif akım sıcak fosforik asit anodizasyonunun intermetalikleri yüzeyden temizleme konusunda ne kadar başarılı oldukları da araştırılmıştır (Şekil 8.9). X350 büyütmede elde edilen fosforik asit SEM görüntüleri detaylı olarak Ek A kısmında verilmiştir (Şekil A.2).

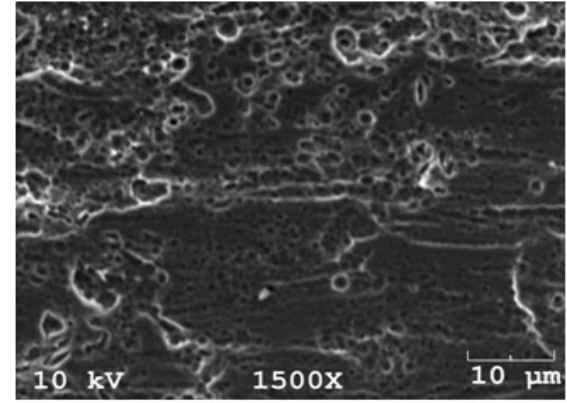
Özellikle 1 dakikada sülfürik asitte anodize edilmiş numuneden alınan SEM görüntüsü ile (Şekil 8.7 (b)), 1 dakikada fosforik asitte anodize edilmiş numuneden alınan SEM görüntüleri (Şekil 8.9 (b)) kıyaslandığında, sülfürik asitin fosforik asite kıyasla çok daha etkin ve hızlı bir şekilde intermetalikleri çözdüğünü söylemek mümkün olabilir. Ancak 30 dakikaya çıkıldığında her iki asitte de benzer görüntüler elde edilebildiği de söylenebilir (Şekil 8.7 (f), Şekil 8.9 (f)).



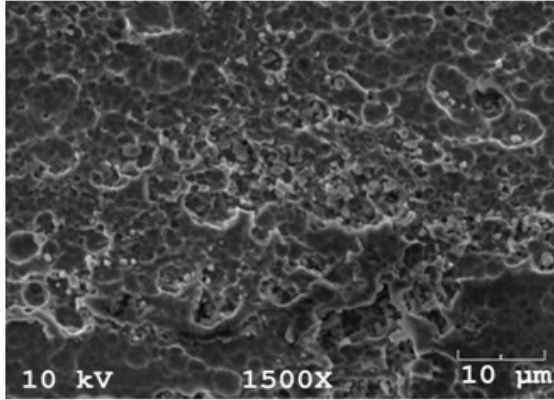
(a)



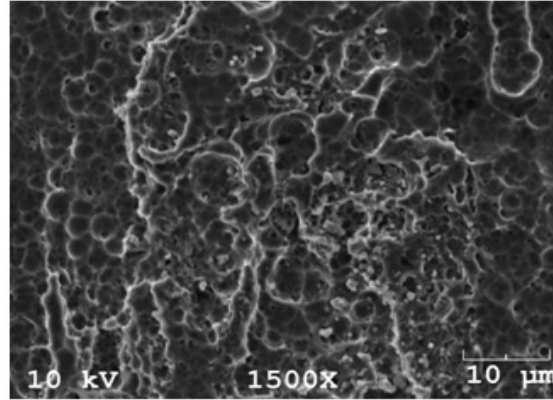
(b)



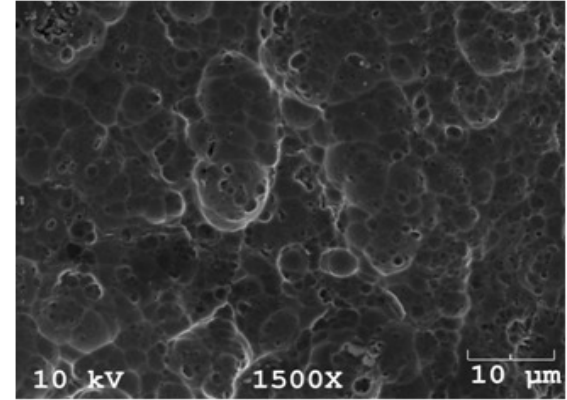
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 8.9 : 6016 Al alaşımlarının (a) 30 saniye, (b) 1 dakika, (c) 5 dakika, (d) 10 dakika, (e) 20 dakika, (f) 30 dakika sürelerince AA PAA ile anodize edilmiş SEI görüntüleri.

Alternatif akım sıcak sülfürik asit anodizasyonunun intermetalikleri temizleme konusunda oldukça başarılı olduğunu tüm bu bilgiler ışığında anlamak mümkündür. Sıcak fosforik asit sıcaklığı 50°C’de tutulurken, sıcak sülfürik asit sıcaklığını 80°C’de tutulduğundan, sülfürik asitin fosforik asite nazaran metal yüzeyini temizlemede daha çabuk sonuç aldığını görmek şaşırtıcı olmamıştır. İlerleyen bölümlerde, sodyum hidroksit ve nitrik asit kullanılarak uygulanan klasik yöntemlerle önışlemlerden alınan sonuçlarla, sıcak asit anodizasyonları ile yapılan önışlemlerden alınan sonuçlar da kıyaslanacaktır, böylelikle alternatif akımda uygulanan sıcak asit anodizasyonlarının yüzeydeki inklüzyonları temizlemede ne kadar etkin olduğu daha da iyi anlaşılacaktır.

6016 dışında kullanılan, 6063 ve 1050 alaşımlarının 1500X büyütmede, sıcak sülfürik ve sıcak fosforik asitte anodize edilmiş SEM görüntüleri de detaylı olarak Ek A kısmında verilmiştir (Şekil A.2-A.6). Bunun yanı sıra, bu alaşımların işlem görmeden önce alınmış EDS analizleri de Ek B kısmında verilmiştir (Şekil B.1-B.2). Her iki alaşımda da 6016’ya kıyasla çok daha az intermetalik vardır ve Al oranları çok daha yüksektir.

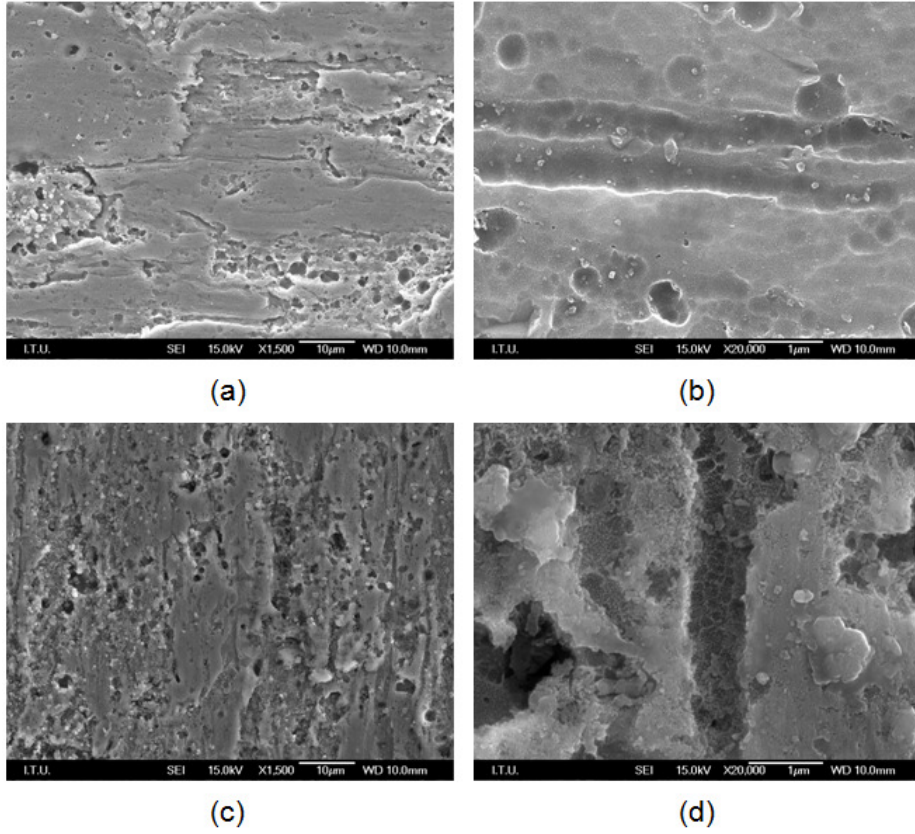
8.3.2 Önışlem sürelerinin tespiti

Temizleme işlemlerinin doğru akım anodizasyonu öncesi ne kadar süre ile uygulanacağını belirlemek amacıyla, öncelikle intermetaliklerce zengin olan 6016 Al alaşımlarının tabii tutulduğu anodizasyon denemeleri baz alınmıştır. Bir önceki bölümde de anlatıldığı gibi, 6016 alaşımlarının yüzeyini bozmadan, etkin temizleme yapmak hedeflenmiştir. Aksi takdirde, önışlem sonrası doğru akım anodizasyonu uygulamasında, istenilen sonucun alınması mümkün olmayacaktır. Kısacası, klasik temizleme işlemleri ile elde edilen yüzey kalitesine benzer kalitede, hatta mümkünse daha da kullanışlı yüzey yapıları elde edebilmek bu çalışmanın temel amacıdır.

Literatürden elde edilen bilgiler ışığında alternatif akım sıcak sülfürik asit anodizasyon süresi belirlenen parametreler kullanıldığı takdirde 12 saniye civarında uygulanmalıdır. Fakat, 1500X büyütmede alınan SEM görüntülerine dayanarak, yüzeydeki inklüzyonların temizlenmesini sağlamak amacıyla 30 saniye alternatif akım sıcak sülfürik asit anodizasyonu ardından doğru akım anodizasyonu denenmiştir. Her ne kadar önışlem sonrası 1500X görüntülerde aşırı farklılıklar dikkati çekmese de, 20000X büyütmelere çıkıldığı takdirde, yapıdaki bozulmalar son

derece dikkat çekmektedir (Şekil 8.10). Şekil 8.10 (b)'de 15 saniyelik anodizasyon sonrası görüntü homojenken, Şekil 8.10 (d)'de sanki 2 farklı faz içeren bir yüzey görünmektedir. Oysa bu yüzeyin iki bölümünden de alınan EDS analizleri sadece alüminyum elementi içerdiğini göstermektedir. Yüzeyin gereğinden uzun süre asite maruz kalması sonucunda, yüzeyde çözünme başladığı, daha sonra uygulanacak olan doğru akım anodizasyonu sonrası elde edilen porların yapısındaki bozukluklardan da anlaşılabacaktır.

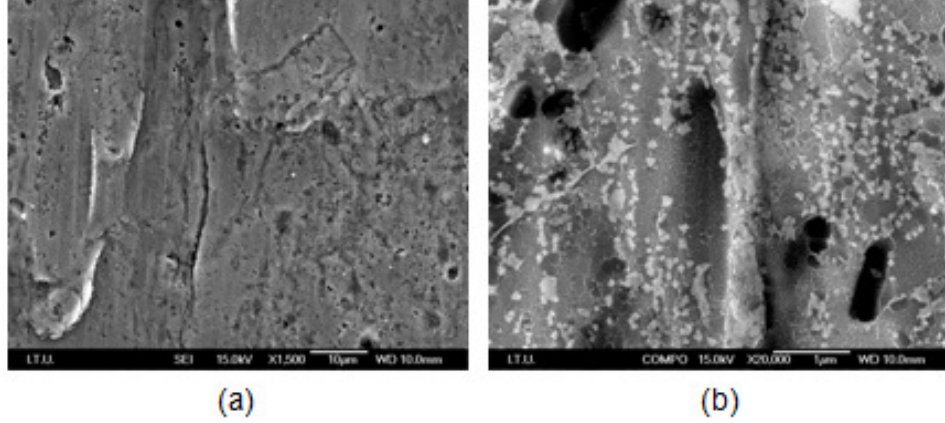
Sıcak sülfürik asit anodizasyonu sonrasında elde edilen yüzey görüntülerine bakıldığında 15 saniye anodizasyon süresi yeterli görünmektedir. Bu durumda, anodizasyon süresini 15 saniye olarak belirlenmiştir.



Şekil 8.10 : Alternatif akım sıcak sülfürik asit anodizasyonu ile önışlem (a) 15 saniye (X1500), (b) 15 saniye (X20000), (c) 30 saniye (X1500), (d) 30 saniye (X20000).

6016 Al alaşımı üzerinde gerçekleştirilen AA sıcak fosforik asitte anodizasyonu, SEM analizleri de sülfürik asitle benzerlik göstermektedir, 30 saniye ve de 1 dakikaya kadar anodize edilmiş 6016 alaşımında, yüzey görüntüsünde bozulma farkedilmemektedir. Literatürdeki araştırmalar sonucunda da, fosforik için önceki bölümlerde belirtilen parametreler kullanıldığı takdirde, 30 saniyelik anodizasyon

süresi uygun bulunmuştur. 30 saniyelik anodizasyon sonrasında alınan SEM görüntülerine bakıldığında, çözünme göze çarpmamaktadır ve alaşımın intermetalik içermeyen kısımlarında da homojen bir görüntü vardır. Fakat görüntüler kıyaslandığında, sülfürik asitte intermetaliklerden yüzeyi temizleme miktarının fosforik asitten çok daha fazla olduğu iyice belirginleşmektedir.



Şekil 8.11 : Alternatif akım sıcak fosforik asit anodizasyonu ile 15 saniyelik önileme (a) X1500, (b) X20000.

Önilemler esnasında, her numuneye aynı oranda güç uygulanmıştır ancak unutmamak gerekir ki anodizasyonu etkileyen parametrelerden birinde yapılacak değişiklik, bu parametreyle ilişkili olan başka değerleri de değiştirebilir. Aynı akım yoğunluğunu sağlamak için gerekli olan voltaj değeri, alaşımın türüne göre bile ciddi farklılıklar göstermektedir. Önilemler esnasında ölçülen voltaj ve akım değerlerinin alaşımın cinsine göre değiştiğini Çizelge 8.9’da gözlemlemek mümkündür.

