



**HAVACILIK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN ISIL
İŞLEM GÖRMÜŞ ALÜMİNYUM ALAŞIMININ
ÜZERİNE UYGULANAN KROM DÖNÜŞÜM
KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU VE
KOROZYON DİRENCİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Cansel PEHLİVANOĞLU

Eskişehir 2023

**HAVACILIK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ
ALÜMİNYUM ALAŞIMININ ÜZERİNE UYGULANAN KROM DÖNÜŞÜM
KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON DİRENCİNİN
İNCELENMESİ**

Cansel PEHLİVANOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Temmuz 2023

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Cansel PEHLİVANOĞLU'nun HAVACILIK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ ALÜMİNYUM ALAŞIMININ ÜZERİNE UYGULANAN KROM DÖNÜŞÜM KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON DİRENCİNİN İNCELENMESİ başlıklı çalışması 06/07/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN

Üye

: Prof. Dr. Berrin Bozan

Üye

: Prof. Dr. Mustafa Özgür ÖTEYAKA

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

06/07/2023

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ęrencisi Cansel PEHLİVANOğLU, HAVACILIK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN ISIL İşLEM GöRMüş ALÜMİNYUM ALAşIMININ ÜZERİNE UYGULANAN KROM DöNüşüM KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON DİRENCİNİN İNCELENMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun grlmştir.

Tez Daniřmanı

Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOşGüN

ÖZET

HAVACILIK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ ALÜMİNYUM ALAŞIMININ ÜZERİNE UYGULANAN KROM DÖNÜŞÜM KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON DİRENCİNİN İNCELENMESİ

Cansel PEHLİVANOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz 2023

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN

Sağlığa ve çevreye zararlı olduğu bilinen hegzavalent krom dönüşüm kaplamaları (HCC) ile ilgili regülasyonlar üç değerlikli krom dönüşüm kaplamaları (TCC) ile ilgili çalışmaların yapılmasını teşvik etmektedir. Bu çalışmada, havacılık endüstrisinde kullanılan ısıtıl işlem görmüş 2024-T3 alüminyum alaşımlarının farklı konsantrasyonlarda (ağırlıkça %25, 35 ve 50) TCC prosesleri kaplanarak, HCC prosesleri ile ikame edilebilirliği araştırılmıştır. Numunelerin korozyon performansları ve yüzey morfolojileri incelenmiş; TCC kaplamaların, HCC kaplamalara göre daha pürüzlü ve gözenekli yüzeylere ve daha hidrofobik film yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Elektrokimyasal analizlerde; HCC kaplamanın açık devre potansiyeli (E_{ocp}), TCC kaplı numuneye göre 40 mV daha pozitif. Tüm numunelerde pasivasyon bölgesi gözlenmiştir ve ağırlıkça %25 TCC kaplamanın E_{pit} , kaplanmamış 2024-T3'e göre 250 mV daha anodik olarak başladığı tespit edilmiştir. Ayrıca, kaplanmış numuneler, kaplanmamış numuneye kıyasla kapasitif bir davranış sergilemiştir bu durum gelişmiş yük transfer direnci anlamına gelmektedir. Ayrıca, Nyquist grafiklerinden elde edilen veriler ile modellenen eşdeğer elektrik devresine göre; HCC kaplamanın direncinin (R_p), TCC kaplamalardan daha iyi olduğunu göstermiştir. Tuz sisi testine göre; HCC kaplı numunelerin, TCC kaplı numunelere göre daha az çukur yoğunluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, TCC kaplamanın özellikle düşük konsantrasyonunun 2024-T3 malzemesinin korozyon direncini arttırdığı fakat iyon aktivitesine ve zayıf oksit oluşturan elementlere izin veren gözenekli yüzey morfolojisi nedeniyle korozyon dirençlerinin HCC kaplamalara göre daha üstün olmadığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Sözcükler: 2024-T3 Alüminyum alaşımı, Korozyon, Krom dönüşüm kaplamaları.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF CHROMIUM CONVERSION COATINGS ON HEAT-TREATED ALUMINUM ALLOYS USED IN THE AEROSPACE INDUSTRY

Cansel PEHLİVANOĞLU

Department of Chemical Engineering

Programme in Process and Reactor Design

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July 2023

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emir Zafer HOŞGÜN

The hexavalent chromium coating(HCC), known to be harmful to health and the environment, was replaced by a trivalent conversion process (TCP) coating. In this framework, different concentrations (25 wt%, 35 wt% and 50 wt%) of TCP coatings on 2024-T3 aluminum alloys used in aerospace applications were investigated. The corrosion performance of the coatings was evaluated using electrochemical techniques and a salt spray test and surface morphologies investigated. The results show that the TCP coating had a porous surface with higher roughness compared to HCC. In addition, the TCP coating was slightly more hydrophobic compared to the HCC coating. The open circuit potential (E_{ocp}) of HCC was 40 mV more positive than that of TCP coatings. A passive region was observed for all samples, and E_{pit} of 25 wt% TCP coating started at 250 mV more anodic than the untreated sample. Analysis of the corroded surface after polarization measurement showed that pits had formed in the coated samples. In addition, the coated samples showed capacitive behavior compared to the uncoated samples, implying improved charge transfer resistance. In addition, the electrical circuit model showed that the resistance (R_p) of the HCC coating was better than that of the TCP coating. However, analysis of the salt spray samples showed a lower density of pits in HCC compared to TCP-coated samples after 168 hours, probably due to the higher amount of Cr involved in the oxide layer. In general, it can be concluded that TCP coating, especially at low concentration, increases the corrosion resistance of 2024-T3 but is not higher than HCC due to the porous surface morphology that allows ionic activity and the weak oxide-forming elements.

Keywords: 2024-T3 Aluminum alloy, Chrome conversion coatings, Corrosion.

TEŞEKKÜR

Gerçekleştirmiş olduğum tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren, yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, gösterdiği ilgi ve sabır ile her zaman yanımda olan saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN'e,

Kıymetli bilgileriyle beni aydınlatarak yol gösteren ve deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını hiçbir şekilde esirgemeyerek zamanını ayıran saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa Özgür ÖTEYAKA'ya,

Yaşamım boyunca bana her konuda en büyük desteği ve çalışmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme de sonsuz sevgilerimi sunar çok teşekkür ederim.

