

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELOKSAL PROSESİNDE ELEKTROLİTİK
RENKLENDİRMEDE NİTRAT
İYONLARININ ETKİLERİ
Ahmet HANCI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ A.B.D.
Konya, 2009

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


ELOKSAL PROSESİNDE ELEKTROLİTİK RENKLENDİRMEDE NİTRAT
İYONLARININ ETKİLERİ

Ahmet HANCI

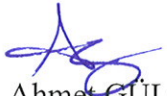
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ A.B.D.

Konya, 2009

Bu tez 10 / 10 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Handan GÜLCE
(Danışman)

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
(Üye)


Doç. Dr. Ahmet GÜLCE
(Üye)

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****ELOKSAL PROSESİNDE ELEKTROLİTİK RENKLENDİRMEDE NİTRAT İYONLARININ ETKİLERİ****Ahmet HANCI****Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Mühendisliği A.B.D.****Danışman: Prof. Dr. Handan GÜLCE****2009, 64 Sayfa****Jüri: Prof. Dr. Handan GÜLCE****Prof. Dr. Erol PEHLİVAN****Doç. Dr. Ahmet GÜLCE**

Bu çalışmada; eloksal proseslerinde nötralizasyon banyosunda kullanılan nitrik asidin proseste ne gibi olumsuzluklara neden olacağı araştırılmıştır. Endüstriye uygun hazırlanan laboratuvar tipi pilot tesiste kontrollü olarak yapılan analizler sayesinde eloksal proseslerindeki elektro renklendirme banyosunda nitrat iyonunun etkileri incelenmiştir. Kullanılan yöntemler anodik oksidasyon ve anolik renklendirme. Endüstride prosesin işleyişi sırasında kimyasal taşınmalarla elektro renklendirme banyosuna gelen nitratın konsantrasyon etkisi farklı proses süreleri ve farklı uygulama voltajlarıyla incelenmiştir.

Bazı dikkate değer sonuçlar saptanmıştır;

- * 100 ppm altındaki NO_3^- konsantrasyonu sistemde büyük çapta sorunlara neden olmamaktadır. 100 ppm üstündeki NO_3^- konsantrasyonu sistemi olumsuz etkilemektedir.
- * Renklendirme işleminin uzamasına neden olmaktadır.
- * Kütle kayıplarına neden olmakta ve maliyeti olumsuz yönde etkilemektedir.
- * Uygulanan voltajın yüksek olması durumunda anodik oksit tabakasının bozulmasına neden olmaktadır.
- * Homojen olmayan renk dağılımına neden olmaktadır.
- * Birim yüzeye düşen akım miktarını artırmakta ve enerji maliyetini yükseltmektedir.
- * Endüstride seri üretimlerde aynı şartlarda farklı renk tonlarına neden olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Anodik oksidasyon (eloksal), elektrolitik renklendirme, anolik renklendirme, nötralizasyon.

ABSTRACT**Master Thesis****EFFECTS OF NITRATE IONS IN ELECTROLYTIC COLOURING OF ELOXAL
PROCESS****Ahmet HANCI****Selcuk University Graduate School Natural and Applied Science****Department of Chemistry Engineering****Supervisor: Prof. Dr. Handan GÜLCE****2009, 64 Pages****Jury: Prof. Dr. Handan GÜLCE****Prof. Dr. Erol PEHLİVAN****Doç. Dr. Ahmet GÜLCE**

In this study, troubles that occurred by using nitric acids in neutralization bath were researched in eloxal processes. Nitrate ions effects were investigated in electro colouring bath in eloxal processes by controlled analysis in laboratory type pilot plant which was prepared the same as industry. Employed methods were anodic oxidation and analog colouring. Nitrate ions that moved to electro colouring bath while the process in industry concentrations effects were investigated by different process durations, different applied voltages.

Some interesting results were observed:

- * NO_3^- concentration that lower than 100 ppm doesn't occur problems on a large scale. NO_3^- concentration that greater than 100 ppm affects the process unfavorable.
- * NO_3^- ions occur long colouring time periods.
- * NO_3^- ions occur mass losses and affect the costs as unfavorable.
- * If the process voltages increase, NO_3^- ions corrupt the anodic oxide layers.
- * NO_3^- ions affect homogeneity of the colour badly.
- * Density of current increase by nitrate ions and decrease cost of energy.
- * Nitrate ions cause different colour shades in continued processes .

Key Words: Anodic oxidation (eloxal), electrolytic colouring, analog colouring, neutralization.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği A.B.D. Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Handan GÜLCE yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Handan GÜLCE'ye, yine çalışmalarım boyunca benden yardım ve desteğini esirgemeyen Ahmet DİKMEN'ne ve Mesut AKKAYA'ya, çalışmam boyunca bana manevi ve maddi yönden destek olan şirketime ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

2009, Konya

Ahmet HANCI

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Alüminyum'un Tarihçesi	4
1.2. Alüminyum'un Özellikleri	5
1.3. Alüminyum'un Eldesi	6
1.4. Alüminyum Kullanımının Endüstrilere Göre Gruplandırılması.....	9
1.5. Alüminyumun Yüzey İşlemleri.....	10
1.5.1. Mekanik Önışlemler.....	11
1.5.1.2. Polisaj.....	12
1.5.1.3. Satinaj.....	13
1.5.1.4. Zımparalama.....	14
1.5.1.5. Kumlama.....	15
1.5.2. Kimyasal Önışlemler	16
1.5.2.1. Yağ Alma.....	16
1.5.2.2. Matlaştırma.....	16
1.5.2.3. Parlatma (Polisaj)	17
1.5.2.4. Nötralizasyon.....	17
1.5.3. Alüminyumun Anodik Oksidasyonu (Eloksal).....	17
1.5.4. Elektrolitik Renklendirme.....	18
1.5.5. Tespit İşlemi.....	19
1.5.5.1. Sıcak (Hidrotermal) Tespit.....	20
1.5.5.2. Soğuk Tespit.....	20

1.6. Alüminyum Oksidin Elektrokimyası.....	21
1.6.1. Anodik Oksidasyonun Termodinamiği.....	21
1.6.2. Anodik Oksidasyonun Kinetiği.....	22
1.7. Alüminyum Oksidin Oluşumunu Etkileyen Etmenler.....	26
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	28
3. MATERYAL VE METOD.....	36
3.1. Materyal.....	36
3.1.2. Deney Sistemi.....	36
3.2. Metot.....	38
3.2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler.....	38
3.2.1.1. Numunelerin Hazırlanması.....	38
3.2.1.2. Alüminyumun Anodik Oksidasyonu.....	39
3.2.1.3. Elektrolitik Renklendirme.....	41
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI.....	43
4.1. Anodik Oksidasyon Prosesinin Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi.....	43
4.2. Elektrolitik Renklendirmeye Nitrat İyonlarının Etkisi.....	46
4.2.1. Renk ve Görünüm.....	46
4.2.2. Kaplama Kalınlığı.....	50
4.2.3. Uygulanan Voltaj.....	51
4.2.4. Renklendirme Süresi.....	54
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	57
6. KAYNAKLAR.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Alümina Eldesi.....	6
Şekil 1.2. Alüminyum Eldesi.....	8
Şekil 1.3. Eloksal prosesinde yüzey işlemlerin akış şeması.....	11
Şekil 1.4. Polisaj makinesi.....	12
Şekil 1.4. Kuşlama makinesi.....	13
Şekil 1.5. Zımpara makinesi.....	14
Şekil 1.6. Kuşlama makinesi.....	15
Şekil 1.7. Koruyucu ve poröz tip alümina için şematik diyagram.....	23
Şekil 1.8. Sabit voltajda başlangıç büyümesi(<1saat) sırasındaki akım yoğunluğu eğrisinin şematik diyagramı.....	24
Şekil 1.9. Anodik oksidasyon işleminin başındaki gözenek oluşum mekanizmasının şematik diyagramı.....	25
Şekil 1.10. Anodik oksidasyon işleminde uygulanan potansiyele ile değişen por aralığı.....	25
Şekil 3.1. Deney sistemi (Pilot tesis).....	38
Şekil 4.1. Anodik oksidasyon prosesinde kullanılan akım yoğunluğu.....	45
Şekil 4.2. 17 g/L H ₂ SO ₄ konsantrasyonunda giderek artan NO ₃ ⁻ konsantrasyonlarında renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.....	46
Şekil 4.3. 10 g/L H ₂ SO ₄ konsantrasyonunda giderek artan NO ₃ ⁻ konsantrasyonlarında renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.....	47
Şekil 4.4. 5 g/L H ₂ SO ₄ konsantrasyonunda giderek artan NO ₃ ⁻ konsantrasyonlarında renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.....	48
Şekil 4.5. Giderek artan NO ₃ ⁻ konsantrasyonlarında renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.....	50
Şekil 4.6. Nitrat konsantrasyonunun kaplama kalınlığına etkisi.....	51
Şekil 4.7. Nitratsız ve 100 ppm NO ₃ ⁻ içeren renklendirme banyoları için uygulanan voltajın kaplama kalınlığına etkisi.....	52
Şekil 4.8. 100 ppm NO ₃ ⁻ konsantrasyonunda farklı voltaj değerlerinde renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.....	53
Şekil 4.9. Nitratsız renklendirme banyosunda farklı voltaj değerlerinde renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.....	53
Şekil 4.10. Nitratsız ve 100 ppm NO ₃ ⁻ içeren renklendirme banyoları için uygulanan sürenin kaplama kalınlığına etkisi.....	55

Şekil 4.11. 100 ppm NO_3^- içeren renklendirme banyosunda farklı sürelerde renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.....	55
Şekil 4.12. Nitratsız renklendirme banyosunda farklı sürelerde renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.....	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Alüminyumun özellikleri.....	5
Çizelge 3.1. Analizlerinde kullanılan eloksal banyosunun özellikleri.....	40
Çizelge 3.2. Analizlerde kullanılan renklendirme banyosunun özellikleri.....	42
Çizelge 4.1. Anodik oksidasyon prosesinde elde edilen kaplama kalınlıkları.....	43
Çizelge 4.2. Anodik oksidasyon prosesinde elde edilen akım yoğunlukları.....	44
Çizelge 4.3. 17,0 g/L H ₂ SO ₄ ve 9 g/L kalay iyonları içeren ortamda yapılan renklendirme için kaplama görünümüne ve rengine nitrat iyonlarının etkisi.....	47
Çizelge 4.4. 10,0 g/L H ₂ SO ₄ ve 9 g/L kalay iyonları içeren ortamda yapılan renklendirme için kaplama görünümüne ve rengine nitrat iyonlarının etkisi.....	48
Çizelge 4.5. 5,0 g/L H ₂ SO ₄ ve 9 g/L kalay iyonları içeren ortamda yapılan renklendirme için kaplama görünümüne ve rengine nitrat iyonlarının etkisi.....	49

1. GİRİŞ

Demir ve alaşımlarından sonra, endüstride en çok kullanılan ikinci metal alüminyumdur. Alüminyum, mimari amaçlarla binalarda, her türlü nakliye ve kara taşıtlarında, (otomobil, vagon, deniz araçları), kimya ve gıda sanayisinde, uçak sanayisinde, dayanıklı tüketim aletleri ve mutfak araç gereçleri imalatında hafifliği esnekliği ve sağlamlığı açısından kullanılan önemli bir hammadDEDİR. Fakat kimyasal dayanımı düşük olduğu için çok çabuk korozyona uğramaktadır. Bu nedenle çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlerden geçtikten sonra kullanılabilir hale gelmektedir. Bu işlemlerden en dayanıklı ve dekoratif olanı eloksal işlemdir. Saf alüminyumun çekme dayanımı düşük olmakla birlikte pek çok elementle alaşımlandırılarak mekanik özellikleri geliştirilebilir. Alüminyum yüzeyinde anodik oksit oluşumu, yapısı ve kimyasal davranışlarının incelenmesi oldukça ilgi çekici bir konudur. Anodik oksit oluşumu oksit/elektrolit ve alaşım/oksit ara yüzeylerinde katyon ve anyonların taşınmasıyla gerçekleşir. Elektroliz yöntemiyle alüminyum oksidin oluşumuna; uygulanan potansiyel, sıcaklık, elektrolit tipi ve derişimi etki etmektedir.

Alüminyum yüzeyinde anodik oksit tabakasının renklendirilebilme özelliği, alüminyum ürünlerin yaygınlaşmasını sağlamıştır. İlk önce, sülfürik asitle yapılan oksit tabakalarının gözenekli (poröz) yapısına, organik veya inorganik boyalar uygulanmıştır (Daldırma boyama). Bu boyaların UV (morötesi) ışınlara dayanımı sınırlı olduğundan, özellikle mimari uygulamalarda renkli eloksal alüminyum ürünlerin güneş ışınlarına dayanıklı olması için; integral eloksal (renklendirme), iki-etaplı elektrolitik renklendirme gibi prosesler geliştirilmiştir. Elektrolitik renklendirmede banyo kimyasalı olarak bazı metal tuzlarının sulu çözeltisi kullanılır ve elektroliz yoluyla renklendirme yapıldığından banyo çevresinde ve orta bölgesinde paslanmaz katotlar bulunur. Profiller banyoya konduğunda, profil ile katotlar arasından alternatif akım geçirilir. Çözelti içindeki metal iyonları harekete geçerek eloksal tabakasına nüfus ederler. Bu yöntemde absorpsiyon yerine elektriksel güç kullanıldığından renk verici pigmentler tabakanın en derin sınırına profil yüzeyi ile eloksal tabakası ara sınırına kadar inerler. Böylece, elektrolitik yöntemle elde edilen renkler daldırma yöntemi ile de elde edilen renklere oranla fiziksel ve kimyasal etkilere karşı çok daha dayanıklıdır.

Elektrolitik renklendirmenin bir metodu analok renklendirme dir. İstenilen renk skalasına göre zaman saati kurulur. Zaman dolunca akım kesilir ve profiller banyodan çıkartılır. Sonra iki adet yıkama banyosunda iyice yıkanır ve renk testi yapılır. Tamam, ise hiç bekletilmeden tespit banyosuna alınır.

Elektrolitik renklendirmenin günümüzdeki son aşaması "interferans renklendirme" adı; verilen ve mavi-gri renklerin de kapsandığı çeşitli renklerin elde edildiği prosestir. Bu yöntemde de, renk uyumu için eloksal ve renklendirme parametrelerinin çok hassas kontrolü gerekmektedir. Bu metotta, alüminyum alaşımındaki bazı intermetalik partiküller, eloksal gözeneklerinin duvarları içinde veya metal/oksit ara yüzeyinde çökeltirler. Bu çökelmiş partiküller, eloksal tabakasının yoğunluğu ve kalınlığına bağlı olarak ışığı dağıtırlar. Bronz renk eldesinde, uzun dalga boyları eloksal tabakası tarafından yansıtılırken, siyah renk eldesinde beyaz ışığın tüm dalga boyları dağıtılır veya absorbe edilir. Bu metot, eloksallı alüminyum renklendirilmesinde geliştirilen en yeni metot olmasına rağmen, proses parametrelerinin kontrolünün zor olması, parametrelerdeki sapmaların renk farklılığına yol açması nedeniyle henüz yaygın bir kullanım alanı bulamamıştır.

Yüzey işlemler, alüminyumun estetik görünümünü iyileştirmek veya korozyon ve aşınmaya karşı direncini arttırmak için yapılır. Ayrıca, alüminyumun, ısı emme veya yansıtma ile elektriksel özellikleri de yüzey işlemleri ile değiştirilebilir. Yüzey işlemler, boyama, elektrolizle kaplama, elektrolitik renklendirme yapıdırma gibi sonraki bir başka proses için hazırlık amacı ile de yapılabilir.

Alüminyuma uygulanan en önemli yüzey işlemlerden birisi olan "eloksal" (anodik oksidasyon) öncesi yüzeyin hazırlanması büyük önem taşır.

Kimyasal ön işlemler, istenen yüzey kalitesine (görünümüne) göre seçilir. Sonuçta mat yüzey elde etmek için sodyum-hidroksit içeren çözeltilerde dağlama (kostikleme) yapılırken, parlak yüzey için de asit içeren çözelti, kimyasal daldırma veya elektrokimyasal parlatma metotları kullanılır. Parlatma için kullanılan çözeltilerde, fosforik, sülfürik, nitrik, kromik asitlerin tamamı veya birkaçı bulunabilir.

Kimyasal önişlemler, birkaç aşamadan oluşur. Matlaştırmaya yönelik kostikleme veya parlatma işlemlerinden önce, yüzeye aşındırıcı tesirde bulunmayan bir temizleyici (yağ alma) işlem uygulanır. Kostikleme veya parlatma işlemini ise, yüzeyde oluşacak reaksiyon kalıntılarını temizlemeye yönelik bir asitle temizleme işlemi takip eder.

Eloksal tabakasının alüminyuma tutunması, alüminyum ile bütünleşerek oluşmasından dolayı mükemmel sonuç verir. Eloksal tabakası çok sert (Al_2O_3) ve aşınmaya karşı çok dayanıklı olduğundan, alüminyuma üstün özellikler kazandırır. Tespit işlemi tamamlanmış bir eloksal tabakası çeşitli asit ve diğer kimyasallara karşı dayanıklı olduğundan, birçok ortamda alüminyum korozyona karşı korur. Eloksal tabakasının şeffaf yapısı, alüminyumun metalik görünümünü ortaya çıkarır ve bu özellik sayesinde alüminyum yüzeyine parlak veya mat görünüm verecek çeşitli mekanik veya kimyasal işlemler uygulanabilir.

Proseste nitrat kirliliğine nedeni nitrik asit içeren nötralizasyon banyosudur. Alüminyum içerisinde bulunan bakır, mangan ve silisyum gibi bazı elementler aşındırma banyosundan sonra profilin yüzeyinde siyah bir leke oluşturur. Bu lekeler eloksala girmeden önce giderilmelidir. Bunun için proseste genellikle %20'lik nitrik asit içeren nötralizasyon banyosu kullanılır. Nötralizasyon banyosu kullanılmadığı takdirde proses esnasında diğer kimyasal işlemler sonucu ürünün üzerinde kalan kimyasallar eloksal banyosuna taşınır. Bu durum eloksal banyosunun ömrünü azaltır ve kaliteli bir üretim yapılmasını engeller. Nötralizasyon banyosundan taşınan nitrat iyonları, eloksal banyosunda kaplamada gecikme ve homojen olmayan eloksal tabakasına neden olurken elektrolitik renklendirme banyosunda homojen olmayan renk dağılımı gibi problemlere neden olabilir.

Bu çalışmada interferans ve analok renklendirmeye etki eden ve proseste kimyasal taşınma ile elektrolitik renklendirme banyosunda kirliliğe neden olan nitrat iyonlarının etkileri incelenmiş ve tolerans sınırları belirlenmiştir. Elektrolitik renklendirmede nitratın etkileri araştırılırken özel bir pilot tesis hazırlanmıştır. Bu pilot tesiste yağ alma, matlaştırma, nötralizasyon, eloksal, elektrolitik renklendirme havuzcukları ve bunların durulama banyoları bulunmaktadır. Eloksal prosesinde oluşturulan kaplama kalınlığı,

yoğunluğu, elektrolitik renklendirmede nitratin etkisi altında oluşan ürünün rengi, voltajın etkisi, zamanın etkisi, konsantrasyon etkisi araştırılmış ve bunlarla ilgili bulgular ortaya konmuştur.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar uygulamaya aktarıldığı takdirde, eloksal proseslerinde büyük bir problem olan homojen olmayan ve istenmeyen tonlarda renk elde edilmesinin önüne geçilecektir. Bu da hem kalite hem de ekonomik olarak önemli katkılar sağlayacaktır.

1.1. Alüminyum'un Tarihçesi

İsmi Yunanca alum mineraline verilen isim olan "alumen" den almıştır. İlk olarak 1825`de Hans Christian Örsted tarafından saf olmayan bir halde elde edilmiş ardında Wöhler tarafından 1827`de saf element olarak izole edilmiştir. Alüminyumun endüstriyel çapta üretimi ise, 1886 yılında ABD`de Charles Martin Hall ve Fransa`da Paul T. Heroult'un birbirlerinden habersiz olarak yaptıkları elektroliz yöntemi ile başlamıştır. 1886 yılında Werner von Siemens'in dinamoyu keşfi ve 1892 yılında K.J.Bayer'in, boksitten alümina eldesini sağlayan Bayer prosesini bulması ile alüminyumun endüstriyel çapta üretimi çok kolaylaşmış ve bu en genç metal, demir çelikten sonra dünyada en çok kullanılan ikinci metal olmuştur (Sheasby, 2001).

1.2. Alüminyum'un Özellikleri

Saf alüminyumun çekme dayanımı yaklaşık 49 megapascal (MPa) iken alaşımlandırıldığında bu değer 700 MPa'a çıkar.

Çok üstün korozyon özelliklerine sahip olması, üzerinde oluşan oksit tabakasının koruyucu olmasındandır.