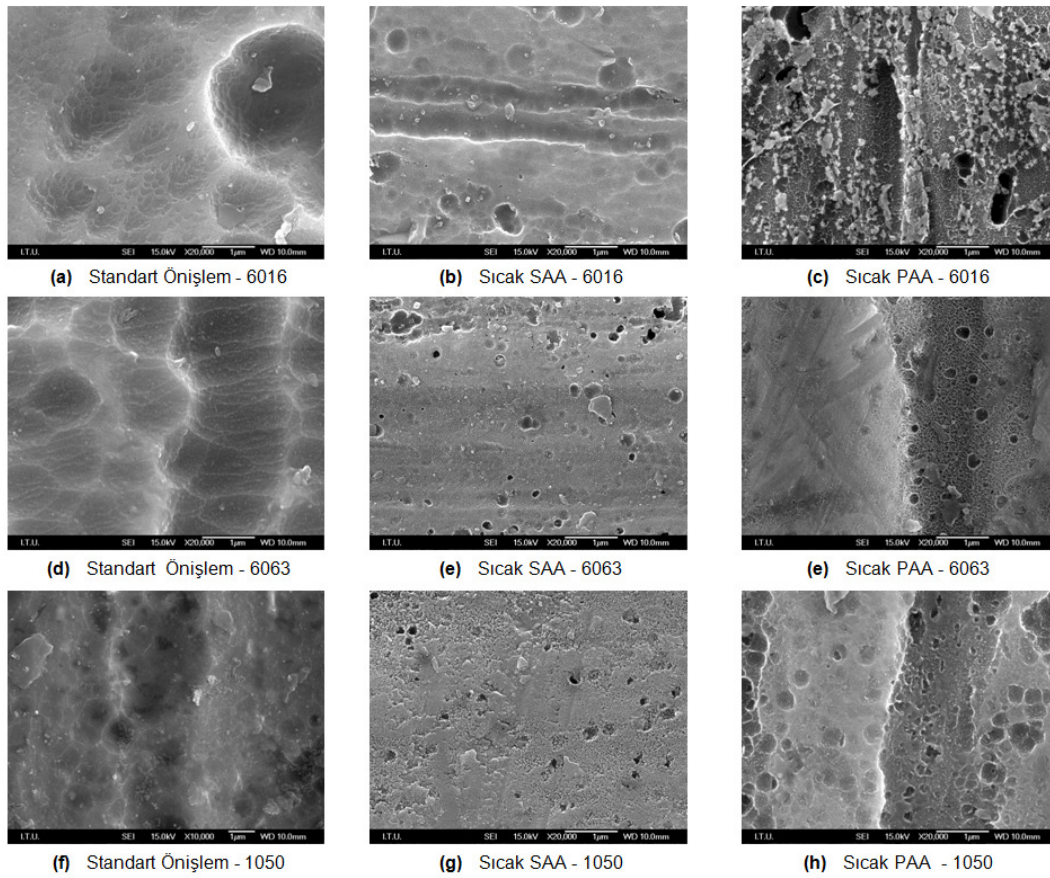
Çizelge 8.9 : Sülfürik asit anodizasyonu akım ve voltaj değerleri.

Alaşım Türü	Akım	Gerilim (V)
6016	4,0-4,3	6,0-6,1
6063	4,0-4,2	6,4
1050	3,8-4,0	6,8

Standart önilemler olarak adlandırdığımız, sodyum hidroksit ve nitrik asit çözeltileriyle temizleme tekniğinde herhangi bir deneysel uygulama yapılmamıştır. Referans olarak alınan bu işlemin, daha önce başarılı olduğu kanıtlanmış olduğundan, literatürden uyarlanan değerler ile, temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

8.3.3 Anodizasyon öncesi ön işlemlerin analizleri

Bu çalışmada, 3 farklı alüminyum alaşımına uygulanan 3 farklı ön işlemler vardır. Tüm bu ön işlemlerin SEM görüntülerini birbirleriyle kıyaslayarak ne tür yapılar oluşturulduğuna ve birbirleri arasındaki farklılık ve benzerliklere bakılarak, bir sonraki basamakta uygulanacak olan DA SAA anodizasyonuna etkileri üzerinde durulmuştur. Şekil 8.12’te 3 farklı ön işlemin numuneler üzerindeki etkisi gösterilmiştir.

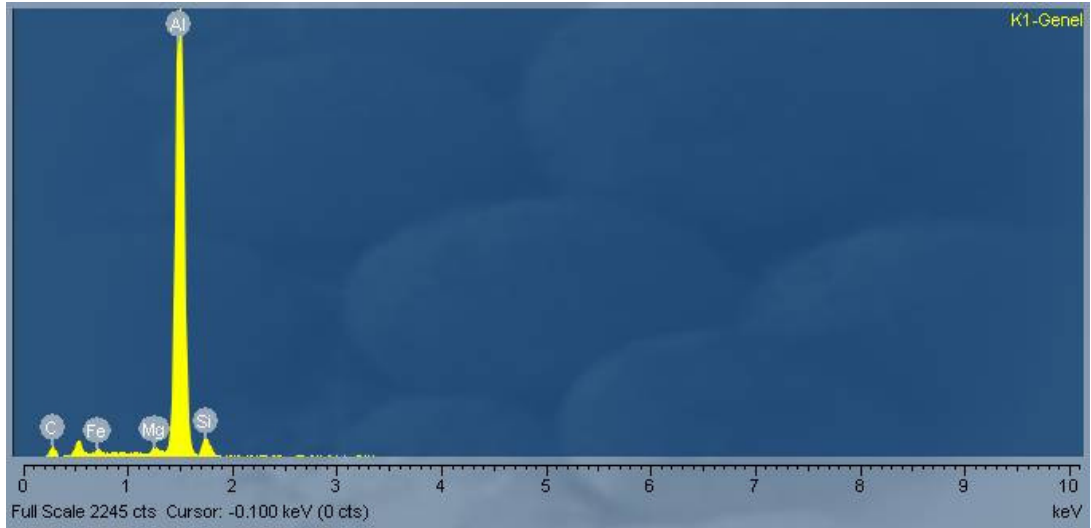


Şekil 8.12 : Ön işlemler sonrası 6016, 6063 ve 1050 alüminyum alaşımlarının X20000 büyütmede SEM görüntüleri, sıcak SAA 15 sn., sıcak PAA 30 sn. uygulanmıştır.

Görüntüler birbirleri ile kıyaslandığında en homojen yapının standart temizleme yöntemi ile elde edildiği görülmektedir. Özellikle fosforik asit anodizasyonunda bölgesel farklılıklar dikkat çekmektedir. Standart ön işlemler olarak uyguladığımız yöntemin anodizasyon olmadığını, sadece temizleme amaçlı gerçekleştirilen bir yöntem olduğunu hatırlarsak, alüminyum yüzeyine çok fazla etki etmeyeceğini tahmin etmek pek de zor olmaz. Ancak diğer 2 ön işlemin de, sıcak asitte, 50°C ve

80°C gibi yüksek sıcaklık değerlerinde uygulandığı düşünülürse, alüminyum üzerinde standart yönteme kıyasla çok daha farklı bir yapı oluşturacağı da düşünülebilir. Bu sebeple elimizdeki sıcak asitte anodize edilmiş yapıların istenilen sonucu sağlayıp sağlamayacağı özellikle DA anodizasyonu sonrasında belli olacaktır.

Önişlem yöntemleri ardından doğru akım anodizasyonu numuneye uygulandıktan sonra elde edilen EDS veri incelenerek olursa, klasik temizleme işleminin yüzeyden intermetalikleri yeterince uzaklaştırmadığı gözlemlenmektedir. Şekil 8.13 ve Çizelge 8.10 incelenerek olursa, klasik temizleme işlemleri sonrasında Mg, Si ve Fe elementleri içeren intermetaliklerin, ağırlıkça Si %5,12, Fe %2,13, Mg %0,85 gibi hatırı sayılır oranda malzeme yüzeyinde olduğu görülmektedir. Al elementinin ise alaşım genelinde, konsantrasyonunun ağırlıkça %79'u gibi bir yer kapladığı gözlenmektedir.

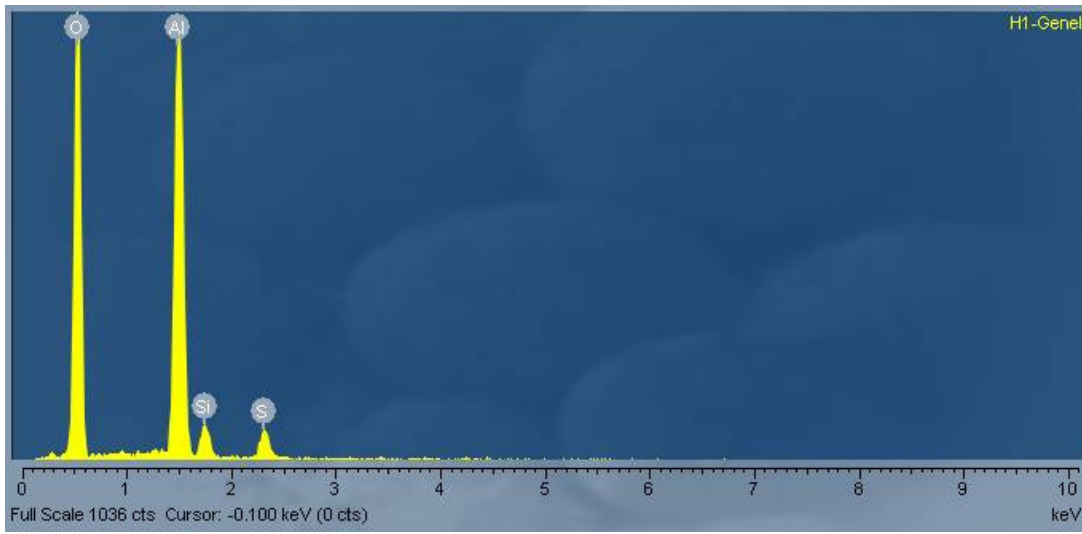


Şekil 8.13 : Sodyum hidroksit, nitrik asit çözeltilerinde temizlenen 6016 alaşımının DA anodizasyonu sonrası EDS grafiği.

Sıcak sülfürik asit ve sıcak fosforik asit önişlemleri sonrasında doğru akımda sülfürik asit anodizasyonu uygulanan numunelerden alınan EDS görüntülerine bakıldığında, klasik önişlemden farklı olarak, çok yüksek oranda oksijen elementine rastlanmaktadır. Yüzeyde çok yüksek oranda oksitlenme meydana geldiği Şekil 8.14 ve Şekil 8.15'te açıkça görülmektedir. Onun dışında EDS analizinde rastlanan elementler birbirleriyle benzerlik göstermektedir.

Çizelge 8.10 : Sodyum hidroksit, nitrik asit çözeltilerinde temizlenen 6016 alaşımının DA anodizasyonu sonrası EDS verileri.

Element	Yoğunluk (c/s)	Atomik %	Konsantrasyon ağırlık%
Al	1,2978	69,89	79,69
Si	0,8550	4,31	5,12
Fe	0,8164	0,90	2,13
Mg	1,4457	0,20	0,85
C	0,3581	12,21	12,21

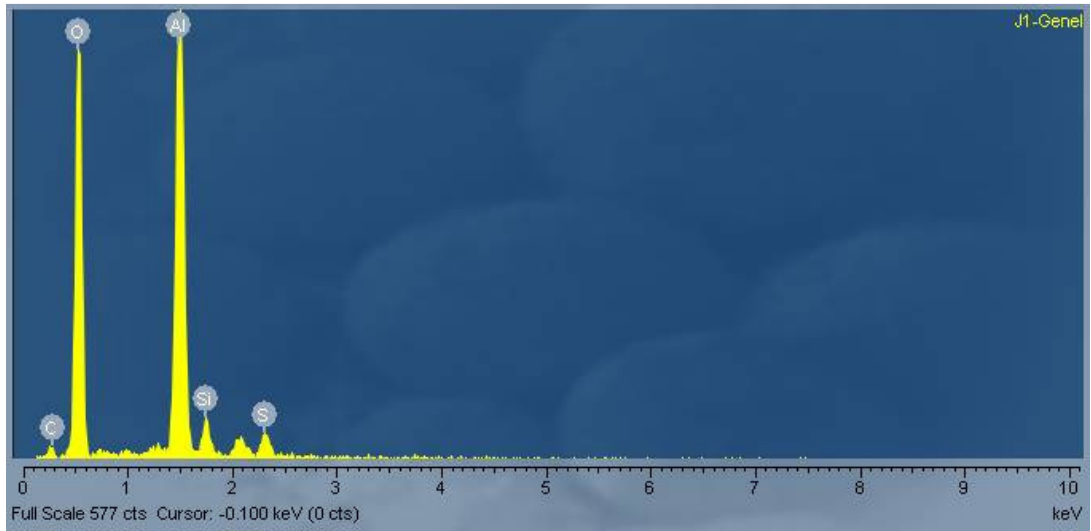


Şekil 8.14 : Sıcak SAA uygulanarak temizlenen 6016 alaşımının DA anodizasyonu sonrası EDS grafiği.

Fosforik asit yönteminde intermetaliklerin sülfürik asitte olduğu kadar yüzeyden uzaklaştırılamadığını SEM görüntülerine bakarak söylemek mümkündür ancak elde edilen EDS verilerine bakacak olursak sıcak sülfürik asitte önışlem görmüş numune ile, sıcak fosforik asitte işlem görmüş numune arasında belirgin bir farka rastlamak mümkün olamamıştır (Çizelge 8.11-8.12). Ayrıca anodik oksit yapısı da, sıcak sülfürik asit sonrası anodizasyon uygulanmış numunede biraz daha fazla görünse de, sıcak fosforik asit sonrası anodize edilmiş numune ile arasında belirgin bir fark gözlemlemek mümkün değildir.

Çizelge 8.11 : Sıcak SAA uygulanarak temizlenen 6016 alaşımının DA anodizasyonu sonrası EDS verileri.

