



Sevgi Ateş, Rasiha Nefise Mutlu, Başak Doğru Mert, Birgül Yazıcı

Çukurova University, Adana-Turkey
sevgiiatess@gmail.com; esifen@gmail.com;
bdogru@cu.edu.tr; byazici@cu.edu.tr

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.2.1A0380>

ETİLEN GLİKOL+SÜLFÜRİK ASİT İÇERİSİNDE 7075 ALUMİNYUM ALAŞIMI ÜZERİNDE ALUMİNYUM OKSİT TABAKASININ GELİŞTİRİLMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, 7075 alüminyum (Al) alaşımının korozyon dayanımının arttırılması amacıyla, Al yüzeyindeki oksit tabakasının geliştirilmesi hedeflenmiştir. 7075Al'un anot, Pt katot ve Ag/AgCl'nin referans elektrot olarak kullanıldığı üç elektrot sisteminde, 30 dakika boyunca farklı potansiyeller (0.5-2V) uygulanarak oluşan akımın, zamanla değişimleri belirlenmiştir. Elektrolit derişim etkisinin belirlenmesi için; değişik derişimde Etilen Glikol (EG) içeren (0.0; 0.1; 0.5; 0.6; 0.7; 1.0; 1.5 M), 0.4 M H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır. Korozyon davranışları ise %3.5 NaCl içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi, akım-potansiyel eğrileri yardımıyla araştırılmıştır. Elde edilen bulgulara göre; en uygun oksit kaplama potansiyeli 2V, katkı derişimi 0,5M Etilen Glikol (EG)'dur. Bu koşullarda oluşturulan oksit tabakasının korozyon direnci, 0.4M H₂SO₄'de elde edilene göre yaklaşık iki kat artmıştır.

Anahtar Kelimeler: 7075 Alüminyum, Etilen Glikol, Korozyon, Gözenekli Oksit Filmi, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

THE DEVELOPMENT OF THE ALUMINUM OXIDE LAYER ON 7075 ALUMINUM ALLOY IN ETHYLENE GLYCOL+SULFURIC ACID

ABSTRACT

In this study, we aimed to develop oxide layer on 7075 aluminum alloy (Al) in order to increase the corrosion resistance of Al. A conventional three-electrode system, which 7075Al is anode, a platinum sheet is cathode and Ag/AgCl (3M KCl) is reference electrode was used under atmospheric condition, at different potentials (0.5-2V) during 30 minutes. The current-time curves were obtained. Due to determine the effect of additive concentrations (0.0; 0.1; 0.5; 0.6; 0.7; 1.0; 1.5M) Ethylene Glycol (EG) containing in 0.4 M H₂SO₄ were used. The corrosion behavior was investigated in 3.5% NaCl by electrochemical impedance spectroscopy, current-potential curves. The results showed that; the convenient potential is 2V and the most suitable EG concentration is 0.5M. The corrosion resistance of the oxide layer formed in this condition was increased about twice time compared to that obtained from 0.4 M H₂SO₄.

Keywords: 7075 Aluminum, Ethylene Glycol, Corrosion, Porous Oxide Film, Electrochemical Impedance Spectroscopy

How to Cite:

Ateş, S., Mutlu, R.N., Doğru Mert, B. ve Yazıcı, B., (2017). Etilen Glikol+Sülfürik Asit İçerisinde 7075 Alüminyum Alaşımı Üzerinde Alüminyum Oksit Tabakasının Geliştirilmesi, *Engineering Sciences (NWSAENS)*, 12 (2):123-132, DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.2.1A0380.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Alüminyumun keşfi ve üretim teknolojisinin geliştirilmesi, diğer pek çok metale göre oldukça yeni olmasına rağmen, günümüzde diğer tüm demir dışı metallere daha fazla miktarlarda üretilmektedir [1 ve 2]. Tüketimde, alüminyum ve alaşımlarının demir-çelik ile mukayese edilecek duruma gelmesi, son yıllarda elektrik, kimya, tıp, inşaat, havacılık ve otomotiv sanayinde ve bunların yan kollarında her geçen gün artan bir şekilde kullanılması, bu metalin önemini gün geçtikçe artırmaktadır. Hafif metal sınıfından olan alüminyumun önemi, yumuşak ve demirden üç kat daha hafif, mukavemetinin ağırlığına oranının yüksek olması, yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olması, kolay işlenebilirliği, korozyona dayanıklılığı, dekoratifliği, soğuk ve sıcak olarak şekillendirilebilirliği gibi özelliklere sahip olmasındandır [3 ve 9].

Alüminyum çeşitli anodik oksidasyon işlemlerine uygun bir metal olup, endüstriyel anlamda anodik oksitleme işlemi 1920'li yıllardan beri uygulanmaktadır [10]. Bu teknikte, anot olarak kullanılan metal yüzeyi kontrollü şekilde elektrokimyasal oksitlenerek istenilen özellikte oksit tabakası oluşturulmaktadır. Böylece kontrollü olarak oluşturulan oksit tabakasının homojenliği, dayanıklılığı ve korozyon direnci gibi en önemli parametrelerin geliştirilmesiyle metale üstün özellikler kazandırılmaktadır. Anodik oksit tabakası metale bütünleşik bir yapı olup oldukça serttir ve metali korozyona karşı korur. Bu özellikleri dolayısıyla anodik oksidasyon işlemi uygulanmış malzemeler dekoratif yüzey görünüm eldesi için mimaride, film-metal yapışması özelliği ile havacılıkta, gözenekli filmler açısından boyama, elektro kaplama filtrasyon gibi işlemlerde ve bariyer filmler açısından elektronikte kapasitor yapımında endüstriyel alanda uygulamalar bulmuştur [11].