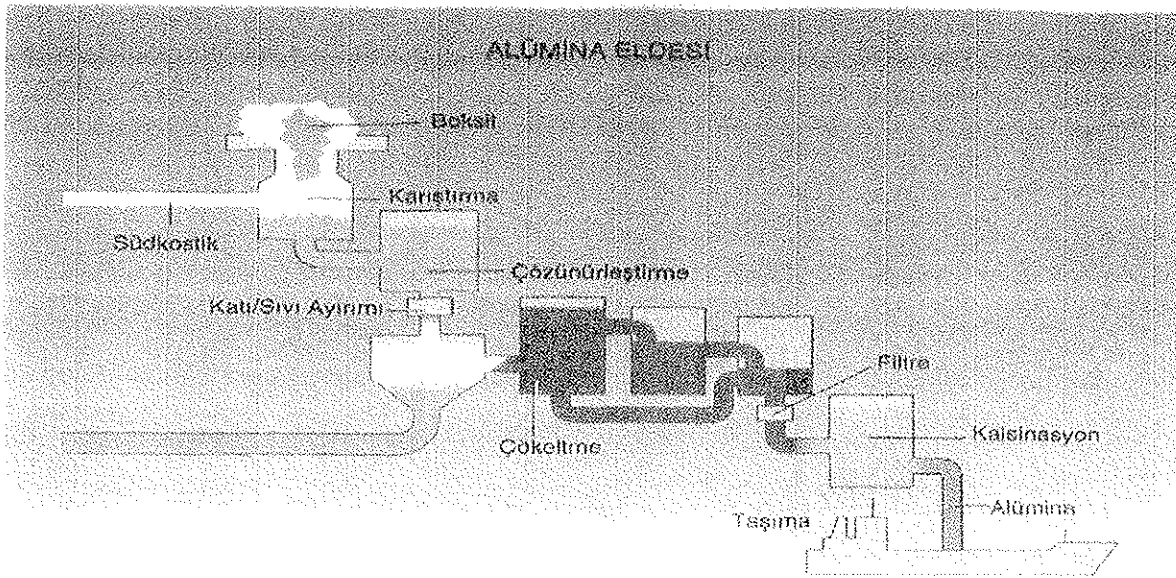
Yerkabuğunda bol miktarda (%7,5 - 8,1) bulunmasına rağmen serbest halde çok nadir bulunur ve bu nedenle bir zamanlar altından bile daha kıymetli görülmüştür. Alüminyumun diğer özellikleri Çizelge 1.1.'de gösterilmiştir (<http://tr.wikipedia.org/Aluminyum>).

Çizelge 1.1. Alüminyumun özellikleri

Sembol	Al
Atom Numarası	13
Atom Ağırlığı	27
Ergime Derecesi	660 ° C
Kaynama Derecesi	2300 ° C
Isı İletkenliği (K)	2,37 W/cm/K (25° C'de)
Elektrik iletkenliği	64,94% (Saf Al, 2° C'de)
Yoğunluk	2.698 g/cm ³ (293 K de)
Elektron dizilimi	Ne 3s ² 3p ¹
Enerji seviyesi başına elektronlar	2, 8, 3
Element serisi	Metaller
Grup, periyot, blok	13, 3, p
Görünüş	Gümüşümsü
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Yükseltgenme seviyeleri	(3+) (amfoter oksit)
Elektronegatifliği	1,61 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	577,5 kJ/mol
Atom yarıçapı	125 pm
Atom yarıçapı (hes.)	118 pm
Kovalent yarıçapı	118 pm

1.3. Alüminyum'un Eldesi

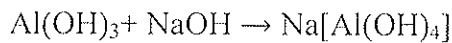
Alüminyum, tüm dünyada aynı yöntemle elde edilmektedir. Alüminyum eldesi, iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, Bayer metodu ile boksit cevherinden alümina elde edilir. İkinci aşamada ise, elektroliz ile alümina'dan alüminyum elde edilir. Alümina tesisleri, genellikle boksit cevherlerinin yanına kurulur. Madenden çıkarılan boksit cevheri, sudkostik (Kostik soda, NaOH) çözeltisi ile muamele edilerek alüminyum hidroksit eldesi gerçekleşir. Bu işlem sonucunda oluşan erimeyen kalıntılar (kırmızı çamur) ayrılır ve alüminyum hidroksitin kalsinasyonu ile "alümina" (alüminyum oksit) elde edilir. Şekil 1.1.'de alümina proses akış şeması gösterilmiştir.



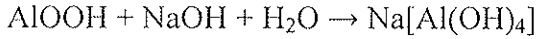
Şekil 1.1. Alümina Eldesi

(http://mineralproses.com/index.php?option=com_content&task=view&id=108&Itemid=60)

Boksitteki minerallerin cinsine göre 150-250°C de ve 10- 30 atm basınç altında ve değişen NaOH konsantrasyonlarında (Na₂O cinsinden ifade edilir) otoklavlarda işlenir. Cevherdeki alüminyum,



ve/veya



reaksiyonlarına göre sodyum alüminat şeklinde çözeltiliye alınır. Boksit otoklavlarında basınç altında çözüldürüldükten sonra katı-sıvı ayrımı için filtrasyon kademesine geçilir. Bu kademedeki kırmızı çamur adı verilen atık madde ayrıştırılır, çözeltili 60°C sıcaklığına kadar soğutulur ve çöktürme tanklarına gönderilir.

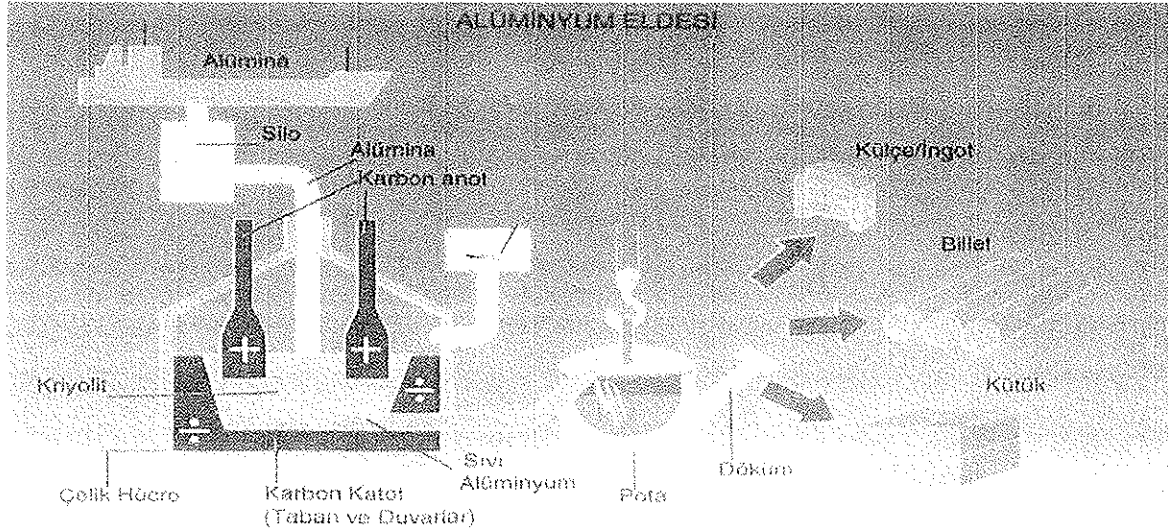
3000 m³ büyüklüğüne kadar yapılabilen çöktürme tanklarında çözeltili devamlı karıştırılarak Al(OH)₃ çöktürülür. Toplam çöktürme işlemi 30 ila 70 saat içinde tamamlanmaktadır.

Çöktürme işlemi ile elde edilen Al(OH)₃ termik ayrışma işlemine tabi tutularak yani kalsinasyonla alüminaya (Al₂O₃) dönüştürülür.



Kalsinasyon işlemi klasik olarak sıvı yakıt veya doğal gaz ile ısıtılan döner fırınlarda 1200-1250°C de gerçekleştirilir. Kalsinasyon sonucu elde edilen ürün alüminadır. Bu arada elde edilen ürünün yaklaşık %50 si bacaya gider. 250-300°C sıcaklıklarda multisiklonlarda (toz tutucu) katı parçacıklar geri kazanılarak verim %95-98 miktarına yükseltilir (<http://www.kenyil.sakarya.edu.tr/aluminyum.pdf>)

Alüminyum üretimindeki diğer aşama, alüminanın alüminyuma dönüştürülmesidir. Beyaz bir toz görünümündeki alümina, elektroliz işleminin yapılacağı hücre adı verilen özel reaktörlere alınır. Burada amaç, alüminyumu oksijenden ayırmaktır. Elektroliz işlemi için 4-5 volt gerilimde doğru akım uygulanır. Dipte biriken alüminyumun alınması ile işlem tamamlanır. Şekil 1.2. 'da alüminadan alüminyum üretiminin proses akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Alüminyum Eldesi

(http://mineralproses.com/index.php?option=com_content&task=view&id=108&Itemid=60)

Alüminadan alüminyum üretimi redüksiyon elektrolizi ile gerçekleştirilmektedir. 19.yüzyılın ortalarında Saint Claire Deville, alüminyum oksidin bir kriyolit (Na_3AlF_6) tipi sıvı fazdan elektroliz yoluyla redüklenebileceğini gösterdikten sonra uygulamaya konan ve Hall-Heroult prosesi adı altında tanınan işlem genelde günümüzde halen uygulanmaktadır.

Banyonun tabanı ve kendisi karbon bloklardan yapılmıştır. Bu bölüm aynı zamanda hücrede katot görevini yapmaktadır. Buradan akım girişi alüminyum baradan olmakta ve banyo tabanınca katot barası olarak çelik kullanılmaktadır. Anot olarak karbon bloklar kullanılır. Anotlara akım iletimi alüminyum baradan olup anotla bağlantı çelikten yapılmaktadır. Banyo tabanı ısı kaybını önlemek amacıyla refrakter malzeme ile izole edilmiştir. Banyonun tümü bir çelik çerçeve içinde bulunmaktadır. Elektrolit içinde çözülmüş olarak ortalama %5 civarında Al_2O_3 içeren kriyolit (Na_3AlF_6) çözeltisidir. Elektrolit sıcaklığı $950-970^\circ\text{C}$ civarındadır. Bunun için gerekli ısıyı elektrik enerjisi sağlar. Anot, sıvı elektrolit içine daldırılmıştır. $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ikili denge diyagramında ötektik nokta 962°C de yaklaşık %10-11 Al_2O_3 civarındadır. Gerek elektrolitin iletkenliğini yükseltmek, gerekse de erime sıcaklığını düşürmek için işletmeden işletmeye değişen cins ve miktarda olmak üzere %2-7 LiF ve %2-3 MgF_2 ilave edilmektedir. Bu son katkılardan LiF iletkenliği artırıcı etki yapar ve yoğunluğun düşmesine etkilidir.

Erime sıcaklığında elektrolitin yoğunluğu $2,1 \text{ g/cm}^3$ kadardır. Banyodan akım geçmeye başlamasıyla alüminyum oksit parçalanır. Sıvı halde edilen alüminyumun yoğunluğu $2,3 \text{ g/cm}^3$ olduğundan elektrolitten daha ağırdır ve banyonun tabanında toplanarak aynı zamanda katot görevi yapar.

Genel olarak, ağırlıkça 4 birim boksitten 2 birim alümina ve 2 birim alüminadan da 1 birim alüminyum elde edilir. İlk zamanlarda üretilen birincil alüminyumun her tonu için 42.000 kwh olan enerji sarfıyatı, günümüzde ortalama 16.500 kwh değerine düşmüştür. Bu değer, en yeni teknoloji ile çalışıldığında 13.000 kwh/t olmaktadır.

Yukarıda sözü edilen işlemler ile elde edilen alüminyum birincil alüminyum (primer alüminyum) olarak tanımlanır (<http://www.kenyil.sakarya.edu.tr/aluminyum.pdf>).

1.4. Alüminyumun Endüstriyel Kullanımı

Alüminyumun dünyadaki kullanımı, hem miktar hem de değer olarak demirden sonra gelir. Saf alüminyumun çekme dayanımı düşük olmakla birlikte, bakır, çinko, magnezyum, manganez ve silisyum gibi pek çok elementle alaşımlandırılarak mekanik özellikleri geliştirilebilir. Yüksek dayanım/ağırlık oranlarından ötürü alüminyum alaşımları, uçak ve uzay araçlarının vazgeçilmez bileşenleridir. Alüminyum kullanımının endüstrilere göre gruplandırılması şu şekilde özetlenebilir. (Henley, 1982; Altan ve ark., 1987).

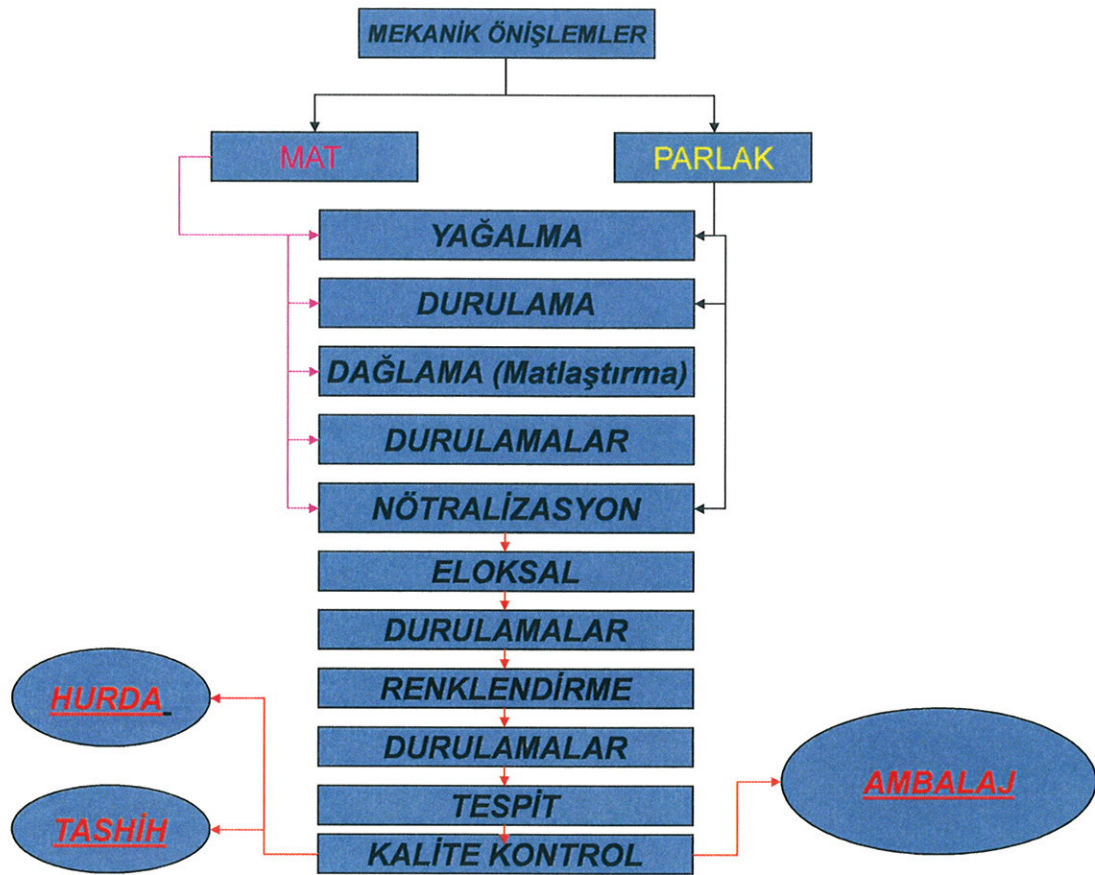
- İnşaat
- Ambalaj
- Taşıt Araçları
- İletken olarak
- Mühendislik Uygulamaları
- Su arıtma
- Dayanıklı tüketim aletleri (cihazlar, mutfak araç gereçleri, vs.)

- Makine imalatı
- Yüksek saflıkta alüminyum, elektronik ve CD lerde
- Toz haline getirilmiş alüminyum boyalara gümüşümsü renk vermede kullanılır. Alüminyum pulcukları (özellikle ahşap boyamada), astar boyalarına da katılabilir. Böylece kurumayla birlikte alüminyum pulcuklar su geçirmez bir tabaka oluşturur.
- Kolay şekillendirilebilir oluşu ve yüksek ısı iletkenliğinden ötürü, yeni bilgisayarların CPU'larının ısı uzaklaştırıcılarında alüminyum kullanılır. Bakır ısı uzaklaştırıcıları daha küçük olmalarına karşın daha pahalı ve yapımları daha zordur.
- Alüminyumun çok hızlı oksitlenme özelliği, katı roket yakıtı olarak ve diğer piroteknik kompozisyonların üretiminde kullanılmasına yol açar.

1.5. Alüminyumun Yüzey İşlemleri

Yüzey işlemleri, ürünün estetik görünümünü iyileştirmek ve/veya korozyon ve aşınmaya karşı direncini arttırmak için yapılır. Ayrıca, alüminyum profilin, ısı emme veya yansıtma ile elektriksel özellikleri de yüzey işlemleri ile değiştirilebilir.

Birçok yüzey işlem prosesi öncesinde, yüzeyi hazırlamak amacı ile "yüzey ön işlemleri (yüzey hazırlama)" uygulanır. "Yüzey ön işlemleri" ile yüzeyin dekoratif görünümünü değiştirilebileceği gibi, esas yüzey işlemle oluşturulacak tabakanın iyi tutunması için yüzeyin tutunma kabiliyeti geliştirilebilir. Yüzeyin dekoratif görünümünü değiştirmeye yönelik olan işlemler, mekanik veya kimyasal olabilirler. Şekil 1.3.' de bir proseste yüzey işlemlerin akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Eloksal prosesinde yüzey işlemlerin akış şeması (Altan ve ark., 1987).

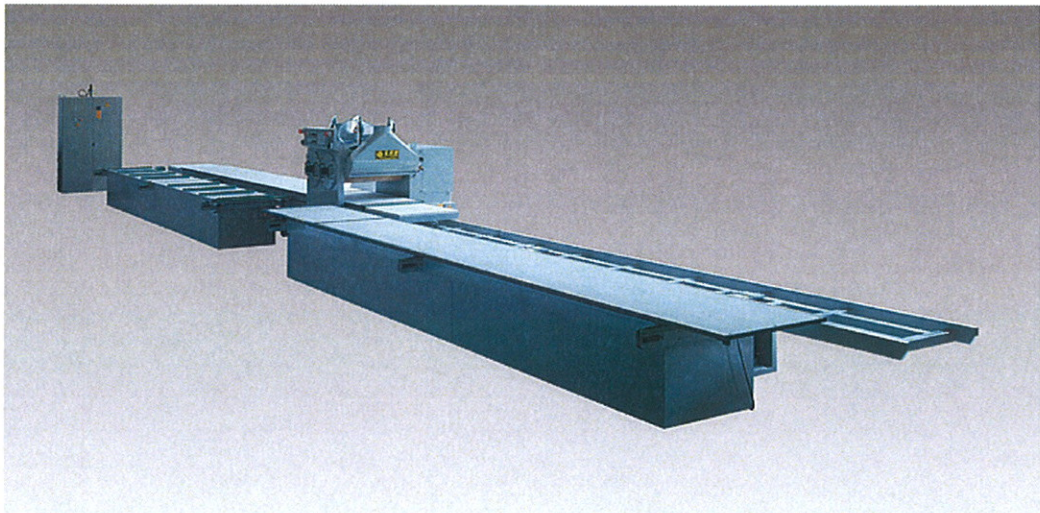
1.5.1. Mekanik Önışlemler

Mekanik işlemler arasında polisaj (parlatma), satinaj, çapak alma veya kumlama gibi işlemler sayılabilir. Çapak alma ve kumlama gibi işlemler daha ziyade küçük parçalar için uygulanır. Polisaj ve satinaj işlemleri ise genellikle profillere uygulanır. Satinaj işlemi sonucunda özellikle ekstrüzyon çizgilerini kamufle etme ve/veya kimyasal matlaştırmayı kolaylaştırmaya yönelik, kullanılan fırça tellerinin kalınlığına bağlı olarak, hafif çizgiler oluşturulur. Polisaj işlemi sonucunda parlak bir yüzey elde edilir (Sheasby, 2006; Altan ve ark., 1987).

1.5.1.2. Polisaj

Alüminyum profillerin yüzeylerinin, özel hazırlanmış bezlerden yapılan fırçalar ile ve özel imal edilmiş bir cila yardımıyla parlatılması işlemidir. Parlak eloksal yüzeyli profiller bu işleme tabi tutulurlar. Bu işlem için büyük çaplı işletmelerde Şekil 1.4.'de gösterilen polisaj makineleri kullanılır. Polisaj işleminde dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır (Sheasby, 2006; Altan ve ark., 1987).

- Kimyasal parlatma ile polisaj parlatma işlemi farklı işlemi farklı işlemlerdir.
- Parlatma işlemi için otomatik makineler veya el polisajı kullanılır.
- Parlatma yapılacak yüzeyler polisaj tablasına paralel olarak birbirine zarar vermeyecek şekilde dizilmelidir.
- Polisaj fırçaları parlatılacak yüzeye uygun olmalıdır.
- Parlatmada kullanılacak cilanın akışkanlığı ve polisaj fırçalarının parlatılacak yüzeylere yapacağı baskı iyi ayarlanmalıdır.
- Polisaj işleminde kullanılacak cilanın, kimyasal yapısı itibariyle alüminyum tozları ve alüminyum oksit ile birleştiğinde yanıcı, parlayıcı ve patlama özelliği bulunduğu için, çevre temizliği ve kalıntıların toplanmasına dikkat edilmelidir.



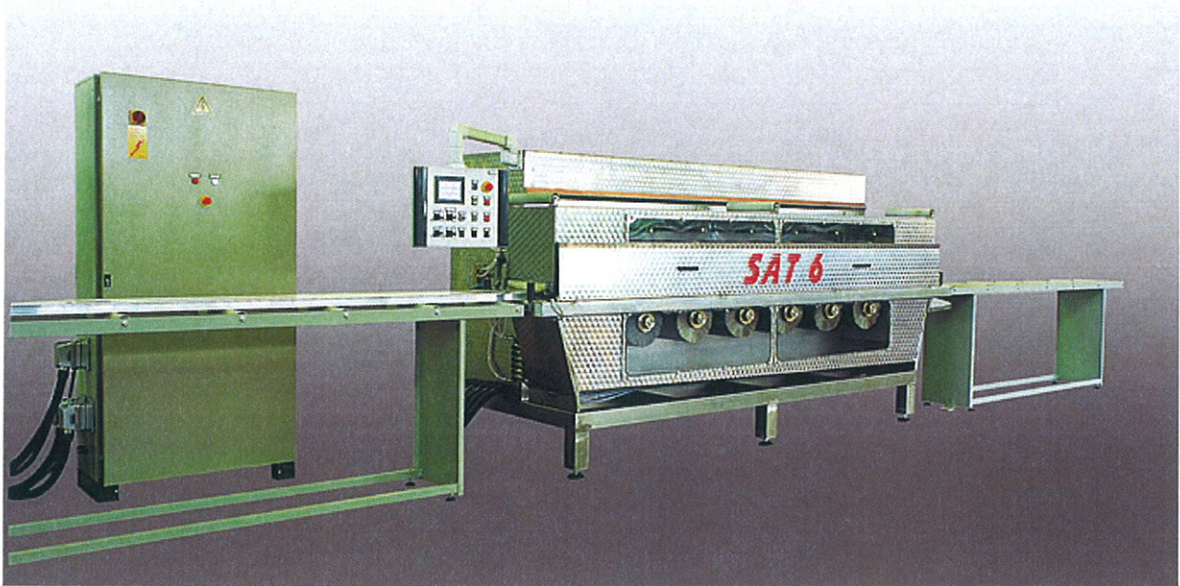
Şekil 1.4. Polisaj makinesi.

