

## Effects of Etching Parameters on Chemical Etching of Aluminum

Sibel Coskuner

Kocaeli University, Chemical Eng. Department, Umuttepe Campus, Kocaeli, Turkey  
E-mail: meltem.karaman@kocaeli.edu.tr

Meltem Yıldız Karaman

Kocaeli University, Chemical Eng. Department, Umuttepe Campus, Kocaeli, Turkey

### Abstract

The purpose of the present work was to examine alternative etching conditions of aluminum. The effects of etching solution type, solution concentration, temperature, time and acid addition on the etching behavior for aluminum has been investigated. Depth of etch and etch rate values were measured by using 0-150 mm electronic digital caliper. Mitutoyo SJ-301 equipment was used for analyzing the surface of the aluminum. The effects of selected chemical etching parameters on depth of etch and surface finish quality were investigated. The best etching results were obtained by using  $FeCl_3$  solution but the surface quality with this solution had to be improved. Also it was concluded that the concentration and the temperature of the etchant, etching time and acid additive parameters have important effects on aluminum surface quality.

**Key words:** Aluminum alloys, surface treatments, selection of material processes.

## Matlaştırma Parametrelerinin Alüminyumun Kimyasal Matlaşmasına Etkisi

### Özet

Alüminyumun alternatif matlaştırma koşullarının belirlenmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Matlaştırma çözeltilerinin tipi, çözelti derişimi, sıcaklığı, zamanı ve asit ilavesinin alüminyumun matlaşma davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Matlaşma derinliği ve matlaşma hızı değerleri 0-150 mm elektronik dijital kumpas kullanılarak ölçülmüştür. Alüminyum yüzeyin analizi için Mitutoyo SJ-301 ekipmanı kullanılmıştır. Seçilen kimyasal matlaştırma parametrelerinin matlaşma derinliği ve son yüzey kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. En iyi matlaştırma sonuçları  $FeCl_3$  kullanılarak elde edilmiştir; fakat bu çözelti kullanıldığı durumda son yüzey kalitesi iyileştirilmelidir. Matlaştırıcının derişimi ve sıcaklığı, matlaşma zamanı ve asit ilavesi parametrelerinin alüminyum yüzey kalitesine önemli etkileri olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** alüminyum alaşımlar, yüzey işlemler, malzeme proseslerinin seçimi

### 1. GİRİŞ

Alüminyum alaşımların elektrik iletim hatları, kaplamalı aynalar, paketler, oyuncaklar, otomotiv, inşaat sektörlerinde yaygın olarak kullanılan çeşitli uygulamalar vardır (1). Bir alüminyum ürünün görünümü ve satışa sunumu büyük ölçüde uygulanan yüzey işlemlerine bağlıdır. Alüminyum üreticileri anotlaştırarak arıtma yöntemi ile yüzey kaplama öncesi "yüzey önileme (yüzey hazırlığı) teknikleri" kullanırlar.

Kimyasal matlaştırma işlemi "matlaştırıcı" adı verilen güçlü bir kimyasal çözelti ile gerçekleştirilir. Anotlama için yüzeyin hazırlanması amacı ile alüminyumun alkali matlaştırma işlemi yıllardır geleneksel ve ticari bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Kimyasal matlaştırma işlemi pek çok çözelti kullanılarak gerçekleştirilebilir; fakat en kolay ve ucuz olarak kullanılan alkali çözelti kostik soda kullanmaktır [2,3]. Alkali temelli matlaştırıcıları geliştirmek amacı ile pek çok çalışma yapılmaktadır. Dash ve çalışma arkadaşları [4] sodyum alüminat çözeltisi içerisinde  $\gamma-AlO(OH)$  çökeltisi eklenmesinin sıcaklık ve alümina/kostik oranına etkisini incelemişlerdir. Feliu ve Bartolome [5] matlaştırma işlemi asıl belirleyen özelliğin matlaştırma çözeltisi içerisindeki nitrür ve florür gibi katkı maddelerinin olduğunu vurgulamıştır.

Alkali temelli matlaştırmacıların yüksek oranda kullanılmasına rağmen, alüminyum ve kostik soda arasında gerçekleşen tepkime ile oluşan sodyum alüminatın derişiminin kontrol edilememesinden dolayı ticari proseste bazı zorluklar yaşanmaktadır. Alüminyum trihidrat oluşumu nedeni ile matlaşma kalitesi düşmekte ve atık kontrolü sağlanamamaktadır. [6].