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Alüminyumun üstün korozyon direnci doğada kendiliğinden oluşan oksit tabakasından kaynaklanmaktadır [4]. Bu oksit tabakası alüminyum malzemesini ileri korozyon oluşumlarına karşı kısmen korumaktadır. Doğal olarak oluşan oksit tabakası son derece ince olduğundan kimyasal ve/veya mekaniksel kuvvetlere karşı direnci düşüktür. Alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasını kalınlaştırarak direncini arttırmayı sağlayan birçok teknik mevcuttur. Anodik oksidasyon metodu bu teknikler arasında kolayca uygulanabilmesi açısından öne çıkmaktadır. Kontrollü koşullarda oluşturulan oksit tabakasının yapısı elektrolitin derişimine, uygulanan potansiyele, alaşım türüne ve elektrolit sıcaklığına vb. bağlıdır [5 ve 6]. Son zamanlarda alüminyum yüzeyinde kontrollü olarak oluşturulan oksit tabakasının yapısına ve kalınlığına etki eden etmenler, değişik elektrolitler (%3 H₂C₂O₄, %4 H₃PO₄, %4 H₂SO₄, %3 H₂CrO₄) içerisinde ayrı ayrı elde edilip sonuçlar karşılaştırılmıştır. İstenilen özellikteki oksit tabakasının en iyi H₂SO₄ çözeltisinde elde edildiği ileri sürülmektedir [7]. Bu çalışmanın amacı; 7075 alüminyum yüzeyinde daha kararlı, homojen, dış etkenlere dayanıklı Al₂O₃ tabakaları oluşturulması için anodik oksidasyon tekniğiyle 0,4M H₂SO₄ çözeltisine ilave edilen Etilen Glikol (EG) katkısının en uygun derişimi ve potansiyeli belirlenerek, katkı ilavesiyle oluşturulan kaplamaların kararlılığının korozyon testleri ile kıyaslanmasıdır.

3. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHOD)

Çalışma elektrotları olarak, 0.785 cm² yüzey alanına sahip, (w.%): 0.40 Si; 0.60 Cu; 0.30 Mn; 5.6 Zn; 0.50 Fe; 0.20 Ti; 2.5 Mg; 0.3 Cr bileşiminde alüminyum alaşımından (7075) hazırlanan kaplanmamış alüminyum (Al), yüzeyi oksit ile kaplanmış alüminyum

(Al/Al₂O₃) çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrotlarını hazırlamak amacıyla; 7075 alüminyum alaşımından 1 cm çapında silindirik çubuklar 5cm uzunluğunda kesilerek, taban alanlarından bir tanesi delinmiş ve iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece çalışma yüzeyi açıkta kalacak şekilde polyester ile kaplanmıştır. Karşı elektrot olarak platin levha, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl, Cl⁻) kullanılmıştır [12 ve 16].

Deneyde 0.4 M H₂SO₄+X M Etilen Glikol (0.0; 0.1; 0.5; 0.6; 0.7; 1; 1.5M) çözeltisi anodik oksidasyon tekniği ile kaplama işleminde kullanılmıştır. Kaplanmamış ve kaplanmış elektrotların AC İmpedans ve akım-potansiyel eğrileri 0.4M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilmiştir. Korozyon testlerinde kullanılmak üzere; %3.5 NaCl çözeltisi hazırlanmıştır.

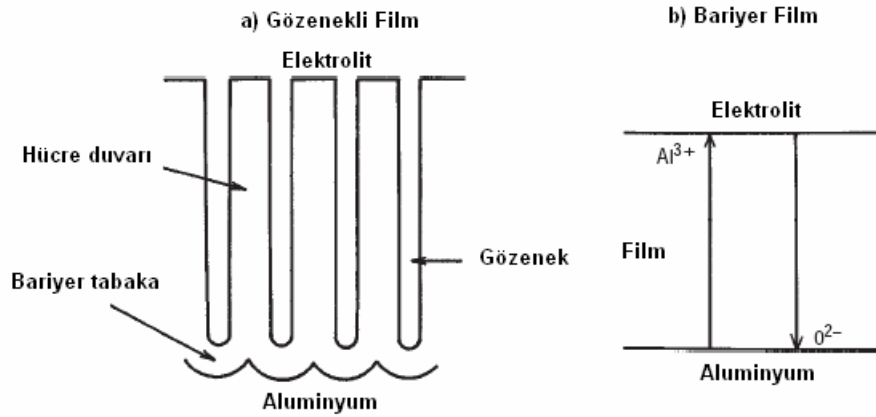
Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Kaplama işlemi ve AC İmpedans eğrileri ile akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi CHI 604 D Elektrokimyasal Analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