Cansel PEHLİVANOĞLU

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Cansel PEHLİVANOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
GÖRSELLER DİZİNİ	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. GİRİŞ.....	1
2. SAF ALÜMİNYUM VE ALÜMİNYUM ALAŞIMLARI.....	3
2.1. Alüminyum Alaşımları	4
2.1.1. İntermetalik parçacıklar.....	5
2.1.2. Dispersoidler	5
2.1.3. Sertleşme çökeltileri	6
2.2. Alüminyum Alaşımlarının Adlandırılması.....	6
2.3. AA2024-T3 Alüminyum Alaşımı	7
3. KOROZYON.....	9
3.1. Korozyon Çeşitleri	10
3.1.1. Çukurcuk (Pitting) korozyonu	10
3.1.2. Homojen dağılımlı korozyon	11
3.1.3. Galvanik korozyon	12
3.1.4. İpliğimsi (Filiform) korozyon	13

3.1.5. Yorulma korozyonu	14
3.1.6. Taneler Arası Korozyon	15
3.1.7. Gerilmeli Korozyon	15
3.2. AA2024-T3 Alüminyum Alaşımının Korozyon Davranışı	16
3.2.1. AA2024-T3 alaşımlarında lokalize korozyon mekanizması	17
4. KOROZYON ÖNLEMLERİ.....	20
4.1. Altı Değerlikli ve Üç Değerlikli Krom Dönüşüm Kaplamaları.....	21
4.1.1. Kaplama oluşum mekanizması	23
4.1.2. Yapı ve kompozisyon.....	25
4.1.3. Kendi kendini iyileştirme.....	26
4.2. Altı Değerlikli Kromat Dönüşüm Kaplamaları (HCC)	27
4.2.1. Altı değerlikli krom dönüşüm kaplamalarının dezavantajları.....	27
4.3. Üç Değerlikli Kromat Dönüşüm Kaplamaları (TCC)	29
4.3.1. Birincil nesil TCC	29
4.3.2. İkinci nesil TCC.....	30
4.3.3. Üçüncü nesil TCC.....	30
4.3.4. Dördüncü nesil TCC	30
4.4. Hekzavalent Krom Alternatifi Korozyon Önleme Yöntemleri.....	35
4.4.1. Nadir toprak bazlı kaplamalar	35
4.4.2. Vanadat bazlı kaplamalar	35
4.4.3. Lityum bazlı kaplamalar	35
4.4.4. Organik kaplamalar ve nanokompozitler	36
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
5.1. Materyal.....	37
5.1.1. Kullanılan malzeme ve kimyasallar.....	37
5.1.2. TCC ve HCC dönüşüm kaplama prosesi	37
5.2. Analiz Yöntemleri	39
5.2.1. Yüzey karakterizasyonu	39
5.2.2. Elektrokimyasal testler	40
5.3.3. Tuz sisi deneyi deneyi.....	42
6. SONUÇLAR	44

6.1. Kaplama Karakterizasyonu	44
6.2. Hidrofobik ve Hidrofilik Özellikler	49
6.3. Kaplamaların Korozyon Performansı.....	50
6.3.1. Elektrokimyasal analiz.....	50
6.3.2. Tuz sisi testi sonuçları	56
7. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	60
KAYNAKÇA.....	63
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Alüminyum alaşımlarının sınıflandırılması (Kaufman, 2000)	6
Tablo 2.2. Temper kodlarına göre uygulanan işlemler (Cayless, 2013)	7
Tablo 2.3. AA 2024-T3 kimyasal kompozisyon (http-1).....	7
Tablo 5.1. AA2024-T3 kimyasal kompozisyon (http-1).....	37
Tablo 6.1. HCC ve TCC kaplama sonucu oluşan filmlerin elemental analiz sonuçları (ağırlıkça %).....	47
Tablo 6.2. AFM deneyi sonrası elde edilen yüzey pürüzlük, skewness ve kurtois değerleri	49
Tablo 6.3. Potansiyodinamik eğrilerden ve polarizasyon direnci testinden elde edilen veriler	52
Tablo 6.4. Nyquist eğrilerinden elde edilen elektrik devresi verileri.....	55
Tablo 6.5. Ağırlık kaybı sonuçları	56
Tablo 6.6. 168 saat tuz sisi testi sonrası pit sayımı sonuçları	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Alüminyum potansiyel-ph denge diyagramı (25°C sulu çözelti) (Graham vd., 2011)	3
Şekil 3.1. Alüminyum korozyon mekanizması	16
Şekil 4.1. Korozyon koruması için kaplama sisteminin şematik gösterimi.....	20
Şekil 4.2. Kromat dönüşüm kaplama proses akış şeması	23
Şekil 4.3. TCC kaplama yapısının basitleştirilmiş şeması.....	32
Şekil 5.1. Deneysel çalışma proses akışı	39
Şekil 6.1. EDS sonucu Cr(VI)	47
Şekil 6.2. 3D olarak kaplanmış numunelerin yüzeylerini gösteren AFM görüntüleri a) 2024-T3-Cr(VI) b) 2024-T3-Cr(III)-25 c) 2024-T3- Cr(III)-35 d) 2024-T3- Cr(III)-50	48
Şekil 6.3. Temas açısı ölçüm sonuçları: a) 2024-T3-Cr(VI). b) 2024-T3-Cr(III)-25 c) 2024-T3- Cr(III)-35 d) 2024-T3- Cr(III)-50	50
Şekil 6.4. a) Numunelerin serbest korozyon potansiyelinin davranışı b) Numunelerin potansiyodinamik eğri ölçüm sonuçları	51
Şekil 6.5. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin Nyquist grafikleri	55
Şekil 6.6. a) kaplanmamış numunelerin eşdeğer elektrik devresi ve b) kaplanmış numunelerin eşdeğer elektrik devresi	55
Şekil 6.7. 168 saat tuz sisi deneyi sonrası korozyon hızları : a) 2024-T3. b) 2024- T3-Cr(VI). c) 2024-T3-Cr(III)-25 d) 2024-T3- Cr(III)-35 e) 2024-T3- Cr(III)-50.....	57

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 3.1. AA 2050 T8 alüminyum alaşımının çukurcuk korozyonu görüntüsü (Peltier & Thierry, 2022)	11
Görsel 3.2. Eski model uçak motoru krank milinde görülen çukurcuk korozyonu (http-2)	11
Görsel 3.3. Alüminyum havacılık malzemesinde homojen dağılımlı korozyon (Li vd., 2021)	12
Görsel 3.4. Karbon fiber kompozit parçaları gövdeye monte etmek için kullanılan alüminyum alaşımlı bağlantı ataşmanı (http-2)	12
Görsel 3.5. ES-3B Viking uçağının yatay kuyruk bölgesi üzerinde galvanik korozyon (http-3)	13
Görsel 3.6. Filiform korozyon (http-2)	13
Görsel 3.7. İşlenmiş AA7150 alüminyum alaşımının nem testi sonrası optik mikrografları: (a,c) merkez bölgede, (b,d): kenar bölgelerde ki ipliksi korozyonun başlangıcı ve yayılması	14
Görsel 3.8. 7075-T6 alüminyum alaşımından yapılmış uçak parçasının taneler arası korozyonu (http-4).....	15
Görsel 3.9. 7075-T6 alüminyum alaşımından yapılmış uçak parçası (Wanhillvd., 2011)	16
Görsel 4.1. a) Tip 1 HCC b) Tip 2 TCC kaplama	22
Görsel 4.2. Su kırılma testi sonucu a) başarılı b) başarısız	23
Görsel 5.1. Gamry Potentiostat Interface 1000 cihazı	40
Görsel 5.2. Korozyon deney düzeneği	41
Görsel 5.3. a) Ascott korozyon kabini iç bölge b) Korozyon kabini dıştan görünüş	42
Görsel 6.1. FE-SEM görüntüleri a) 2024-T3-Cr(VI), b) 2024-T3-Cr(III)-25 c) 2024-T3- Cr(III)-35 d)2024-T3- Cr(III)-50	46
Görsel 6.2. Cr (VI) yüzey morfolojisi	46
Görsel 6.3. Potansiyodinamik testten sonra korozyona uğramış yüzeylerin SEM görüntüleri: a) Kaplanmamış 2024-T3. b) 2024-T3-Cr(VI). c) 2024- T3-Cr(III)-25 d) 2024-T3- Cr(III)-35 e) 2024-T3- Cr(III)-50	53