1.5.1.3. Satınaj

Ekstrüzyon yüzey kalitesi bozuk mat yüzeyli profiller için uygulanır. Özel olarak hazırlanmış, paslanmaz çelik tellerden daire şeklinde imal edilmiş fırçalar kullanılır. Satınaj işleminde dikkat edilmesi gerek hususlar şunlardır (Sheasby, 2006; Altan ve ark., 1987).

- Ekstrüzyon yüzey kalitesine göre, tel fırça seçimi ve profil yüzeyine yapılacak baskı iyi ayarlanmalıdır. İnce telli, kalın telli, yumuşak veya sert dokulu fırçalar kullanılabilir.
- Satınaj esnasında sürtünmeden kaynaklanan ısının giderilmesi için sulu soğutma devresi mutlaka çalıştırılmalıdır.
- Satınaj yapılan ürünlerin bünyesindeki suyun süzülmesi için, eğimli olarak dizilmesi ve fazla bekletilmeden imalata alınması gerekmektedir.

Satınaj işlemi Şekil 1.5.'de gösterilen satınaj makinelerinde yapılır.



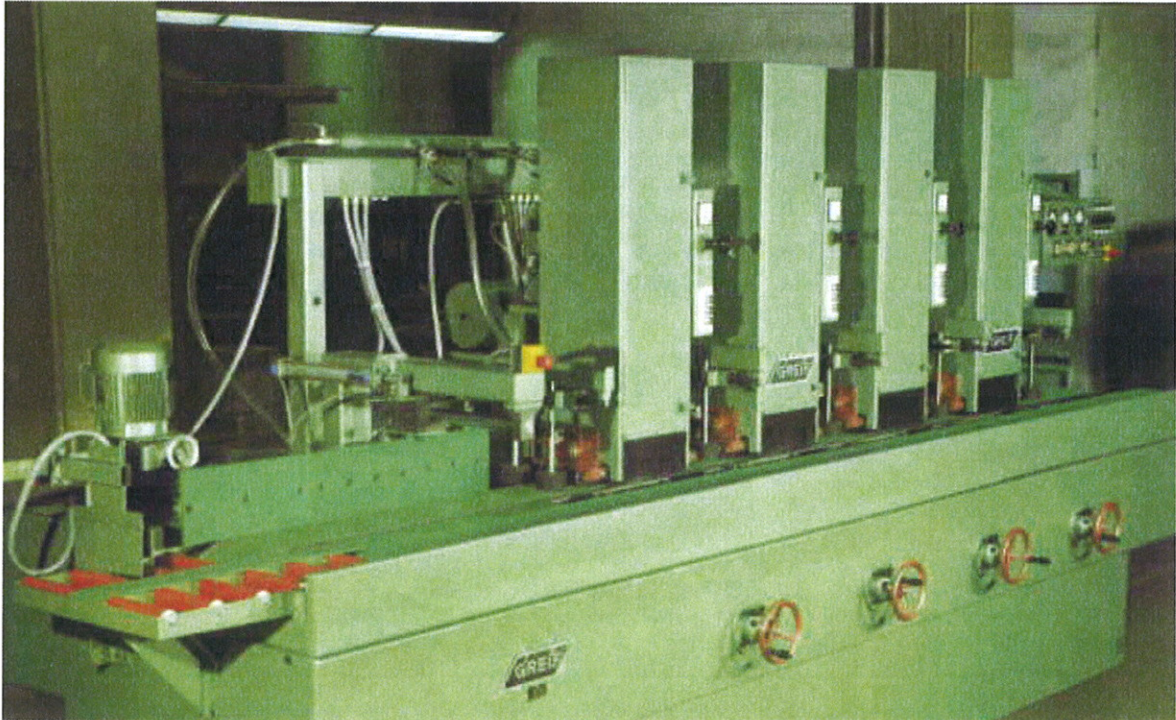
Şekil 1.5. Satınaj makinesi.

1.5.1.4. Zımparalama

Ekstrüzyon yüzey kalitesi çok bozuk (çizik, yırtık, pütürlü v.b. gibi) profillerin hatalarının kapatılmasında veya özel olarak zımpara yüzey kalitesi istenildiğinde profillere zımpara işlemi uygulanır. Zımpara işleminde dikkat edilmesi gerek hususlar şunlardır (Sheasby, 2006; Altan ve ark., 1987).

- Satınaj işlemlerindeki birçok uygulama, zımparalama içinde geçerlidir.
- Zımparalama işlemlerinde muhtelif kalınlıklardaki (120, 180, 200, 400 kum v.b. gibi) bant zımparalar kullanılır. Bu işlemde de yüzeye uygulanan baskı iyi ayarlanmalı ve profil yüzeyinde fazla derin olmayan dekoratif bir görünüm elde edilmelidir.

Zımparalama işlemi Şekil 1.6.'de gösterilen zımpara makinelerinde yapılır.



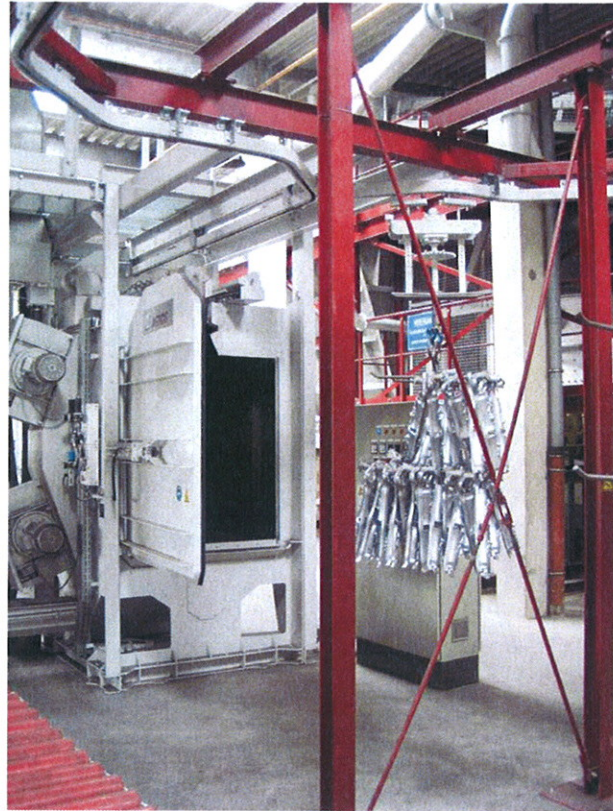
Şekil 1.6. Zımpara makinesi.

1.5.1.5. Kuşlama

Alüminyum profil yüzeyinin eloksal sonrasında mat (saten) görünüm kazanması için yapılan kostikle aşındırma işleminden önce uygulanacak kuşlama prosesi ile daha özel mat bir görünüm elde edilir. Kuşlama işleminde dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır (Sheasby, 2006).

- Kuşlama işlemi öncesi ve sonrasında profillerin çıplak elle tutulması sakıncalıdır.
- Profil yüzeyindeki hatalar (çizik, yırtık, pütürlü v.b. gibi) kuşlama işlemine geçmeden önce zımparalama veya satinaj işlemiyle giderilmesi gereklidir.
- İstenen yüzey görünümüne göre kum seçimi yapılmalı ve prosesin çalışma şartları (homojen kum dağılımı, profillerin proses süresi v.b. gibi) iyi ayarlanmalıdır.

Kuşlama işlemi Şekil 1.7.'da gösterilen kuşlama makinelerinde yapılır.



Şekil 1.7. Kuşlama makinesi.

1.5.2. Kimyasal Önişlemler

Kimyasal önişlemler, sonuçta istenen yüzey kalitesine göre seçilir. Sonuçta mat yüzey elde etmek için sodyum-hidroksit içeren çözeltilerde matlaştırma (kostikleme) yapılırken, parlak yüzey eldesi için de asit içeren çözeltilerle kimyasal daldırma veya elektrokimyasal parlatma metotları kullanılır. Parlatma için kullanılan çözeltilerde, fosforik, sülfürik, nitrik, kromik asitlerin tamamı veya birkaçı bulunabilir. Kimyasal önişlemler, birkaç etaptan oluşur. Matlaştırmaya yönelik kostikleme veya parlatma işlemlerinden önce, yüzeye aşındırıcı etkisi bulunmayan bir temizleyici (yağ alma) işlem uygulanır. Kostikleme veya parlatma işlemini ise, yüzeyde oluşacak reaksiyon kalıntılarını temizlemeye yönelik bir asitle temizleme işlemi takip eder (Sheasby, 2006; Altan ve ark., 1987).

1.5.2.1. Yağ alma

Genellikle, yağ alma çözeltileri, su-esaslı olup, karbonat, fosfat, ıslatıcı ajan ve bazen de bir kompleks yapıcı içeren bazik çözeltilerdir. Alternatif olarak, sülfürik veya fosforik asit ve bazı ilave kimyasallar içeren asidik bir çözelti de olabilir. Oda sıcaklığında çalışan, bazı hidrokarbon çözücüler içeren organik esaslı yağ alıcılar, özellikle mekanik yöntemle parlatılmış yüzeylerdeki polisaj cilasını temizlemekte yetersiz kalırlar (Sheasby 2006; Altan ve ark., 1987).

1.5.2.2. Matlaştırma

Alüminyum yüzeyinin matlaştırılması için genelde sud-kostik içeren çözeltiler kullanılır ve bu işleme "kostikleme" denir. Kostik banyosu, 60 °C civarında çalışır. Reaksiyon sonucunda, yüzey alanının her metrekaresinden 80-120 g alüminyum çözünerek çözeltiliye geçer. Çözeltiliye geçen alüminyum denge konsantrasyonunu aştığında, banyo dibine çöker. Kostik banyolarında, alüminyum konsantrasyonu önemlidir ve kontrol edilmelidir (Sheasby 2006; Altan ve ark., 1987).

1.5.2.3. Parlatma

Parlatma iki metotla yapılabilir: "Kimyasal parlatma", veya "Elektro-kimyasal parlatma". Kimyasal parlatmada en parlak yüzey alüminyumun önce mekanik polisaj işleminden geçirilmesi, sonra da 100 °C civarında çalışan ve fosforik, sülfürik, nitrik asit içeren çözeltilere (banyo), daldırılması ile elde edilir.

Elektro-kimyasal parlatma ise kimyasal parlatma banyosuna elektrik akımı (DC, doğru akım) verilerek yapılır. Bu banyolar; fosforik, kromik, sülfürik ve nitrik asitlerin karışımlarından hazırlanır (www.aluminyumsanayi.com/TimurUlucakCVTurnew.htm).

1.5.2.4. Nötralizasyon

Alüminyum içerisinde bulunan bakır, mangan ve silisyum gibi bazı elementler aşındırma banyosundan sonra profilin yüzeyinde siyah bir leke oluşturur. Bu lekeler eloksala girmeden önce giderilmelidir. Bunun için proseste genellikle %20'lik nitrik asit içeren nötralizasyon banyosu kullanılır. Bu banyoya özellikle düşük konsantrasyonlu hidroklorik asit ilavesi, daha temiz bir yüzey görünümü elde edilmesini sağlar. Ayrıca düşük konsantrasyonlarda dikromat, sülfürik asit veya kromik asitte bu işlem için kullanılabilir (Altan ve ark., 1987).

1.5.3. Alüminyumun Anodik Oksidasyonu (Eloksal)

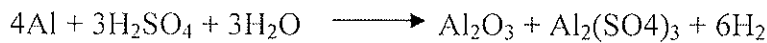
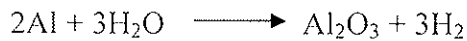
Alüminyumun yüzeyinde doğal olarak oluşan oksit filmi korozyona karşı oldukça koruyucudur. Bununla birlikte, alüminyum yüzeyinde elektrolitik olarak da oksit katmanı oluşturulabilir ya da mevcudu geliştirilebilir. Bu işleme eloksal ya da anodik oksidasyon adı verilir. Anodik oksidasyon işlemi ile alüminyum ve alaşımlarının yüzeyinde havada oluşan oksit filmi kalınlaştırılmış olur. Diğer metaller üzerinde de denetimli olarak alüminyum oksit oluşturularak bunların korozyona karşı direncini artırmak olanaklıdır.

Anodik oksidasyon işleminde metal uygun bir elektrolit banyosu (fosforik asit, sülfürik asit, kromik asit v.b.) içine anot olarak, güç kaynağının pozitif ucuna bağlanır,

katot ise karbon çubuk veya plaka, nikel, kurşun, paslanmaz çelik olabilir ve güç kaynağının negatif ucuna bağlanır. Doğru akım altında elektroliz işlemi yapılır. Anot olarak bağlanan metal yüzeyinde oluşan metal iyonları oksijenle tepkimeye girerek metal oksit oluşturur.

Eloksal, alüminyum için çok özel bir yüzey kaplamadır ve elektrokimyasal bir prosesle yapılır. Kaplanacak alüminyum elektroliz işleminin anodudur. Kontrol edilen bir akım (genellikle doğru akım DC) ve voltajla kaplanacak alüminyum ile uygun bir katot arasında, yine belirli bir süre için geçirilir. Bu süre oluşacak anodik oksit tabakasının kalınlığına göre belirlenir. İşlem sırasında ısı ortaya çıkar ve elektrolitin sıcaklığının sabit tutmak için bu ısının alınması gerekir.

Eloksal işlemi, katot ve anot arasında hareket eden elektrik akımının sülfürik asit elektrolit içerisinde sülfürik asidi parçalaması sonucu iki alüminyum iyonu ile üç oksijen iyonunun birleşmesi ile alüminyum üzerine Al_2O_3 (alüminyum oksit) oluşmasıdır. Bu reaksiyon esnasında hidrojen gazı ortaya çıkar. Bunun kimyasal formülasyonu ise:



Eloksal işlemi sırasında sıcaklık, katot ve anot arasındaki uzaklık, süre gibi ortam parametreleri kontrol altında tutulmalıdır (Sheasby 2006; Altan ve ark., 1987).

1.5.4. Elektrolitik Renklendirme

Eloksal işleminden sonra elektrolitik renklendirme işlemine geçilir. Elektrolitik renklendirmede banyo kimyasalı olarak bazı metal tuzlarının sulu çözeltisi kullanılır ve elektroliz yoluyla renklendirme yapıldığından banyo çevresinde ve orta bölgesinde

paslanmaz katotlar bulunur. Profiller banyoya konulduğunda, profil ile katotlar arasından alternatif akım geçirilir. Çözelti içindeki metal iyonları harekete geçerek eloksal tabakasına nüfus ederler. Bu yöntemde absorpsiyon yerine elektriksel güç kullanıldığından renk verici pigmentler tabakanın en derin sınırına profil yüzeyi ile eloksal tabakası ara sınırına kadar inerler. Böylece, elektrolitik yöntemle elde edilen renkler daldırma yöntemi ile de elde edilen renklere oranla fiziksel ve kimyasal etkilere karşı çok daha dayanıklıdır. En çok kullanılan elektrolitik renklendirme banyosu kalay sülfat ile hazırlanan analok renklendirme banyosudur. Kalay banyosunun en büyük avantajı üniform akım dağılımıdır. Banyoda özel olarak hazırlanmış asit içerisinde Sn^{2+} çözeltisi, Sn^{2+} 'nin Sn^{4+} 'e yükseltgenmesini engelleyen stabilizatör ve sülfürik asit kullanılır. Elektrolitik renklendirme işleminde renk tonlarında farklılık olmaması için başlangıçtan itibaren dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır (Sheasby 2006; Altan ve ark., 1987).

1. İşlem sırasında iletkenlik ve kontaklama mükemmel olmalıdır.
2. Montaj malzemelerinin alüminyumdan yapılmış olması gereklidir.
3. Kontrollerin hassas olması için elektolitin kimyasal yapısı standart olmalıdır.
4. Üniform bir renk elde etmek için eloksal tabakasının homojen olması gerekmektedir.
5. Renklendirmeden sonra, akım kesilir kesilmez, en kısa sürede numuneler elektrolitten çıkarılmalı ve fazla bekletilmeden nötr suda yıkanmalıdır.
6. Kullanılacak elektrotlar dikey olarak asılmalıdır. Elektrot malzemesi paslanmaz çelik olmalıdır.
7. Elektrolitik renklendirmede maksimum 20 V 50 Hz alternatif akım (AC) kullanılacaktır. Transformator, mutlaka tam sinüs dalgası üretmelidir.

1.5.5. Tespit İşlemi

Eloksal tabakasının ve gerekiyorsa renklendirmesinin ardından, gözeneklerin kapatılması amacı ile "tespit" işlemi yapılır. Böylece, eloksal tabakasının kimyasal ve fiziksel etkilere dayanıklı olması, renkli ise pigmentlerin dışarı taşmaması ve gözenekler

içine empüritelerin (küçük parçacıklar) girmemesi sağlanır. Tespit işlemi iki metotla yapılabilir:

1.5.5.1. Sıcak (Hidrotermal) Tespit:

Sıcak tespit, kaynama derecesindeki deiyonize su ile yapılır. Suyun pH değeri 5,5-6,5 arasında bulunmalı (asetik asit/amonyak kullanılarak ayarlanır) ve eloksal kalınlığının her mikronu için iki dakika beklenmelidir. Bazı katkı maddeleri ile bu süre mikron başına 1 dakikaya kadar indirilebilir. Bu katkı maddeleri genellikle Nikel esaslı bileşiklerdir, bununla birlikte daha çevreci zararsız maddelerde geliştirilmektedir.

İyi bir tespit sonrasında eloksal tabakasının yüzeyinde beyaz bir toz tabakası oluşur. Bu tabakanın silinerek temizlenmesi zahmetli bir işlem olduğundan, tespit banyosuna ilave edilecek bazı katkı maddeleri ile önlenmesi tercih edilmektedir. Ancak, tespit kalitesinin bozulmaması için, bu katkı maddelerinin miktarı ve ilave zamanı son derece dikkatle takip edilmelidir. Daha ender kullanılan bir sıcak tespit yöntemi de “su buharı” kullanmaktır (Altan ve ark., 1987).

1.5.5.2. Soğuk Tespit:

Bu metotta, deiyonize su ile birlikte nikel sülfat veya nikel florür esaslı kimyasal bileşiklerin oluşturduğu bir çözelti kullanılır. İşlem sıcaklığı 20-30 °C, süresi mikron başına bir dakikadır. Ancak, yapılan testler ve tecrübeler sonucunda, soğuk tespit, sıcak tespit kadar iyi sonuç vermediğinin anlaşılması üzerine, soğuk tespitten sonra 60–70° C sıcaklıkta bulunan su banyosunda tutulması ile daha iyi sonuçlar elde edildiği anlaşılmıştır. Soğuk tespit, banyonun kontrolü, özellikle natürel (beyaz) eloksalda renklenme oluşmaması açısından (yeşil), önem taşır.

Eloksal tespit işleminin sıcak veya soğuk işlemlerden hangisi ile yapılacağı, enerji ve kimyasal madde maliyetlerinin kıyaslanması, kalite faktörü ve tesisin günlük çalışma saati göz önünde tutularak belirlenmelidir (Altan ve ark., 1987).

1.6. Alüminyum Oksidin Elektrokimyası

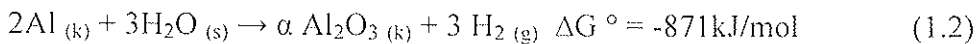
Alüminyumun elektrokimyasal olarak oksidasyonunun tarihçesi geçtiğimiz yüzyıla dayanır. Yıllardan beri anodik proses, kromik, sülfürik, okzalik asit gibi elektrolitler kullanılarak ele alınmıştır. Alüminyum ve alaşımlarını korozyondan korumak için ilk patent 1923'de Bengough ve Stuart tarafından alınmıştır (<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>).

Anodik oksidasyon, alüminyumun metalik görünüşünün korunduğu tek yüzey işlemidir. Anodik kaplamalar küçük ve muntazam gözeneklidir. Gözenek boyutu genelde anodik oksidasyon voltajına bağlıdır ve tipik olarak 1 nm/volt mertebesindedir.

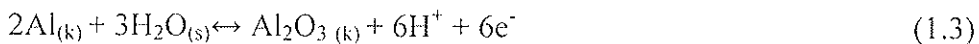
Değişik elektrolitlerin kullanımı 10~250 nm çapında gözenek elde etmeyi mümkün kılar. Yüzeyde, m² de 10²-10⁵ düzeyinde gözenek yoğunluğu elde edilebilir ve 100 µm'a erişen kalınlıkta anodik kaplamalar üretilebilir (Sheasby, 1993).

1.6.1. Anodik Oksidasyonun Termodinamiği

Atmosferde alüminyum üzerinde oksidin oluşumu için doğal reaksiyon ilerleyişi negatif Gibbs serbest enerji değişimi ile yorumlanır.



Eğer alüminyum elektrokimyasal anotlanırsa; (alüminyum) anotta oksit büyür.



Katotta hidrojen gazı oluşur.