Alüminyum yüzeyinde Al₂O₃ oksit kaplaması üç elektrot sistemi ile oluşturulmuştur. Anodik oksidasyon işleminde uygulanacak potansiyeli belirlemek için; oda sıcaklığında, atmosfere açık koşullarda 0,4M H₂SO₄ elektroliti içerisinde farklı potansiyeller (0.5-2V) 30 dakika boyunca uygulanmıştır. Uygun katkı derişimini belirlemek için; 0.4 M H₂SO₄ elektroliti içerisine farklı derişimlerde (0.0; 0.1; 0.5; 0.6; 0.7; 1; 1.5M) EG katkısı yapılarak kaplama işlemi uygulanmıştır. Üç elektrot sistemiyle kaplanan elektrotlar, %3.5 NaCl çözeltisine daldırılarak, korozyon dayanımları belirlenmiştir. Sistemde çalışma elektrotları olarak; kaplanmamış (Al) ve kaplanmış (Al/Al₂O₃) olan alüminyum elektrotlar; karşı elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag, AgCl/Cl⁻) kullanılmıştır. %3.5 NaCl çözeltisine daldırılan elektrotlara açık devre potansiyelleri değerinde, 10⁵-10⁻³ Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak, farklı sürelerde (24, 48 ve 72 saat) elektrokimyasal impedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSION)

4.1. Anodik Oksidasyon İşlemi İle Alüminyum Oksit Tabakası (Al₂O₃) oluşumu (Formation of Aluminum Oxide Layer (Al₂O₃) by Anodic Oxidation Process)

Alüminyum metalinin elektrolitik hücre içerisinde anot malzemeyi oluşturduğu ve işlem sırasında alüminyum yüzeyinde oksit tabakasının oluştuğu metod "anodik oksidasyon işlemi (AOİ)" olarak adlandırılır. Anodik oksidasyon işlemi sonucu oluşan filmler, oksit tabakasının kullanılan elektrolit içerisindeki çözünürlüğüne göre bariyer filmler ve gözenekli filmler olmak üzere iki kısma ayrılır. Kullanılan elektrolitin, oluşan filmi çözmediği durumlarda oluşan ince ve gözeneksiz yapıdaki filme bariyer tabaka adı verilir. Bu çeşit filmler dielektrik özellikleri nedeniyle kondansatör gibi düşünülebilir. Gözenekli yapı ise kullanılan elektrolitin oluşan filmi çözdüğü durumlarda meydana gelir. Bu tip filmlerde de ilk oluşan tabaka bariyer tabakasıdır. Elektrolitin çözme etkisi altında bulunan bariyer tabakasının üstünde ise gözenekli tabaka oluşur ve büyümeye başlar [17]. Şekil 1'de oluşan bu iki tip oksit tabakası şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Gözenekli ve bariyer oksit film yapılarının şematik gösterimi
(Figure 1. Schematic representation of porous and barrier oxide film structures [18])

Anodik oksidasyon esnasında alüminyum yüzeyinde ilk oluşan oksit tabaka bariyer tabakasıdır (Şekil 1b). Önceden de belirtildiği gibi sadece bariyer tip film oluşturmak isteniyorsa kullanılan çözeltinin oluşan oksit filmini çözmemesi gerekir. Genelde bu tip işlemlerde pH değeri 5-7 olan borik asit, amonyum fosfat ve amonyum tartarat çözeltileri kullanılır. Alüminyum metalinin anodik oksidasyon işlemi sonucunda genel olarak aşağıdaki tepkimeler gerçekleşir:



Anotta gerçekleşen tepkimeler, hem metal/oksit ara yüzeyinde hem de oksit/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Oksit oluşumu bir yandan devam ederken diğer bir yandan da çözünmesi olarak devam etmektedir [18].

Oksit/elektrolit ara yüzeyinde alüminyum katyonları ile suyun tepkimesi,



Metal/oksit ara yüzeyinde oksijen anyonları ile alüminyumun tepkimesi,



Alumina'nın (Al_2O_3) elektrolit içerisine çözünme tepkimesi,



Şeklinde gösterilebilir.

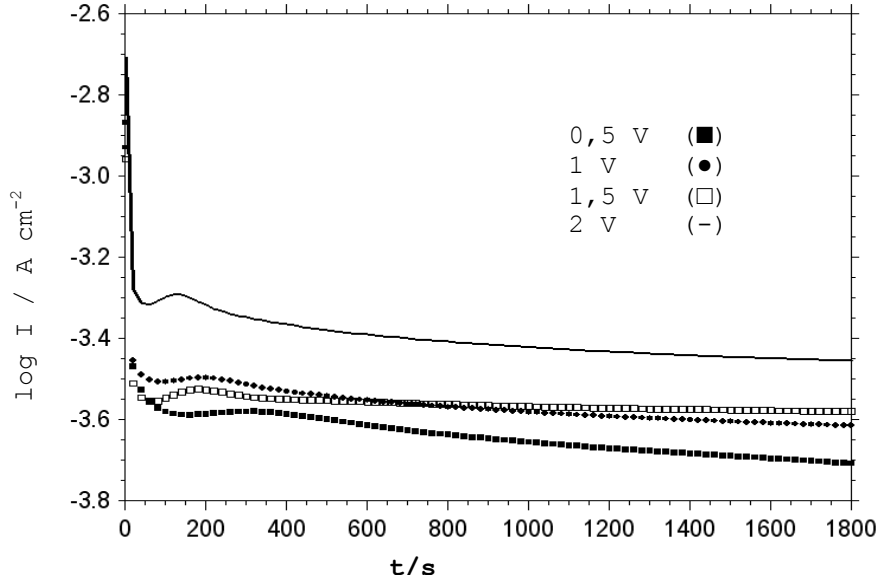
Katot üzerinde oluşan hidrojen indirgenme tepkimesi ise aşağıdaki gibidir.