Görsel 6.4. Tuz sisi testi sonrası 2024-T3-Cr(III)-25 numunesi (çizgi, daha yüksek yoğunluklu çukur alanlarını temsil ederken, işaretli alanlar çukur sayımını temsil eder).....	58
Görsel 6.5. Tuz sisi testi sonrası 2024-T3-Cr(III)-35 numunesi (çizgi, daha yüksek yoğunluklu çukur alanlarını temsil ederken, işaretli alanlar çukur sayımını temsil eder	58
Görsel 6.6. Tuz sisi testi sonrası 2024-T3-Cr(III)-50 numunesi (çizgi, daha yüksek yoğunluklu çukur alanlarını temsil ederken, işaretli alanlar çukur sayımını temsil eder).....	59
Görsel 6.7. Tuz sisi testi sonrası 2024-T3-Cr(VI)-25 numunesi (çizgi, daha yüksek yoğunluklu çukur alanlarını temsil ederken, işaretli alanlar çukur sayımını temsil eder).....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat Derece
µg	: Mikrogram
µl	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CCC	: Chromate Conversion Coating (Kromat Dönüşüm Kaplaması)
dk	: Dakika
dm	: Desimetre
EDS	: Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi
EDX	: Enerji Dağılımı X-Işını Analizi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ELV	: End-of-life Vehicles (Ömrünü Tamamlamış Araçlar)
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
g	: Gram
HCC	: Hexavalent Chromium Conversion (Altı Değerlikli Krom Dönüşümü)
IM	: İntermetalik
IMP	: İntermetalik Parçacık
M	: Molar
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
NAVAIR	: Naval Air Systems Commnd (Deniz Hava Sistemleri Komutanlığı)
nm	: Nanometre
REACH	: Registration, Evaluaition, Authorisation and Restriction of Chemicals (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması)
RoHS	: Restriction of Hazardous Substances Directive (Belirli Zararlı Maddelerin Kullanımını Kısıtlama)
TCC	: Trivalent Chromium Conversion (Üç Değerlikli Krom Dönüşümü)
TSCA	: Toxic Substances Control Act (Zehirli Madde Kontrol Yasası)
UV	: Ultraviyole
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

XAS : X-ışını Absorpsiyon Spektroskopisi
WEEE : Waste from Electrical and Electronic Equipment (Elektrikli ve Elektronik Ekipman Atıkları)



1. GİRİŞ

Alüminyum, dünyadaki en yaygın bulunan üçüncü metalik elementtir (Reboul & Baroux, 2011). Diğer birçok metale göre ucuz, geri dönüştürülebilir, bol ve hafiftir. Alüminyum, kimyasal olarak aktif bir metal olmasının yanı sıra, hava ortamında oluşan sert ve güçlü bir oksit tabaka sayesinde ileri safhalarda oksitlenmeyi engelleyerek korozyona karşı yüksek dayanıklılık sağlar. Bu özellikleri nedeniyle alüminyum, günümüzde en yaygın kullanılan metallere biri haline gelmiştir. Alüminyum metalleri diğer metaller ile alaşım haline getirilerek mukavemet, korozyon direnci, işlenebilirlik, ve hafiflik gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilebilmektedir. Bu nedenle, evsel malzemelerden yüksek teknolojiye cihazlara, yapı elemanlarından otomotiv ve havacılık sanayisine kadar birçok alanda vazgeçilmez bir malzeme haline gelmiştir (Xia, Akiyama, Frankel, & McCreery, 2000)

Havacılık endüstrisinde son dönemlerde kompozit malzeme kullanımı artmış olsa da hala %50 - %60 oranında alüminyum kullanılmakta olup askeri uçaklarda alüminyum kullanım oranı %75 - %80'lere kadar çıkmaktadır. Uçak kanatları, flaplar, iniş takımları, ana gövdenin kemer ve kirişleri, hidrolik sistemler, bağlantı perçinleri ve motor çıkış bölümleri için alüminyum kullanılmaktadır. Kullanım yerine göre tercih edilen alüminyum alaşım sınıfı değişiklik göstermektedir. Örneğin; uçak iniş takımlarının ana taşıma parçasında özellikle iniş sırasında karşılaşılan güç ve esnekliği karşılayabilmek için alaşım 7075 T6 / T651, 7050 T7451 ve 2024 T3 / T351 tercih edilirken bağlantı elemanı olarak mukavemet ve dayanıklılığı fazla olan alaşım 2014 T4 / T351 ve 2017 T4 alaşımları tercih edilmektedir (Huda, Taib, & Zaharinie, 2009; Rambabu, Eswara Prasad, & Kutumbarao, 2017). Havacılık endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan alaşım sınıfı 2xxx alüminyum alaşım sınıfıdır. Bu alaşım sınıfının ana elementi olan bakır elementi; alüminyuma yüksek mukavemet, sertlik ve işlenebilirlik gibi özellikleri kazandırmaktadır (Dursun & Soutis, 2014; Rambabu, Eswara Prasad, & Kutumbarao, 2017). Bu çalışmada T3 ısıtılma işlemi ile muamele edilmiş ve esas olarak bakır ve magnezyum içeren ve Al-Cu-Mg serisi olarak bilinen 2024-T3 alaşımı esas alınmıştır. Ancak alaşım elementleri olarak hem bakır hem magnezyum, korozyon oluşumu sırasında anodik veya katodik bölgeler olarak işlev gören intermetalik oluşuma katılarak bu alaşımların korozyon direncini düşürmektedir (Chen, ve diğerleri, 2013). Matris ve intermetalik ikinci faz arasındaki galvanik korozyonun sonuçları ise lokalize korozyona, özellikle çukur korozyonuna yol açar bu yüzden bu tür alaşımlara malzemenin işletme koşullarına bağlı olarak korozyon

performanslarını geliştirmek için koruyucu yüzey işlemleri uygulanması gerekmektedir (Ralston vd., 2010; Saillard vd., 2018; X. Zhou vd., 2012).