Fakat kostik maliyetindeki artış ve depolama alanındaki azalmalara bağlı olarak oluşan sorunlar bilim adamlarını alternatif kimyasal matlaştırmacı arayışına yöneltmiştir. Chambers ve çalışma arkadaşları [7] alüminyum bileşiklerin demir iyonu ile matlaşma özelliklerini incelemiştir. Söz konusu çalışmada, matlaştırmacı çözeltisi içerisinde demir bileşikleri ve asidik çözelti ile birlikte kullanılarak alüminyumun etkin biçimde matlaştırmalıabileceğini göstermektedir. Buna benzer olarak Oh ve çalışma arkadaşları [8] yüksek saflıktaki alüminyumun hidroklorik asit çözeltisi içerisinde matlaşma özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada ise, hidroklorik asit çözeltisi içerisinde sülfürik asit ve etilen glikol eklenmesinin daha kararlı matlaşma özellikleri sağladığı sonucuna varılmıştır. Tüm bu çalışmalar ışığında etkili kimyasal matlaştırmacı işlemi için matlaştırmacı seçiminin en önemli parametre olduğu anlaşılmıştır. Cakir [2] alüminyum için demir tuzlarının etkili matlaştırmacı olduğunu belirtmiştir.

Bu çalışmada literatürden farklı olarak matlaştırmacı olarak kullanılan kimyasallarının derişimlerinin matlaştırmacı işlemi üzerine önemli etkisi olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda seçilen asit cinsi de yüzey kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Yapılan çalışmada matlaştırmacı geliştirmek amacı ile (i) demir temelli matlaştırmacı çözeltilerinin, (ii) matlaşma sıcaklığının, (iii) matlaşma zamanının, (iv) matlaşma banyosunun derişiminin etkisi incelenmiştir. Bu parametrelere ek olarak (v) asit katkı maddelerinin ve (vi) asit katkı maddelerinin derişiminin etkileri çalışılmıştır. Matlaşma derinliği ve matlaşma hızı ölçülmüştür.

## 2. DENEYSEL

Kullanılan alüminyum metallerin özellikleri Tablo 1’de gösterilmiştir. Matlaştırmacı deneylerinden önce örneklerin yüzey pürüzlülüğü 0.27 µm olarak ölçülmüştür. Örneklerin kalınlığı 1 mm olup 45 mm x 70 mm boyutlarındadır.

Tablo 1. Alüminyumun kimyasal bileşimi

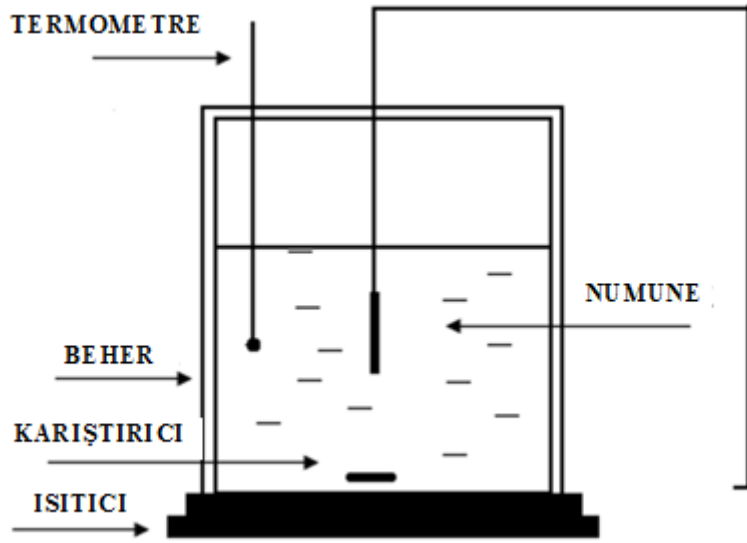
%	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr
Min	0,45	0,18	-	-	0,60	-	-	-
Max	0,50	0,22	0,02	0,03	0,65	0,02	0,02	0,02

DeneySEL çalışma üç basamak içermektedir: (i) yağ giderme, (ii) matlaştırmacı ve (iii) temizleme. İlk aşamada alüminyumun yüzeyinden yağ, gres yağı, ağır oksitler ve diğer kirlilikler uzaklaştırılmaktadır. Kullanılan örnekler hacimce % 15’lik sülfürik asit ve % 5’lik kromik asidin sulu çözeltisine, oda sıcaklığında, 10 dakika boyunca daldırarak yağ giderme işlemine tabi tutulmuştur. Ardından örnekler atmosferik koşullarda kurutulmuştur.