Film oluşumu uygulanan elektrik alan altında Al^{3+} ve O^{2-}/OH^- iyonlarının ters yönde hareketleri ile hem metal-metal oksit ara yüzeyi hem de metal oksit-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelmektedir. Film içerisinde ise herhangi bir oksit oluşmamaktadır [17]. Anodik oksidasyon yönteminde kullanılan elektrolitin oksit filmini çözdüğü durumlarda oluşan bariyer tabaka limit kalınlığa ulaşamaz ve yerel çözünmelere uğrayarak gözenekli oksit tabakasının oluşmasına sebep olur (Şekil 1a). Bu tip filmler oluşturmak için oksit filmini kısmen çözebilen herhangi bir çözelti kullanılabilir. Fakat ticari olarak tercih edilen çözeltiler sülfürik, okzalik, fosforik ve kromik asit çözeltileridir [7].

4.2. Anodik Oksidasyon İşleminde Potansiyel Değerinin Belirlenmesi (Determination of Anodic Oxidation Potential Value)

Alüminyum yüzeyinde kontrollü bir şekilde anodik oksit oluşturmak için 0.4M H₂SO₄ elektroliti içerisindeki alüminyum elektrotlara 1800 saniye boyunca farklı sabit potansiyeller (0.5-2V) uygulanmıştır. Bu sabit potansiyellere ait akım-zaman grafiği Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Sabit potansiyel uygulanan elektrotların akım-zaman grafiği
(Figure 2. Current-time graph of fixed potential applied electrodes [15])

Şekil 2'de görüldüğü gibi elektrotlara potansiyel uygulandığında anot konumunda bulunan alüminyum eşitlik 4.6'de görüldüğü gibi yükseltgenir. Zaman ilerledikçe alüminyum iyonları eşitlik 4.4'de verildiği gibi Al₂O₃ (k) yapısını oluşturur. Ve böylece sistem dengeye gelerek akım değeri zamanla azalır.

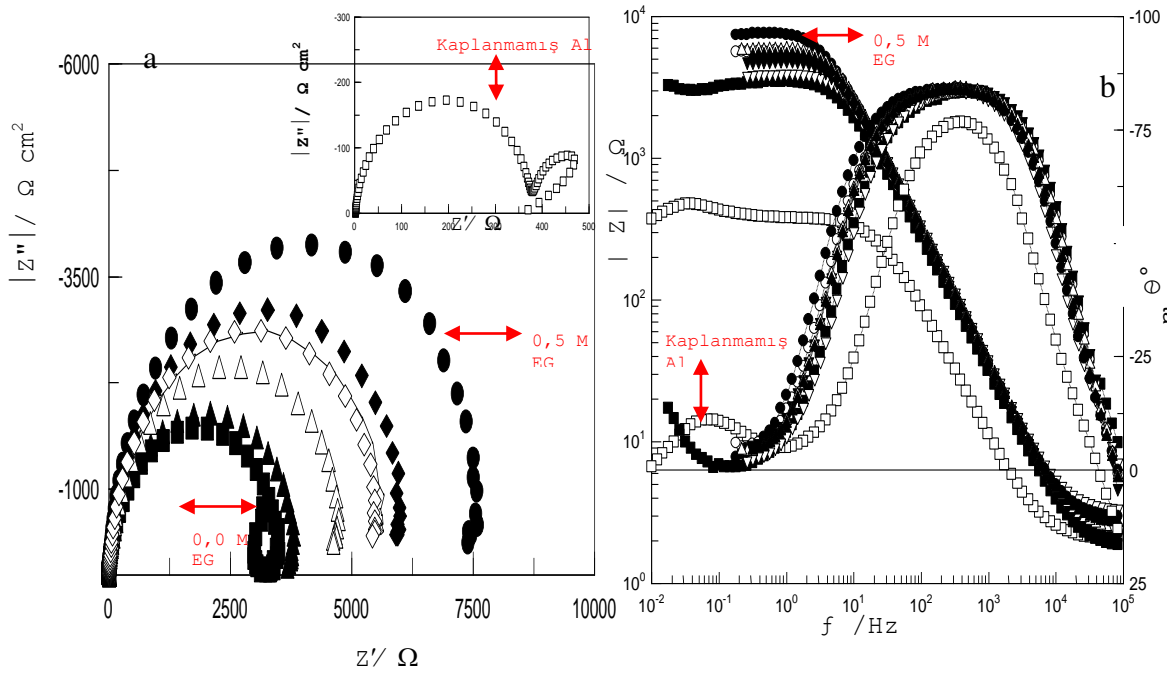


Bu davranış Şekil 2'de görülmektedir. İlk 50 saniyede akım değerleri 2V'da diğer potansiyellere kıyasla daha bariz azalmakta, bu ise yüzeyin hemen kapandığını göstermektedir. Böylelikle kaplama oluşumu diğer potansiyellere göre en önce 2V'da gerçekleşmektedir. Elde edilen bu bulgulara göre anodik oksidasyon işleminde potansiyel değeri 2 V olarak saptanmıştır [15].