Element	Yoğunluk (c/s)	Atomik %	Konsantrasyon ağırlık%
Al	1,1348	27,71	37,76
O	1,9057	66,90	54,04
Si	0,9336	2,62	3,72
S	0,9496	2,77	4,48



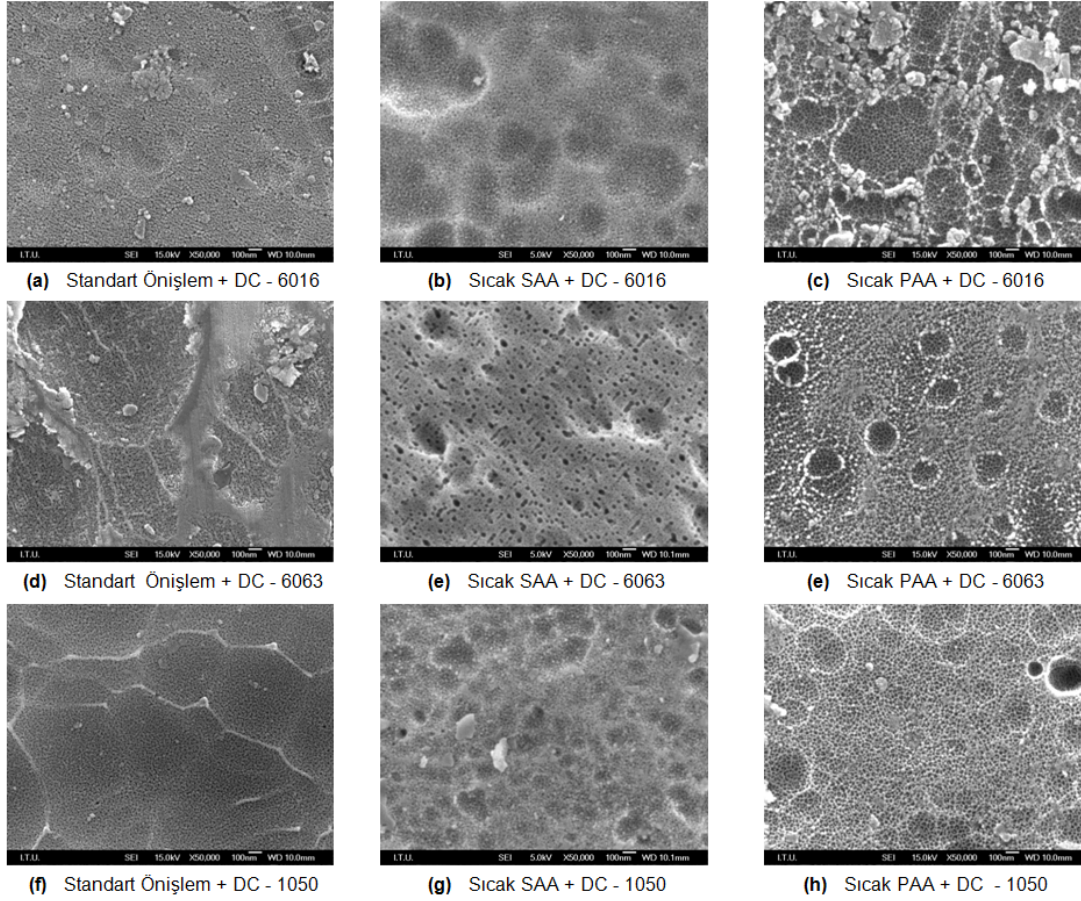
Şekil 8.15 : Sıcak PAA uygulanarak temizlenen 6016 alaşımının DA anodizasyonu sonrası EDS grafiği.

Çizelge 8.12 : Sıcak PAA uygulanarak temizlenen 6016 alaşımının DA anodizasyonu sonrası EDS verileri.

Element	Yoğunluk (c/s)	Atomik %	Konsantrasyon ağırlık%
Al	1,1376	27,00	37,52
O	1,7999	61,76	50,90
Si	0,9337	2,45	3,54
S	0,9486	2,51	4,15
C	0,5273	6,28	3,88

8.3.4 Anodizasyon sonrası analizler

Önişlem görmüş numunelerin her biri 30 dakika, DA SAA yöntemiyle anodize edilmiştir. Anodizasyon sonrası ortaya çıkan yüzey görüntüleri Şekil 8.16'da gösterilmektedir.

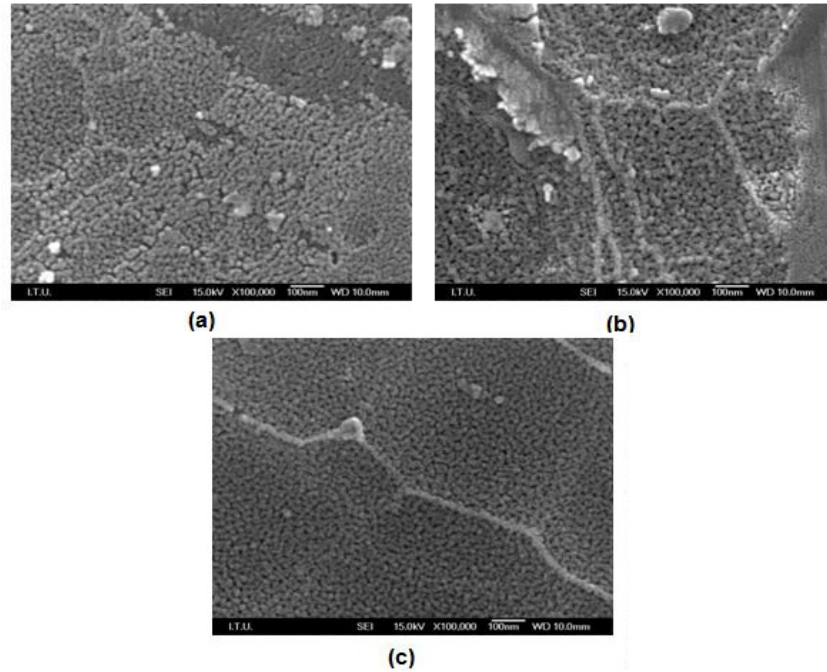


Şekil 8.16 : DA Anodizasyonu sonrası 6016, 6063 ve 1050 alüminyum alaşımlarının X50000 büyütmede, yüzey görüntüleri, sıcak SAA 15 sn., sıcak PAA 30 sn. uygulanmıştır.

Görüntüler birbirleri ile kıyaslandığında en geniş gözenek yapısını fosforik asit anodizasyonu ile elde ettiğimizi görmekteyiz. Bunun yanı sıra, intermetaliklerin çok yoğun olduğu 6016 alaşımında bile homojen bir poröz yapı gözlemlenmektedir. Bu büyük porların ve homojen yapı oluşumunun sebebi ile ilgili literatürdeki çalışmalar araştırıldığında bazı sonuçlara varmak mümkündür. Fosforik asit anodizasyonu sonrasında, yüzeyde meydana gelen oksit tabakasının dışında berlinit (AlPO_4) içeren bir ince film katmanı oluşumu gözlemlenmektedir. PAA oksit kaplamanın nemli ortamlarda yüksek kararlılık gösterdiği saptanmıştır. Bunun nedeni olarak da fosfatın, yüzeydeki alüminyum oksit (Al_2O_3) tabakasının hidrasyona uğrayarak

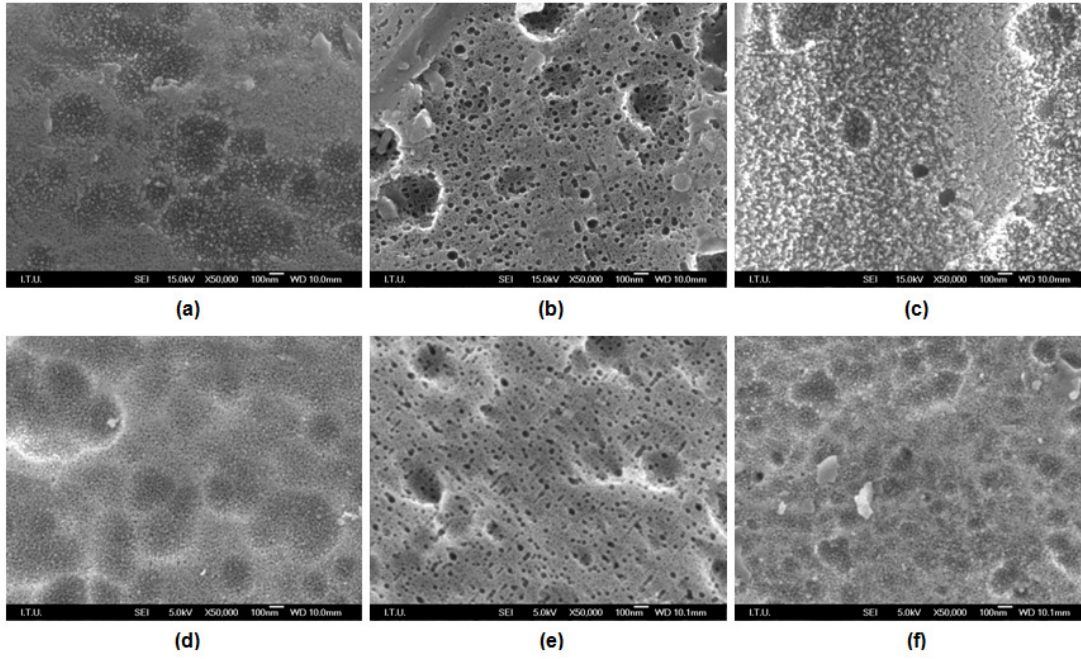
böhmite (AlOOH) ve bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) oluşturmasını önlemesi gösterilmektedir. Bu durumda yüzeyde bozulma genellikle oksitin hidrasyonu sonucunda oluşur, oluşan bu AlPO_4 tabakasının da, normal atmosferik şartlarda hidrasyona engel olmasının büyük avantaj sağladığı belirtilmektedir [15,24]. Diğer durumlarda, oluşan oksit tabakası atmosferden nemi alır ve hidrasyona uğrar. Bu da oksit tabakasının şişmesine ve por boyutunun küçülmesine bağlı olarak, malzemeyi yapışmaya ve boyanmaya elverişsiz hale getirir. Ayrıca sülfürik, kromik, okzalik, fosforik asit anodizasyonları sonucu oluşan alüminanın da hidrasyon hızları kıyaslandığında, fosforik asitte çok daha düşük hidrasyon hızına rastlanmaktadır [15,17]. Literatürden edinilen bilgiye göre, kaynayan suda tutulan alümina filmlerinde 3 dakika içinde hidrasyon gözlemlenirken, kaynayan seyreltilmiş fosforik asit içinde tutulan filmlerde hidrasyon etkisi görülmemiştir.

Standart yöntem uygulanmış 6063 alaşımında bölgesel anodizasyon vardır ve homojen bir yapı görülememektedir. Standart işlemler arasında saf su temizliğinin düzgün yapılamamış olması bu bölgesel oluşuma etki etmiş olabilir. Klasik temizleme işlemleri sonrasında oluşan yapıları daha net görebilmek amacıyla, 100000X büyütmede, SEM görüntüleri şekil 8.17’de verilmiştir.



şekil 8.17 : Standart önışlem görmüş; (a) 6016, (b) 6063, (c) 1050 alüminyum alaşımlarının, X100000 büyütmede, DA anodizasyonu sonrası yüzey görüntüleri.

Alternatif akım sıcak sülfürik asit anodizasyonu ile önışlemler için ilk olarak 30 saniye işlem süresi denenmiştir. Şekil 8.18'den de anlaşılacağı gibi, 30 saniyelik anodizasyon süresinin 80°C kadar yüksek bir sıcaklıkta, ve sülfürik asit kadar kuvvetli bir asit için çok uzun olduğu saptanmıştır. Bunun yerine bir de 15 saniyelik anodizasyon süresi denenmiştir. 30 saniyelik önışlem sonrası elde edilen SEM görüntülerindeki porların çevresinde çözünmeler başladığından, porlar birbirleri ile birleşmiş, poröz yapı özelliğini kaybetmiştir. Ancak 15 saniyelik denemeler sonrasında, istenilen özellikte alüminyum oksit yapısı oluşturulabilmiştir.



Şekil 8.18 : Sıcak SAA ile 30 saniye önışlem görmüş; (a) 6016, (b) 6063, (c) 1050 alüminyum alaşımları ve 15 saniye önışlem görmüş; (d) 6016, (e) 6063, (f) 1050, X50000 büyütmede, DA anodizasyonu sonrası yüzey görüntüleri.

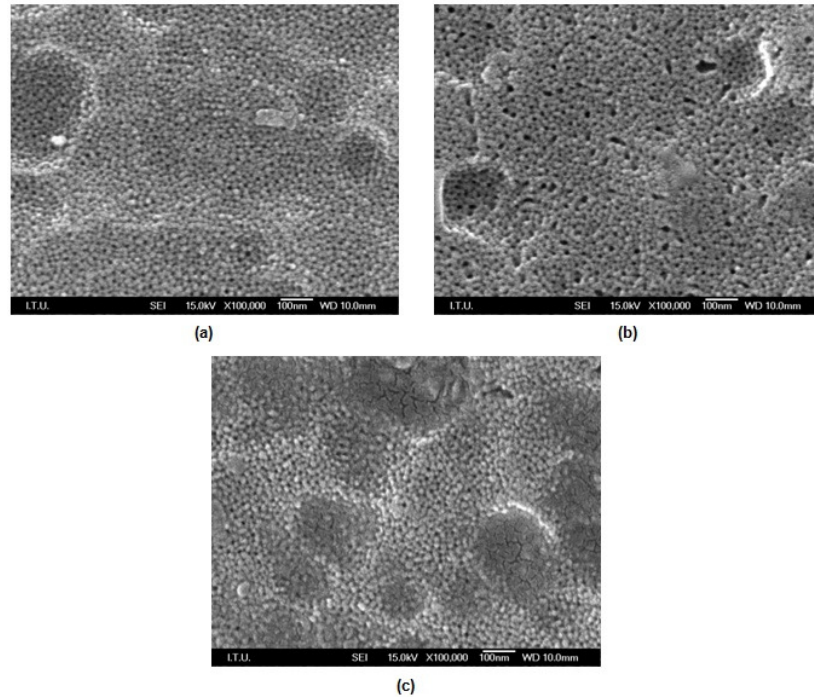
Sıcak AA sülfürik asit yöntemiyle önışleme tabi tutulmuş numunelerde, anodizasyon sonrası düzensiz yapıların oluşmasının sebebi süreyi çok uzun tutmaktan kaynaklanmaktadır. Unutmamak gerekir ki, malzeme üzerindeki kaplama büyürken bir yandan da çözünmeye başlar. Anodizasyon süresi, anodizasyon çözeltisinin cinsiyle ya da sıcaklıkla bağlantılı olarak değişiklik gösteren bu oluşumlarda istenen özellikleri sağlayacak olan en uygun parametreleri yakalamak ve oksit oluşumu ile filmin çözünmesi arasındaki dengeyi tutturmak esas meseledir [30].