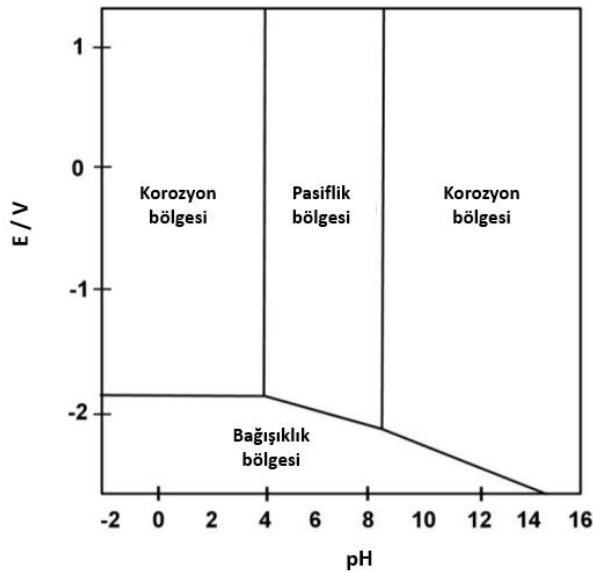
Krom dönüşüm kaplamaları yaygın olarak tercih edilen koruyucu yüzey işlemlerindendir. Krom dönüşüm kaplamaları malzemenin korozyon dayanımını artırır, elektriksel iletkenliğini korunmasını sağlarken boya uygulanacak yüzeyler için de yapışma kabiliyetinin artırılmasına katkı sağlar. Bu tür kaplamalar; Cr (IV) içeren altı değerlikli krom dönüşüm kaplamaları ve Cr (III) içeren üç değerlikli krom dönüşüm kaplamaları olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır (Becker, 2019; Hesamedini & Bund, 2019; Matzdorf vd., 2008; Proença vd., 2019; Twite & Bierwagen, 1998).

Altı değerlikli krom olarak bilinen kromatın çevre ve insan sağlığı için çok tehlikeli olması bu tip krom dönüşüm kaplamalarının endüstride kullanımını sınırlandırmasının yanı sıra 2013 yılında Avrupa Birliği de, Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) tarafından yayınlanan Cr(IV) kullanımına dair kısıtlamaları benimsemiştir. Havacılık endüstrisi için ise bu kısıtlamaların 2024 yılında yürürlüğe gireceğı belirtilmiştir (Verdalet-Guardiola vd., 2019; Viroulaud vd., 2017).

Bu çalışmada, havacılık endüstrisinde yaygın olarak kullanılan 2024-T3 alüminyum alaşımlarına uygulanan üç değerlikli krom dönüşüm kaplamala proseslerinin (TCC), altı değerlikli krom dönüşüm kaplama (HCC) prosesleri ile ikame edilebilirliğinin SEM, AFM, elektrokimyasal yöntemler ve tuz sisi deneyi ile değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. SAF ALÜMİNYUM VE ALÜMİNYUM ALAŞIMLARI

Saf alüminyum %99,99 saflıkta olup laboratuvar ortamında referans malzeme olarak kullanılan ve -1,66V değerinde düşük standart elektrot potansiyeline sahip reaktif bir metaldir (Dean, J. A, 1999). Normal şartlar altında alüminyum, nötr ortamda malzemeyi korozyona karşı koruyan ince bir amorf oksit film ile kaplıdır fakat asit veya alkali ortamlar alüminyumun korozyon davranışını değiştirebilir. Alüminyumun sulu çözeltilerdeki termodinamiği; sulu bir elektrokimyasal sistemin termodinamik olarak kararlı olası fazlarının grafiği olan Pourbaix diyagramı ile açıklanmaktadır (Bkz. Şekil 2.1). Bu diyagram alüminyumun aktif veya pasif hale geldiği teorik koşulları açıklamaktadır (McCaffery, 2010). Alüminyum sahip olduğu oksit filmin varlığından dolayı pH 4 ile 9 aralığında iken kararlı bir davranış sergilemektedir bu yüzden korozyon direncinin gerekli olduğu birçok uygulamada kullanımı mümkün kılarken asidik ve alkali ortamlarda, alüminyum sırasıyla Al^{3+} ve AlO_2^- iyonik türlerinin oluşumu ile korozyona uğramaktadır. Ayrıca, alüminyumun nötr çözeltilerdeki pasiflik davranışının, çözeltilerde oksit filmin parçalanmasına neden olabilecek ve korozyonu teşvik edebilecek klorürler gibi türler var ise korozyon direnci olumsuz etkilenebilir. Alüminyum, asidik ortamlarda da korozyona eğilimlidir (Cook & Olive, 2012; David Burleigh, 2003; McCafferty, 2010).



Şekil 2.1. Alüminyum potansiyel-ph denge diyagramı (25°C sulu çözelti) (Graham vd., 2011)

Saf alüminyum, kimyasal kompozisyon olarak içeriğinde ağırlıkça ppm mertebesinde bakır, demir, silikon gibi safsızlıkları içermektedir. Saf alüminyum, diğer birçok metale göre ekonomik, geri dönüştürülebilir, bol ve hafif olmasının yanı sıra, doğrudan doğadan alınıp kullanılamayan diğer metaller gibi işlenmesi gereken bir maddedir. Ancak uygun koşullarda yapılan ısıtılıp hızlı bir şekilde soğutulması ile yüksek mukavemet ve korozyon dayanımı elde edilebilir. Bu nedenle, saf alüminyum sanayi uygulamalarında yüksek talep görmektedir. Saf alüminyumun yumuşak bir yapıya sahip olması da mühendislik uygulamalarında kullanımını sınırlandırmaktadır bu yüzden mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için temel olarak alaşımlama ve ısıtılıp hızlı bir şekilde soğutulması prosesi de uygulanmaktadır (Campbell Jr, 2011; Dursun & Soutis, 2014; Rambabu vd., 2017).

Malzemelerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için uygulanan ısıtılıp hızlı bir şekilde soğutulması prosesi ile malzemeler belirli sıcaklıklarda ısıtılıp hızlı bir şekilde soğutulmaktadır bu sayede yumuşak olan alaşımlı malzeme sertleşmektedir. Alüminyum alaşımlarına uygulanan ısıtılıp hızlı bir şekilde soğutulması işlemleri (T3, T4, T5, T6, vb.), yaşlandırma ısıtılıp hızlı bir şekilde soğutulması işlemleri olarak da adlandırılmaktadır. Yaşlandırma işlemi tümüyle laboratuvar koşullarında gerçekleştirilirse suni yaşlandırma, doğal koşullarda (oda sıcaklığında) gerçekleştirilir ise doğal yaşlandırma adını almaktadır. Ek olarak çözeltiye alma işlemleri ile de mekanik özellikler geliştirilebilmektedir. Çözeltiye alma işlemi, bir alaşımı uygun sıcaklığa getirip, o sıcaklıkta yeterince uzun süre tutarak bir ya da daha fazla bileşik oluşturup, katı çözeltiye karışmasını sağlayıp ardından bu bileşenlerin çözelti içinde kalmasını sağlamak için yeterince hızlı bir şekilde soğutulması işlemi olarak açıklanmaktadır. Bu işlemler sonucunda; farklı alaşım elementleri, katkı maddeleri ve safsızlıklar, ikinci faz parçacıkları gibi çok çeşitli metalurjik özellikler oluşur (Yalçın vd., 2017; Yasakau vd., 2018).