4.3. Etilen Glikol (EG) Derişiminin Belirlenmesi (Determination of Ethylene Glycol Concentration)

4.3.1. AC İmpedans Ölçümleri (AC Impedance Measurements)

0.4 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisine, daha kararlı ve dayanıklı alüminyum oksit tabakası oluşturmak için, katkı olarak kullanılan EG çözeltisinin etkili olduğu en uygun derişimin belirlenmesi amacıyla değişik derişimler (0.0; 0.1; 0.5; 0.6; 0.7; 1; 1.5 M) kullanarak, 30 dakika, 2 V potansiyel uygulanarak kontrollü koşullarda kaplamalar oluşturulmuştur. Kaplanmamış Al ve kaplanmış Al/Al₂O₃ elektrotların 0,4 M H₂SO₄ içerisindeki 10⁵-10⁻³ Hz frekans aralığında Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 3'de verilmiştir.



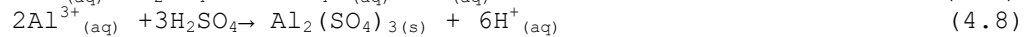
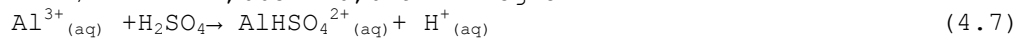
Şekil 3. Kaplanmamış Al (□) ve farklı derişimlerde (0.0 (■); 0.1 (-); 0.5 (•); 0.6 (◆); 0.7 (◇); 1 (Δ); 1.5 (▲) M) EG içeren ortamda kaplanmış Al/Al₂O₃ elektrotların 0,4 M H₂SO₄ içerisindeki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

(Figure 3. Nyquist(a) and Bode(b) curves in 0.4 M H₂SO₄ for uncoated Al (□) and coated Al/Al₂O₃ different concentrations (0.0 (■); 0.1 (-); 0.5 (•); 0.6 (◆); 0.7 (◇); 1 (Δ); 1.5 (▲) M) containing EG)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal olayların aydınlatılmasında sık kullanılan bir yöntemdir. Elektrokimyasal impedans yönteminde metal yüzeyinde uygulanan küçük genlikli alternatif akım ile yüzey yapısı fazla değiştirmeden, metalin yüzeyinde oluşan direnç ve yapı hakkında bilgi sahibi olma olasılığı vardır. Bu yöntem ile belirlenen direnç, polarizasyon direnci olup; yük transfer direnci (R_t), difüz tabaka direncini (R_d), birikintilerin direnci (R_a) ve çözelti direncini (R_s) içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p = R_t + R_d + R_a + R_s$ olmalıdır [8, 12 ve 16]. Şekil 3'de verilen kaplanmamış Al için elde edilen Nyquist ve Bode diagramları incelendiğinde; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde kapanmadan son bulan ikinci lup görülmektedir. Her iki lupda yarım daire şeklindedir. Elde edilen eğriden polarizasyon direnci (R_p) $\sim 380.7 \Omega \text{ cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Kaplanmış Al/Al₂O₃'a ait Nyquist ve Bode eğrilerine bakıldığında; yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde oluşan tam daire şeklinde bir lup görülmektedir. 0,4 M H₂SO₄ (0,0 M EG) içerisinde kaplanmış Al/Al₂O₃ çalışma elektrotlarına ait anotta gerçekleşen tepkimeler:

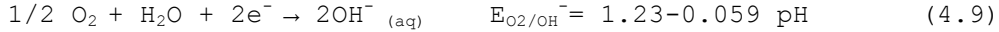


$$E_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}} = 1,663 + 0,0197 \times \log a_{\text{Al}^{3+}}$$



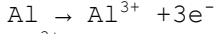
Şeklinde gösterilebilir.

Katotta gerçekleşen tepkimeler ise eşitlik 4.5 ve/veya aşağıdaki tepkimedir:

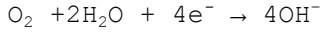


Etilen Glikol (EG) ilavesiyle birlikte oluşturulan kaplamalara ait direnç değerlerine bakıldığında; polarizasyon direncinin kaplanmamış Al'ye göre arttığı gözlenmiştir. En yüksek Rp değerinin ($7555 \Omega \text{ cm}^2$) 0.5M EG ortamında olduğu saptanmıştır. Toplam impedans (Z) ile faz açısının (θ) frekansla değişimini gösteren Bode diyagramları incelendiğinde faz açısının en geniş 0.5M EG elektrolitindeki eğriye ait olduğu saptanmıştır. EG (0.1-1.5 M) ilave edilen ortamda kaplanmış Al/Al₂O₃ çalışma elektrotlarına ait gerçekleşen tepkimeler ise:

Anodik tepkimeler:

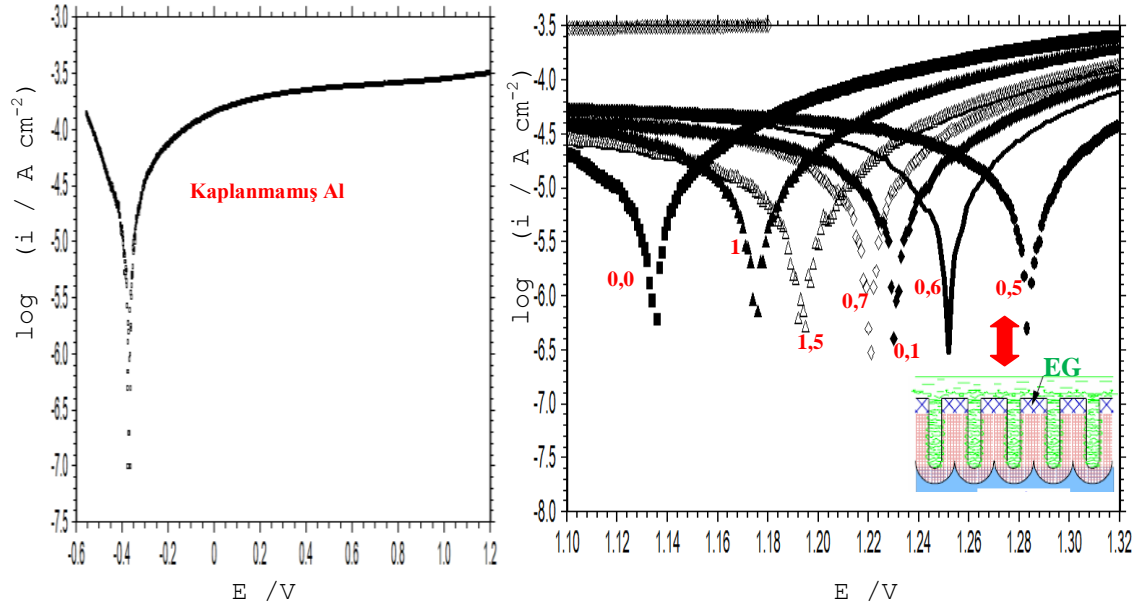


Katodik tepkimeler:



4.3.2. Akım-Potansiyel Eğrileri (Current-Potential Curves)

Üç elektrot tekniğiyle 0.4 M H₂SO₄ çözeltisine farklı derişimlerde (0, 0-1, 5M) EG ilave edilerek, 30 dakika, 2V potansiyel değerinde Al/Al₂O₃ elektrotlar oluşturulmuştur. Kaplanmamış Al ve kaplanmış Al/Al₂O₃ elektrotların 0.4 M H₂SO₄ içerisinde sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, açık devre potansiyeli ile 1.5V'luk potansiyel aralığında, 5mV/s tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Kaplanmamış (□) ve farklı derişimlerde (0.0(■) (0.1(-); 0.5(•); 0.6(◆); 0.7(◇); 1(Δ); 1.5(▲) M) EG içeren ortamda kaplanmış Al/Al₂O₃ çalışma elektrotlarının 0,4 M H₂SO₄ içerisindeki akım-potansiyel eğrileri

(Figure 4. Current-Potential curves in 0.4 M H₂SO₄ for uncoated Al (□) and coated Al/Al₂O₃ different concentrations (0.0(■); 0.1(-); 0.5(•); 0.6(◆); 0.7(◇); 1(Δ); 1.5(▲) M) containing EG)

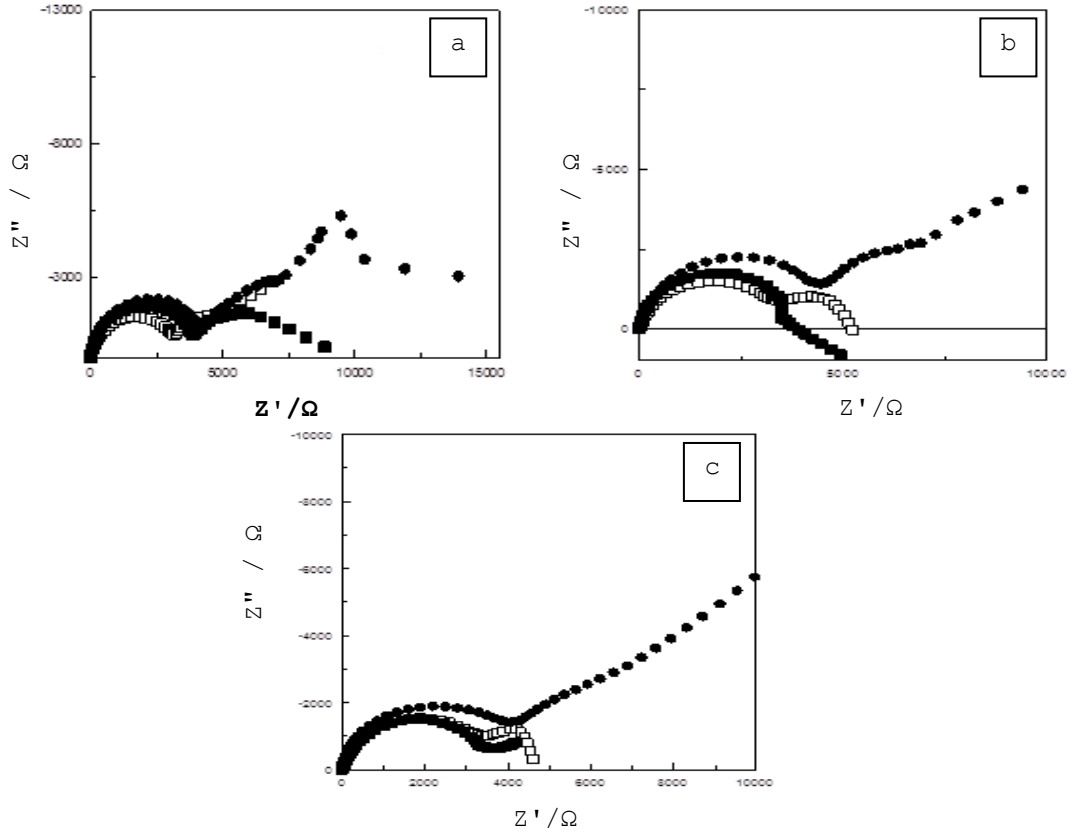
Şekil 4. incelendiğinde; kaplanmamış Al'nin çözülmesi kaplanmış Al/Al₂O₃ elektrotlara göre daha düşük potansiyelerde başlamıştır. Kaplanmış Al/Al₂O₃'a ait eğrilerden belirlenen denge potansiyelinin daha pozitif potansiyellere kaydığı görülmektedir. EG ilave edilen