Adezyonu arttırmak için yeterli anodik filmin büyümesine fırsat verecek kadar zaman anodizasyon için şarttır, ki yeterli yüzey alanı sağlanabilsin. Filmin bir miktar

çözünmesine de ihtiyaç vardır ki, por yapısı genişlesin. Ancak bu süre gereğinden uzun tutulursa, 30 saniyelik sıcak AA sülfürik asit anodizasyonunda da görüldüğü üzere, porlar arası bağlantılar da çözüneceğinden filmin homojenitesini bozabilir.

Kimyasal çözünme filmin dış yüzeyinde meydana gelir bu sebeple ilk olarak oluşmuş olan anodik oksit kısmı saldırıya daha önce uğrar. Elektrolitin yüzeye saldırısı sonucu, ilk olarak dış kenarlarında çözünmeden ötürü porlar genişler ve bununla beraber efektif yüzey alanı da genişler. Ardından hücre duvarlarına saldırı olacağından, genişlemiş porların birbirlerine bağlandığı noktalar açılır. Daha ileri seviyede ise, film tamamen kırılgan bir hale gelerek, yapışmaya elverişli bir yüzey oluşumuna engel olur. İyi bir yapışma yüzeyi sağlanabilmesi için, por hacminin yüzey hacmine oranı 0,25 ile 0,6 değerleri arasında istenir.

Sıcak sülfürik asitte 15 saniyelik önışlem ardından DA SAA uygulanan numunenin daha yakından görüntüleri Şekil 8.19'da verilmiştir. Sülfürik asitte oluşan por boyutları çok küçük olduğundan, daha kolay seçilebilmesi için yüksek büyütmelemlerde de SEM görüntüsü alınmıştır.



Şekil 8.19 : Sıcak SAA ile önışlem görmüş; (a) 6016, (b) 6063, (c) 1050 alüminyum alaşımlarının, X100000 büyütmede, DA anodizasyonu sonrası yüzey görüntüleri.

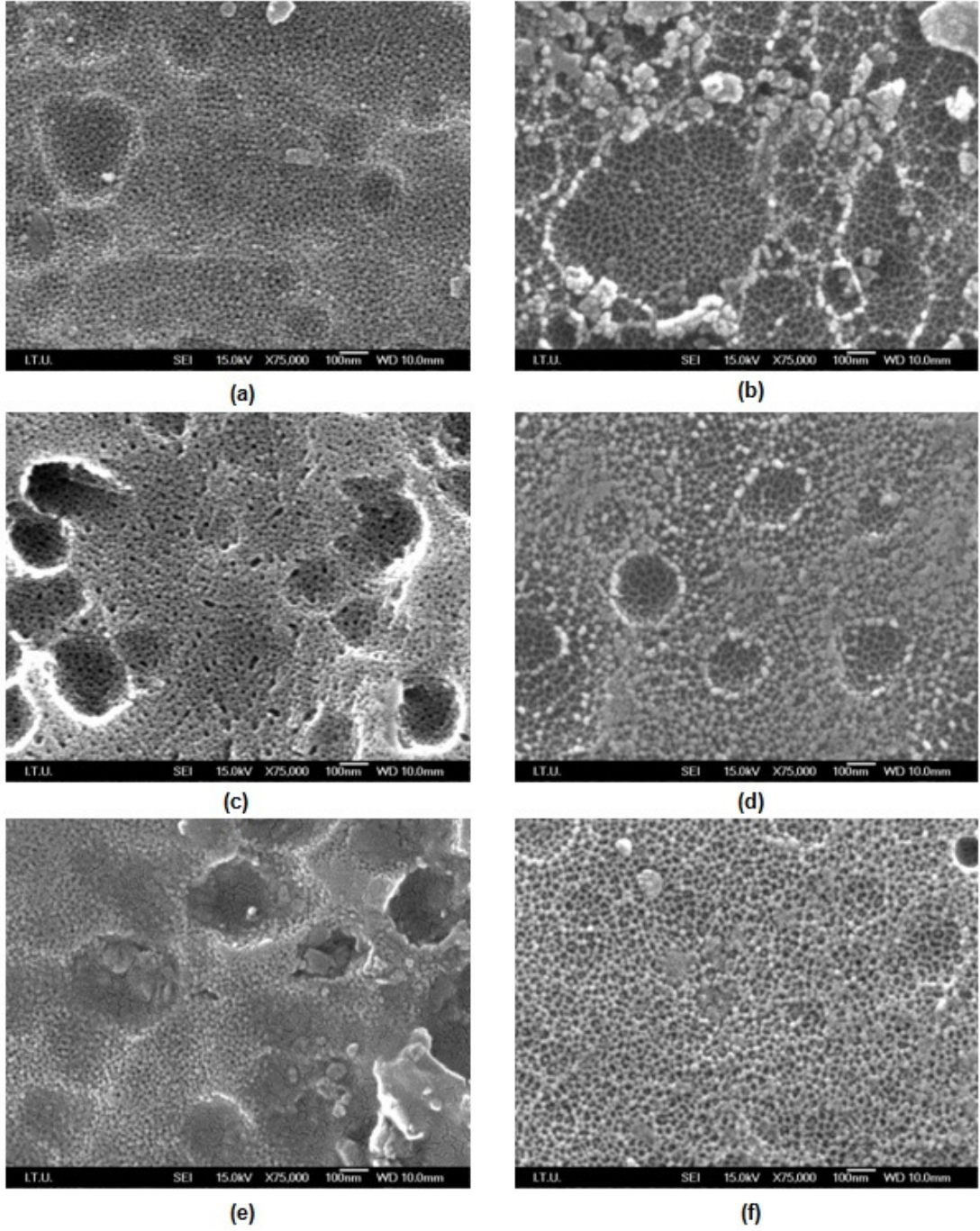
Sıcak fosforik asitte 30 saniye önışleme tabii tutulan ve ardından DA SAA uygulanan numunenin SEM görüntüleri ise Şekil 8.17'de gösterilmektedir. Sıcak

sülfürik asit ile kıyaslanabilmesi açısından, görüntüler 75000X büyütmede, birlikte verilmiştir. Görünen o ki, sülfürik asit önışleminden sonra elde edilen por çapları 5-10 nm civarında iken, fosforik asit önışlemleri ile 20-30 nm civarında por çapları oluşturmak mümkündür. Yapışma özelliği açısından büyük por çapları tercih edildiğinden sıcak fosforik asit sonrası DA SAA uygulaması uygun görülebilir. Ancak fosforik asitte intermetaliklerin sülfürik asit kadar temizlenemediği görüldüğünden, Al oranı daha düşük ve çok sayıda intermetalik içeren alaşımlarda sülfürik asit yöntemi tavsiye edilebilir. Por çapları düşünüldüğünde, klasik temizleme işlemine çok benzer hatta daha homojen yüzey görüntüleri verdiğiinden, klasik temizleme işlemleri yerine sıcak sülfürik asit yöntemi tavsiye edilebilir.

Sıcak AA fosforik asitle önışlemi yapılmış numunelerden alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, porların kenarlarında daha beyaz bir görüntü dikkati çekmektedir (Şekil 8.20). Bunun alüminyum oksit malzemesi olduğu düşünülmektedir ve fosfatın bu kenarlardan büyümeye başladığı düşünülmektedir. Malzemeyi çevreleyen tane sınırlarında, özellikle de üçlü noktalarda α -alümina oluşumu beklenmektedir.

Genel olarak bakıldığında, sıcak fosforik asit ve sülfürik asit yöntemleri klasik yöntemle kıyaslandığında en az klasik yöntem kadar başarılı sonuçlar verdiğini söylemek mümkündür.

Ek C kısmında 6016, 6063 ve 1050 olmak üzere 3 farklı Al alaşımına uygulanan tüm yöntemler, işlem görmemiş Al alaşımından başlayarak, onu takip eden önışlemler ve doğru akım sülfürik asit anodizasyonu yüzeysel olarak gösterilmiştir (Şekil C.1-C.3).



Şekil 8.20 : Sıcak SAA ile 15 saniye önişlem görmüş; (a) 6016, (c) 6063, (e) 1050 alüminyum alaşımları ve sıcak PAA ile 30 saniye önişlem görmüş; (b) 6016, (d) 6063, (f) 1050, X75000 büyütmede, DA anodizasyonu sonrası yüzey görüntüleri.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- 1) İntermetaliklerin yüzeyde varlığı kaplama işlemlerinde istenmeyen bir durumdur. Bunun sebebi kaplamanın homojen olmasına engel olması ve korozyon direncini düşürmesidir. Bu bağlamda, intermetaliklerce çok zengin olan 6016 serisi alüminyum alaşımı üzerindeki intermetalikler alternatif akım sıcak asit anodizasyonları yardımıyla giderilmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak, uygulanan yöntemlerin bu anlamda başarılı olabildiği görülmüştür.
- 2) Önışlemler yardımıyla, anodik oksit yapısının bozulmasına neden olan intermetaliklerin çözünmesi için önışlem süresini arttırdığımızda, malzeme yüzeyinde yüksek düzeyde bozulma meydana gelmiştir. Bununla beraber intermetaliklerin yüzeyden neredeyse tamamen temizlenmesi de sağlanabilmiştir.
- 3) Çalışmalarda sıcak asit yöntemleri kullanıldığında, dikkat edilmesi gereken en önemli unsur, anodik oksit oluşumu sonrası filmin çözülmesine ve bozulmasına sebebiyet verecek kadar numuneyi elektrolit içinde tutmamaktır. Parametreler gerektiği gibi ayarlanmadığı takdirde, sıcak asit malzeme üzerinde oldukça reaktif olduğundan poröz yapının bozulmasına sebep olacaktır. Bu da sağlamaya çalıştığımız yapışma özelliğinden malzemeyi mahrum bırakacaktır.
- 4) Sıcak sülfürik asit anodizasyonu ile otuz saniye önışlem görmüş alüminyum alaşımlarının hiç birinde, istenilen poröz yapı gözlemlenememiştir. Bu durumu gidermek için anodizasyon süresini on beş saniyeye kadar azaltma yöntemine gidilmiştir. Bunun sonucunda, alüminyum malzemenin yüzeyinde çok belirgin bir değişim gözlemlenmiştir. Oluşan porlar çok ufak olsa da, beklenildiği gibi düzenli bir yapı halinde ortaya çıkmıştır.
- 5) AA sıcak fosforik asit önışlemi ardından anodize edilen alüminyum alaşımlarında diğer işlemlere kıyasla çok daha geniş por çapları dikkati çekmektedir. Bununla beraber, fosforik asitte önışlem görmüş numunelerin

intermetalik oranlarının diğ er yöntemlerle önişlem görmüş numunelerden çok daha fazla olduğu açıkça görülmektedir.

- 6) Sıcak asit anodizasyonlarının anodizasyon öncesi kullanımlarının, varolan temizleme işlemleri yerine uygulanabilirliği kanıtlanmıştır. Bu bağlamda, toplam anodizasyon süresi kısaltılmıştır. Hatta daha homojen bir anodik oksit yapısı elde etmek bile mümkün olmuştur.
- 7) Anodizasyon sonrası en düzenli yapı, 1050-H24 serisi alüminyum alaşımlarında gözlenebilmiştir. Bunun sebebi, malzemenin %99.5 oranında saf alüminyum içermesidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Ahmadia A., Norouzi P., Ganjali M.R.**, 2006. Study of corrosion resistance of colored anodized aluminum with Quinizarin using cyclic voltammetry and impedance measurement methods, *Progress in Organic Coatings* 56, 227–233, Iran.
- [2] **Akolkar R., Landau U., Kuo H., Wang Y.**, 2004. Modeling of the current distribution in aluminum anodization, *Journal of Applied Electrochemistry* 34, 807-813, Netherlands.
- [3] **An in house evaluation by METALAST International, Inc.**, 2000. Oxalic Acid Anodizing, METALAST International, Inc.
- [4] **An in house evaluation by METALAST International, Inc.**, 2000. Phosphoric Acid Anodizing, METALAST International, Inc.
- [5] **Aydın M.D., Temiz Ş., Özel A.**, Yapısal Yapıştırıcıların Mekanik Özelliklerinin Belirlendiği Deneysel Yöntemler, *Mühendis ve Makina* Cilt: 45, Sayı: 536.
- [6] **Arrowsmith D.J., Clifford A.W.**, 1986. Surface Pretreatment of Aluminium and Aluminium Alloys Prior to Adhesive Bonding, Electroplating or Painting, United States Patent, Patent No: 4,624,752; England.
- [7] **Bjorgum A., Lapique F., Walmsley J., Redford K.**, 2003. Anodising as pre-treatment for structural bonding prior to adhesive bonding of aluminium, *Journal of Adhesion & Adhesives* 23, 401-412, Norway.
- [8] **Cheng B.R.**, 2001. A Comparison Study of the Chemical Dissolution of Aluminum Alloys in Sulfuric Acid Solution with and without METALAST Additive, METALAST International, Inc.
- [9] **Cheng B.R.**, 2001. The Coating Formation Efficiency of the METALAST Anodizing Processes, METALAST International, Inc.
- [10] **Critchlow G., Asgerorft I., Cartwright T., Bahrani D.**, 2008. Anodising Aluminum Alloy, United States Patent Application Publication, Pub No: US 2008/0213618 A1, Washington, DC, USA.
- [11] **Information Courtesy of Aluminum Anodizers Council**, Anodizing Reference Guide, Mid-states Aluminum Corp.
- [12] **Johnsen B.B., Lapique F., Bjorgum A.**, 2004. The durability of bonded aluminium joints: a comparison of AC and DC anodising pretreatments, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 24, 153-161, Norway.
- [13] **Lapique F., Bjorgum A., Johnsen B., Walmsley J.**, 2003. Hot AC Anodising as a Cr(VI)-free Pre-treatment for Structural Bonding of Aluminium, *Adhesion and Interface*, Vol. 4, No 2.