Kompleks anyonların olmadığı kabul edilirse, Nernst eşitliği;

$$E = E^0 - (RT/zF) \ln Q \quad (1.5)$$

$$E = -1.550 - 0.0591 \text{ pH} \quad (1.6)$$

Eşitlik 1.6 ya göre anot elektrot (Al) daki reaksiyon termodinamik olarak pH değerine, ayrıca elektrolit türü ve derişimi ile sıcaklığa bağlıdır. Bu değer elektrolit ve sıcaklık ile belirlenir (<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>).

1.6.2. Anodik Oksidasyonun Kinetiği

Oksit filmi boyunca geçen akım yoğunluğu 1. 7 eşitliği ile verilebilir.

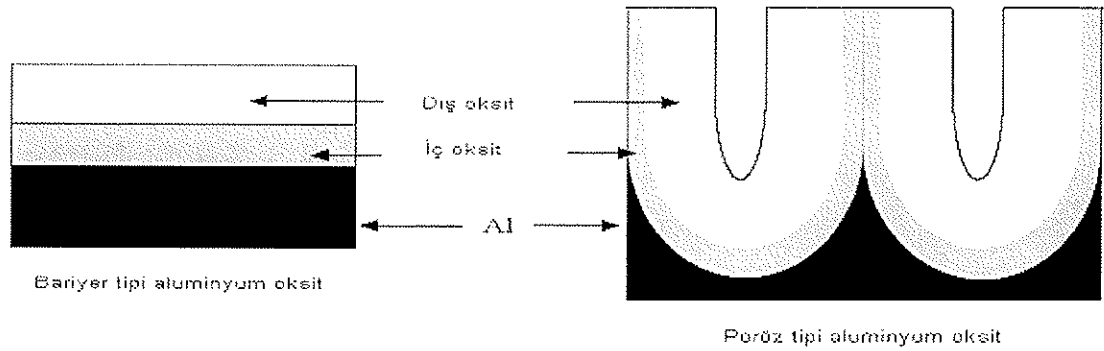
$$j = j_a + j_c + j_e \quad (1.7)$$

Burada j_a , j_c ve j_e akım yoğunluğuna sırasıyla anyonların, katyonların ve elektronların katkılarını göstermektedir. Aluminyum oksitin elektronik iletkenliği çok düşük olduğundan yük aktarımında iyonik akım yoğunluğu ($j_i = j_a + j_c$) baskındır. İyonik akım yoğunluğu, j_i , ve elektriksel alan, E , arasındaki bağıntı Guntherschultze-Betz eşitliği ile verilir.

$$j_i = j_0 \exp(\beta E) \quad (1.8)$$

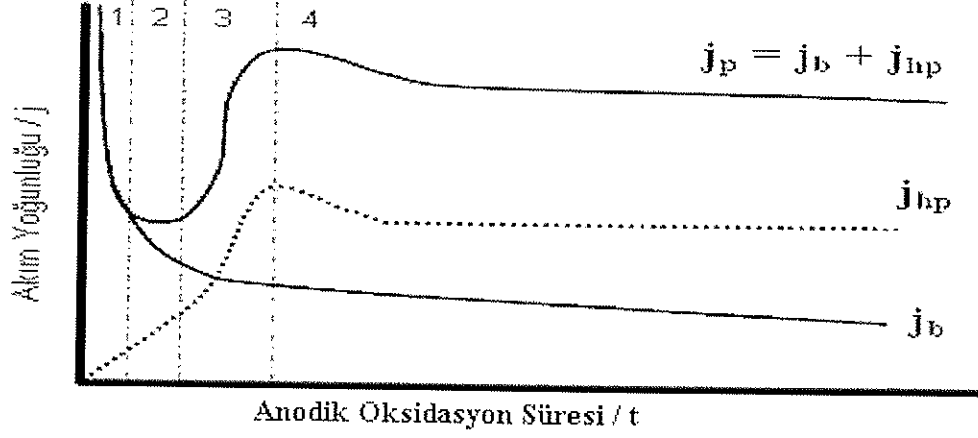
Burada j_0 ve β sıcaklık ve metale bağlı parametrelerdir. Alüminyum oksit için, elektriksel alan E , 10^6 - 10^7 V/cm, j_0 , 1×10^{-16} - 3×10^{-2} mA/cm² ve β , 1×10^{-7} - 5.1×10^{-6} cm/V dur. Guntherschultze-Betz eşitliğine dayanarak film oluşumunun hız-sınırlayan basamağı metal/oksit arayüzeyinden, çözelti derinliklerine veya oksit/elektrolit ara yüzeyine iyonik taşıma ile belirlenir.

Birçok faktörlere, özellikle elektrolite bağlı olarak iki çeşit anodik film oluşabilir. Bariyer tip filmler nötr borik asit, amonyum borat, tartarat ve etilen glikoldeki amonyum tetraborat gibi bütünü ile çözünmeyen elektrolitlerde ($5 < \text{pH} < 7$) oluşabilir. Poröz tipi filmler sülfürik, fosforik, okzalik ve kromik asit gibi biraz çözünen elektrolit içinde oluşturulabilir. Oluşan anodik filmler Şekil 1.8. de gösterilmiştir.



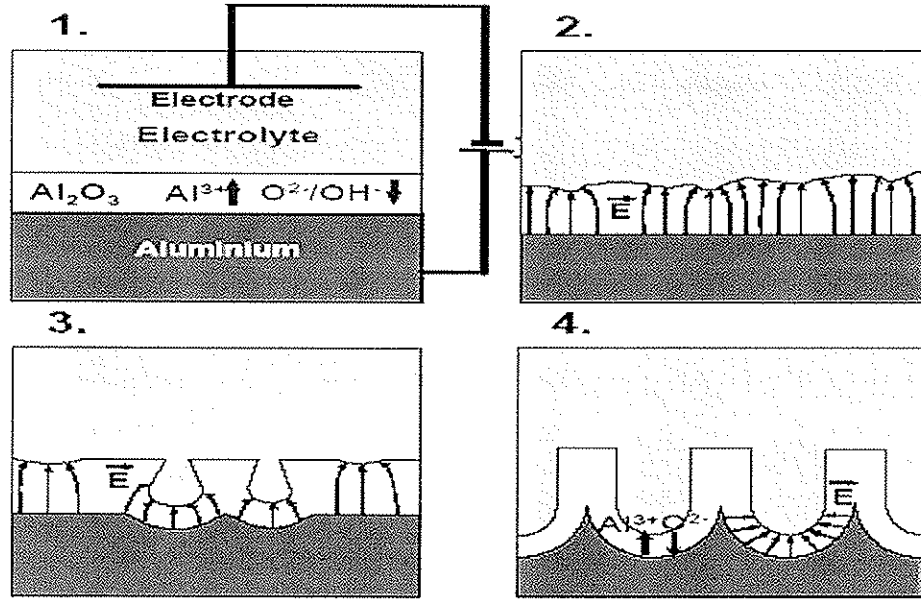
Şekil 1.8. Koruyucu ve poröz tip alumina için şematik diyagram (<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>).

Koruyucu tip alumina filmindeki uygun anodik oksidasyon voltajına karşılık olarak elde edilebilen en fazla kalınlığın $1\mu\text{m}$ 'den daha az olduğu söylenir. Sınır voltajının üzerinde filmin dielektrik olarak bozulması meydana gelir. Diğer yandan poröz alumina filminin kalınlığı zamandan bağımsız olduğu için koruyucu tip filmdeki kalınlıktan daha kalın bir film gözlenebilir (<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>).

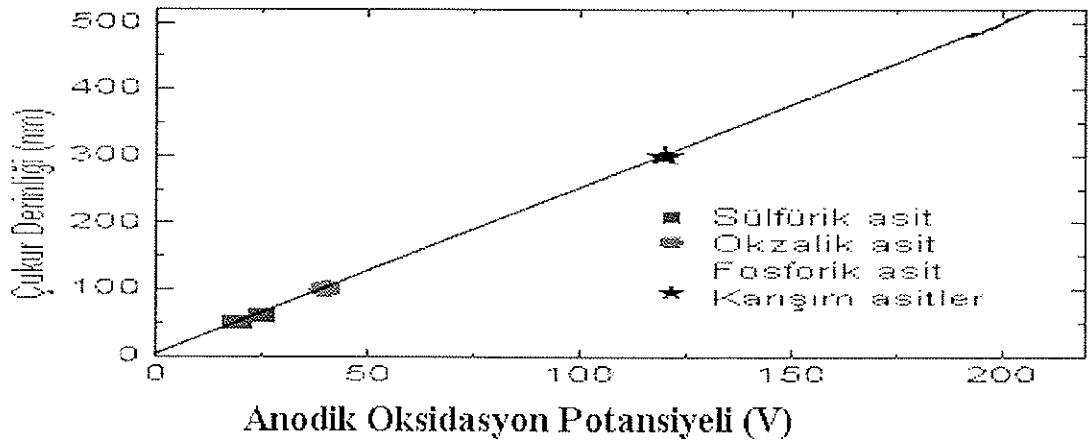


Şekil 1.9. Sabit voltajda başlangıç büyümesi (<1 saat) sırasındaki akım yoğunluğu eğrisinin şematik diyagramı (<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>).

Şekil 1.9'da j_b ve j_p sırasıyla koruyucu film ve poröz film için akım yoğunluğunu gösterir. j_{hp} hipotetik (varsayılan) akım yoğunluğunu belirtir genellikle j_p ve j_b arasındaki farktır. Şekil 1.10.'de her iki anodik filmin oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Anodik oksidasyon işleminin başındaki gözenek oluşum mekanizmasının şematik diyagramı. 1. bölge tüm alan üzerinde koruyucu oksit oluşumu; 2. bölge yüzey dalgalanmasından kaynaklanan bölgesel alan dağılımı; 3. bölge elektriksel alan ve/veya sıcaklık alan çözülmesi tarafından por oluşumu tarafından gözenek oluşması; 4. bölge kararlı por büyümesi görülmektedir (<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>).



Şekil 1.11. Anodik oksidasyon işleminde uygulanan potansiyele ile değişen por aralığı (<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>).

Şekil 1.6 kendiliğinden düzenlenen poröz alumina yapılarının sadece özel şartlar altında oluşacağını gösterir. Örneğin, Şekil 1.5’de görüldüğü gibi çukur derinliği 50, 65, 100, 420 nm olan yapılar sırasıyla sülfürik asitte 19 ve 25 V’da, okzalik asitte 40 V’da, fosforik asitte 160 ve 195 V’da oluşur (<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>).

1.7. Alüminyum Oksit Oluşumunu Etkileyen Parametreler

- **Potansiyel:** Eloksal işleminde potansiyelin artışı oksit gözenek sayısının azalmasına neden olur. Bu aynı zamanda kaplamanın sertliğini artırır. Bu durumda meydana gelen ısı enerjisi artar ve fazladan soğutmaya ihtiyaç olur. Ayrıca yüksek voltajda daha donuk bir oksit film elde edilir. Eğer parlak görünüm elde edilmek isteniyorsa, düşük voltajlarda çalışmak gerekmektedir.
- **Elektrolit tipi ve konsantrasyonu:** Kromik asit eloksali, daha çok uçak sanayinde kullanım yeri bulmuştur. Bu eloksali tabakası ince olmasına rağmen (5- 10 mikron), korozyona karşı çok dayanıklıdır. Alüminyum komponentlerin perçin ile birleştirildiği yapılarda kromik asit araya girse bile korozyon problemi görülmez. Ayrıca, kromik asit eloksali, alüminyum yüzeyinde bulunabilecek çatlak ve hataları gösterdiğinden, uçak imali gibi önemli bir konuda bir bakıma kalite kontrol prosesi görevi görür.

Kromik asit eloksalinin diğer bir uygulaması da, AA6063 (AlMgSi0,5) alüminyum alaşımından yapılan yün örgü şişlerinin kaplanmasıdır. Bu proseste, 40°C’ de, % 3 lük Kromik Asit elektroliti, 0-50V arasında değişken voltaj, 0,3- 0,8 A/dm², 50 dak süre ile uygulanır ve 4-8 mikron kalınlığında eloksali tabakası elde edilir. Daha yüksek konsantrasyon (%10), daha yüksek sıcaklık (50 °C) ve 40V sabit akım şartlarında daha kalın ve opak tabaka elde edilir.

Fosforik asitle yapılan eloksali işleminde, 150 g/l fosforik asit (H₃PO₄), 20- 25 °C, 1,0-1,5 A/ dm² akım yoğunluğu kullanılır. Bunun için eloksali banyo şartlarına bağlı olarak, 30-70V gerilimde doğru akım gerekir.

Fosforik asitle elde edilen eloksal tabakası, boyama ve “adhezif bonding” işlemleri için bir yüzey hazırlama görevi gördüğü gibi ayrıca filtrasyon membranlarının üretiminde kullanılır.

Mimari ve dekoratif eloksal işleminde sülfürik asit elektroliti kullanılır. Tipik bir eloksal banyosunda, 160/170 g/l H₂SO₄ bulunur ve 18/20 °C arasında 1,5 A/ dm₂ doğru akım uygulanır. Banyonun konsantrasyonuna, sıcaklığına ve alüminyum bileşimine bağlı olarak voltaj 17-19 V arasında değişir. Tabaka oluşma hızı, dakikada 0,5 mikrondur. Mimari uygulamalarda, istenen eloksal tabakası kalınlığı, bina dışında 20-25 mikron, bina içinde 10-15 mikrondur. Elokسال kalınlığı arttıkça, parlak görünüm azalır. Tabaka kalınlığı, kullanma yerine göre seçilmelidir. Bir otomobil farı 3 mikron, otomobil yan çıtaları 7-10 mikron eloksal kaplanır.

Sert eloksal işlemleri, endüstriyel uygulamalar için yapılır. Çeşitli mühendislik uygulamaları için alüminyum üzerine son derece sert, sürtünmeye dayanıklı bir tabaka istendiğinde, 5–10 g/l H₂SO₄, 30-80 V doğru akım, ve 0 °C sıcaklıktaki şartlarda eloksal yapılır. Sert eloksal tabakaları, 25–150 mikron kalınlıkta olabilir.

Borik asit ve tartarik asit ile hazırlanan elektrolitlerle yapılan eloksal tabakası gözeneksiz bir yapıya sahip olduğundan, bunlara “bariyer elektroliti” adı verilir. Bu tip eloksal yüksek sıcaklıkta (70- 100 °C) yapılır. Elokسال tabakasının kalınlığı uygulanan voltaja bağlıdır. (14- 15 Angstrom/V). Tipik olarak, 80 °C’ de, % 3 lük tartarik asit elektrolitinde 5 dk süre ile 120 V doğru akım uygulandığında, 1600 Angstrom kalınlığında bir anodik oksidasyon filmi oluşur. Bariyer eloksalı, elektronik kapasitör ve alüminyum trafo bobinleri gibi elektrik yalıtkanlığı istenen uygulamalarda kullanılır.

- **Sıcaklık:** Sıcaklığın yüksek olması oluşan oksit tabakanın yanmasına neden olmaktadır. Bunu dengelemek için elektrolitin konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun değiştirilmesi gereklidir. Ayrıca sıcaklık artışını anodik oksidasyona tabi tutulan malzemenin yüzey alanını azaltarak engelleyebiliriz (<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>; Altan ve ark., 1987).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

El-Magd yaptığı çalışmada anodik oksidasyon ve renklendirme işlemini tek aşamada gerçekleştirmiş ve bu kısıtlı bir renk skalasına neden olmuştur. Geniş bir renk skalası için yüksek akım, yüksek voltaj ve uzun zaman harcamak gereklidir ve bu oldukça masraflı olmuştur. Bu nedenden daha fazla renk için iki aşamalı sistem kullanılmıştır. Gümüş nitrat kullanılarak yapılan renklendirme işlemlerinde monokarboksilik ve dikarboksilik asitlerin etkileri incelenmiştir (El-Magd, 1998).

Alüminyum alaşımların sülfürik asit içinde anodik koruma işlemi iki farklı konsantrasyondaki nikel asetat, seryum asetat ve yitrium asetat çözeltilerinde iki farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Aynı alüminyum alaşımlar Boeing'in Borik Sülfürik Asit Anotsal Koruma (BSAA) yöntemi uygulanarak seyreltik kromat çözeltilisinde gerçekleştirilmiştir. Kaplanan oksit tabakasının özellikleri ve 0,5 M NaCl içinde değişimi elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak izlenmiştir. Por direnci ve geçirgenlik, maruz bırakma zamanının fonksiyonu olarak 14 gün boyunca impedans spektrometresi ile belirlenmiştir. Bekleme zamanı sonunda, pürüzlü anotlanmış yüzey alanı görsel olarak incelenmiştir (Mansfeld ve ark., 1997).

2024-T3 ve 7075-T6 alüminyum alaşımların, sülfürik asit elektrolitinde, sabit potansiyelde anodik oksidasyon uygulamalarına borik asit ilavesinin etkilerini incelenmiştir. 50 g/L borik asit derişiminde anodik oksidasyon akımı zamana karşı bağımsızlık göstermiştir. Alaşımların yüzeylerinde oluşan film yapıları, yüzey hazırlama tekniklerinden etkilenmiştir. Bu çalışma borik asitin 7075-T6 alüminyum alaşımının anodik oksit kalınlığına, yapısına ve korozyon direncine etkisinin önemsiz olduğunu göstermiştir. Tuz spreyi deneyleri, sülfürik asitte ve karışım asitlerde oluşturulan anodik oksitin korozyon direncinin kromik asitle yapılan önceki çalışmalara benzer olduğunu göstermiştir (Thompson ve ark., 1999).

Mozalev ve ark., %99,99 saflıktaki Al elektrotlara 293°K'de 10-400 mA/cm² sabit akım yoğunluklarında 0,4 mol/dm³ H₂C₂O₄ elektrolitinde anodik oksidasyon işlemi uygulamışlardır. Anodik oksitin yapısını SEM ile aydınlatmışlardır. Anodik oksidasyon işlemi uygulamasında elektroliti karıştırmanın etkisini incelemişlerdir. Ayrıca elektrolite

farklı konsantrasyonlarda NH_4F ilave ederek anodik oksidasyon voltajı üzerine etkilerini belirlemişlerdir. NH_4F çözünmesiyle oluşan F^- iyonlarının H^+ iyonlarıyla HF molekülü oluşturduğunu ve HF 'lerin anodik oksitteki porları tıkadığını belirlemişlerdir (Mozalev ve ark., 2001).

Uzay araçlarını kaplama amacıyla anodik alüminyum oksit oluşumunu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla alüminyum sülfürik asit çözeltisinde anodik oksidasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Kaplamanın optik özelliklerinin, film kalınlığına ve çeşitli anodik oksidasyon işlem basamaklarına (parlatma zamanı, oksidasyon potansiyeli, elektrolit sıcaklığı) bağlı olduğunu belirlemişlerdir. En uygun oksidasyon potansiyelini 10V; en uygun kaplama sıcaklığını 20°C olarak belirlemişlerdir (Luo ve ark., 2002).

Sülfürik asit anodik oksidasyon işleminde molibdatın konsantrasyonuna bağlı olarak Al_2O_3 oluşumunu ve korozyon davranışlarını incelenmiştir. 150 g/L H_2SO_4 çözeltisine farklı konsantrasyonlarda Na_2MoO_4 (0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 M) ilave ederek anodik oksidasyon çözeltisi oluşturulmuştur. 2024 Al alaşımlar dönüşümlü voltametri yöntemiyle anodik oksitle kaplanmıştır. Oluşturulan kaplama kalınlığı SEM ile tespit edilmiştir. Artan molibdat konsantrasyonu ile anodik film kalınlığı belirgin bir artış göstermiştir. Anodik oksidasyon uygulanan alüminyum örneklerin NaCl çözeltisinde akım potansiyel davranışlarını incelemişlerdir. 0,01 M'dan 0,1 M'a kadar molibdat içeren anodik oksidasyon çözeltisinde oluşturulan örneklerin korozyon potansiyellerinde çok fazla değişim gözlenmezken, 0,2 M ve 0,5 M'lık çözeltilerde aynı işlemlerle oluşturulan anodik oksit kaplamanın korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere ulaştığını belirlemişlerdir. Ayrıca bu örnekler için EIS sonuçları, anodik oksitin bariyer tabaka direnç değerinin molibdat konsantrasyonuna bağlı olarak arttığını göstermiştir (Moutarlier ve ark., 2003).

Jagiminas ve ark., anodik oksidasyon elektrolitlerinden, sülfürik, okzalik, fosforik, kromik ve borik asitleri kullanarak alüminyumun anodik oksidasyon işlemi sırasında bu asit çözeltilerine ilave edilen Cu, Ni, Co ve Sn tuzlarının elektrot yüzeyindeki porlara birikimini incelemişlerdir. AC potansiyeli altında oluşturulan poröz Al_2O_3 'ün özellikleri, metalin bu potansiyelde iyonlaşmasına bağlı olarak değişir. Çözeltinin pH'ı düştükçe oksitteki por sayısı artmaktadır. Voltametik ve kronopotansiyometrik tekniklerin

kullanıldığı çalışmada alüminyum oksit porlarının alt kısmında metal iyonları indirgenmeden önce hidrojen iyonları indirgenerek $H_{2(g)}$ oluşmaktadır. Bu durum çözeltilerin asidik olmasından kaynaklanmaktadır (Jagiminas ve ark., 2003).

Domingues ve ark., çalışmalarında Borik Sülfürik Asit Anotsal Koruma (BSAA) yöntemini uygulamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, alüminyum yüzeyindeki oksit tabakasının fiziksel yapısı yalnızca banyo özelliklerinden değil, aynı zamanda alüminyum alaşımların türünden de etkilenmiştir. Örneklerin korozyon dirençleri geleneksel kromik asit anodik koruma yöntemiyle elde edilen sonuçlardan farklı bulunmamıştır (Domingues ve ark., 2003).