Matlaştırmacı işleminin deneySEL düzeneği Şekil 1’de gösterilmiştir. Farklı matlaştırmacıların etkisinin incelenmesi amacı ile 1 M derişimde dört farklı matlaştırmacı (demir (III) nitrat, amonyum demir (III) sülfat, demir (III) klorür ve demir (I) sülfat) kullanılmıştır. Tüm kimyasallar Merck’ten tedarik edilmiş ve sulu çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır.

Matlaşma banyosunun derişim etkisi 0,25; 0,5; 0,75 ve 1 M aralığında incelenmiştir. Bunun yanında matlaşma sıcaklığı (oda sıcaklığı, 40 °C, 50 °C ve 60 °C), matlaşma zamanı (5, 10, 15 ve 20 dk.) parametreleri incelenmiştir. Aynı zamanda asit ilavesinin etkisinin incelenmesi amacı ile dört farklı asit kullanılmıştır (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>).

Matlaşma işleminin ardından, alüminyum örnekler hacimce % 30 nitrik asit içeren temizleme banyosunda temizlenmiştir. Bu işlem Cu, Mn Ve Si elementlerinden dolayı oluşan kirliliğin uzaklaştırılması amacı ile yapılmıştır. Matlaşma derinliği ve matlaşma hızı değerleri 0-150 mm elektronik kumpas kullanılarak elde edilmiştir. “Yüzey pürüzlülük” değerleri Mitutoyo SJ-301 marka cihaz kullanılarak elde edilmiştir. Matlaştırmalı her örnek için yüzey pürüzlülük ölçümleri üç defa tekrarlanmış ve alınan ortalama değer kaydedilmiştir



Şekil 1. Alüminyum matlaştırma işleminin deneysel düzeneği

### 3. BULGULAR

Bir malzemenin matlaştırılması işleminde matlaşma derinliği en önemli çıktılarından biridir. Matlaşma hızı ( $\mu\text{m}/\text{yüzey}/\text{saat}$ )\*1000 ise incelenen numunenin ağırlığının ve yüzey derinliğinin ölçülmesi yöntemi ile belirlenen önemli parametrelerden biridir. Payda görülen  $\frac{1}{2}$  terimi birim yüzey için toplam matlaşmayı ifade etmektedir. Yine payda görülen 60 sayısı ise, 1 saat temel alındığını ifade etmektedir.

$$\text{Matlaşma hızı} = \frac{(\text{ağırlık kaybı})(\text{mm cinsinden kalınlık})\left(\frac{1}{2}\right)(60)}{(\text{ilk ağırlık})(\text{geçen süre})} \quad (1)$$

Yüzey pürüzlülüğü kimyasal bir matlaştırıcının etkinliğini ifade eden bir değişkendir. Pürüzlülük belirlemek için çok farklı yöntemler bulunmasına rağmen, Ra (mutlak değerlerin aritmetik ortalaması) yöntemi en çok kullanılandır [2].

#### 3.1. Matlaştırıcı Etkisi

Herhangi bir maddenin kimyasal matlaşma özelliğini belirlemek için en etkin parametre etkin matlaştırıcı seçimidir. Alüminyum matlaştırılması üzerine literatürde yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Çakır [2] ve Chambers [7], demir temelli matlaştırıcıların alüminyum matlaştırılmasında en uygun matlaştırıcılar olduğunu belirtmişlerdir.

Bu çalışmada alüminyum üzerine matlaştırıcı etkisinin incelenmesi amacıyla demir (III) nitrat, amonyum demir (III) sülfat, demir (III) klorür ve demir (II) sülfatın 1 M derişimde çözeltileri kullanılmıştır. Matlaştırma deneyleri oda sıcaklığında 20 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Matlaşma derinliği, matlaşma hızı ve yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 2’de görülmektedir.