- [14] **Lapique F., Bjorgum A., Walmsley J.**, 2003. AC Anodising as a Pre-treatment Prior to Adhesive Bonding of Aluminium, International Journal of Adhesion & Adhesives, Norway.
- [15] **Liu Y., Arenas M.A., Frutos A., Damborenea J., Conde A., Skeldon P., Thompson G.E., Bailey P., Noakes T.C.Q.**, 2008. Influence of nitric acid pre-treatment on Al-Cu alloys, Electrochimica Acta 53, 4454-4460.
- [16] **Luksepp T., Kristiansen K.**, 2009. The influence of water when bonding with heat-curing epoxy adhesives on sealed sulphuric acid-anodised aluminium, International Journal of Adhesion & Adhesives 29 , 268-279, Norway.
- [17] **Lunder O.**, 2003. Chromate-free Pre-treatment of Aluminium for Adhesive Bonding, Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Technology.
- [18] **Lunder O., Olsen B., Nisancioglu K.**, 2002. Pre-treatment of AA6060 Aluminium Alloy for Adhesive Bonding, International Journal of Adhesion & Adhesives 22, 143-150, Norway.
- [19] **Ministry of Defence Standart 03-25**, 2003. Sulfuric Acid Anodising of Aluminium and Aluminium Alloys, Issue 4.
- [20] **Ministry of Defence Standart 03-38**, 2007. Guidance for the Use of Alternatives to Hexavalent Chromium for the Protective Coating of Defence Equipment, Issue 1.
- [21] **Mizuno K., Nylund A., Olefjord I.**, 2001. Surface Reactions During Pickling of an Aluminium-Magnesium-Silicon Alloy in Phosphoric Acid, Corrosion Science 43, 381-396.
- [22] **MTS Project 4**, 1993. Review of Substrate Surface Treatments, Characterisation of Surface Condition, Report No 2.
- [23] **Nigel C.D., Sheasby P.G.**, 1987. *Anodic Aluminium Oxide Film and Method of Forming it*, United States Patent, Patent No: 4,681,668; Montreal, Canada.
- [24] **Niwotski G.A.**, 2003. Adhesive Bonding Process for Aluminum Alloy Bodies Including Hypophosphorous Acid Anodizing, United States Patent, Patent No: US 6,531,013 B2; Leechburg, PA (US).
- [25] **Proenca M.P., Sousa C.T., Leitao D.C., Ventura J., Sousa J.B., Araujo J.P.**, 2008. Nanopore formation and growth in phosphoric acid Al anodization, Portugal.
- [26] **Robert Comrie R., Affrossman S., Hayward D., Pethrick R.A., Zhou X., Thompson G.E.**, 2005. Ageing of Adhesive Bonds with Various Surface Treatments, Part 1: Aluminium–Dicyandiamide Cured Epoxy Joints, Journal of Adhesion 81, 1157–1181, Taylor & Francis Inc.
- [27] **Saenz de Miera M., Curioni M., Skeldon P., Thompson G.E.**, 2008. Modelling the Anodizing Behaviour of Aluminium Alloys in Sulphuric Acid Through Alloy Analogues, Corrosion Science 50 , 2410-2415, UK.

- [28] **Savas T.P., Earthman J.C.**, 2008. Surface Characterization of 7075-T73 Aluminum Exposed to Anodizing Pretreatment Solutions, *Journal of Materials Engineering and Performance* 17, 678-681.
- [29] **Spadaro C., Dispenza C., Sunseri C.**, 2006. Influence of nanoporous structure on mechanical strength of aluminium and aluminium alloy adhesive structural Joints, *Journal Of Physics: Condensed Matter* 18, S2007–S2018.
- [30] **Sulka G.D., S. Stroobants S., Moshchalkov V., Borghs G., Celis J-P.**, 2002. Nanostructuring of Aluminium and Synthesis of Porous Aluminium Membranes By Anodising, Poland, Belgium.
- [31] **Sulka G.D., S. Stroobants S., Moshchalkov V., Borghs G., Celis J-P.**, 2002. Synthesis of Well-Ordered Nanopores by Anodizing Aluminum Foils in Sulfuric Acid, *Journal of the Electrochemical Society* 149, D97-D103, Poland, Belgium.
- [32] **Tsangaraki-Kaplanoglou, Theohari S., Dimogerontakis Th., Wang Y., Kuo H., Kia S.**, 2006. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum, *Surface & Coatings Technology*, 2634 – 2641.
- [33] **Url-1** <<http://www.aluminyumsanayi.com/>>, alındığı tarih 02.04.2009.
- [34] **Url-2** <http://en.wikipedia.org/wiki/6063_aluminium#6063-T5>, alındığı tarih 01.04.2009.
- [35] **Url-3** <<sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>>, alındığı tarih 01.04.2009.
- [36] **Url-4** <<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-a02-anodizing.htm>>, alındığı tarih 01.04.2009.
- [37] **Url-5** <http://www.yuzeyislemeler.com/15kitap/anodik_02.htm>, alındığı tarih 01.04.2009.
- [38] **Url-6** <<sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/07/07H121/t4.pdf>>, alındığı tarih 01.04.2009.
- [39] **Vargel, C.**, 2004. Corrosion of Aluminium, Chapter B.5, pages 185-194, Elsevier.
- [40] **Velterop L.**, 2003. Phosphoric sulphuric acid anodising: an alternative for chromic acid anodising in aerospace applications?, National Aerospace Laboratory NLR, Amsterdam, The Netherlands.
- [41] **Vrublevsky I., Parkoun V., Schreckenbach J., Goedel W.A.**, 2006. Dissolution behaviour of the barrier layer of porous oxide films on aluminum formed in phosphoric acid studied by a re-anodizing technique, *Applied Surface Science* 252, 5100–5108.
- [42] **Yorucu H., O.T. Özkan O.T., Özen S., Mısırlı Z., Onurlu S.**, Eylül 1986. Malzeme Biliminde Tarama Elektron Mikroskobu Uygulamasına Giriş, Tübitak Gebze Araştırma Merkezi, Malzeme Araştırma Bölümü, Proje No: 031202 8602.

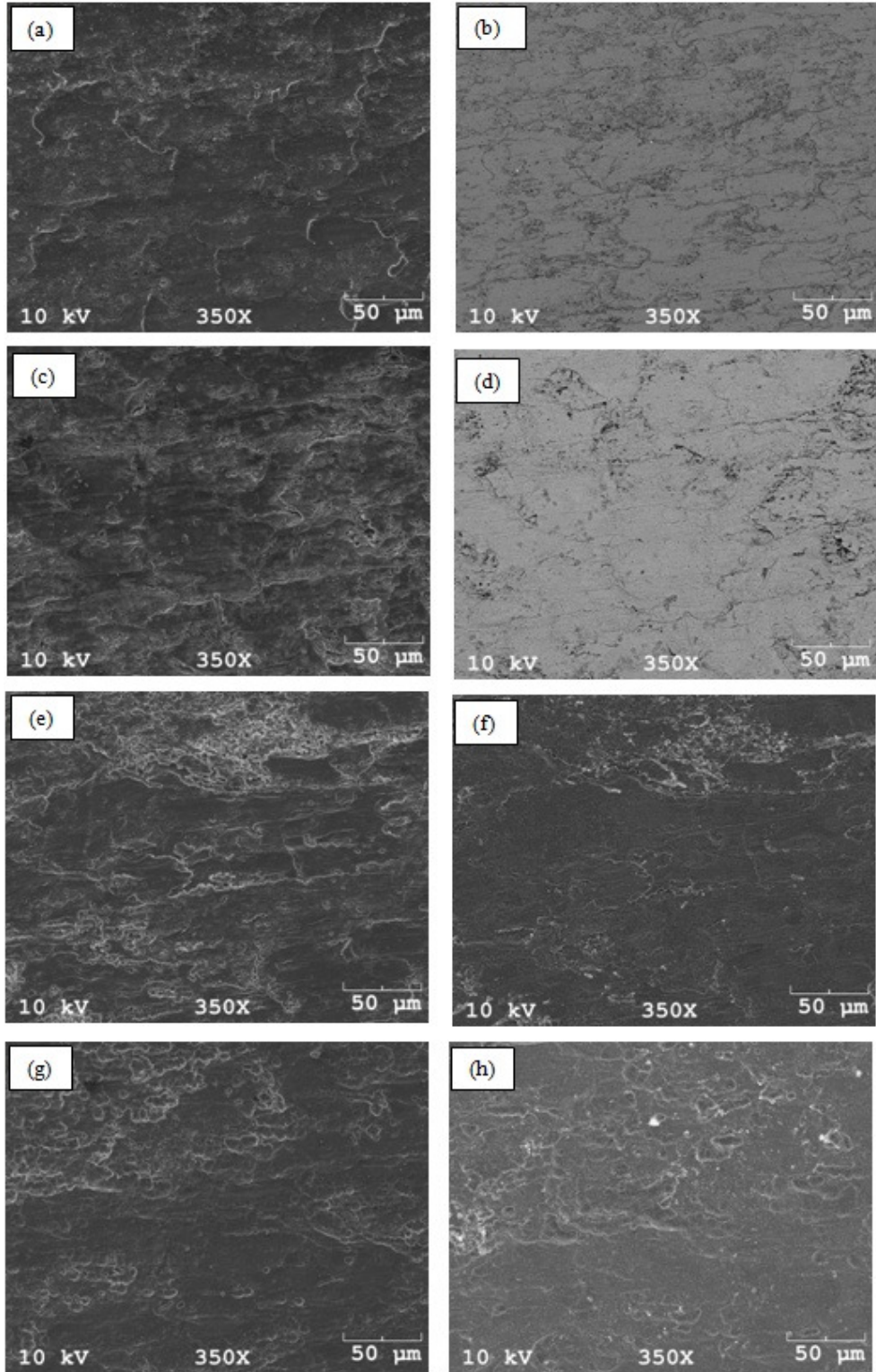
EKLER

EK A : 6016, 6063 ve 1050 alaşımları için farklı sürelerde önişlem öncesi ve sonrası SEM analizleri.

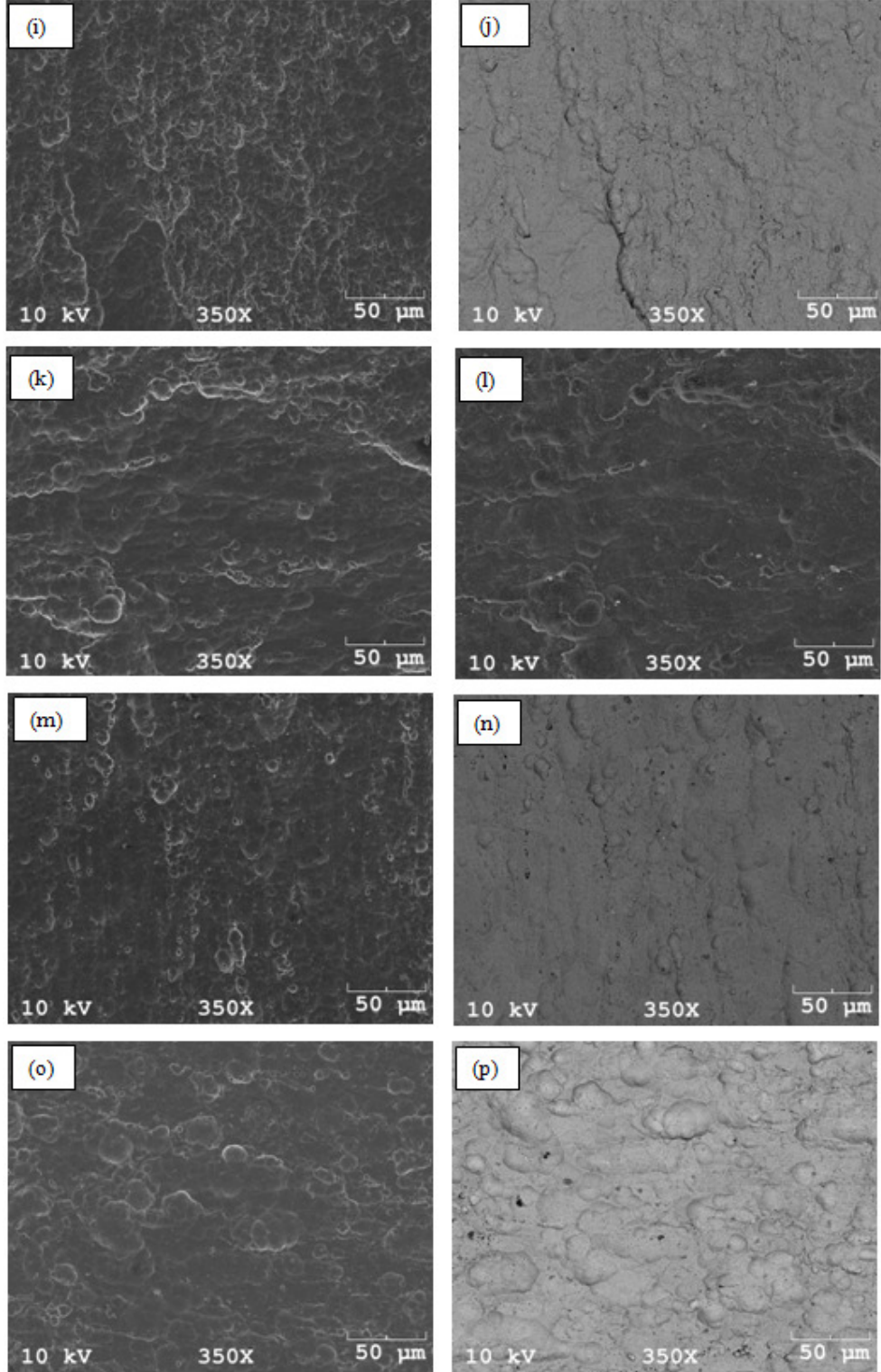
EK B : İşlem görmemiş 6063 ve 1050 alaşımlarının EDS analizleri.

EK C : 6016, 6063 ve 1050 Al alaşımları için önişlem ve anodizasyon sonrası SEM analizleri.