Farklı elektrolit çözeltileri kullanılarak anodik oksidasyon işlemi ile oluşturulan poröz Al_2O_3 'in yapısı incelenmiştir. Al_2O_3 'in porlarına nadir toprak elementlerini (Tb, Eu) biriktirerek fotoluminesans yöntemiyle oksit yapısını karakterize edilmiştir. Anodik oksidasyon işlemi inorganik asit çözeltisinde gerçekleştirildikten sonra toplanan örneklerde yalnızca nadir toprak elementlerinin iyonlarına ait floresans gözlenirken, organik asit çözeltilerinde oluşturulan oksitin porlarına toplanan örneklerde iki beklenmedik floresans gözlenmiştir (429 nm ve 491 nm) (Azevedo ve ark., 2004).

Moutarlier ve ark., 2024 Al alaşımın, kromik asit çözeltisindeki anodik oksidasyon işlemine okzalik asitin etkisini incelenmişlerdir. Ayrıca anodik oksidasyon işleminde sıcaklığın etkisini belirlemişlerdir. 0,5 M kromik asit çözeltisine farklı derişimlerde (0; 0,01; 0,02; 0,03 M) okzalik asit ilave edilerek hazırlanan çözeltilerde alaşımın açık devre potansiyelinin (E_{ocp}) zamanla değişimini izlemişlerdir. Okzalik asit derişimi arttırıldığında E_{ocp} değeri azalmıştır. Bu durumu kromik asit çözeltisine okzalik asit ilave edildiğinde ortamda bulunan Cr^{6+} iyonlarının Cr^{3+} iyonlarına dönüşmesine bağlamışlardır. Aynı konsantrasyonda, sıcaklığın $20^{\circ}C$ 'dan $40^{\circ}C$ 'a arttırıldığı anodik oksidasyon işlem koşullarında E_{ocp} değerinin yaklaşık 10 mV azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca anodik oksidasyon çözelti bileşimindeki okzalik asit konsantrasyonu arttıkça anodik oksit tabakasının kalınlığının arttığını ve porozitenin azaldığını belirlemişlerdir (Moutarlier ve ark., 2004).

Alüminyuma uygulanan anodik oksidasyon işlemi boyunca oksit oluşum mekanizması incelenmiştir. Silikat ve fosfat iyonlarını içeren elektrolitler kullanılmış ve bu türlerin kaplamada yer aldığını tespit edilmiştir. Fosfatın metal yüzeyine yakın bir bölgede bulunduğunu belirlenmiştir. Silikon ve türevlerinin yüzey tabakasının altındaki bölgede yer aldığını tespit edilmiştir. Bu durumu her iki türün farklı hareketliliklerine bağlamışlardır (Monfort ve ark., 2007).

Tsangaraki ve ark., saf alüminyum, AA5083 ve AA6111 alüminyum alaşımların sülfürik asit içerisinde elektrokimyasal yöntemler kullanılarak anodik oksidasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Alaşım türlerinin anodik oksidasyon işleminin kinetik parametrelerini etkilediğini fakat, hem alaşımlarda hem de saf alüminyumda anodik oksidasyon mekanizmasının benzerlik gösterdiğini tespit etmişlerdir. AA6111 alaşımında anodik oksidasyon işlemi sırasında akım sabit bir değere ulaşmadan önce oksit/metal ara yüzeyinde, porlarda yeniden düzenlenme görülmüştür. AA6111 alaşımında ısı işlemler anodik oksidasyon kinetiklerini etkilemekte ve işlemin verimini arttırmaktadır. Alaşım türlerinin anodik oksidasyon işlemine etkilerinin anlaşılabilmesi için işlem parametreleri (potansiyel, sıcaklık, sülfürik asit konsantrasyonu) değiştirilmiş ve poröz oksit yapının oluşturulması için en uygun koşullar belirlenmiştir (Tsangaraki ve ark., 2006).

Sülfürik asit içerisinde AA5083, AA6111 alaşımlara ve saf alüminyuma, 15 V potansiyelde elektrolitik renklendirme işlemi uygulanmış ve ısı işlemlerin etkisini araştırılmıştır. Alaşım türleri, kaplama porlarına depolanmanın hızını etkilemiştir fakat kalitatif özellikleri ve elektrolitik renklendirme mekanizmalarını etkilememiştir. Saf alüminyumun depolama özelliğinin alaşımlara kıyasla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Anodik oksidasyon voltajının alaşımlar üzerindeki etkisi saf alüminyuma kıyasla daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Voltaj poroziteyi belirler elektrolitik renklendirme süresince akımın etkisi saf alüminyumda alaşımlara kıyasla daha fazla olduğunu tespit edilmiştir (Tsangaraki ve ark., 2006).

Jagminas ve ark., tarafından yapılan bir çalışmada florür içeren çözeltilerde alüminyum yüzeyinde, yüksek yoğunluklu ve lifli yapıda anodik oksit filmleri oluşturulmuştur. Lifli yapıda oluşturulan alüminyum oksit filmlerin dikey kesitleri taramalı

elektron mikroskopuyla (SEM) incelenmiştir. Bu yöntem hem ucuz olması hem de oluşturulan oksitin özelliklerinin kolay kontrol edilebilmesi bakımından avantaj sağlamaktadır (Jagminas ve ark., 2007).

Alüminyumun anodik oksidasyon işleminde, okzalik ve sülfürik asitli ortamda oksit özelliklerinin geliştirilmesinin amaçlandığı bir çalışmada anodik oksidasyon sıcaklığı, anodik akım yoğunluğu ve elektrolit derişimini değiştirerek bunların oksit oluşumuna etkileri incelenmiştir. En uygun anodik oksidasyon koşullarının; 10°C sıcaklık, 2,6 A/dm² anodik akım yoğunluğu, 12,6 g/L okzalik asit + 183,6 g/L sülfürik asit olarak belirlemişlerdir (Bensalah ve ark., 2007).

Aerts ve ark., tarafından yapılan bir çalışmada anodik oksidasyon işleminde uygulanan sıcaklığın anodik Al₂O₃'ün mekanik özelliklerine etkisini ve porözite incelenmiştir. Anodik oksidasyon elektroliti olarak 145 g/L H₂SO₄ + 5 g/L Al₂(SO₄)₃.18H₂O çözeltisi kullanılmıştır. 17V sabit potansiyel uyguladıkları sistemde elektrolit sıcaklıklarını 5°C'de 55°C'ye 10°C'lik artışlarla değiştirerek mikrosertlik değişimi belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla mikrosertlik azalmaktadır. Ayrıca bu çalışmada anodik alüminyum oksit yüzeyindeki por büyüklüğünün sıcaklıktan bağımsız olduğunu belirlenmiş ve yalnızca uygulanan anodik oksidasyon voltajı ile değiştirilebileceği ileri sürülmüştür (Aerts ve ark., 2007).

Nikel-pigmentlenmiş alüminyum solar-absorbsiyon kaplamalarında elektrolitin türü ve işlemde kullanılan akımın dalga biçiminin etkisi incelenmiştir. Alternatif akım (AC) ve düzeltilmiş AC akım sırasıyla yarım dalga ve tam dalga düzeltmesi şeklinde uygulanmıştır. Renk verme aracı olarak, nikel esashı sitrat ve watts elektrolitler kullanılmıştır. Anodik oksit tabakası kromik/fosforik asit karışımı kullanılarak elde edilmiştir. Negatif yarım dalgalı anodik akımın nikel depolamadan daha makul olduğu gözlemlenmiştir. Pozitif yarım dalganın yapıda yumuşama ve çözülmeye neden olduğu tespit etmişlerdir (Zemanova ve ark., 2008).

Farklı sıcaklıklarda deiyonize su ve asetat çözeltisi ile tespit işlemleri yapılmış alüminyum numuneleri 25 sene Madrid atmosferine maruz bırakılmıştır. Yaşlandırmanın etkisinde fiziksel, kimyasal özelliklerdeki değişimler standart kalite kontrol testleri (EIS,

SEM, Optik) ile değerlendirilmiştir. Gravimetrik veriler yardımıyla dayanıklılık hesaplanmıştır. Sonuçlar anodik filmin mimari yapılarda 100 yıl kadar ömrü olduğunu göstermiştir. Eğer ortam çok korozif değilse anodik filmin zamanla arttığı tespit edilmiştir (Escudero ve ark., 2007) .

Jonh ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada anodik kaplamaya ek olarak alüminyumun kimyasal renklendirilmesi incelenmiştir. Trietanolamin metal karbonatları içeren bir çözeltide 80~90°C de çalışılmıştır. Renk skalası griden siyaha ve sarıdan kahverengine kadar olmuştur (Jonh ve ark., 2002) .

Al ve Ti üzerindeki bariyer anodik oksit tabakasının renk özellikleri incelenmiştir. L*a*b skalası, toplam yansıma (TR), spektroskopik elipsometri (SE) kullanılarak anodik sistemler tanımlanmıştır. SE sonuçları TR sonuçları elde edilen renklerin interferans etkilerden elde edildiğini kanıtlamıştır. Eloksallı Ti, eloksallı Al'den daha yüksek renk doygunluğuna sahip olmuştur. Renklerin görünümdeki farklar iki metalin oksit tabakalarındaki farklı olan yansıma özellikleri ile açıklanmıştır (Gils ve ark., 2004).

Boraks (sodyum tetraborat) içeren elektrolit kullanılarak alüminyumun anodize edilmesi John ve ark. tarafından incelenmiştir. 11 µm anodik oksit tabakası, 50 g/L boraks çözeltisi kullanılarak, sodyum hidroksit yardımı ile ayarlanmış pH 10.5 ve 65°C sıcaklık kullanılarak elde edilmiştir. Kullanılan akım 1.5 A/ dm² olmuştur. Banyo bileşiminin, sıcaklığın, doğru akımın, reaksiyon süresinin ve pH'ın oksit kaplamaya etkileri ve kullanılan voltajla ve kaplama oranları ile ilişkileri belirlenmiştir (John ve ark., 2002).

Bizmut titanat Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO) çözeltisi, tetra-n-butil titanatın asetik asit, laktik asit, bizmut nitratın suda çözülmesiyle sentezlenmiştir. Çözelti, daldırma-kaplama yöntemiyle aşındırılmış alüminyum levhasına düşük voltajla uygulanmıştır. Yüzeyi aşındırılmış alüminyum levhasına düşük voltajda Bi₄Ti₃O₁₂'nin kristallendirme işlemi, yüksek-ısı X-ray dağılım (HT-XRT) ve termal gravimetri–diferansiyel kalorimetri (TG-DSC) yöntemleri ile incelenmiştir. Bi₄Ti₃O₁₂ çözeltisi ile kaplanmış alüminyum levha, galvanostatik olarak oksitlenmiştir. Oksidasyon işlemi boyunca voltaj–zaman değişimi izlenmiş ve kaydedilmiştir. Örneklerin yapı ve bileşimleri, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu

(FE-SEM) ve enerji dağılımlı X-ışınları analizi (EDAX) yöntemleriyle incelenmiştir (Xianfeng ve ark., 2007).

Fosfor içeren asitte anodik oksidasyonla hazırlanmış alüminyum yüzeylerin hidrasyonu ve adezif bağları, yüzey davranış diyagramları kullanılarak incelenmiştir. Yüzey davranış diyagramlarında alüminyum bileşimi, hidrasyon işlemi boyunca X-ray fotoelektron spektroskopisi kullanılarak üç aşamada elde etmişlerdir. İlk aşamada, tersinir olan su absorpsiyonu $AlPO_4$ mono tabakasında meydana getirilmiştir. Bu sayede oksit tabakası korunması sağlanmıştır. İkinci aşamada fosfatın çözülmesi alüminada hızlı hidrasyonla bohmit yani oksihidroksit tabakası oluşturmuştur. Üçüncü aşamada bohmit tabakasının üzerine trihidroksit, bayerit, tabakası meydana getirilmiştir. Bu üç aşamanın sonucunda oluşan diyagramlar sayesinde yüzey reaksiyonları incelemiştir. (Davis ve ark., 1981).

Johansson ve ark., tarafından yapılan çalışmada eşit ölçülerdeki bakır nanopartikülleri düşük-sıcaklık atomik tabakalı çöktürme tekniği kullanılarak anodik alümina tabakasının porlarına çöktürülmüştür. Bakır, su/hidrojen ve bakır klorür karışımından elde etmişlerdir. Alümina katmana bakır homojen bir şekilde yerleştirilmiştir. Bakır partiküllerinin dağılımı ve miktarı elektron mikroskobu kullanılarak tespit edilmiştir. X-ray dağılımı partiküllerin metalik bakırdan meydana geldiğini doğrulamıştır (Johansson ve ark., 2003).

Meyer ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir çalışma anyonik ve organik boyaların sulu çözeltilerinin, alüminyum veya alüminyum alaşımlarının yüzeylerine anodik olarak adsorpsiyonla işlenebileceğini göstermiştir. Boya banyosuna, suda çözünen alkali metal tuzları eklemiş ve çözünmeyen sülfat iyonlarının miktarı bulmuşlardır. Bir diğer işlemde, anyonik organik boyalarında banyoda alkali metal tuzlarına ayrıldığı görmüşlerdir. Bu işlem, anyonik organik boyalar ile adsorptif renklendirmede sülfat duyarlılığını azaltmıştır (Meyer ve ark., 1990).

Alüminyum ve alüminyum alaşımı, mimari yapılarda yaygın olmayan renkli kaplama yöntemi olan sert ve yoğun anodik kaplama işlemi metal tuzu, sülfürik asit ve polihidrik

alkol içeren sulu çözeltide alternatif akım verilerek uygulanmıştır. Bu metotla mimari için alternatif bir kaplama metodu kullanılmıştır (Darrow ve ark., 1979).

Eloksallanmış ve renklendirilmiş alüminyum temelli alaşım üzerine birinci ve ikinci anodik alüminyum tabakası kaplanmıştır. İçte kalan ikinci filmin sertliği yaklaşık 330 Hv veya daha fazla sertlik almıştır. Birinci tabaka ise daha poroz yapılıdır ve sertliği yaklaşık 270 Hv olmuştur. Birinci tabaka renklendirme ajanı ile renklendirilmiştir. Bu çalışmayla çift tabakalı renklendirme işlemi gerçekleştirmişlerdir (Hanazima ve ark., 1986).

Anodize edilmiş alüminyum yüzeyler, alternatif akımla 2 renklendirme banyosu kullanılarak elektrolitik olarak renklendirilmiştir. Bir banyoda bakır(II) iyonları ve asetik kullanılmıştır. Diğer banyoda ise kalay iyonları, gümüş iyonları veya her ikisi de kullanılmıştır. Bu iki banyolu proses alüminyuma korozyona karşı mükemmel bir dayanım vermiştir (Kuhm ve ark., 1991).

Difenoller yerine, benzene 2 oksijen atomu içeren fenil eterler ve naftoller eklenmiştir daha önce kullanılan kalay(II) ve stabilizatör içeren elektrolitik renklendirme işlemlerine göre daha etkili olmuştur. Ayrıca p-tolüensülfonik asit veya naftalinsülfonik asit elektrolit olarak kullanılmasıyla işlem daha hızlı gerçekleşeceğini göstermişlerdir. (Brodalla ve ark., 1991).

Farklı anotlanan ve tespitlenen alüminyum örnekler, elektrokimyasal impedans spektroskopisi yardımıyla (EIS) incelenmiştir. EIS, anodize edilmiş alüminyumun por ve baraj tabakasının elektrokimyasal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi edinmek için kullanılmıştır. Sonuçlar EIS tekniğinin anodize edilmiş alüminyumda yaşlandırma ve ototespit işlemlerinde detaylı bilgi edinmek için iyi bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur. Araştırma sonuçları tespit işleminin 24 ay içinde doğal atmosferik etkilere daha dayanıklı hale geldiğini ve yaşlandırma işlemiyle aynı sonucun elde edildiği bulmuşlardır. Analizler SEM tekniği yardımıyla tamamlanmıştır (Suay ve ark., 2002).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Meteryal

3.1.2. Deney Sistemi

Kimyasal banyolar: Çeşitli ebatlarda kimyasal dayanımlı 10 adet polipropilen ve 3 adet paslanmaz çelik banyolar kullanılmıştır. 7 adet polipropilenden yapılmış 100 x 400 x 280 mm ebatlarında ve 3 adet 316L paslanmaz çelikten yapılmış 100 x 390 x 300 mm ebatlarında banyolar yüzey hazırlamada kullanılmıştır. Anodik oksidasyon ve analok renklendirme işlemleri için 2 adet polipropilenden yapılmış 200 x 400 x 280 mm ebatlarında banyolar kullanılmıştır. Şekil 3.1.'de kullanılan pilot tesisin fotoğrafı verilmiştir.

Doğru akım ve alternatif akım kaynağı: İki elektrot tekniği ile elektroliz işleminde doğru akım ve alternatif akım kaynağı kullanılmıştır. Özel olarak MRS elektrik firmasına yaptırılan akım kaynağımız 25 volt ve 70 amper kapasitelidir.

Etüv: Analizlerde kurutma işlemleri için Elektro*mag marka m420p model etüv kullanılmıştır.

İsoskop: Anodik oksit kaplama yapılmış alüminyum levhaların kaplama kalınlığını tespit etmek için Fischer marka isoskop kullanılmıştır.

Avometre: Elektroliz işlemi sırasında devreden geçen akımın izlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Kalibrasyonu yapılmış avometre akım kaynağına MRS elektrik firması tarafından özel siparişe entegre edilmiştir.

Soğutma sistemi: Elektrolit sıcaklığının sabit tutulması için kullanılmıştır. Elektrokimyasal işlemlerde meydana gelen sıcaklık artışı elektrolit içerisinden boru eşanjörü yardımıyla soğuk su geçirilerek giderilmiştir. Sıcaklık termometre yardımıyla takip edilmiştir.

Elektrotlar:

Eloksalda;

1. Karşıt elektrot olarak kullanmak üzere hazırlanan 5 mm kalınlığında 20 mm genişliğinde ve 200 mm boyutlarında ekstrüzyon presten alınmış %98 saflıkta 30 adet alüminyum levhalardır. Bu levhalar Hydro firmasından alınan AlMgSi0,5, 6063 alaşımli alüminyum biyetlerden imal edilmiştir.

2. Çalışma elektrotu olarak elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan 20x5x200 ebatlarında ekstrüzyon presten alınmış %98 saflıkta alüminyum levhalar kullanılmıştır. Bu levhalar Hydro firmasından alınan AlMgSi0,5, 6063 alaşımli alüminyum biyetlerden imal edilmiştir.

Renklendirmede;

1. Karşıt elektrot olarak kullanmak üzere hazırlanan 3x190x300 mm ebatlarında 316L paslanmaz çelik levha kullanılmıştır.

2. Çalışma elektrotu olarak elektrokimyasal yöntemlerde kullanmak üzere hazırlanan 20x5x200 ebatlarında ekstrüzyon presten alınmış %98 saflıkta ortalama 20 µm kalınlığında oksit tabakası kaplı alüminyum levhalar kullanılmıştır. Bu levhalar Hydro firmasından alınan AlMgSi0,5, 6063 alaşımli alüminyum biyetlerden imal edilmiştir.

Eloksal elektroliti: Anodik oksidasyon işleminde, ters osmoz ve iyon değiştirici reçinelerden geçmiş saf su ve analitik saflıktaki Merck marka sülfürik asitten hazırlanan 180 g/L H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır.

Anolok renklendirme elektroliti: Renklendirme işleminde, ters osmoz ve iyon değiştirici reçinelerden geçmiş saf su 9 g/L Sn²⁺ ve çeşitli konsantrasyonlarda analitik saflıktaki H₂SO₄ (Merck) kullanılarak hazırlanan çözelti elektrolit olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Deney sistemi (Pilot tesis)

3.2. Metot

3.2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

3.2.1.1. Numunelerin Hazırlanması

Bölüm 3.1.2. de hazırladığımız çalışma elektrotlarımız olan alüminyum levhalar eloksal ve elektrolitik kaplamadan önce kimyasal yüzey temizleme işlemlerine tabi tutulmuştur.

- **Yağ alma:** Hazırlanan levhalar, 50°-70°C bazik Politoksal DG-16 yağ alma kimyasalı yardımı ile tozlardan ve yağ içeren kirliliklerden arındırılmıştır.
- **Matlaştırma:** Temizlenen levhaların yüzeyleri aşındırılarak homojen yüzey elde edilmesi için saf su ile hazırlanmış 60°C'de 60 g/L NaOH (Merck) çözeltisinde 30 dakika bekletilmiştir.
- **Nötralizasyon:** Yüzeyleri hazırlanan levhalar son olarak 140 g/L HNO₃ çözeltisinde nötralize edilmiş ve iletkenliği 20µs olan ters osmoz ve iyon değiştirici reçinelerden geçen saf suda bekletilerek tüm safsızlıklardan arındırılmıştır.

3.2.1.2. Alüminyumun Anodik Oksidasyonu

Hazırlanan alüminyum levhalar çeşitli analizlerde kullanılmak üzere anodik oksidasyona tabi tutulmuştur. Eloksal proseslerine uygun olarak hazırlanan elektrolit 180 g/L H₂SO₄ ve 5 g/L Al içeren bir çözeltilerdir. Çalışmalarda elektrolitin sıcaklığı sabit tutulmuştur. Analizler süresince elektrolitteki H₂SO₄ ve Al konsantrasyonları periyodik titrasyonlarla kontrol edilerek sabit tutulmuştur.

Toplam Sülfürik Asit (H₂SO₄) Tayini

Reaktifler: 1 M NaOH ayarlı çözelti, fenolftalein indikatörü.

Analizin Yapılışı: Banyo çözeltilisinden bir pipetle 5 mL numune 500 ml'lik bir erlenmayere alınarak 100 mL su ile seyreltilmiş ve 4-5 damla fenolftalein indikatörü eklenerek 1 M NaOH ile hafif gül kırmızısı renk görülene kadar titre edilmiştir (Berk, 2004).