Tablo. 2. Matlaştırma derinliği, matlaştırma hızı ve yüzey pürüzlülüğünde matlaştırıcının etkisi

Çözelti	Matlaşma derinliği ( $\mu\text{m}$ )	Matlaşma hızı ( $\mu\text{m}/\text{yüzey}/\text{saat}$ )*1000	Yüzey pürüzlülüğü ( $\mu\text{m}$ )
$\text{FeCl}_3$	70	3305,46	5,33
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	50	8,33	0,34
$\text{FeSO}_4$	30	0,00	0,27
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	20	3,67	0,28

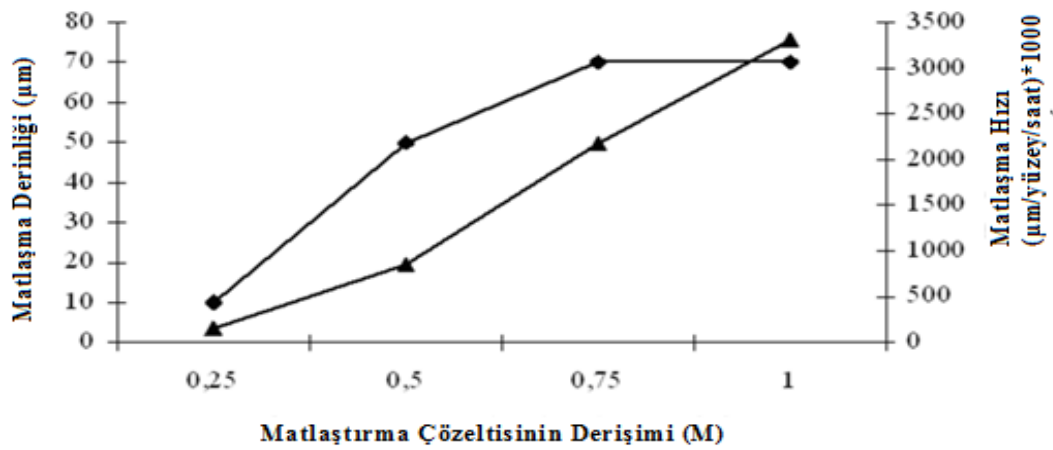
En büyük matlaşma derinliği ve matlaşma hızı değerleri  $\text{FeCl}_3$  çözeltisi ile elde edilmiştir. Alüminyumun çözelti içerisinde bozunması ile matlaştırıcı çözelti tükenmiş ve yan ürün olarak demir klorür ( $\text{FeCl}_2$ ) ve alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ) oluşmuştur. Buna bağlı olarak aşağıdaki denklem yazılabilir:



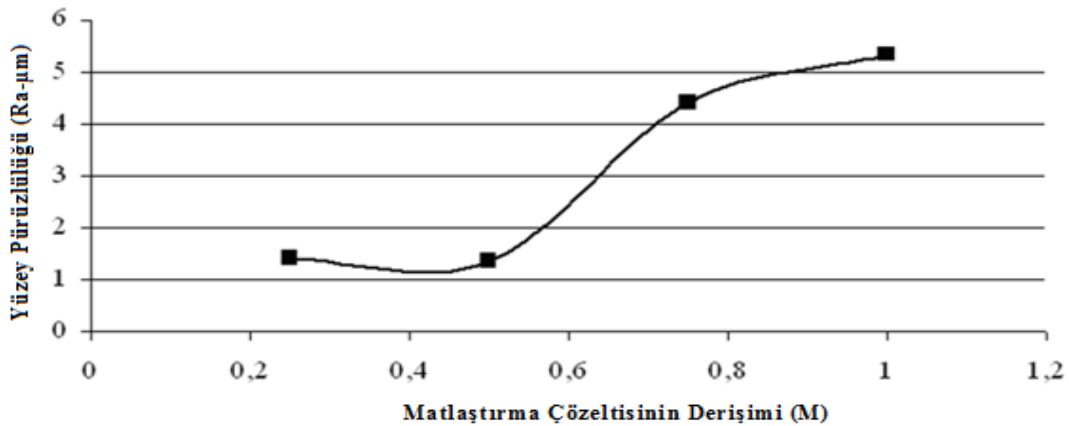
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  ve  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  çözeltileri ile  $\text{FeCl}_3$  çözeltisine kıyasla çok daha düşük matlaşma hızı değerleri elde edilmiştir.  $\text{FeSO}_4$ 'nin matlaşma banyosunda kullanıldığı durumda hiç matlaşma meydana gelmemiştir. Bununla beraber, yüksek matlaşma hızı değerlerinin elde edildiği durumlarda yüzey kalitesi azaldığından dolayı matlaştırma banyosunun derişiminin yüzey kalitesine etkisinin incelenmesine karar verilmiştir.