ortamlarda belirlenen denge potansiyeli; 0.1M'dan 0.5M'a doğru artarken, derişim arttıkça (0, 5-1, 5M) potansiyelin azaldığı yani negatif değerlere kaydığı Şekil 4'de görülmektedir. Buna göre 0.5M EG ortamında kaplanmış Al/Al₂O₃ elektrotun yüzeyi daha homojen daha kararlı olduğu için denge potansiyeli en soy değerdedir. Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde; üç elektrot sistemiyle alüminyum üzerinde daha kararlı, homojen ve daha dayanıklı oksit tabakasının en uygun 0,5M EG katkı ortamında olduğu belirlenmiştir.

4.4. Elde edilen kaplamaların (Al/Al₂O₃'in) %3.5 NaCl İçerisinde Korozyon Davranışları (The corrosion behaviour of Al/Al₂O₃ in 3.5% NaCl)

4.4.1. Ac İmpedans Ölçümleri (AC Impedance Measurements)

Kaplanmamış Al, 0.0 ve 0.5M EG ilave edilen koşullarda 0.4M H₂SO₄ içerisinde 2V'ta 30 dakika üç elektrot tekniğiyle kaplanmış Al/Al₂O₃ elektrotların, %3.5 NaCl içerisinde, 24, 48 ve 72 saat bekleme süreleri sonunda, sabit sıcaklıkta (295 K), atmosfere açık koşullarda, karıştırılmadan, kararlı açık devre potansiyeline ulaştıktan sonra, 5mV sinüzoidal genlik uygulanarak, 10⁵-10⁻³Hz frekans aralığında ölçümlerle Nyquist Eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 5. Kaplanmamış Al (□), 0.0 (■) ve 0.5 (●) M EG ilave edilmiş ortamda kaplanmış Al/Al₂O₃ elektrotların %3.5 NaCl içerisinde 24(a), 48(b) ve 72(c) saat sonundaki Nyquist eğrileri (Figure 5. Nyquist curves for 24(a), 48(b) ve 72(c) hours in 3.5% NaCl for uncoated Al (□) and coated Al/Al₂O₃ 0.0 (■) and 0.5 (●)M containing EG)

Şekil 5'te elde edilen Nyquist diyagramları incelendiğinde üç ortamda da iki farklı bölge gözlenmiştir. Polarizasyon direnci (Rp); düşük frekans bölgesinde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan koruyucu (Al₂O₃) oksit tabakasının direncinin toplamına karşılık gelen film

direnci (R_f), yüksek frekans bölgesinde poröz tabakanın porlarının direncine karşılık gelen por direnci (R_{po}), yük transfer direnci (R_t) ve difüz tabaka direnci R_d dirençlerinin toplamına karşılık gelir [8, 12 ve 16]. Kaplanmamış Al elektroduna ait eğriye bakıldığında; yüksek frekans bölgesinde tek bir yarım daire şeklinde bir lup, düşük frekans bölgesinde ise metal çözelti arayüzeyinde yük transferi sonucu oluşan indüktif bölge gözlenmiştir. İndüktif bölge çukur korozyonun olduğu ve iyonik reaksiyonların meydana geldiği bölgedir. Bu bölge doğal oksit tabakasının çözünerek agresif Cl^- iyonlarının difüzyonu sonucu oluşabilir. Bundan başka korozyon ürünlerinin difüzyonla yüzeye taşınmasında bu bölgeyi oluşturabilen etkenler arasındadır. Kaplanmış Al/Al_2O_3 elektrotlara ait Nyquist eğrilerine bakıldığında iki lup gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde porlar içerisinde oluşan korozyon ürünlerine karşı por direncine katkıda bulunan ilk lup ile düşük frekans bölgesindeki oksit tabakasına ait direnç değerlerinden oluşmuştur.