1 M NaOH sarfiyatı (a) mL ise,

Hesaplama: Eşitlik 3.1. kullanılarak toplam sülfürik asit miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Toplam } H_2SO_4 \text{ Konsantrasyonu (g/L)} = 4,9 \times a \quad (3.1)$$

Serbest Sülfürik Asit (H₂SO₄) Tayini

Reaktifler: 1 M NaOH ayarlı çözelti, fenolftalein indikatörü, KF.

Analizin Yapılışı: Banyo çözeltilisinden bir pipetle 5 mL numune 500 ml'lik bir erlenmayere alınarak 100 mL su ile seyreltilmiştir. Üzerine 5g KF ve 4-5 damla fenolftalein indikatörü eklenerek 1 M NaOH ile hafif gül kırmızısı renk görülene kadar titre edilmiştir (Berk, 2004).

1 M NaOH sarfiyatı (b) mL ise,

Hesaplama: Eşitlik 3.2. kullanılarak serbest sülfürik asit miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Serbest } H_2SO_4 \text{ Konsantrasyonu (g/L)} = 4,9 \times b \quad (3.2.)$$

Banyoda (elektrolitte) Bulunan Al³⁺ Miktarı

Banyoda çalışma sürecince elektrolite geçen Al³⁺ ise toplam ve serbest sülfürik asit arasındaki farktan eşitlik 3.3. kullanılarak hesaplanmıştır (Berk, 2004).

$$\text{Alüminyum Konsantrasyonu (g/L)} = 1,8 \times (a - b) \quad (3.3.)$$

Kapladığımız alüminyum levhalar elektroliz işleminin anodu olmuştur. Kontrol edilen bir DC akım ve voltajla kaplanacak alüminyum ile uygun bir katot arasında, yine belirli bir süre için geçirilmiştir. Bu süre oluşacak anodik oksit tabakasının kalınlığına göre belirlenmiştir. İşlem sırasında ortaya çıkan ısıyı gidermek ve elektrolitin sıcaklığının sabit tutmak için boru eşanjör kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak 5 mm kalınlığında 20 mm genişliğinde ve 200 mm boyutlarında ekstrüzyon presten alınmış %98 saflıkta 30 adet alüminyum levha kullanılmıştır. Deneyler boyunca kullanılan anodik oksidasyon banyosunun özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Analizlerinde kullanılan eloksal banyosunun özellikleri

H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu	180 g/L
Al Konsantrasyonu	5 g/L
Sıcaklık	19°C
Kaplama Süresi	10-12 dakika
Katot Malzemesi	Alüminyum
DC Voltaj	16 V

Eloksal işlemi, katot ve anot arasında hareket eden elektrik akımının sülfürik asit elektrolit içerisinde sülfürik asidi parçalaması sonucu iki alüminyum iyonu ile üç oksijen iyonunun birleşmesi ile alüminyum üzerine Al₂O₃ (alüminyum oksit) oluşmasıdır. Eloksal işlemleri sonunda alüminyum levhalar üzerindeki kaplama kalınlıkları isoskop cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Uygun olmayan sonuçlarda elektrolit kontrol edilerek tekrar işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra deiyonize su ile yıkanarak diğer işlemlere geçilmiştir.

3.2.1.3. Elektrolitik Renklendirme

Eloksal işleminden sonra elektrolitik renklendirme işlemine geçilmiştir. Alüminyum levhalar ve paslanmaz çelik elektrot arasından alternatif akım (AC) geçirilmiştir. Elektrolitik renklendirme işleminde elektrolit olarak sülfürik asit ve Sn^{2+} iyonu içeren çözeltiler kullanılmıştır. Sn^{2+} iyonu için polikolor kimyasalı kullanılmıştır. Polikolor, anodik olarak oksitlemiş alüminyum ve alüminyum alaşımlarının elektrolitik yöntemle açık bronz renkten siyaha kadar değişik renk tonlarında renklendirilmesinde kullanılan bir hazır banyo konsantresidir. Prosesin hassas olması için elektrolitin kimyasal yapısı kontrollü titrasyonlarla sabit tutulmuştur.

Sn^{2+} Konsantrasyonunun Tayini

Reaktifler: HCl, nişasta çözeltisi, 1 M iyot çözeltisi.

Analizin yapılışı: 10 mL banyo numunesi 100 mL saf su, 5 mL HCl, 1-2 mL nişasta çözeltisi 250 mL erlenmayerde karıştırılmıştır, daha sonra 1 M iyot çözeltisi ile kalıcı mavi renk elde edene kadar titre edilmiştir (Day ve ark., 1991).

1 M iyot çözeltisi sarfiyatı (a) ise,

Hesaplama: Eşitlik 3.4. kullanılarak Sn^{2+} konsantrasyonu hesaplanmıştır.

$$\text{Kalay Konsantrasyonu (g/L)} = a \times 0,593 \quad (3.4.)$$

Sülfürik Asit (H_2SO_4) Tayini

Reaktifler: NaF, brom-kresol indikatörü, 1 M NaOH.

Analizin yapılışı: 10 mL banyo numunesine 1g NaF eklenmiş ve 100 mL saf su ile seyreltilmiştir, daha sonra 2-3 damla brom-cresol indikatörü ilave edilerek açık mor renk alana kadar 1 M NaOH ile titre edilmiştir (Berk, 2004).

1 M NaOH sarfiyatı (b) ise,

Hesaplama: Eşitlik 3.5. kullanılarak sülfürik asit miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ konsantrasyonu (g/L)} = b \times 4,9 \quad (3.4.)$$

Renklendirme işleminde renk tonlarında farklılık olmaması için başlangıçtan itibaren bazı hususlara dikkat edilmiştir;

- Montaj için alüminyum teller kullanılmıştır.
- Renklendirmeden sonra, akım kesilir kesilmez, en kısa sürede levhalar elektrolitten çıkarılmış ve fazla bekletilmeden deiyonize suda yıkanmıştır.
- Kullanılacak elektrotlar dikey olarak asılmıştır. Elektrot malzemesi paslanmaz çelik seçilmiştir.
- Elektrolitik renklendirmede maksimum 20 V 50 Hz alternatif akım (AC) kullanılmıştır.
- Alüminyum levhaların elektrotlardan uzaklıkları bütün çalışma boyunca sabit tutulmuştur.
- Renklendirme yapılan banyoda boru eşanjör kullanılarak sıcaklık sabit tutulmuştur.

Renklendirme işleminde kalay sülfat çözeltisi kullanılmasının en önemli avantajı üniform akım dağılımıdır. Analizlerdeki kontrol altında tutulan parametrelere göre renklendirme banyosunda 9 g/L Sn^{2+} , 5-17 g/L H_2SO_4 konsantrasyonlarda elektrolitler kullanılmıştır. Çizelge 3.2.'de renklendirme banyosunun genel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Analizlerde kullanılan renklendirme banyosunun özellikleri

Kalay Konsantrasyonu	9 g/L
H_2SO_4 Konsantrasyonu	5-17 g/L
Sıcaklık	19°C
Kaplama Süresi	0-10 dakika
Katot Mazemesi	Paslanmaz Çelik
AC Voltaj	5-20 V

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

4.1. Anodik Oksidasyon Prosesinin Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi

Bölüm 3.2.1.1. de açıklanan yöntemle göre yüzey temizleme işlemlerinden geçen Al levhalar sırasıyla 10 dakika 95 °C'ta etüvde ardından, oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilmiş ve analitik terazi kullanılarak tartılmıştır. Tartımları kaydedildikten sonra 18 °C de 16 V potansiyelde DC akım kullanılarak 180 g/L H₂SO₄ çözeltisinde eloksal işlemi gerçekleştirilmiştir. Anodik oksidasyon sırasında her 30 saniyede akım yoğunluğu kaydedilmiştir. Daha sonra Al levhalar tekrar 10 dakika 95 °C'ta etüvde ardından, oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilmiş ve tartıma alınmıştır. Kütle farkları, kullanılan elektrotun yüzey alanına bölünerek kaplama kalınlıkları hesaplanmıştır. Ayrıca her bir işlem sonunda yüzeyde oluşan oksit filminin kalınlığı da isoskop cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1. de verilmiştir. Tekrarlanan dört deneyin sonuçları kullanılarak standart sapma değerleri hazırlanmış ve sonuçlar %95 güven düzeyinde güven aralığı şeklinde verilmiştir.

Çizelge 4.1. Anodik oksidasyon prosesinde elde edilen kaplama kalınlıkları.

Numune Numarası	Kaplama Kalınlığı (g/m ²)	Kaplama Kalınlığı (µm)
1	9,620806	13,4
2	10,77341	13,3
3	10,13622	12,5
4	9,984738	13,8
Ortalama	10,12879	13,25
Standart Sapma	0,416652	0,471699
Varyasyon Katsayısı (BSS)	4,11354	3,559993

Tekrarlanan dört deney sırasında ölçülen akım yoğunlukları için de her bir zaman değerine karşılık gelen akımların ortalamaları alınarak kaplama süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Her bir ortalama için standart sapma değerleri eşitlik 4.1.'e göre hesaplanarak sonuçlar hata çubukları ile grafikte gösterilmiştir. Sonuçların güvenilirliğinin

değerlendirilmesi için ayrıca eşitlik 4.2. kullanılarak bağıl standart sapma (BSS) değerleri hesaplanmıştır. Bağıl standart sapma değerleri incelendiğinde (Çizelge 4.2.) standart sapmaların 0,446604 ile 5,184331 arasında olduğu görülmektedir.

$$S \text{ t a n d a r t } \text{ S a p m a} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (4.1.)$$

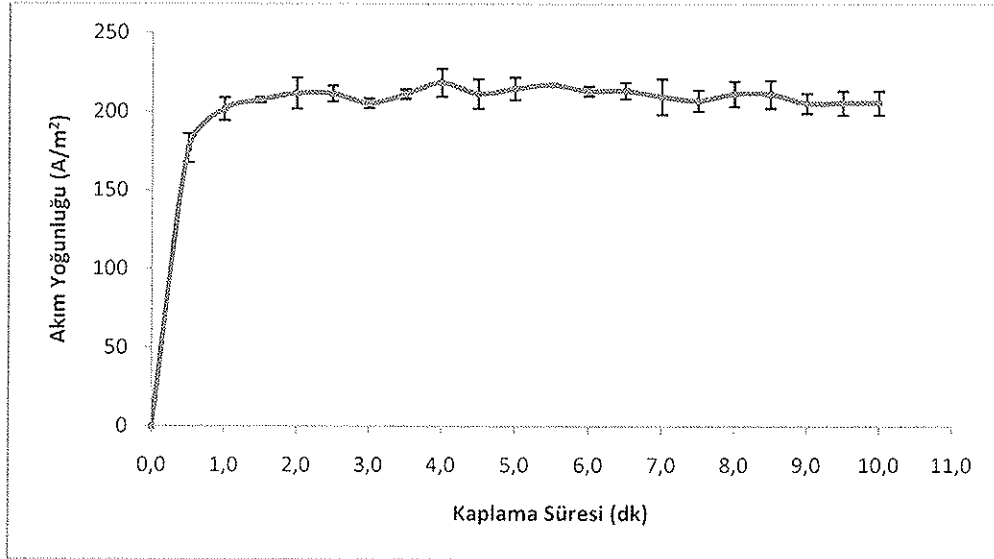
$$\% \text{ BSS} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (4.2.)$$

Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2. deki veriler incelendiğinde BSS değerlerinin bir değer dışında %5 ten küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar kurulan pilot tesisin çalışmasında tekrarlanabilirliğin, dolayısı ile verilerin güvenilirliğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. Anodik oksidasyon prosesinde elde edilen akım yoğunlukları

Zaman (dakika)	Akım Yoğunluğu (i_{ort})	Standart Sapma	Varyasyon Katsayısı (BSS)
0,0	0	0	0
0,5	176,7788	9,164799	5,184331
1,0	201,6223	7,229094	3,585463
1,5	207,3834	1,753052	0,845319
2,0	211,6273	9,903434	4,679658
2,5	211,3861	5,016675	2,373228
3,0	205,3752	3,045128	1,482714
3,5	211,1450	3,013471	1,427205
4,0	218,4430	8,903500	4,075892
4,5	211,3811	9,348751	4,422699
5,0	214,6728	7,071603	3,294131
5,5	216,9184	0,968766	0,446604
6,0	213,1482	3,139251	1,472802
6,5	213,3943	5,204610	2,438964
7,0	207,6209	6,649453	3,202690
7,5	207,1336	6,756182	3,261751
8,0	211,3998	7,953936	3,762509
8,5	211,1586	8,904399	4,216924
9,0	205,3715	6,305715	3,070394
9,5	205,6263	7,563175	3,678116
10,0	205,6263	7,563175	3,678116

Tekrarlanan dört deneyde ölçülen akım yoğunluklarının ortalamalarının kaplama süresine karşı çizilen grafiği Şekil 4.1. de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi işlemin ilk bir dakikasında akım yoğunluğunda hızlı bir artış olmakta daha sonra akım yoğunluğu sabit kalmaktadır.



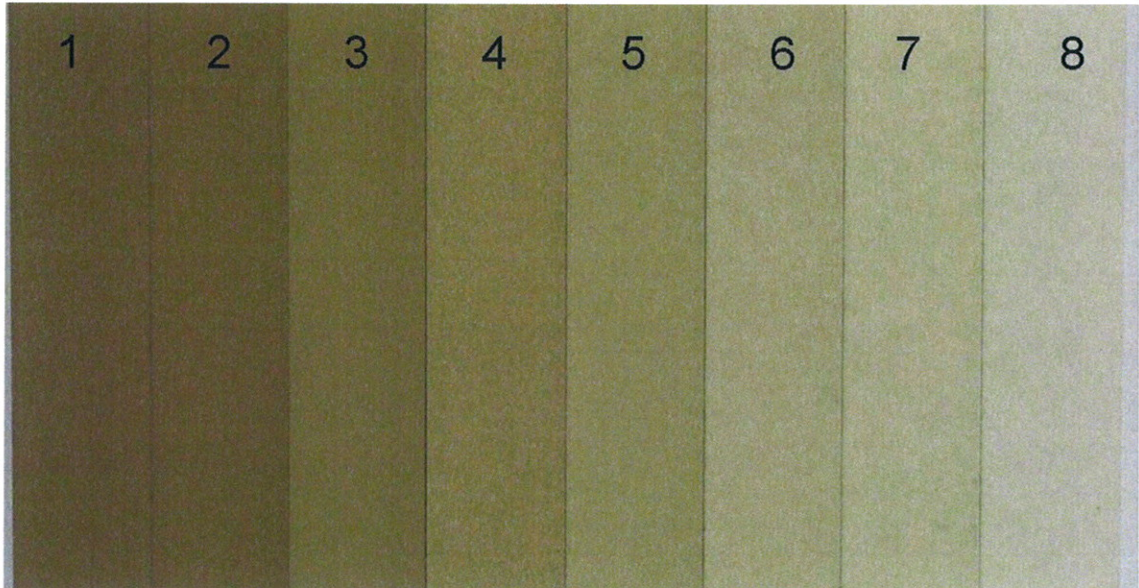
Şekil 4.1. Anodik oksidasyonda kullanılan akım yoğunluğunun kaplama süresi ile değişimi

Bölüm 1.5.3.'te verilen reaksiyonlardan da anlaşıldığı gibi alüminyumun yükseltgenmesi sırasında çözeltideki H^+ iyonları indirgenerek H_2 gazı çıkışı olmaktadır. Eloksal işleminin başlangıcındaki elektrot yüzeyindeki H^+ derişimi çözelti derişimine eşittir. Elektroda potansiyel uygulandığı andan itibaren yüzeye en yakın bölgelerdeki H^+ iyonları hızla tüketilmekte ve buna bağlı olarak reaksiyon hızı ve akım artış hızı yüksek olmaktadır. Reaksiyonun ilerlemesi ile yüzeye en yakın bölgelerde azalan H^+ derişimi nedeniyle çözeltiden elektrot yüzeyine doğru H^+ iyonlarının kütle aktarımı gerçekleşmektedir. Elektroliz işleminin hızı H^+ iyonlarının kütle aktarım hızından çok yüksek olduğundan, bundan sonra geçen akım miktarı yani reaksiyon hızı H^+ iyonlarının kütle aktarım hızı tarafından belirlenmektedir ve akım sabit kalmaktadır.

4.2. Elektrolitik Renklendirmeye Nitrat İyonlarının Etkisi

4.2.1. Renk ve Görünüm

Bölüm 3.2.1.1. de açıklanan yöntemle göre yüzey temizleme işlemlerinden geçen Al levhalara Çizelge 3.1.'de özellikleri verilen eloksal banyosunda anodik oksidasyon işlemi uygulandı. İşlemler sırasında uygulanan DC voltaj, sıcaklık ve oksidasyon süresi sabit tutuldu. Bu şekilde ortalama 20 μ m kalınlığındaki oksit tabakası ile kaplanan Al levhalara elektrolitik renklendirme işlemi uygulandı. Renklendirme işlemine NO₃⁻ iyonlarının etkisini incelemek için öncelikle endüstride rutin kullanılan ve özellikleri Çizelge 3.2.'de verilen renklendirme banyosu kullanıldı. Giderek artan NO₃⁻ konsantrasyonları ile renklendirme işlemi tekrarlandı. Elde edilen Al levhalar görünüm, renk alma ve homojenlik açısından incelendi, Al levhaların fotoğrafları alındı ve sonuçlar Şekil 4.2. ve Çizelge 4.3. de verildi. Bu deneysel sonuçlara göre 17 g/L H₂SO₄ içeren renklendirme banyosunda 50 ppm'e kadar NO₃⁻ iyonlarının bulunması ürünün renk almasında ve görünümünde önemli bir probleme neden olmamaktadır. Ancak artan NO₃⁻ konsantrasyonu ile ürün renginin açıldığı ve görünümün homojenlikten uzaklaştığı belirlenmiştir.



Şekil 4.2. 17 g/L H₂SO₄ konsantrasyonunda giderek artan NO₃⁻ konsantrasyonlarında renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.

Renklendirme banyosunda bulunan H_2SO_4 konsantrasyonunun değişmesiyle NO_3^- iyonlarının Al levhaların renk alma ve görünümüne etkilerini araştırmak için deneyler 10 g/L ve 5g/L H_2SO_4 içeren renklendirme banyoları için tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4., Çizelge 4.5. ve Şekil 4.3., Şekil 4.4. de verilmiştir.

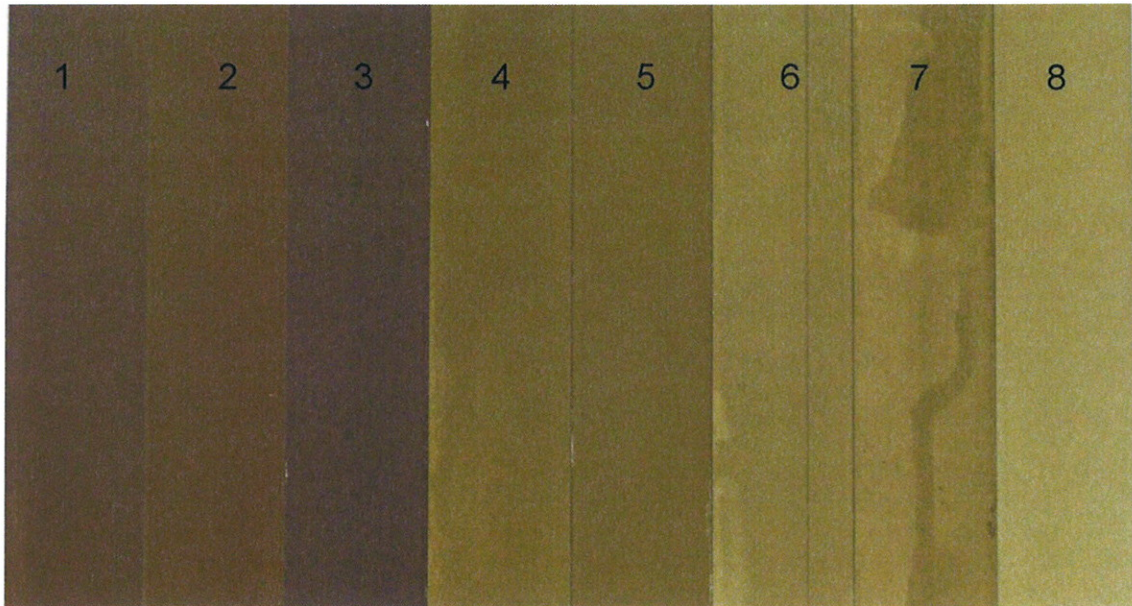
Çizelge 4.3. 17,0 g/L H_2SO_4 ve 9 g/L kalay iyonları içeren ortamda yapılan renklendirme için kaplama görünümüne ve rengine nitrat iyonlarının etkisi.

Numune Numarası	Nitrat Konsantrasyonu (ppm)	Renk Alma	Renk	Renk Dağılımı
1	0	O	OB	+
2	50	O	OB	+
3	100	O	AB	+
4	150	Z	AB	+
5	200	Z	AB	+
6	250	ÇZ	—	+
7	300	ÇZ	—	+
8	350	ÇZ	—	+

Renk Alma : K= Kuvvetli; O= Orta; Z= Zayıf; ÇZ= Çok Zayıf.

Renk : KB= Koyu Bronz; OB= Orta Bronz; AB= Açık Bronz.

Renk Dağılımı: “+”= Homojen; “—” = Heterojen.



Şekil 4.3. 10 g/L H_2SO_4 konsantrasyonunda giderek artan NO_3^- konsantrasyonlarında renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.