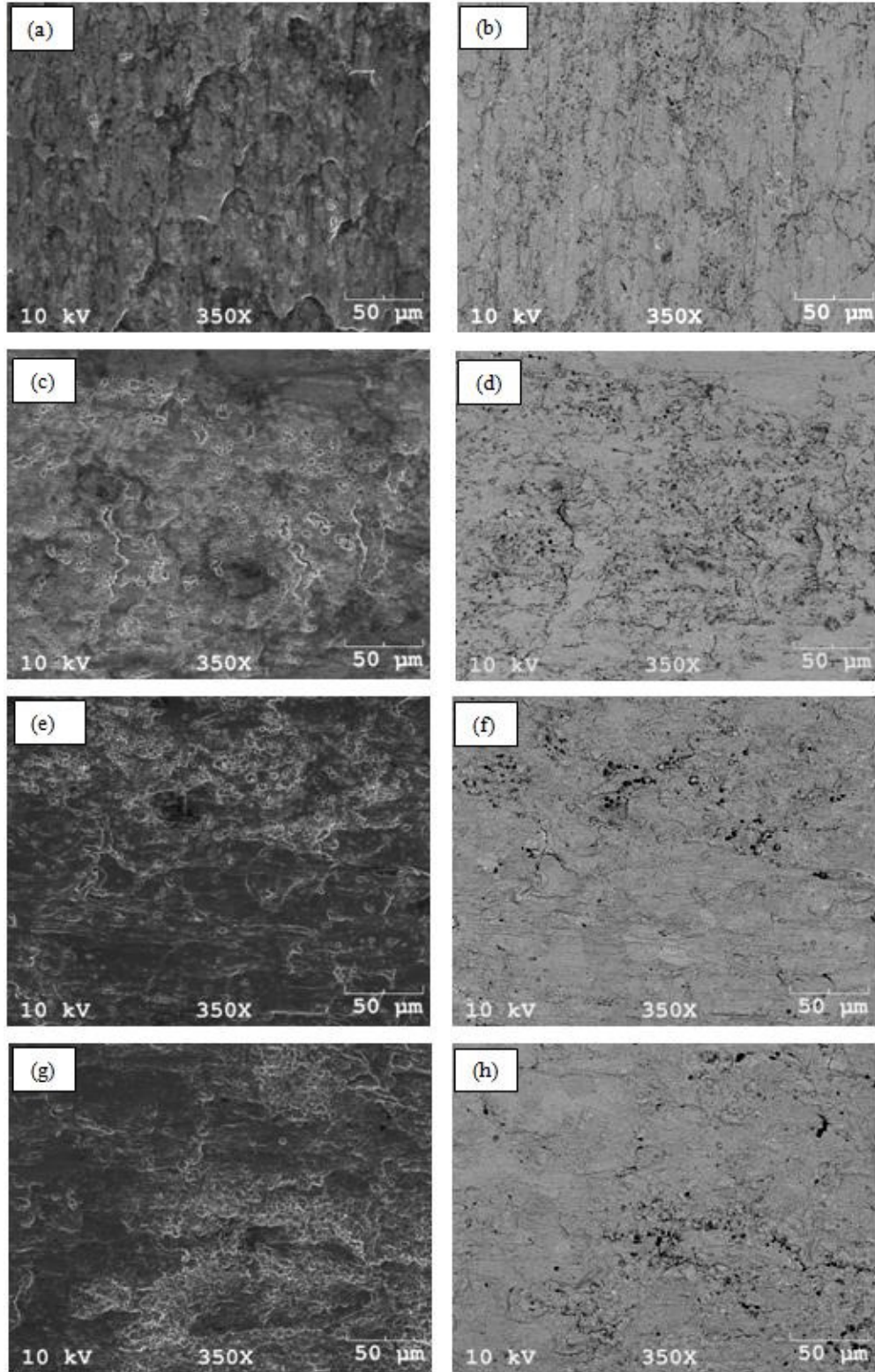
EK A : 6016, 6063 ve 1050 alaşımları için farklı sürelerde önişlem öncesi ve sonrası SEM analizleri.



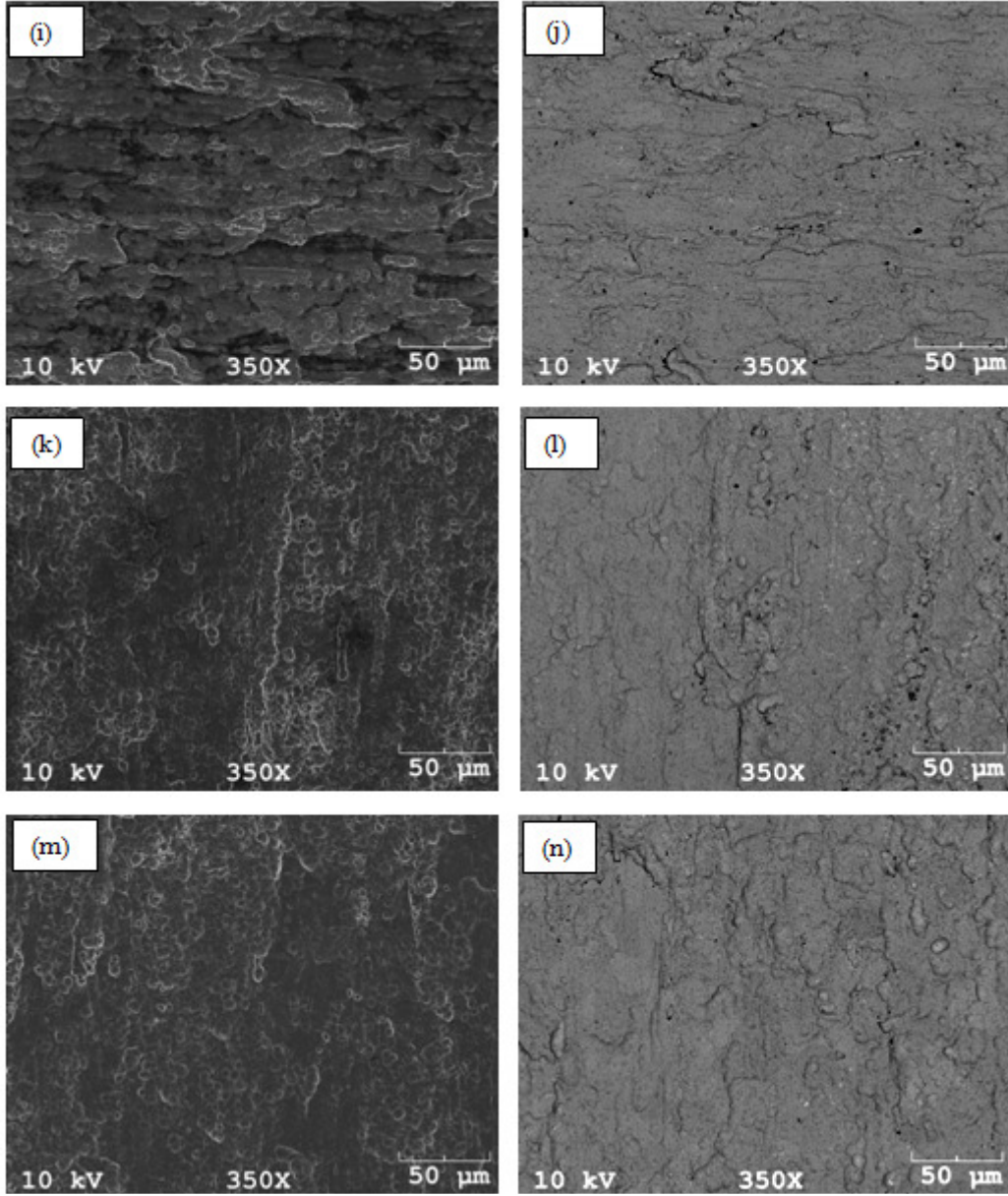
Şekil A.1 : Sıcak AA SAA sonrası X350 büyütmede 6016 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika, (i) SEI, 10 dakika (j) BEI, 10 dakika, (k) SEI, 15 dakika, (l) BEI, 15 dakika (m) SEI, 20 dakika, (n) BEI, 20 dakika, (o) SEI, 30 dakika, (p) BEI, 30 dakika.



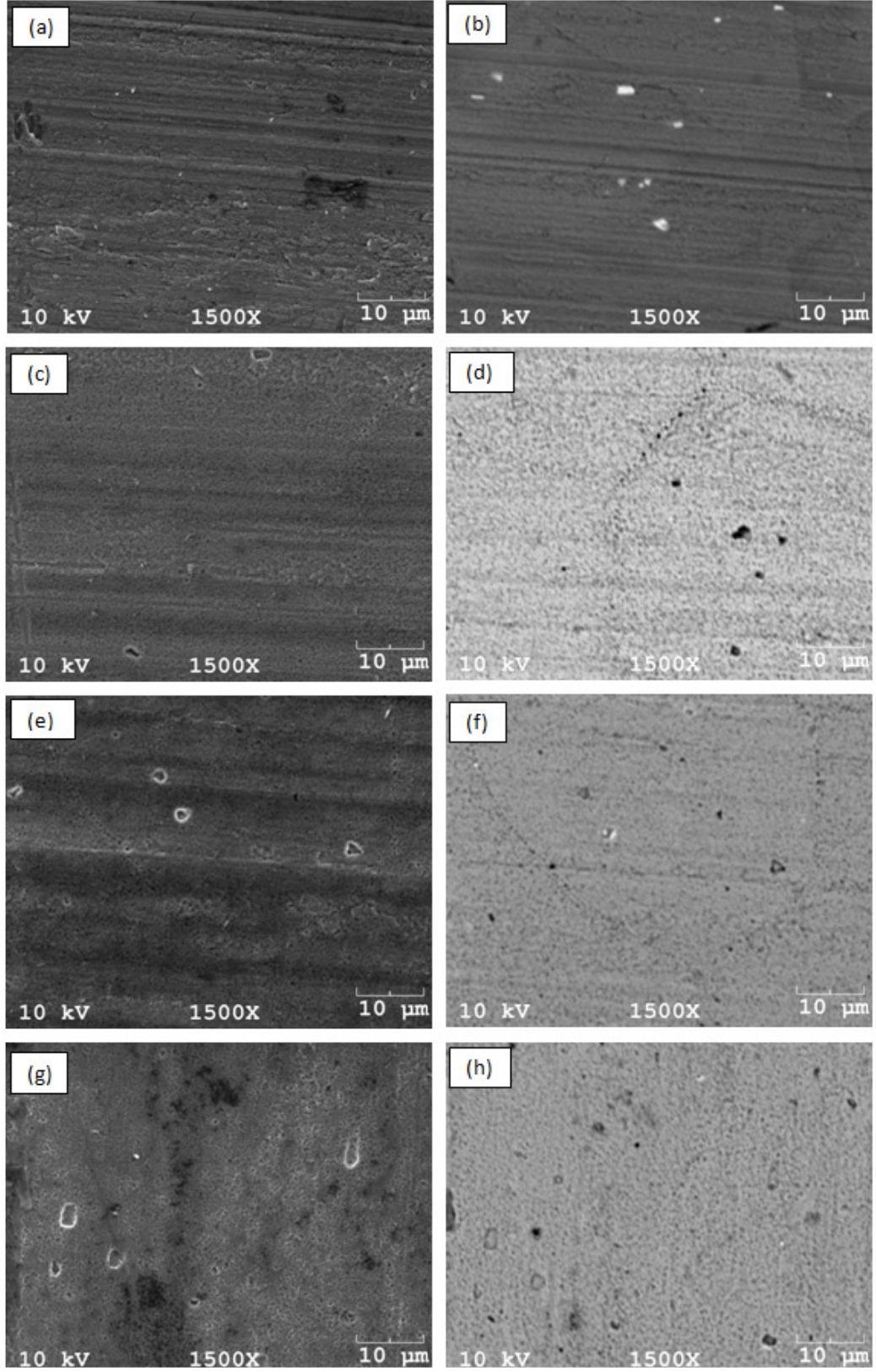
Şekil A.1 : Sıcak AA SAA sonrası X350 büyütmede 6016 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika, (i) SEI, 10 dakika (j) BEI, 10 dakika, (k) SEI, 15 dakika, (l) BEI, 15 dakika (m) SEI, 20 dakika, (n) BEI, 20 dakika, (o) SEI, 30 dakika, (p) BEI, 30 dakika (devam).



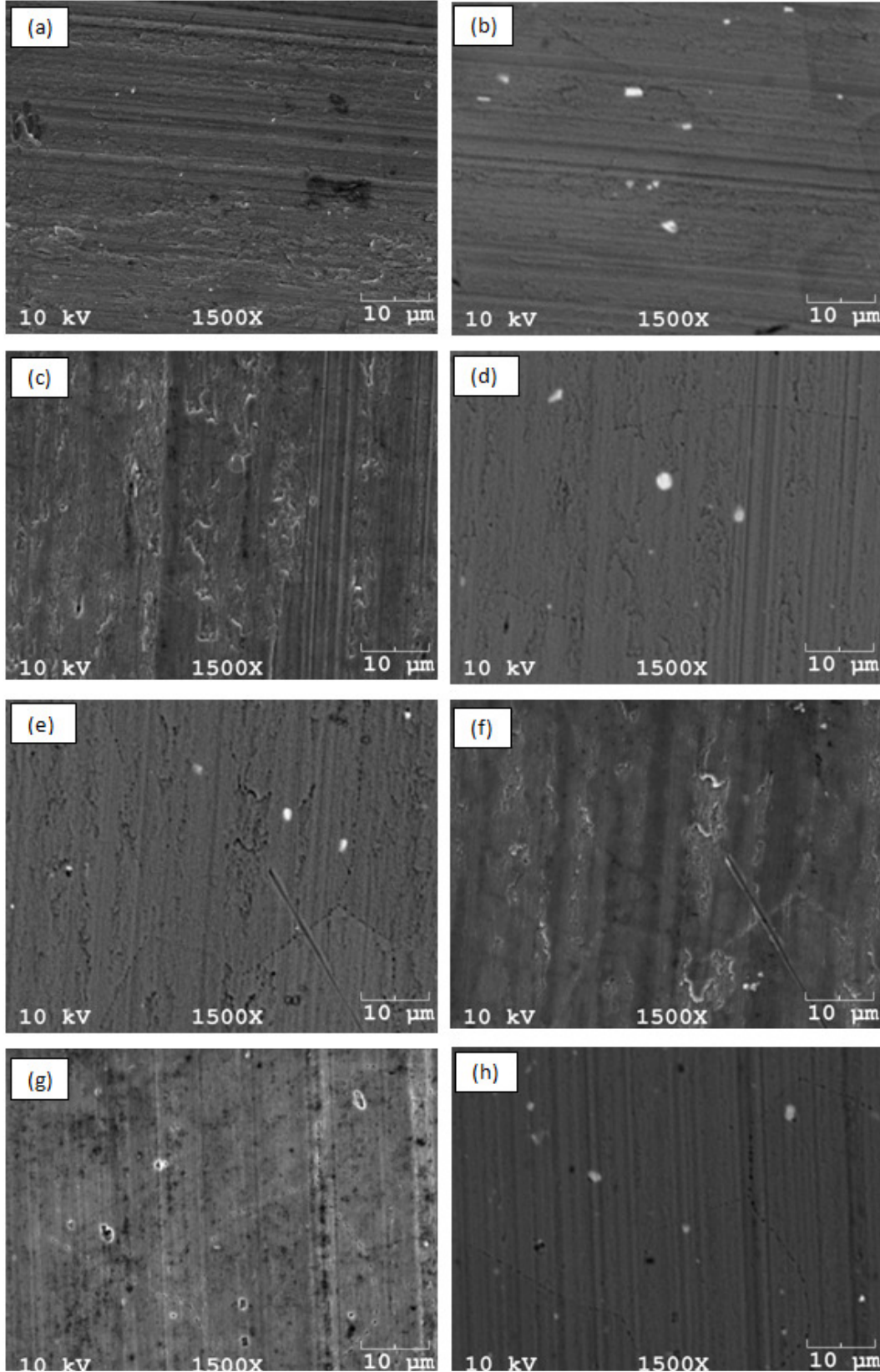
Şekil A.2 : Sıcak AA PAA sonrası X350 büyütmede 6016 SEM görüntüleri; (a) SEI, 30 saniye (b) BEI, 30 saniye, (c) SEI, 1 dakika, (d) BEI, 1 dakika, (e) SEI, 5 dakika, (f) BEI, 5 dakika, (g) SEI, 10 dakika, (h) BEI, 10 dakika. (i) SEI, 15 dakika (j) BEI, 15 dakika (k) SEI, 20 dakika, (l) BEI, 20 dakika, (m) SEI, 30 dakika, (n) BEI, 30 dakika.