2.1. Alüminyum Alaşımları

Alüminyum alaşımları, 1920'lerin sonlarında ahşap malzemelerin yerini almaya başlayarak ana uçak malzemelerinden biri haline gelmiş ve günümüzde sanayide kullanılan bakır, pirinç, çelik ve diğer mühendislik malzemeleri ile kıyaslandığında hafiflik, mukavemet, yüksek derecede ısı ve elektrik iletkenliği, kolay şekillendirilebilme, üstün korozyon direnci, işleme ve ısıtılıp hızlı bir şekilde soğutulması yapılabilirliği özelliklerinden dolayı çelikten sonra en çok tercih edilen mühendislik malzemesi haline gelmiştir (Chauhan vd., 2022). Alüminyum alaşımlarının özellikleri; ikinci faz parçacıklarının dağılımına, tane yapısı

gibi mikro yapıya ve içeriğindeki alaşım elementlerinin miktarına bağlıdır. Alaşımın mekanik özellikleri değerlendirilirken ikinci faz parçacıklarının boyutlarına ve şekilleri de dikkate alınır (Quested & Greer, 2004).

2.1.1. İntermetalik parçacıklar

İntermetalik parçacıklar genellikle alaşımlandırma işlemlerinde erime veya katılaşma sırasında oluşmalarının yanı sıra alaşım elementleri ile mevcut safsızlıklar (silikon ve demir) arasındaki etkileşim sonucu da gözlenebilmektedirler. Safsızlıkların miktarı yüksekse, intermetalik parçacıkların agregatlarının oluşması da mümkündür (Kosari vd., 2020). İntermetalik parçacıklar, alaşımlarda önemli lokalize korozyon hasarına neden olmaktadır. Bu parçacıkların boyutları 1 ile 30 mikrometre arası değişkenlik göstermektedir. Farklı boyutlara sahip intermetalikler arasında bölgesel korozyon davranışları da farklıdır; genel olarak, daha küçük bir boyuttaki intermetalik parçacıkların, alaşımın lokalize korozyonu üzerindeki etkisi daha düşük olmaktadır. Farklı alüminyum alaşımlarında bulunan tipik intermetalik fazlarda birbirinden farklıdır. Örneğin; ana alaşım elementi manganez olan 3xxx alaşım serisinde; Al_6Mn , Al_2CuMg tipik intermetalikler iken ana alaşım elementi bakır olan 2xxx serisi alaşımlarda Al_2Cu , Al_7Cu_2Fe , Al_2CuMg tipik intermetaliklerdir (David Burleigh, 2003; Hamerton vd., 2000; Yasakau vd., 2018). İntermetalikler farklı alaşım elementlerini içerdiği için farklı elektrokimyasal potansiyele sahip parçacıkların varlığı da mikro-galvanik birleşmeye sebep olabilmektedir yani; bir elektrolit varlığında alaşım elementlerinin oluşumuna katıldığı intermetalik fazlar; lokal anotlar veya lokal katotlar olarak davranabilir ve bu durum elektrokimyasal korozyon durumunu ortaya çıkarabilmektedir (Paz Martínez-Viademonte vd., 2020).

2.1.2. Dispersoidler

Dispersoidler, alaşımın homojenizasyon işlemleri sırasında genellikle alüminyum katı çözeltisinde hiç veya çok az çözünürlüğe sahip çok küçük intermetalik fazlardır. 20 nm ila 2 μm arasında değişen büyüklükleri, tanelerin boyutunu kontrol etmeyi ve sıcak işlenmiş ürünlerin yeniden kristalleşmesini kontrol etmeyi mümkün kılar. Yüksek erime sıcaklıkları nedeniyle, bu parçacıklar oluştuktan sonra artık çözülemez böylece alaşım matrisinin tokluğunu artırırlar. Bu tip intermetalikler genellikle alüminyumdan ve krom,

manganez ve zirkonyum gibi geçiş metallere oluşur. $Al_{20}Cu_2Mn_3$ örnek olarak verilebilir (Hamerton vd., 2000; Kosari vd., 2020; Yasakau vd., 2018).

2.1.3. Sertleşme çökeltileri

Sertleşme çökeltileri tipik olarak, ya doğal yaşlanmayı (oda sıcaklığında) takiben ya da tavlama olarak da adlandırılan yapay yaşlanmayı (kontrollü sıcaklıkta) takiben alaşımların olgunlaşma aşamasında ortaya çıkar. 10 nm ila 200 nm arasında değişen bir boyuta sahiptirler ve tane sınırlarında lokalize olarak bulunarak alüminyum alaşımlarının yapısal sertleşmesini sağlarlar. Örnek olarak Al_2Cu intermetalik verilebilir (Andersen vd., 2018; X. Zhang vd., 2016).

2.2. Alüminyum Alaşımlarının Adlandırılması

Alüminyum Birliği, alüminyum alaşımlarının adlandırılmasını şöyle açıklamıştır; dövme alüminyum alaşımlar için 4 basamaklı bir sistem kullanılır. Bileşime dayalı olarak, ilk değer ana alaşım elementini temsil etmek üzere toplam dört sayı kullanır. İkinci hane, alaşımda yapılan herhangi bir değişikliğin göstergesidir. Üçüncü ve dördüncü haneler ise, seri içindeki alaşımı tanımlamak için kullanılır. Farklı alaşım sınıfları, ana alaşım elementleriyle birlikte Tablo 2.1’de verilmiştir. Örneğin; 1xxx alaşımının içeriğinde çoğunlukla saf alüminyum var iken, 6xxx alaşımında alüminyuma önemli miktarda magnezyum ve silikon eklendiğini gösterir (Cayless, 2013; Kaufman, 2000).

Tablo 2.1. Alüminyum alaşımlarının sınıflandırılması (Kaufman, 2000)

Tip	Ana Alaşım Elementi
1xxx	Saf Alüminyum
2xxx	Cu
3xxx	Mn
4xxx	Si
5xxx	Mg
6xxx	Mg ve Si
7xxx	Zn
8xxx	Ti, Li ve Fe

Uluslararası Alaşım Tanımlama Sistemi (The International Alloy Designation System), alaşımlara uygulanan ısıtılma işlem türünü belirlemek için 4 hanenin sonuna eklenecek ısıtılma işlem (temper) terminolojisini açıklamıştır. Ana temper tanımlamalarında; fabrikasyondan sonraki malzeme hali F, tavlama işlemi uygulaması O, sertleştirme

uygulaması H, çözündürme ısıt işlemleri uygulaması W ve termal olarak işlemler ise T ile adlandırılmaktadır (Cayless, 2013). Tablo 2.2’de temper kodlarına göre uygulanan işlemler detaylı olarak listelenmiştir.