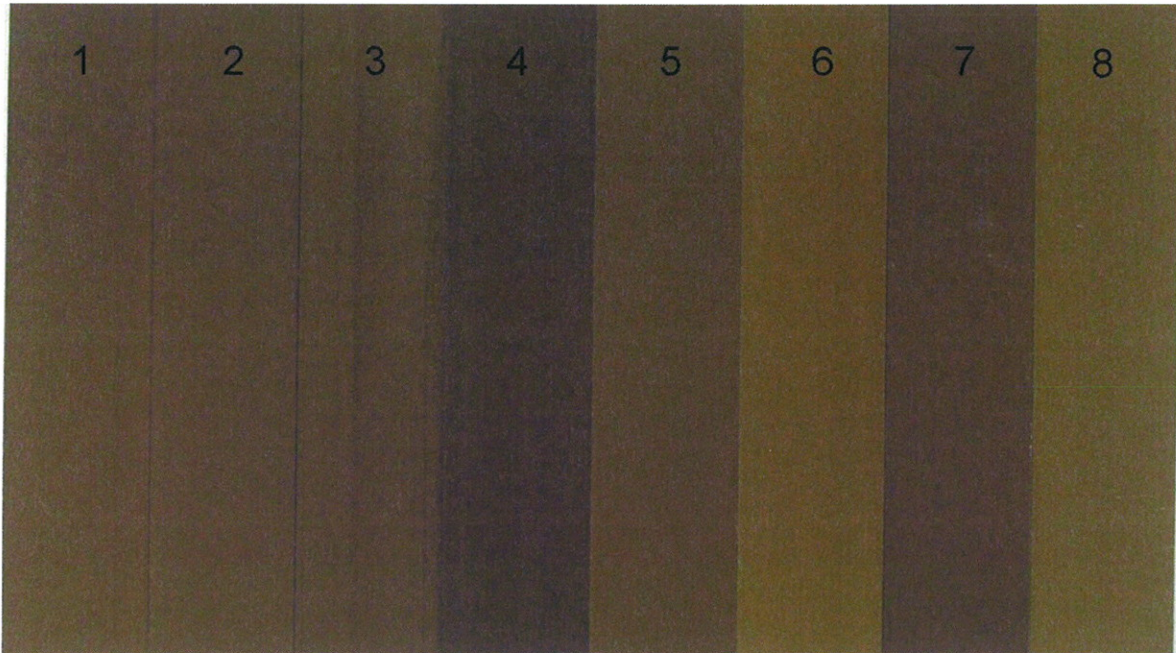
Çizelge 4.4. 10,0 g/L H₂SO₄ ve 9 g/L kalay iyonları içeren ortamda yapılan renklendirme için kaplama görünümüne ve rengine nitrat iyonlarının etkisi.

Numune Numarası	Nitrat Konsantrasyonu (ppm)	Renk Alma	Renk	Renk Dağılımı
1	0	K	KB	+
2	50	O	OB	+
3	100	K	KB	+
4	150	O	OB	—
5	200	O	OB	—
6	250	O	OB	—
7	300	O	OB	—
8	350	Z	OB	—

Renk Alma : K= Kuvvetli; O= Orta; Z= Zayıf; ÇZ= Çok Zayıf.

Renk : KB= Koyu Bronz; OB= Orta Bronz; AB= Açık Bronz.

Renk Dağılımı: “+”= Homojen; “—”= Heterojen.



Şekil 4.4. 5 g/L H₂SO₄ konsantrasyonunda giderek artan NO₃⁻ konsantrasyonlarında renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.

Çizelge 4.5. 5,0 g/L H₂SO₄ ve 9 g/L kalay iyonları içeren ortamda yapılan renklendirme için kaplama görünümüne ve rengine nitrat iyonlarının etkisi.

Numune Numarası	Nitrat Konsantrasyonu (ppm)	Renk Alma	Renk	Renk Dağılımı
1	0	K	KB	+
2	50	K	KB	+
3	100	K	KB	+
4	150	K	KB	+
5	200	O	KB	+
6	250	O	OB	—
7	300	O	OB	—
8	350	O	OB	—

Renk Alma : K= Kuvvetli; O= Orta; Z= Zayıf; ÇZ= Çok Zayıf.

Renk : KB= Koyu Bronz; OB= Orta Bronz; AB= Açık Bronz.

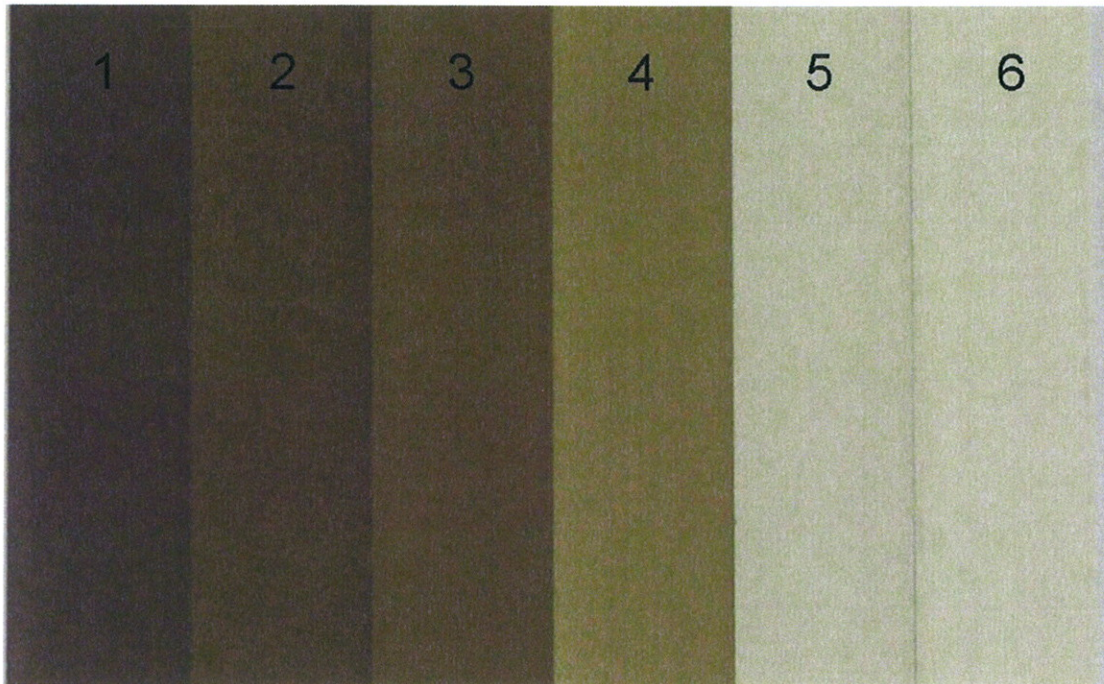
Renk Dağılımı: “+”= Homojen; “—” = Heterojen.

Analizler sonucunda bütün gruplarda nitrat iyonu konsantrasyonu arttıkça rengin açıldığı gözlenmiştir. Renklendirme işlemi sırasında nitrat konsantrasyonu arttıkça proseste birim yüzeye düşen akım miktarının arttığı ve alternatif akım altında eloksal tabakasının bozulduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda nitratın renklendirme işleminde inhibitör etki yaptığı eloksallı profilin renk almasını engellediği tespit edilmiştir.

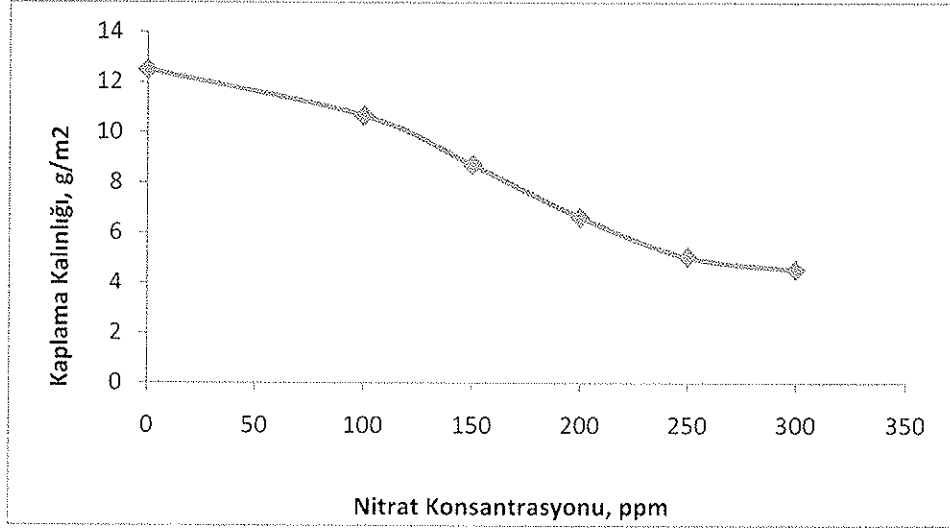
Gruplar arasında karşılaştırmalarda düşük H₂SO₄ konsantrasyonlarında renklerin daha koyu olduğu fakat homojen dağılımın bozulduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca elektrolitin içerdiği H₂SO₄ düşmesi ile dengesiz bir akım dağılımının ortaya çıktığı gözlenmiştir. Büyük işletmelerde düşük asit konsantrasyonunda yapılan elektrolitik renklendirme sonucunda elde edilen mamullerde stabil, homojen ve sağlıklı bir renk sağlanmayacağı kanıtlanmıştır.

4.2.2. Kaplama Kalınlığı

Bölüm 3.2.1.1. de açıklanan yöntemle göre yüzey temizleme işlemlerinden geçen Al levhalar sırasıyla 10 dakika 95°C'ta etüvde ardından oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilmiştir. Tartımları kaydedilen Al levhalarımız daha sonra Çizelge 3.1.'de özellikleri verilen eloksal banyosunda anodik oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sırasında voltaj, sıcaklık ve proses süreleri sabit tutulmuştur. Ardından elektrolitik renklendirme işlemine geçilmiştir. Hazırlanan ve özellikleri Çizelge 3.2.'de verilen renklendirme banyosunda Sn^{2+} ve H_2SO_4 konsantrasyonları bölüm 3.2.1.3.'de açıklanan metoda göre periyodik titrasyonlarla kontrol edilerek sabit tutulmuştur. Kontrollü olarak renklendirme banyosunda nitrat konsantrasyonu artırılarak nitratın oluşan renk üzerine etkileri tespit edilmiş ve Şekil 4.5. gösterilmiştir. Renklendirilen Al levhalar tekrar 10 dakika 95 °C'ta etüvde ardından oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelen numunelerimiz tartılarak kütleleri kaydedilmiştir. İşlem sonunda Al levhaların kaplama kalınlığı isoskop cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen verilerden, birim yüzeydeki kaplama kalınlığı hesaplanmış ve ölçülen kaplama kalınlığı değerleri artan nitrat konsantrasyon değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.6.).



Şekil 4.5. Giderek artan NO_3^- konsantrasyonlarında renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları.



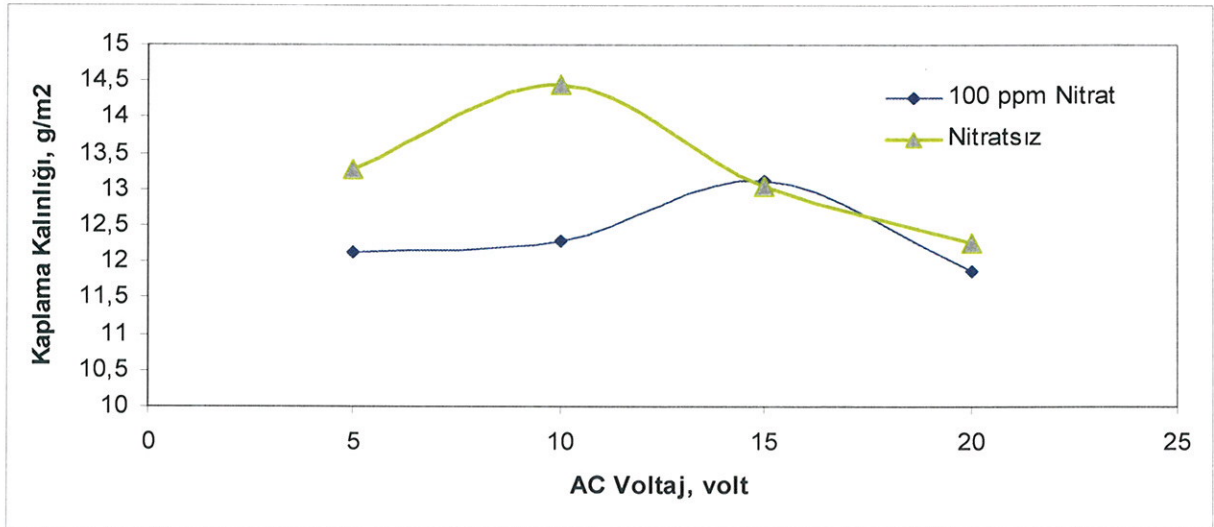
Şekil 4.6. Nitrat konsantrasyonunun kaplama kalınlığına etkisi.

Analizler sonucunda nitrat konsantrasyonu arttıkça renklerin ton olarak açıldığı gözlenmiştir. Nitratsız başladığımızda oluşan rengin daha hızlı oluştuğu işlem süresince çektiği akımın dm^2 'de yaklaşık 1 amper olduğu kaydedilmiştir. Nitrat konsantrasyonu arttıkça renklerin bozulduğu homojenliğin azaldığı bunun yanında birim yüzeye düşen akım miktarının arttığı tespit edilmiştir. İşlem sırasında yüksek nitrat konsantrasyonlarında numunelerin yüzeyinde reaksiyon ve gaz çıkışı görülmüştür. Kullanılan AC akım nedeniyle renklendirme işleminin başlamasının ardından 2. dakikadan itibaren birim yüzeye düşen akım miktarı yükselmiş ve sistemin soğutma ihtiyacı artmıştır.

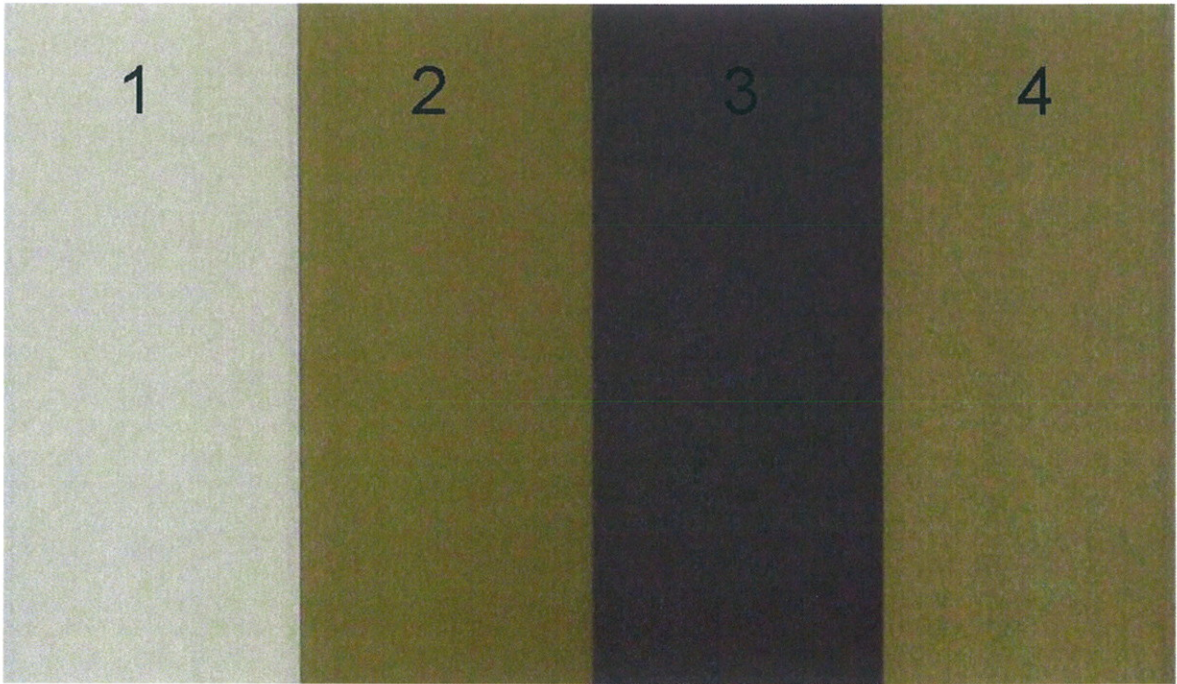
4.2.3. Uygulanan Voltaj

Bölüm 3.2.1.1. de açıklanan yöntemle göre yüzey temizleme işlemlerinden geçen Al levhalar sırasıyla 10 dakika 95°C 'ta étüvde ardından oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilmiştir. Tartımları kaydedilen Al levhalarımız daha sonra Çizelge 3.1.'de özellikleri verilen eloksal banyosunda anodik oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sırasında voltaj, sıcaklık ve süre sabit tutulmuştur. İki guruba ayırdığımız numuneler, ardından elektrolitik renklendirme işlemine alınmıştır. Hazırlanan ve özellikleri Çizelge

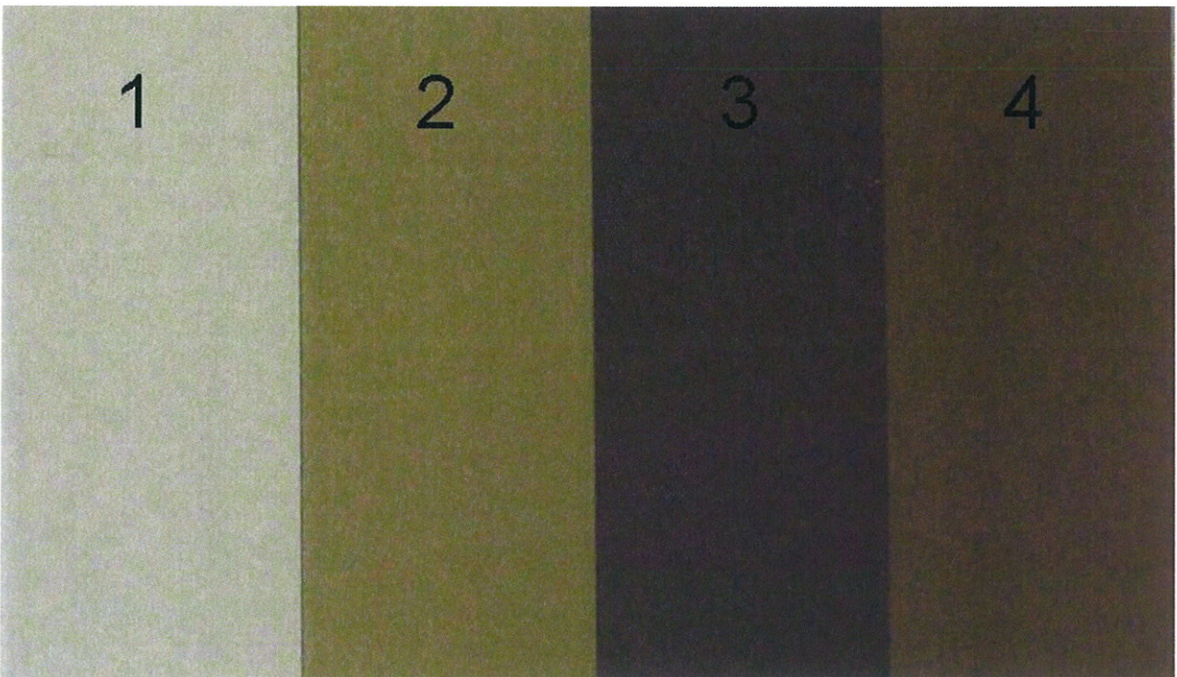
3.2.'de verilen renklendirme banyosunda Sn^{2+} ve H_2SO_4 konsantrasyonları bölüm 3.2.1.3.'de açıklanan metoda göre periyodik titrasyonlarla kontrol edilerek sabit tutulmuştur. Birinci grupta nitratsız olarak renklendirme gerçekleştirilmiştir. İkinci grupta renklendirme banyosuna 100 ppm NO_3^- eklenmiştir. Kontrollü olarak AC voltaj artırılarak voltaj etkisinin oluşan renk üzerine etkileri her iki grup için ayrı ayrı incelenmiştir. İki grubun sonuçları karşılaştırılarak nitrat iyonlarının etkileri belirlenmiştir. Renklendirilen numuneler tekrar tartıma almak için 10 dakika 95°C 'ta etüvde ardından oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilmiştir. İşlem sonunda kütleleri kaydedilen numunelerin isoskop cihazı kullanılarak kaplama kalınlığı tespit edilmiştir. Elde edilen verilerden, birim yüzeydeki kaplama kalınlığı hesaplanmış ve ölçülen kaplama kalınlığı değerleri uygulanan voltaj değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.7.). 100 ppm NO_3^- içeren ve NO_3^- içermeyen ortamlarda renklendirme işlemlerine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.7. Nitratsız ve 100 ppm NO_3^- içeren renklendirme banyoları için uygulanan voltajın kaplama kalınlığına etkisi.



Şekil 4.8. 100 ppm NO_3^- konsantrasyonunda renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları. (1) 5 V, (2) 10 V, (3) 15 V, (4) 20 V uygulanarak.