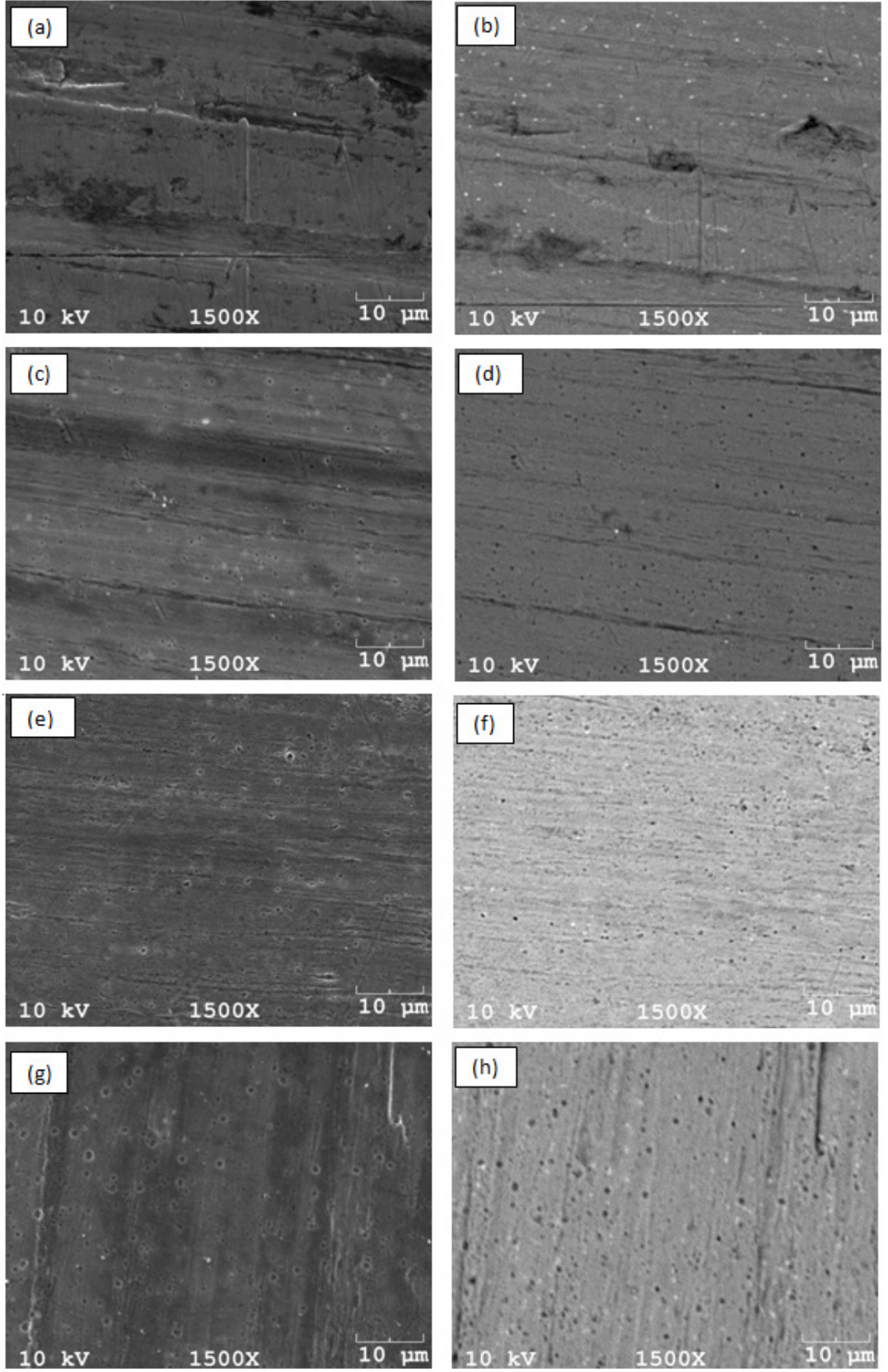
Şekil A.2 : Sıcak AA PAA sonrası X350 büyütmede 6016 SEM görüntüleri; (a) SEI, 30 saniye (b) BEI, 30 saniye, (c) SEI, 1 dakika, (d) BEI, 1 dakika, (e) SEI, 5 dakika, (f) BEI, 5 dakika, (g) SEI, 10 dakika, (h) BEI, 10 dakika. (i) SEI, 15 dakika (j) BEI, 15 dakika (k) SEI, 20 dakika, (l) BEI, 20 dakika, (m) SEI, 30 dakika, (n) BEI, 30 dakika (devam).



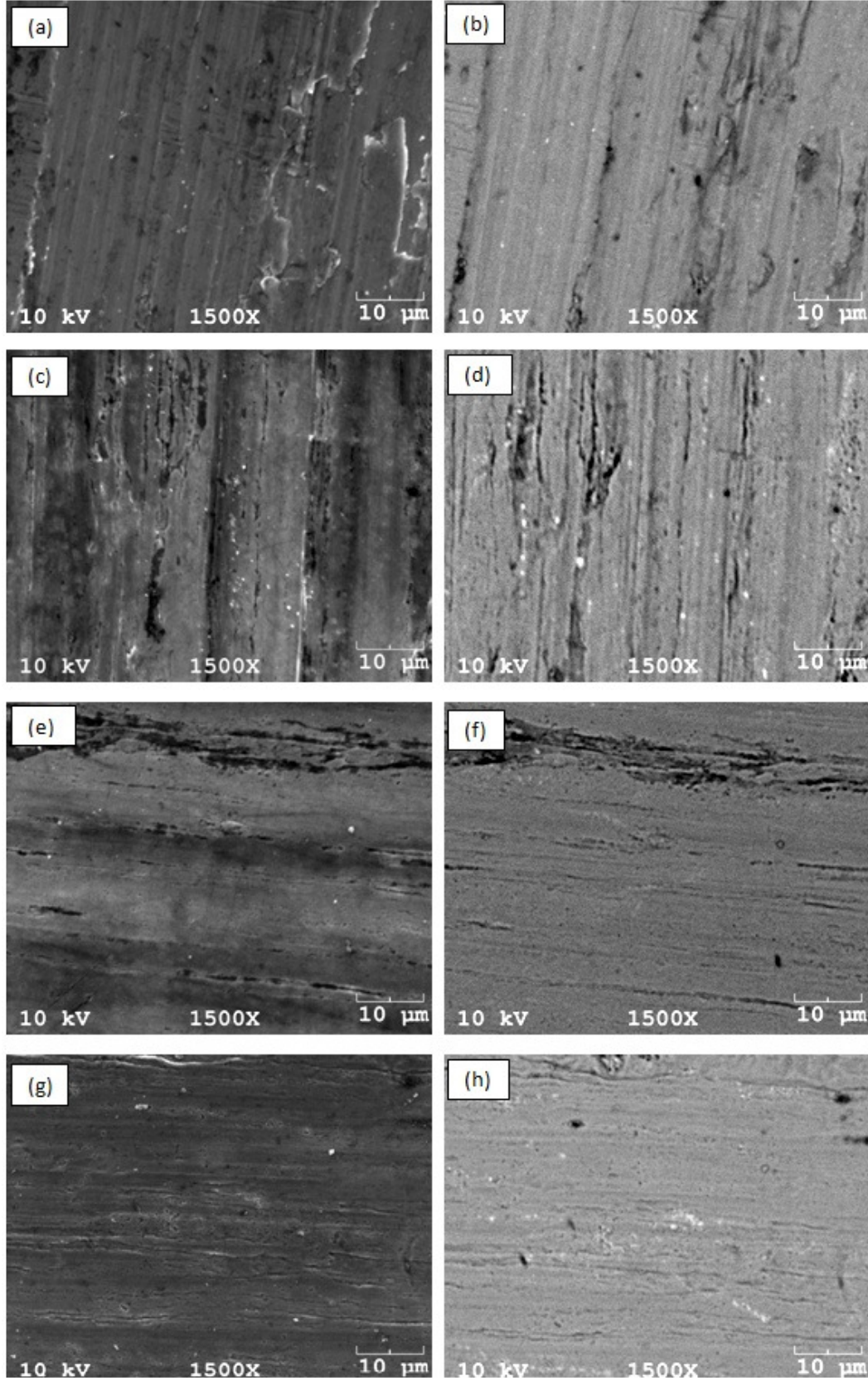
Şekil A.3 : Sıcak AA SAA sonrası X1500 büyütmede 6063 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika.



Şekil A.4 : Sıcak AA PAA sonrası X1500 büyütmede 6063 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika.

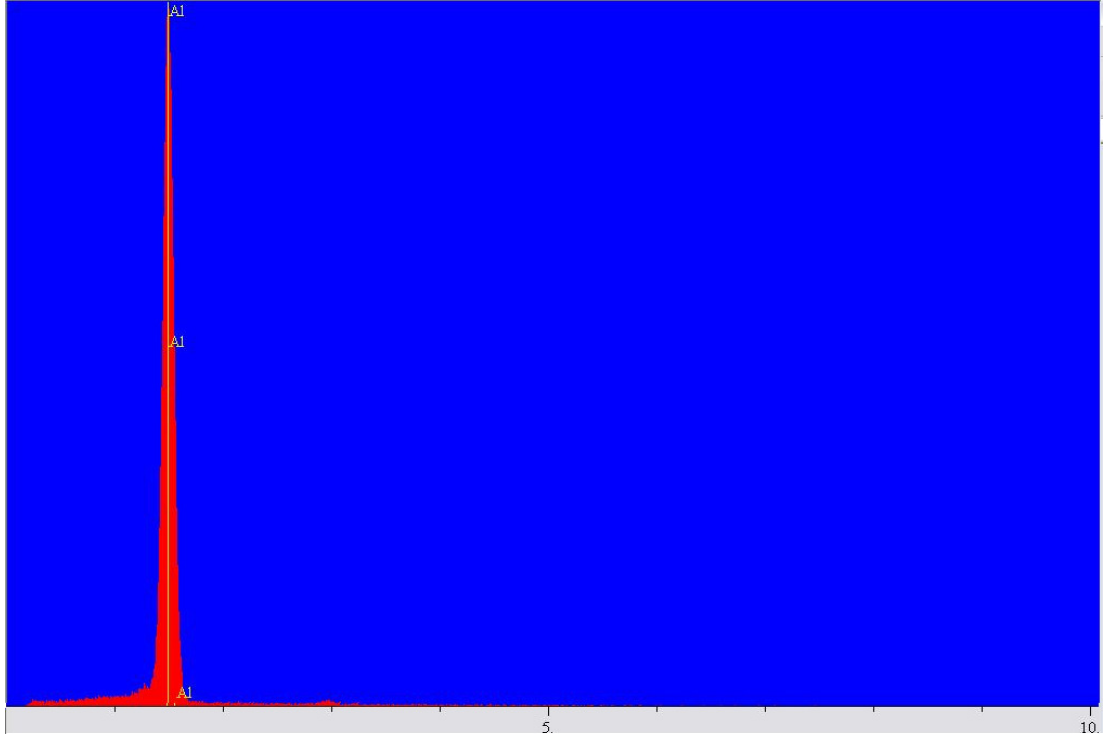


Şekil A.5 : Sıcak AA SAA sonrası X1500 büyütmede 1050 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika.