Tablo 2.2. *Temper kodlarına göre uygulanan işlemler (Cayless, 2013)*

Temper Kodu	İşlem
T1	Sıcak işlemiden sonra soğutulur ve doğal yaşlanma ile kararlı duruma getirilir
T2	Sıcak işlemiden sonra soğutulur, soğuk işlemiden geçirilir ve doğal yaşlanma ile kararlı duruma getirilir
T3	Solüsyona alma ısıt işlemi uygulanır, soğuk işlemiden geçirilir ve doğal yaşlanma ile kararlı duruma getirilir
T4	Solüsyona alma ısıt işleminden geçirilir, yapay yaşlanma ile sertleştirilir
T5	Sıcak işlemiden sonra soğutulur ve yapay yaşlanma ile sertleştirilir
T6	Solüsyona alma ısıt işleminden geçirilir ve yapay yaşlanma ile sertleştirilir
T7	Solüsyona alma ısıt işleminden geçirilir ve aşırı yaşlanma yapılır
T8	Solüsyona alma ısıt işleminden geçirilir, soğuk işlemiden geçirilir ve yapay yaşlanma yapılır
T9	Solüsyona alma ısıt işleminden geçirilir, yapay yaşlanma yapılır (termik) ve soğuk işlemiden geçirilir
T10	Sıcak işlemiden soğutulur, soğuk işlemiden geçirilir ve yapay olarak yaşlandırılır

2.3. AA2024-T3 Alüminyum Alaşımı

Dövme Al-Cu-Mg-X alaşımlarından AA2024-T3 alaşımı; sahip olduğu yüksek mukavemet/ağırlık oranı ve hasar toleransı özellikleri ile havacılık, savunma ve elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır fakat aynı zamanda korozyona en yatkın ticari alaşımlardan biridir. Nominal olarak ana alaşım elementi olan bakır ve magnezyum içerikleri sırasıyla ağırlıkça %3,8-4,9 ve %1,2-1,8 aralığındadır. Alaşıma ait diğer bileşenler Tablo 2.3’de verilmiştir. Bu alaşımda “T3” ile temsil edilen terim alaşıma çözeltiliye alma işlemi yapılmış, soğuk şekillendirilmiş ve doğal yaşlanmaya bırakılmış anlamı katmaktadır (Huda vd., 2009; Hughes vd., 2010).

Tablo 2.3. *AA 2024-T3 kimyasal kompozisyon (http-1)*

		Element (ağırlıkça %)								
Alaşım	Al	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti	Si	Fe	Diğer
2024-T3	Dengede	4,5	1,5	0,6	0,10	0,25	0,15	0,05	0,5	0,15

Alüminyum alaşımlarının kompozisyonu ve mikro yapısı, korozyon dirençlerini belirlemek için son derece önemlidir, fakat alüminyum alaşımlarının mikro yapılarının

net bir şekilde açıklanması oldukça zordur. AA2024-T3 alaşımının mikro yapısındaki bakırın homojen olmayan dağılımı, bu alaşımın çukurlaşma ve gerilmeli korozyon çatlamasına karşı düşük dirence sahip olmasına sebep olmaktadır (Olgiati vd., 2021; X. Zhang vd., 2016). Hughes ve ark. tarafından AA2024-T3 alaşımının mikroyapısı elektron prob mikroanaliz cihazı ile araştırılmış; alaşımın %47'sini Al, Cu, Fe, Mn ve Si elementlerini içeren $Al_{10}Fe_2Si$ ve $(Al, Cu)_{93}(Mn, Fe, Mg)_2$ kompozisyonların oluşturduğunu, %39'unu ise S-fazı/ θ -fazı kompozitlerinin geri kalanının ise Al, Cu, Mn ve Fe gibi intermetalik parçacıklardan meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Toplamda Al, Cu, Fe, Mn ve Si içeren intermetalik (IM) parçacıklar ve diğer IM kompozisyonlarına ek olarak S-fazı/ θ -fazı kompozitler etrafında matris ve bir çevre kompozisyonu dahil olmak üzere dokuz farklı kompozisyon tanımlandığını bildirmişlerdir (Hughes vd., 2010; Staszczuk vd., 2019).

Liu ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada ise AA2024-T3 alaşımı mikroyapısı XRD, SEM/EDX yöntemleri ile araştırılmış; intermetalik parçaların α -Al matrisinde dağınık olarak bulunduğunu bu intermetalik parçacıkların, yaklaşık 5-10 mm boyutunda kabaca küresel şekilli Al_2CuMg (S-fazı) ve düzensiz biçimli ve yaklaşık boyut 10–20 mm boyutlarında Al-Cu-Mn-Fe-Si fazı olduğunu tespit etmişlerdir (Z. Liu vd., 2005).

3. KOROZYON

Korozyon, metal ve metal alaşımlarının çevresel koşullardan dolayı kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların meydana gelmesi sonucunda hasar görmesi olayıdır. Korozyonun kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki türde oluşum mekanizması mevcuttur. Kimyasal korozyon, metal ve alaşımların gaz ve kuru ortamlar içinde oksitlenmesidir, bu yüzden bu tip oluşum mekanizması kuru korozyon olarak da adlandırılmaktadır (Berlanga-Labari vd., 2020; Paz Martínez-Viademonte vd., 2020; Vargel, C., 2004; Verma & Quraishi, 2021; B. Zhou vd., 2021). Elektrokimyasal korozyon ise metal ve alaşımların sulu ortamda bozunmasıdır, bu yüzden bu tip oluşum da ıslak korozyon olarak adlandırılmaktadır. Elektrokimyasal korozyonun oluşabilmesi için sistemde; anodun, elektrokimyasal olarak daha soy metal olan katodun, elektrolit iyonik iletkenliğe sahip elektrolit sıvının ve anotla katot arasında elektrik akımını iletecek şekilde bir elektron iletkeninin varlığı gerekmektedir. Bu bileşenlerin bulunduğu ve korozyonun gerçekleştiği sisteme korozyon hücresi veya galvanik hücre denir. Temel prensip, elektrik yükü ayrımı ile oluşan anyon (X^-) ve katyonların (M^+) reaksiyonudur. Reaksiyon sonucu oluşan korozyon ürünü ise MX 'dir (Hansson, 2016; Y. Zhang vd., 2021).



Elektrokimyasal korozyonda anotta olan reaksiyonlara anodik reaksiyon, katotta olan kimyasal olaylara da katodik reaksiyon adı verilir. Katodik reaksiyon, metalik yüzey ve elektrolitin ara yüzeyinde gerçekleşir (Dong vd., 2010; Li vd., 2012; McFall-Boegeman vd., 2021). Açık devre koşulları altında korozyon, arayüzde meydana gelen anodik ve katodik reaksiyonların dengesi tarafından belirlenen bir oranda meydana gelir. Anot, korozyona uğrayan taraf olup anodik reaksiyon olan metalin oksidasyonudur. Metal atomları elektron kaybederek iyonlaşırlar ve oluşan pozitif yüklü metal iyonları çözeltiye geçip metal bünyesini terk ederek metal kaybı meydana gelir. Katodik reaksiyonlarda ise anodik reaksiyonda üretilen elektronlar katot yüzeyine gelen katyonlarca tüketilir yani iyon bünyesine alınır (Hansson, 2016). Alüminyum malzemede meydana gelen reaksiyonlar Denklem 3.2 ve 3.2 ile gösterilmiştir. Denklem 3.2 anot reaksiyonu, Denklem 3.3 ise katot reaksiyonunu göstermektedir (Lasagni vd., 2007).