24 saat sonunda elde edilen eğrilerden belirlenen R_p değerleri incelendiğinde; EG ortamındaki R_p değeri diğer ortamlara kıyasla en yüksek değerdedir. 48 saat bekleme süresinin ardından oluşan eğrilerde; kaplanmamış Al için düşük frekans bölgesinde ikinci lup'un varlığı görülerek yüzeyinin doğal oksit tabakasıyla örtüldüğü söylenebilir. 0,0M EG ortamında ise oluşturulan Al/Al_2O_3 'da oksit tabakasının yavaş yavaş bozulmaya başladığı görülmektedir. 0.5M EG ilave edilen koşullarda elde edilen eğri'de yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde bir açılmalık kısımdan oluşmaktadır. Düşük frekans bölgesinde oluşan bu açılmalık kısım ile örtünün yavaş yavaş daha kararlı ve daha sıkı bir konum oluşturmaya başladığını söylenilebilir. 72 saat sonunda polarizasyon dirençleri kaplanmamış ve 0.0M EG ortamında azalış gösterirken, 0.5 EG M olduğu koşullarda ise belirgin bir değişim söz konusu olmadığından kararlı bir durum oluşturmaktadır. Böylelikle 0.5M EG ilavesiyle elde edilen oksit tabakasının diğer ortamlara kıyasla, daha sıkı ve koruyucu bir yapı oluşturduğu söylenebilir.

5. SONUÇ (CONCLUSION)

Elde edilen sonuçlara göre; 7075 alüminyum yüzeyinde oksit tabakasının geliştirilmesinde; en uygun potansiyelin 2V ve 0.4M H_2SO_4 elektroliti içerisinde katkı olarak kullanılan Etilen Glikol'un en uygun derişiminin 0.5M olduğu belirlenmiştir. Buna göre 0.5M EG katkısının ilavesiyle oluşturulan oksit tabakasının korozyona karşı dayanımı diğer ortamlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda oluşturulan oksit tabakasının, metale yaklaşık iki kat daha yüksek direnç sağladığı böylece daha etkin bir koruma yaptığı tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışmayı destekleyen, Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi ve TÜBİTAK 1001 ve 2211-C programlarına teşekkür ederiz.

NOT (NOTE)

Bu çalışma 5-7 Ekim 2016 tarihleri arasında Bayburt'ta düzenlenen 14.Uluslararası Korozyon Sempozyumunda sunulmuştur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Zhang, G.A., Xu, L.Y., and Cheng, Y.F., (2008). Mechanistic Aspects of Electrochemical Corrosion of Aluminum Alloy in Ethylene Glycol Water Solution. *Electrochimica Acta*, 53, 8245-8252.

2. Doğan, E., (2006). 1050 ve 8006 Alüminyum Alaşımlarının Deformasyon ve Yeniden Kristalleşme Davranışı. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
3. Robert, E. and Sanders, J.R., (2001). Technology Innovation in Aluminum Products. *JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society JOM-US*, 53(2), 21-25.
4. Runge, M.J. and Pomis, A.J., (2006). Improving Engineering Properties through Microstructural Modification. www.compcote.com, Erişim tarihi: 08.05.2016
5. Tsangarakı, Kaplanoglu, I., (2006). Effect of Alloy Types on The Anodizing Process Aluminium. *Surf. & Coat. Tech*, 200, 2634-2641.
6. Akolkar, R., Wang, Y.M., and Kuo, H.H., (2007). Kinetics of the Electrolytic Coloring Process on Anodized Aluminium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 291-296.
7. Konieczny, J., Dobrzanski, L.A., Labisz, K., and Duszczak, J., (2004). The Influence of Cast Method and Anodizing Parameters on Structure and Layer Thickness of Aluminium Alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 157, 718-723.
8. ERBİL, M., (2012). Korozyon İlkeler ve Önlemler. Ankara: Poyraz Ofset.
9. Norek, M., Stępniewski, J.W., and Siemiaszko, D., (2016). Effect of Ethylene Glycol on Morphology of Anodic Alumina Prepared in Hard Anodization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 762, 20-28.
10. Osika, A.A.V., (2000). The Electrical Properties of Electrochemically Fabricated Nickel Nanowires, M.Sc. Thesis, University of Toronto, Toronto.
11. Chang, C.H., Jeng, M.C., Su, C.Y., and Chang, C.L., (2009). An Investigation of Thermal Sprayed Aluminum/Hard Anodic Composite Coating on Wear and Corrosion Resistant Performance. *Thin Solid Films*, 517, 5265-5269.
12. Yazıcı, B., (2015). Alüminyumun Eloksal İşleminde Yeni Bir Yaklaşım. Proje no: 214Z169 Program Kodu: 1001, Adana.
13. Mutlu, R.N., (2014). Al/Al₂O₃ün sülfürik asit +Na₂MoO₄ İçerisinde Değişik Derişim ve Potansiyelde Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
14. Ateş, S., (2014). Al/Al₂O₃ün sülfürik asit +Glikol İçerisinde Değişik Derişim Ve Potansiyelde Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
15. Mutlu, R.N., Ateş, S., Mert, B.D. ve Yazıcı, B., (2016). Alüminyum (7075) Anodik Oksitlenme Prosesine Potansiyelin Etkisi. 14. Uluslararası Korozyon Sempozyumu. Bayburt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Bildiriler Kitabı, ss:468-474.
16. Doğru Mert, B., (2007). Alüminyum Yüzeyindeki Oksit Tabakasının Borik Asit Sülfürik Asit Anodizing Yöntemiyle Geliştirilmesi Yüksek Lisans Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
17. Thompson, G.E., (1997). Porous Anodic Alumina: Fabrication, Characterization and Applications, *Thin Solid Films*, 297, 192-201.
18. Graeve, D.I., Terry, H., and Thompson, G. E., (2002). Influence of Heat Transfer on Anodic Oxidation of Aluminium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 73-83.