### 3.2. Matlaştırma Banyosunun Derişiminin Etkisi

Alüminyum matlaşma özelliklerinin incelenmesi için matlaştırma banyo derişimi dört farklı  $\text{FeCl}_3$  derişiminde seçilmiştir. Deneyler 20 dk boyunca oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Matlaşma derinliği ve hızı değerleri Şekil 2'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Yüksek  $\text{FeCl}_3$  derişimlerinde matlaşma derinliğinde artış meydana gelmiştir. En yüksek matlaşma derinliği ve hızı 0,75 ve 1 M derişimde elde edilmiştir. Bu sonuç, matlaştırıcının yüksek derişimlerinde matlaşma işlemi için daha etkin hale geldiği için elde edilmiştir.



Şekil 2. Farklı banyo derişimlerinde matlaşma özellikleri  
(♦ matlaşma derinliği, ▲ matlaşma hızı)



Şekil 3. Matlaşma banyosu derişiminin yüzey pürüzlülüğüne etkisi

Alüminyum örneklerin yüzey kalitesi hakkında bilgi edinmek için yüzey pürüzlülükleri ölçülmüştür. Farklı banyo derişimleri kullanılarak elde edilen tüm sonuçlar Şekil 3’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar matlaştırma çözeltisinin derişiminin yüzey kalitesi üzerine çok önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Yüksek çözelti derişimleri yüzey kalitesinde azalmaya neden olmuştur. Elde edilen bu sonuçtan sonra matlaştırma özelliklerinin iyileştirilmesi için matlaşma sıcaklığı ve zamanının incelenmesine karar verilmiştir.

### 3.3. Matlaşma Sıcaklığı ve Zamanının Etkisi

Matlaşma sıcaklığının etkisi 0,25 M FeCl<sub>3</sub> çözeltisi kullanarak 20 dakikalık matlaşma süreleri kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 3’de görülmektedir. Sıcaklığın artırılması ile matlaşma hızı artmıştır. 40 °C sıcaklığa ulaşana kadar matlaşma derinliği kararlılık göstermiş 40-50 °C sıcaklık aralığında ise artma olduğu görülmüştür. Sıcaklığın 60 °C’ye yükseltilmesi matlaşma derinliğinde değişikliğe neden olmamıştır. En yüksek matlaşma derinliği değerleri 50 °C ve 60 °C aralığında elde edilmiştir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıkta matlaştırıcının kimyasal etkinliğinin artmasıdır.

Yüzey kalitesinin belirlenmesinde matlaşma sıcaklığının önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Yüksek matlaşma sıcaklıklarının yüzey pürüzlülük değerlerini arttırdığı daha önceden yapılmış olan çalışmalarda belirtilmiştir. Buna bağlı olarak yüksek sıcaklık kullanımı yüzey kalitesini azaltmaktadır. Yapılan çalışmada en düşük yüzey pürüzlülüğü oda sıcaklığında en yüksek değer ise 60 °C’de elde edilmiştir.

Tablo 3. Matlaşma sıcaklığının matlaşma derinliği, matlaşma hızı ve yüzey pürüzlülüğüne etkisi (0,25 M matlaşma banyosu derişiminde 20 dk. matlaşma zamanı sonrası)

Sıcaklık (°C)	Matlaşma derinliği (µm)	Matlaşma hızı (µm/yüzey/saat)*1000	Yüzey pürüzlülüğü (Ra-µm)
Oda sıcaklığı	10	25,27	1,44
40	10	34,08	1,50
50	20	51,86	1,70
60	20	75,50	1,82

Matlaşma zamanı 40 °C sıcaklık için incelenmiştir. Tablo 4’de görüldüğü gibi matlaşma derinliği ve matlaşma hızı, matlaştırma işlemi devam ettikçe artmıştır ve en yüksek değerler 20 dk sonunda elde edilmiştir.