Alüminyum alaşımlarında görülen korozyonun derecesi, galvanik hücrede polarize olma derecesine bağlıdır. Lokalize galvanik hücrelerde katot görevi gören ikincil faz parçacıkları ile anot görevi gören alüminyum arasındaki elektrot potansiyeli farkı arttıkça, lokalize korozyonun etkileri de artmaktadır. Korozyon hızı elektrot potansiyel farkının yanında sıcaklık, halojenür konsantrasyonu, pH vb. gibi diğer çevresel faktörlere göre de değişmektedir (Davis, 2001; Polmear, 2005).

Hava araçları ele alındığında; hava araçları çeşitli atmosferik koşullarda faaliyet gösterdiği için çeşitli koşullarda korozyona karşı dirençli malzemeler kullanılması gereklidir (Staley, 2017). Uçaklarda kullanılan alüminyum alaşımlarında yaygın olarak galvanik, çukurcuk, taneler arası, pullanma, ipliğimsi, gerilmeli ve yorulma tipi korozyon çeşitleri sıklıkla görülmektedir (Hotea, 2019; Moran vd., 2012; Twite & Bierwagen, 1998). Korozyon, hava araçlarının ömrü ilerledikçe artmaktadır. Korozyonun meydana getirdiği hasarları başlangıçta tespit edilemez ise bütün yapı için ciddi tehlike oluşturabilir (Agustín-Sáenz vd., 2020; Melhem, 2019; Merisalu vd., 2022; Paz Martínez-Viademonte vd., 2020).

3.1. Korozyon Çeşitleri

3.1.1. Çukurcuk (Pitting) korozyonu

Çukurlaşma tipi korozyon, alüminyum alaşımlarında görülen en yaygın korozyon türüdür. Çukurlar, doğal oksitte, genellikle intermetalikleri çevreleyen alanlarda lokalize süreksizliklerde başlar. İlk belirtisi, yüzeyde biriken beyaz ve gri toz benzeri yığıntılardır ve bu yığıntılar temizlendikten sonra küçük oyuklar veya boşluklar ortaya çıkabilir. Bu oyukların çapı yaklaşık on mikrometredir (Bkz. Görsel 3.1) (Peltier & Thierry, 2022). Bu oyuklar baştan küçük olmasına rağmen, zamanla büyür. Çukurlar hızlı bir şekilde yayılabilir ve tespit edilmediğinde; özellikle yüksek yorulma stresi olan yerlerde meydana geldiğinde malzemenin mekanik mukavemetini zamanla önemli ölçüde azaltabilir (Mehdizade vd., 2020). Çukurcuk korozyonu tek başına tehlikeli olmasa da, çukurlardan stres-korozyon çatlaması gibi diğer ciddi korozyon türleri başlayabilir ve yayılarak tüm yapıyı zayıflatabilecek etkiye sahiptir (Akpanyung & Loto, 2019). Görsel 3.2’de eski model uçak motorunun krank milinde görülen çukurcuk korozyonu gösterilmiştir.



Görsel 3.1. AA 2050 T8 alüminyum alaşımasının çukurcuk korozyonu görüntüsü (Peltier & Thierry, 2022)



Görsel 3.2. Eski model uçak motoru krank milinde görülen çukurcuk korozyonu (<http-2>)

3.1.2. Homojen dağılımlı korozyon

Metal yüzeyinde homojen ve eşit kalınlıkta oluşan bir korozyon türüdür. Bu tür korozyon en az tehlikeli olan korozyom türlerinden biridir. Eşit dağılımın ana nedeni, anodik ve katodik bölgelerin sürekli olarak yer değiştirmesidir. Alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakası da bu tür korozyona örnektir (David Burleigh, 2003; Li vd., 2021; X. G. Zhang, 2011). Görsel 3.3’de alüminyum havacılık malzemesinde homojen dağılımlı korozyon gösterilmiştir.



Görsel 3.3. *Alüminyum havacılık malzemesinde homojen dağılımlı korozyon (Li vd., 2021)*

3.1.3. Galvanik korozyon

Farklı potansiyele sahip iki metalin birbiri ile bağlantısı durumunda ve ayrıca elektrolitik bir sıvıya (tuzlu su gibi) batırıldığında meydana gelen korozyon çeşididir. Bu metallerden daha aktif olanı ise anot, daha soy olanı katot görevi görerek aktif metalde korozyona sebep olur (Lin & Lin, 2021; X. G. Zhang, 2011). Görsel 3.4’de galvanik korozyona uğraşmış bağlantı ataşmanı ve Görsel 3.5’de ise bir uçağın yatay stabilizesi üzerindeki bağlantı noktalarında oluşmuş galvanik korozyon görülmektedir. Bu duruma muhtemel sebep; bu bağlantı noktalarında kullanılan bağlayıcıların yatay kuyruk malzemesi ile olan galvanik uyumsuzluğudur.



Görsel 3.4. *Karbon fiber kompozit parçaları gövdeye monte etmek için kullanılan alüminyum alaşımlı bağlantı ataşmanı (<http-2>)*



Görsel 3.5. ES-3B Viking uçağının yatay kuyruk bölgesinde galvanik korozyon (<http-3>)

3.1.4. İpliğimsi (Filiform) korozyon

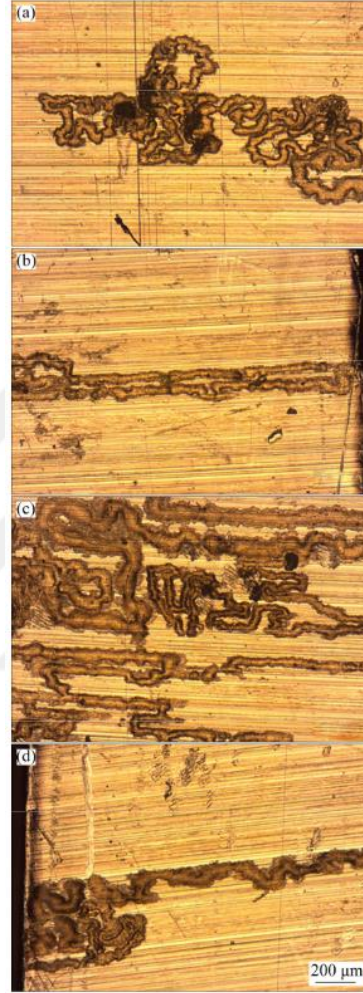
İpliğimsi korozyon, yüzeylerinde organik katman içeren metallerde yaygın görülmektedir. Bu tip korozyon, organik boya tabakasının altında bıraktığı ipliğimsi şeklindeki izden ayırtedilebilmektedir. Metalin içine doğru nüfuz etmek yerine, korozyon ipliğe benzer biçimde dış yüzey üzerinde yayılır. İpliğimsi korozyona örnek Görsel 3.6’da gösterilmiştir. Bu tip korozyon genellikle kaplamalı alüminyum alaşımlarda sıkça görülür ve çukur oluşumuyla birlikte kaplamanın altına yayılır. Daha sonra yüzeye paralel olacak şekilde yön değiştirerek çok sayıda düğümlenmiş iplik görüntüsü ortaya çıkar (Glover vd., 2019; Le Bozec vd., 2002; B. Liu vd., 2020)



Görsel 3.6. Filiform korozyon (<http-2>)

Bing ve ark. tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada havacılık sektöründe malzeme işleme proseslerinin yaygın kullanıldığı ve bu işlemlerin malzemeleri deformasyona uğratarak korozyona sebep olduğu vurgulanmıştır. Yapılan çalışmada, işlenmiş AA7150 alüminyum alaşımına ait numune %75 bağıl nem ve 40°C sıcaklık

değerlerine sahip nem kabiniinde 40 gün süre teste alınmıştır. Numuneler her 120 saatte bir optik mikroskopi ile kontrol edilmiş ve ilk kez 160. saatte filiform korozyon oluşumu tespit edilmiştir. Görsel 3.7’de işlenmiş AA7150 malzemesinin testin sonundaki optik mikrogram görüntüleri gösterilmiştir (B. Liu vd., 2020).