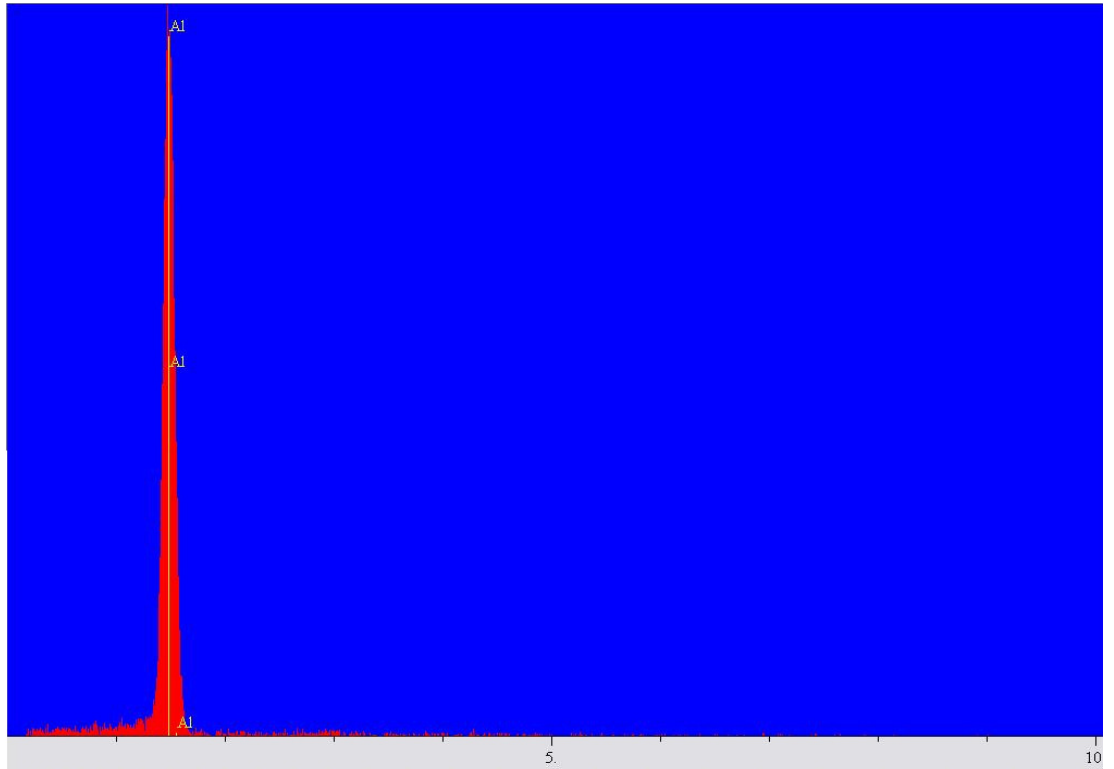


Şekil A.6 : Sıcak AA PAA sonrası X1500 büyütmede 1050 SEM görüntüleri; (a) SEI, 15 saniye (b) BEI, 15 saniye, (c) SEI, 30 saniye, (d) BEI, 30 saniye, (e) SEI, 1 dakika, (f) BEI, 1 dakika, (g) SEI, 5 dakika, (h) BEI, 5 dakika.

EK B : İşlem görmemiş 6063 ve 1050 alaşımlarının EDS analizleri.

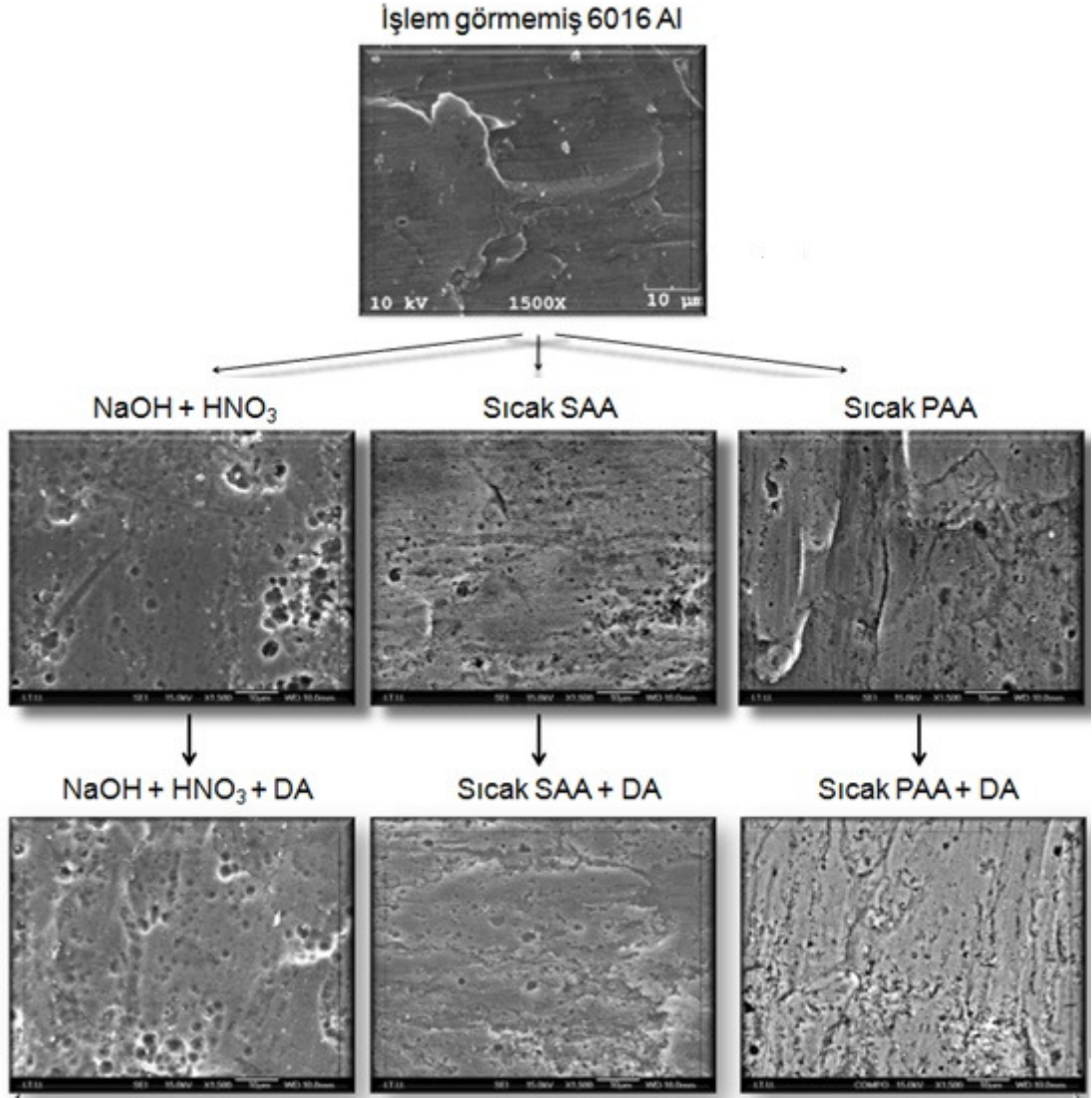


Şekil B.1 : İşlem görmemiş 6063 alaşımından alınan genel EDS grafiği.

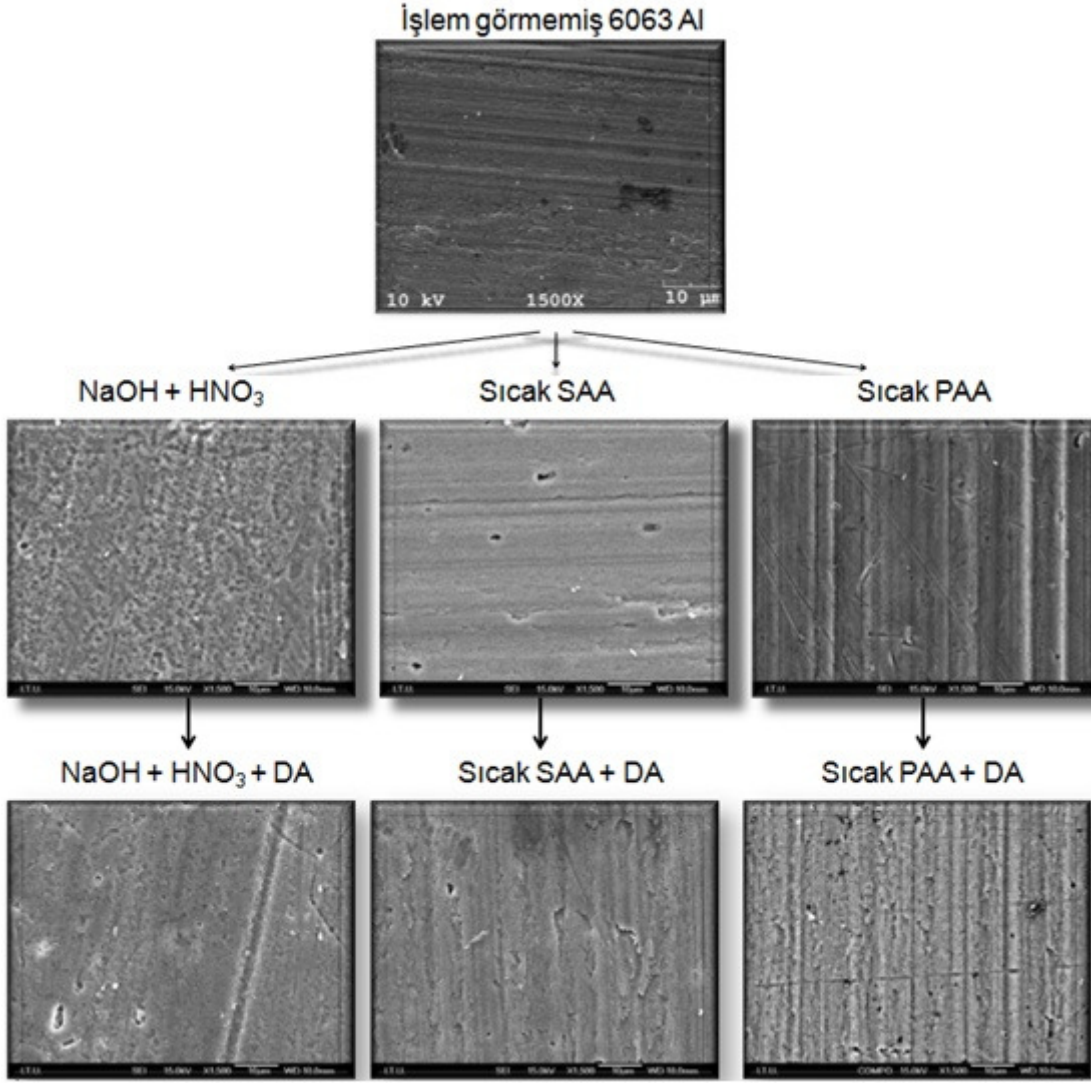


Şekil B.2 : İşlem görmemiş 1050 alaşımından alınan genel EDS grafiği.

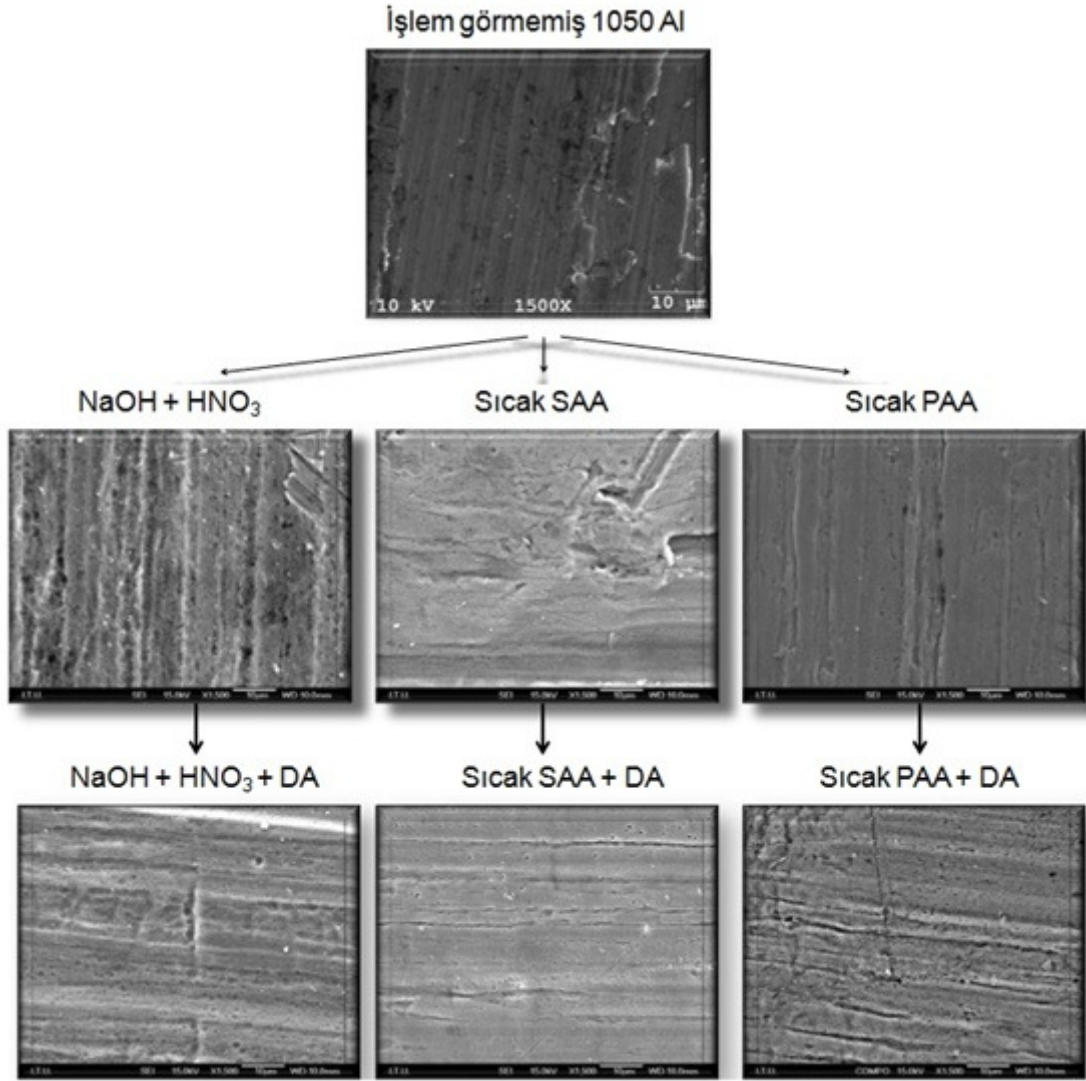
EK C : 6016, 6063 ve 1050 Al alaşımları için önişlem ve anodizasyon sonrası SEM analizleri.



Şekil C.1 : 6016 Al alaşımı için anodizasyon basamakları ve SEM görüntüleri.



Şekil C.2 : 6063 Al Alaşımı için anodizasyon basamakları ve SEM görüntüleri.



Şekil C.3 : 1050 Al Alaşımı için anodizasyon basamakları ve SEM görüntüleri.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Neslihan Alpay

Doğum Yeri ve Tarihi : Kadıköy-İstanbul / 25.08.1984

Adres : 69 Ada Mimoza 4-4 Daire: 7 Ataşehir / İstanbul

Lisans Üniversite : Marmara Üniversitesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Marmara Üniversitesi / Endüstri Mühendisliği (Çift Anadal)