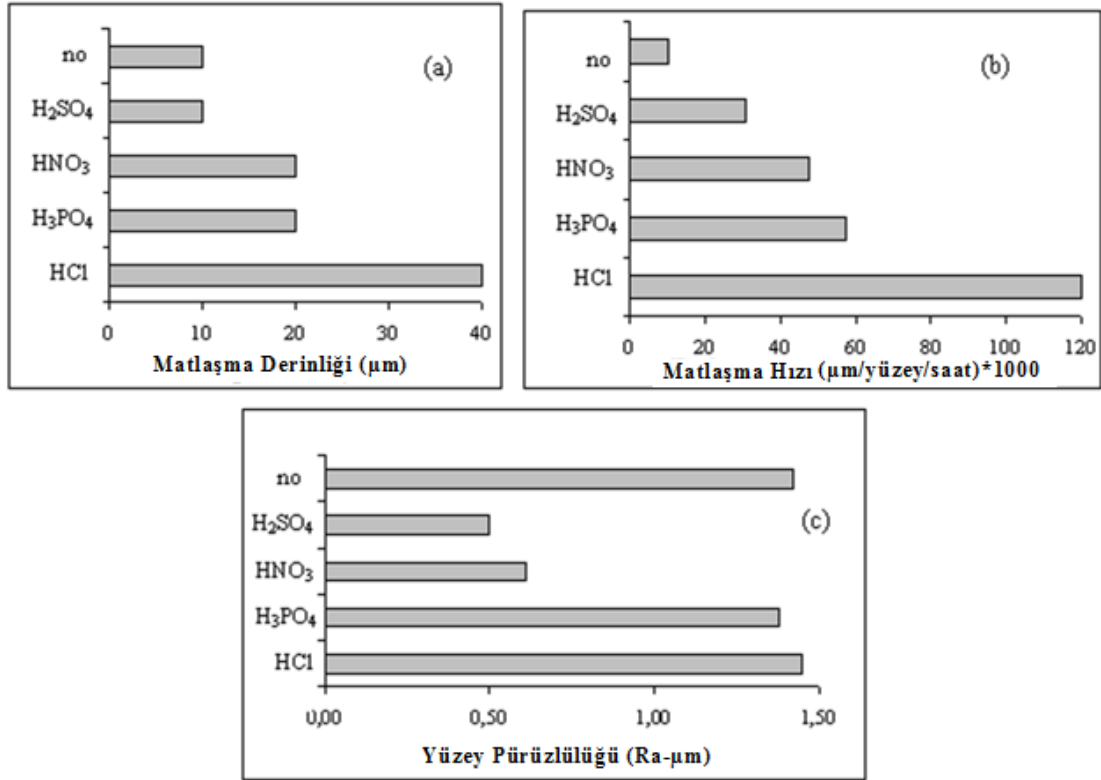
Tablo 4. Matlaşma zamanının matlaşma derinliği, matlaşma hızı ve yüzey pürüzlülüğüne etkisi (40 °C ve 0,25 M matlaşma banyosunda)

Matlaşma zamanı (dk)	Matlaşma derinliği (µm)	Matlaşma hızı (µm/yüzey/saat)*1000	Yüzey pürüzlülüğü (Ra-µm)
5	16	7,09	1,70
10	18	43,01	1,42
15	20	51,85	1,44
20	22	166,10	1,44

Matlaştırma zamanının artırılması yüzey pürüzlülüğünü azaltmıştır, çünkü kimyasal matlaşma işlemi prosesin ilk aşamasında meydana gelmemiştir (özellikle ilk 5 dk.). Bu süreden sonra 20 dk boyunca alüminyumun matlaşması daha kararlı olarak sağlanmıştır.

### 3.4. Asit İlavesinin Etkisi

Matlaşma çözeltisinin etkinliği için asit ilavesi önemli bir faktördür. Matlaştırma banyosuna asit ilavesinin etkisini incelemek amacı ile 0,25 M’lık FeCl<sub>3</sub> çözeltisine hacimce % 50 oranında dört farklı 0,25 M’lık asit eklenmiştir. Asit ilavesinin etkisi 10 dk boyunca 40 °C’de incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4’de görülmektedir.



Şekil 4. Asit ilavesinin matlaşma derinliği, matlaşma hızı ve yüzey pürüzlülüğüne etkisi

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesinin matlaşma derinliği ve hızına önemli bir etkisi gözlenmemekle birlikte diğer asitlere kıyasla daha düşük yüzey pürüzlülüğü değerleri elde edilmiştir. HCl'nin matlaşma çözeltisinde kullanımı matlaşma özelliklerinde belirgin bir şekilde iyileşme sağlamıştır. HNO<sub>3</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanımı ise HCl'ye kıyasla daha az, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e kıyasla daha iyi matlaşma performansı göstermiştir. Şekil 4a-c'de görüldüğü gibi HCl kullanılarak yüzey kalitesinin iyileştirilmesi sağlanamamıştır.