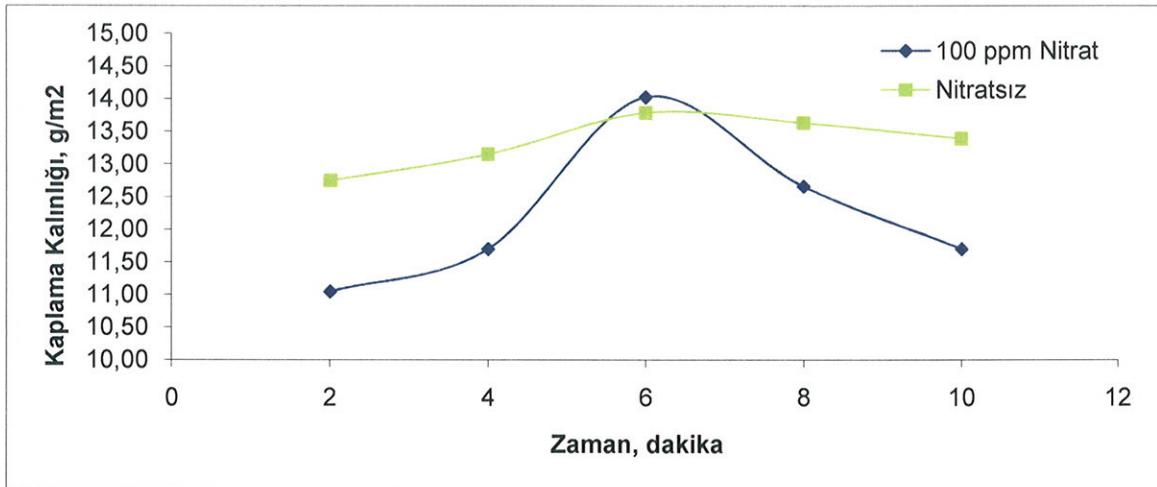


Şekil 4.9. Nitratsız renklendirme banyosunda renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları. (1) 5 V, (2) 10 V, (3) 15 V, (4) 20 V uygulanarak.

Analiz sonucunda 100 ppm nitrat konsantrasyonunda renklerin normalden daha açık olduğu gözlenmiştir. Nitratsız çalışılan grupta kaplama kalınlığı daha yüksek nitratlı grupta daha düşük olduğu gözlenmiştir. Her iki grupta da 15 volttan sonra rengin açıldığı anlaşılmıştır. 5 voltta yapılan çalışmalarda numunelerin neredeyse hiç renk almadığı fakat kütle farkının olduğu tespit edilmiştir. Nitratlı grupta voltajın artışı birim yüzeye düşen akımı da artırmıştır. Buna rağmen oluşan renkler daha soluk ve daha açıktır.

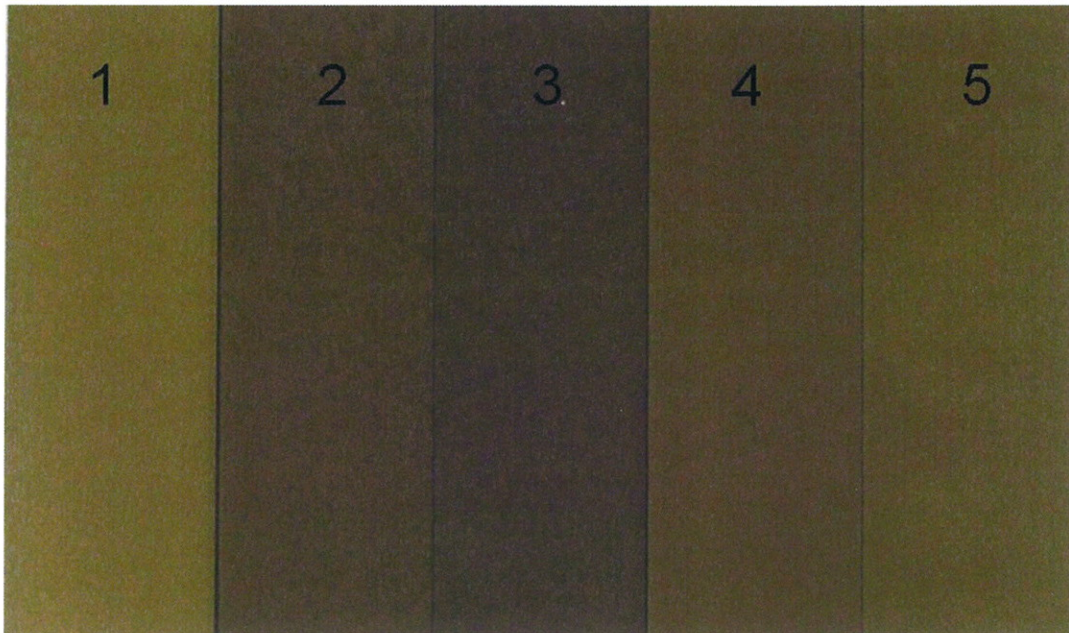
4.2.4. Renklendirme Süresi

Bölüm 3.2.1.1. de açıklanan yöntemle göre yüzey temizleme işlemlerinden geçen Al levhalar sırasıyla 10 dakika 95°C'ta etüvde ardından oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilmiştir. Tartılarak kütleleri kaydedilen numuneler daha sonra Çizelge 3.1.'de özellikleri verilen eloksal banyosunda anodik oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sırasında voltaj, sıcaklık ve süre sabit tutulmuştur. Hazırlanan numuneler iki gruba ayrılmıştır. Ardından elektrolitik renklendirme işlemine geçilmiştir. Hazırlanan ve özellikleri Çizelge 3.2.'de verilen renklendirme banyosunda Sn^{2+} ve H_2SO_4 konsantrasyonları bölüm 3.2.1.3.'de açıklanan metoda göre periyodik titrasyonlarla sabit tutulmuştur. Birinci grupta nitratsız olarak renklendirme gerçekleştirilmiştir. İkinci grupta renklendirme banyosuna 100 ppm NO_3^- eklenmiştir. Kontrollü olarak renklendirmede süresi uzatılarak zamanın oluşan renk üzerine etkileri incelenmiştir. İki grubun sonuçları karşılaştırılarak nitrat iyonlarının etkileri belirlenmiştir. Renklendirilen numuneler tekrar 10 dakika 95 °C'ta etüvde ardından oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilmiştir. İşlem sonunda tartılarak kütleleri kaydedilen Al levhaların isoskop cihazı kullanılarak kaplama kalınlığı ölçülmüştür. Elde edilen verilerden, birim yüzeydeki kaplama kalınlığı hesaplanmış ve ölçülen kaplama kalınlığı değerleri uygulanan zaman değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.10.). 100 ppm NO_3^- içeren ve NO_3^- içermeyen ortamlarda renklendirme işlemlerine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'da verilmiştir.

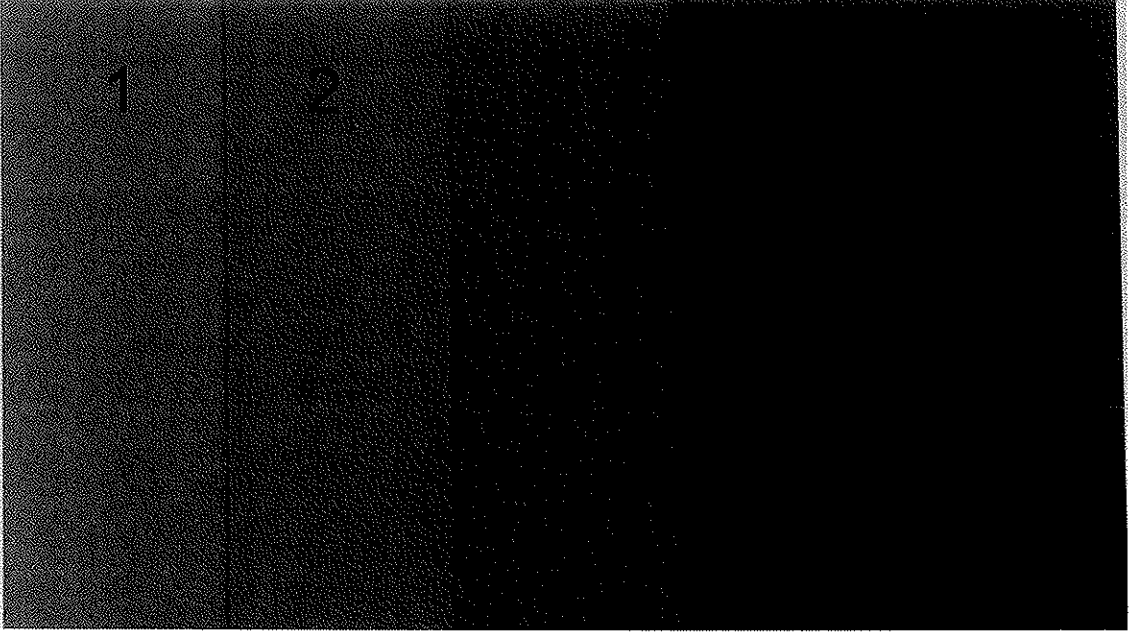


Şekil 4.10. Nitratsız ve 100 ppm NO_3^- içeren renklendirme banyoları için uygulanan sürenin kaplama kalınlığına etkisi.

Elde edilen grafikten görüldüğü gibi NO_3^- iyonları içermeyen ortamda elektroliz süresinin artması ile kaplama kalınlığında küçük bir artış gözlenirken, 100 ppm NO_3^- iyonları içeren ortamda 6 dakikada maksimum kaplama kalınlığı elde edilirken daha düşük uygulama sürelerinde kaplama kalınlığı azalmaktadır.



Şekil 4.11. 100 ppm NO_3^- içeren renklendirme banyosunda farklı sürelerde renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları. (1) 2 dakika, (2) 4 dakika, (3) 6 dakika, (4) 8 dakika, (5) 10 dakika.



Şekil 4.12. Nitratsız renklendirme banyosunda farklı sürelerde renklendirme işlemine tabi tutulan Al levhaların fotoğrafları. (1) 2 dakika, (2) 4 dakika, (3) 6 dakika, (4) 8 dakika, (5) 10 dakika.

Analizler sonucunda 100 ppm nitrat konsantrasyonunda renklerin nitratsız denemelerden daha açık olduğu gözlenmiştir. İki grupta da 16 voltta yapılan çalışmalarda reaksiyonun başladığı andan itibaren renklenmenin başladığı tespit edilmiştir. Nitratsız grupta 8 dakikadan sonra renklerin açıldığı gözlenmiştir. 100 ppm NO_3^- etkisinde renklendirilen Al levhalarda ise renklerin 6 dakikadan sonra açılmaya başladığı gözlenmiştir. Nitratsız grupta renklendirme işlemi sırasında Al levhalar üzerinde herhangi bir gaz çıkışı görülmezken, 100 ppm NO_3^- iyonu bulunan renklendirme sırasında Al levhalar yüzeyinde gaz çıkışının olduğu gözlenmiştir. Nitratsız grupta reaksiyon sırasında birim yüzeye düşen akım miktarı düşükken ikinci grupta nitratın etkisinden dolayı birim yüzeye düşen akım miktarı artmıştır.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

1. Bu çalışma amacıyla kurulan pilot tesisten elde edilen verilerin tekrarlanabilirliği ve güvenilirliği incelenmiş ve elektrolitlerin konsantrasyonları, uygulanan voltaj kontrol altında tutulduğu sürece oluşan eloksal tabakasının kalınlığının değişmediği ve sistemin tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu belirlenmiştir.
2. Renk ve görünüme nitrat iyonlarının etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.
 - Nitrat konsantrasyonu arttıkça renklerde homojenliğin bozulduğu ve renklerin ton olarak açıldığı gözlenmiştir.
 - Nitrat iyonları içermeyen ortamda oluşan rengin daha hızlı oluştuğu ve daha koyu olduğu tespit edilmiştir.
 - Nitrat konsantrasyonunun artması alternatif akımla (AC) çalışırken Al levhalar üzerinde gaz çıkışı meydana getirmektedir, bu da yüksek nitrat konsantrasyonlarında renk almamasının yanında eloksal tabakasının bozulduğunu göstermektedir.
 - Farklı H_2SO_4 konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda H_2SO_4 konsantrasyonunun azalması renklerin koyulaşmasına neden olmaktadır. Fakat elektrolitte homojen olmayan akım dağılımına neden olduğu için Al levhalar üzerinde homojen olmayan renk dağılımı gözlemlenmiştir.
 - İdeal H_2SO_4 konsantrasyonu 17 g/L olarak tespit edilmiştir.

3. Kaplama kalınlığına nitrat iyonlarının etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- İşlem sırasında yüksek nitrat konsantrasyonlarında numunelerin yüzeyinde gaz çıkışı görülmüştür.
- Nitrat konsantrasyonu arttıkça kullanılan AC akım nedeniyle renklendirme işleminin başlamasının ardından 2. dakikadan itibaren birim yüzeye düşen akım miktarı yükselmiş ve sistemin soğutma ihtiyacı artmıştır.
- Nitrat iyonları içermeyen ortamda kaplama kalınlığı daha yüksek, nitrat iyonları içeren ortamda ise daha düşük olduğu gözlenmiştir.
- Nitrat iyonları konsantrasyonu arttıkça kaplama kalınlığının azaldığı görülmüştür.

4. Renklendirme prosesinde uygulanan voltajın etkileri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

- Her iki ortamda da 15 volttan sonra rengin açıldığı anlaşılmıştır.
- 5 voltta yapılan çalışmalarda Al levhaların renk almadığı görülmüştür.
- Nitrat iyonları içermeyen ortamda uygulanan potansiyel 10 V olduğunda maksimum kaplama kalınlığı elde edilirken, 100 ppm nitrat içeren ortamda 15V uygulandığında maksimum kaplama kalınlığı elde edilmiştir.

5. Renklendirme prosesinde renklendirme süresinin etkileri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Nitrat iyonları içermeyen ortamda 8 dakikadan sonra renklerin açıldığı, 100 ppm NO_3^- içeren ortamda renklendirilen Al levhalarda ise renklerin 6 dakikadan sonra açılmaya başladığı gözlenmiştir.

- Nitrat iyonları içermeyen ortamda kaplama kalınlığı renklendirme prosesinde uygulanan süre ile az miktarda değişim gösterirken, 100 ppm NO₃⁻ iyonlarının bulunduğu ortamda bu değişimin önemli olduğu ve ilk 6 dakikada kaplama kalınlığı artarken daha sonra kaplama kalınlığında önemli azalma olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, renklendirme banyosunda bulunan nitrat iyonlarının renklendirme işlemini olumsuz yönde etkilediği anlaşılmıştır. Endüstriyel uygulamalarda renklendirme banyosunda nitratın bulunması kaplama kalınlığının azalmasına, enerji kullanımının artmasına ve homojen olmayan renk dağılımının oluşmasına neden olmaktadır. Bu etkiler üretilen ürünün kalitesinin düşmesine ve enerji maliyetinin artmasına neden olmaktadır. Endüstrideki uygulamalar incelendiğinde nötralizasyon işlemi için bazı işletmelerin (Asaş, Feniş) nitrik asit banyosu bazı işletmelerin ise sülfürik asit banyosu kullandıkları görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre nötralizasyon işleminde nitrik asit kullanılmasının uygun olmadığı, sülfürik asit kullanımının tercih edilmesi gerektiği belirlenmiştir.

6.KAYNAKLAR

- Altan, A., Seficeli, S., Dikmen, A., Aykanat, F., Suner, M., Ekinçi, H., Orman, A., Eras, G. 2002. Alüminyum Yüzey İşlemleri-1, Türkiye.
- Aters, T., Dimogerontakis, T., De Graeve, I., Fransær, J., Terryn, H., 2007. Influence of the anodizing temperature on porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film, *Surface and Coatings Technology*, 201, 7310-7317.
- Bensalah, W., Elleuch, K., Feki, M., Wery, M., Ayedi, H.F., 2007. Optimization of anodic layer properties on aluminium in mixed oxalic/sulphuric acid bath using statistical experimental methods, *Surface Coatings Technology*, 201, 7855-7864.
- Berk, V., 2004. Yüzey İşlemler Teknolojileri I, Türkiye.
- Brodalla, Dieter, Lindener, Juergen, De Riese-meyer, Loert, Wuest, Willi, Schroeder, Christine, Buchmeier, Willi, Foell, Juergen, 1991. Process for dyeing anodized aluminum, United States Patent 5064512.
- El-Magd, M., 1998. Electrocoloring of anodized aluminum: Part 1-Using aliphatic carboxylic acids, *Metal Finishing*, 95, 52-56.
- Day, R., A., Underwood, A., L., 1991. *Quantitative Analysis*, Sixth Edition, USA.
- Darrow, George R., 1978. Method for coloring aluminum, United States Patent 4180443.
- Davis, G. D., Sun, T. S., Ahearn, J. S. and Venables, J. D., 2004. Application of surface behaviour diagrams to the study of hydration of phosphoric acid-anodized aluminium, *Journal of Materials Science*, 17, 1807-1818.
- De Azevedo, W. M., De Carvalho, D. D., De Vasconcelos, E. A. and Da Silva, E. F., 2004. Photoluminescence characteristics of rare earth-doped nanoporous aluminum oxide, *Applied Surface Science*, 234, 457-461.
- Domingues, L., Fernandes, J. C. S., Da Cunha Belo, M., Ferreira, M. G. S. and Guerra-Rosa L., 2003. Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications, *Corrosion Science*, 45, 149-160.

- Escudero, E., López, V., Otero, E., Bartolomé, M.J. and González, J.A., 2007. Behaviour of anodised aluminium in very long-term atmospheric exposure, *Surface and Coatings Technology*, 201, 7303-7309.
- Gils, S., Mast, P., Stijns, E., Terryn, H., 2004. Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry, 185, 303-310.
- Hanazima, Yasuhiro, Ogawa, Norihiro, Sugioka, Masumi, 1986. Colored, anodized aluminum-base article and method of preparing same, United States Patent 4606796.
- Jagminas, A., Lichuina, S., Kurtinaitien M. and Selskis A., 2003. Concentration effect of the solutions for alumina template ac filling by metal arrays, *Applied Surface Science*, 201, 129-137.
- Jagminas, A., Kuzmarskyte, J., Malferrari, L., Cuffiani, M., 2007. A new route of alumina template modification into dense-packed fibrilous material, *Materials Letters*, 61, 2896-2899.
- Johansson, A., Törndahl, T., Ottosson, L. M., Boman M. and Carlsson, J. O., 2003. Copper nanoparticles deposited inside the pores of anodized aluminium oxide using atomic layer deposition, *Materials Science and Engineering*, 23, 823-826.
- John, S., Balasubramanian, V. and Shenoi, B.A., 2002. Chemical colouring of aluminium, *Surface Technology*, 22, 15-20.
- John, S., Balasubramanian, V. and Shenoi, B.A., 2002. Studies on anodizing of aluminium in alkaline electrolyte using alternating current, *Surface Technology*, 26, 207-216.
- Henley, V., F., 1982. *Anodic Oxidation of Aluminium & Its Alloys*, U.K.
- Kuhm, Peter, Schroeder, Christine, Sander, Volker, Lindener, Juergen, De Riese-meyer, Loert, 1996. Method for electrolytic coloring of aluminum surfaces using alternating current, United States Patent 5587063.
- Luo, L.C., Zhao, R.G., Meng, J., Chen, J.F., 2002. White anodic coating on aluminium surface for spacecraft. *Journal of Inorganic Materials*, 6, 1269-1276.

- Meyer, R., Brodalla, L., Buchmeier, D., Schröder, W., 1990. A process for the adsorptive colouring of anodically produced surfaces, World Intellectual Property Organization, WO/1990/001079
- Mansfeld F., Zhang G., Chen C., 1997. Evaluation of sealing methods for anodized aluminum alloys with electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Plating and surface finishing*, 84, 72-81.
- Monfort, F., Matykina, E., Berkani, A., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habazaki H. and Shimizu, K., 2007. Species separation during coating growth on aluminium by spark anodizing, *Surface and Coatings Technology*, 201, 8671-8676.
- Mozalev, A., Poznyak, A., Mozaleva, I., Hassel, A.W., 2001. The voltage-time behaviour for porous anodizing of aluminium in a fluoride-containing oxalic acid electrolyte, *Electrochemistry Communications*, 3, 299-305.
- Moutarlier, V., Gigandet, M.P., Pagetti, J., Ricq, L., 2003. Molybdate/sulfuric acid anodizing of 2024-aluminium alloy: Influence of inhibitor concentration on film growth and on corrosion resistance *Surface and Coatings Technology*, 173, 87-95.
- Sheasby, P., G., Pinner, R., 2001. *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*, Sixth Edition, USA.
- Suay, J. J., Giménez, E., Rodríguez, T., Habib K. and Saura, J. J., 2002. Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS, *Corrosion Science*, 45, 611-624.
- Thompson, G.E., Zhang, L., Smith, C.J.E. and Skeldon, P., 1999. Boric/sulfuric acid anodizing of aluminum alloys 2024 and 7075: Film growth and corrosion resistance, *Corrosion*, 55, 1052-1061.
- Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, T.H., Kallithrakas-Kontos, N., Ming-Wang, Y., Hong-Hsiang Kuo, H., Kia, S., 2006. An Investigation Of Electrolytic Coloring Process Of Anodized Aluminium Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201, 2749-2759.
- Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, T.H., Kallithrakas-Kontos, N., Ming-Wang, Y., Hong-Hsiang Kuo, H., Kia, S., 2006. Effect of alloy types on the electrolytic coloring process of aluminum, *Surface and Coatings Technology*, 200, 3969-3979.

- Van Gils, S., Mast, P., Stijns, E. and Terryn, H., 2004. Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry, *Surface and Coatings Technology*, 185, 303-310.
- Xianfeng Du, Youlong Xu, 2007. Formation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanocomposite oxide films on low-voltage etched aluminum foil by sol-gel processing, *Surface & Coatings Technology*, 202, 1923-1927.
- Zemanová, M., Chovancová, M., Gálíková Z. and Krivošík, P., 2008. Nickel electrolytic colouring of anodic alumina for selective solar absorbing films, *Renewable Energy*, 33, 2303-2310.
- sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf
- www.wikipediia.org/wiki/aluminyum
- www.kenyil.sakarya.edu.tr/aluminyum.pdf
- www.aluminyumsanayi.com/TimurUlucakCVTurnew.htm

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Konya'nın Karatay ilçesinde doğdu. İlkokulu Gazi Mustafa Kemal İlkokulunda, ortaokulu Anadolu İmam Hatip'te ve lise eğitimini Meram Fen Lisesinde tamamladı. 2002 yılında Selçuk Üniversitesi Mimarlık Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2006 yılında bölümden mezun olduktan sonra 2006 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı, halen öğrenimine devam etmektedir.