Bu çalışmaya ek olarak matlaşma banyosunda kullanılan asit miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla beş farklı HCl miktarı kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deneyler 10 dk boyunca 40 °C'de gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Tablo 5'de görülmektedir. Matlaşma banyosu içerisinde HCl miktarının artması matlaşma derinliği ve hızı değerlerinde artmaya neden olmuştur. Yüksek asit derişimi ile yüksek matlaşma özellikleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, asit derişiminin artması yüzey kalitesini düşürmüştür. 0,20 M'dan yüksek derişim kullanılması ise yüzey kalitesinin kararlı kalmasına neden olmuştur.

Tablo 5. HCl derişiminin matlaşma derinliği, matlaşma hızı ve yüzey pürüzlülüğüne etkisi (40 °C ve 10 dk. işlem süresi)

HCl Derişimi (M)	Matlaşma derinliği (µm)	Matlaşma hızı (µm/yüzey/saat)*1000	Yüzey pürüzlülüğü (Ra-µm)
0,1	10	28,09	0,67
0,15	20	42,27	0,865
0,2	20	72,82	1,41
0,25	40	120,00	1,42

## SONUÇLAR

EN AW- 6060 Alüminyum numunesinin kimyasal matlaşma özelliklerinin deneysel incelenmesi matlaştırıcı olarak FeCl<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak farklı banyo derişimlerinde, farklı sıcaklıklarda, farklı

zaman aralıklarında ve farklı asit ilaveleri ile gerçekleştirilmiştir.  $FeCl_3$  çözeltisi denenilen diğer demir çözeltileri içerisinde en uygun alüminyum matlaştırma çözeltisi olarak belirlenmiştir. Matlaşma derinliği ve hızı değerleri matlaştırma çözeltisinin derişimi, matlaşma zamanı, matlaşma sıcaklığı ve asit ilavesi ile farklılıklar göstermiştir. Daha uzun matlaştırma işlemi, daha yüksek işlem sıcaklığı ve asit olarak HCl kullanımı matlaşma özelliklerini iyileştirmiştir. Son durumda yüzey kalitesi de incelenmiştir. Daha düşük banyo derişimi, daha düşük banyo sıcaklığı ve uzun matlaştırma zamanı yüzey kalitesini arttırmıştır.  $H_2SO_4$  ve  $HNO_3$  eklenmesi yüzey kalitesini geliştirmiştir.

Bu çalışma aynı zamanda ana matlaştırıcıya bazı kimyasal katkı maddelerinin eklenmesinin ve matlaştırma işleminde uygulanan parametrelerin matlaşma özelliği üzerine önemli katkıları olduğunu göstermiştir.

#### **Teşekkür**

Prof. Dr. Ayşe Nilgün Akın'a laboratuvar imkânı sağlaması ve bilimsel yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürler.

#### **Kaynaklar**

- [1] O. Cakir, A. Yardimeden, T. Özben, Archives of Mater. Sci. and Eng. 28 (2007) 499-502.
- [2] O. Cakir, J. Mater. Proc. Tech. 199 (2008) 337-340.
- [3] E.V. Koroleva, G.E. Thompson, G. Hollrigl, M. Bloeck, Corrosion Sci. 41 (1999) 1475-1495.
- [4] B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, C.R. Mishra, B.S. Pani, Hydrometallurgy. 88 (2007) 121–126.
- [5] S. Feliu Jr, M.J. Bartolome, Surf. Interface Anal. 39 (2007) 304–316.
- [6] P. Pajunen, Walgren's 2<sup>nd</sup> Intensive Anodizing Workshop Grand Rapids, Michigan May 8 – 10 (2007) 1-5.
- [7] B. Chambers, Metal Finishing. 98 (2000) 26-29.
- [8] H.J. Oh, J.H. Lee, H.J. Ahn, Y. Jeong, N.J. Park, S.S. Kim, C.S. Chi, Mater. Sci. and Eng. A. 449–451 (2007) 348–351.
- [9] D.M. Allen, H.J.A. Almond, J. Mater. Proc. Tech. 149 (2004) 238–245.