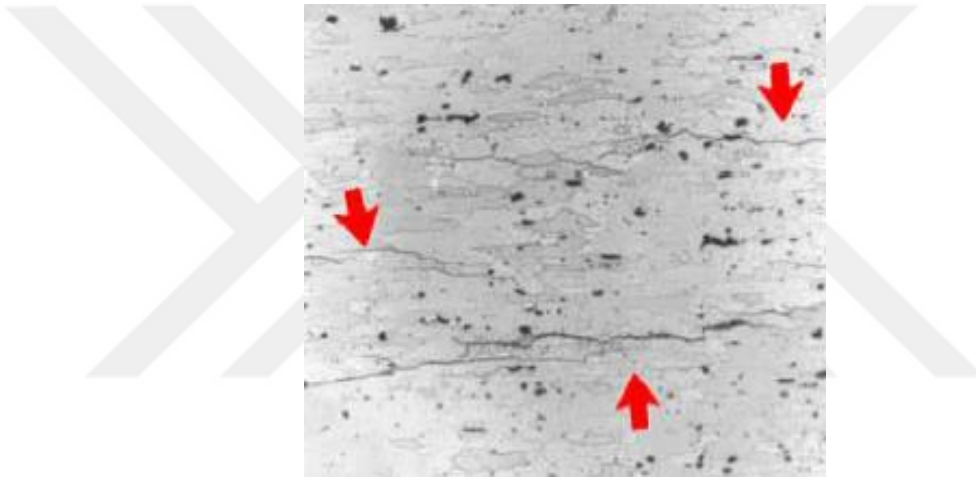
Görsel 3.7. İşlenmiş AA7150 alüminyum alaşımının nem testi sonrası optik mikrogramları: (a,c) merkez bölgede, (b,d): kenar bölgelerde ki ipliksi korozyonun başlangıcı ve yayılması

3.1.5. Yorulma korozyonu

Yorulma korozyonu gerilme korozyonuna benzer bir korozyon tipidir. Değişken dinamik yük altında çalışan metalde korozif bir ortam içerisinde meydana gelen çatlaklardır. Korozyon yorulması çatlakları, genellikle tane içi çatlakları şeklinde ilerler. Bu çatlakların oluşumu korozyonun ilerlemesini hızlandırır (Co & Burns, 2021; Jones & Hoepfner, 2006; Rama Krishna vd., 2019).

3.1.6. Taneler Arası Korozyon

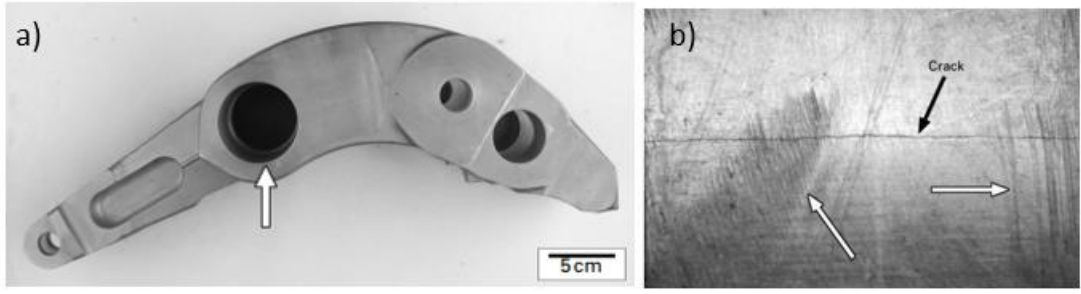
Bu tür korozyon, malzeme tane sınırlarında oluşur ve metal tanelerinin bağ yapısını bozarak malzemenin dayanımını önemli ölçüde etkiler. Malzeme kaybı az olmasına rağmen, gözle görülememesi nedeniyle en tehlikeli korozyon türlerinden biridir. Bu tür korozyona karşı çeşitli kaplamalar ve yalıtım malzemeleri kullanılarak kolayca önlem alınabilir (Birbilis vd., 2005; Peltier & Thierry, 2022; Staley, 2017). Görsel 3.8’de 7075-T6 alüminyum alaşımından yapılmış uçak parçasında gözlenen taneler arası korozyon örneği verilmiştir.



Görsel 3.8. 7075-T6 alüminyum alaşımından yapılmış uçak parçasının taneler arası korozyonu (<http-4>)

3.1.7. Gerilmeli Korozyon

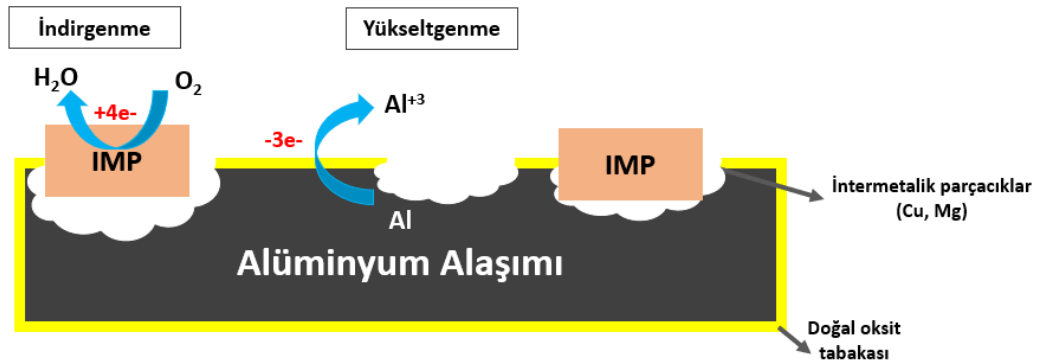
Mekanik gerilim altında olan makine parçaları ve metal yapılarda görülen korozyon tipidir ve uçağın çok fazla stres içeren parçalarında meydana gelen korozyondur. İniş takımları veya motor krank milleri gibi yüksek gerilimli parçalarda, bu tip bir çizik veya yüzey korozyonundan kaynaklanabilir. Krank mili arızaları genellikle bu tip tespit edilemeyen korozyondan kaynaklanır (Rao vd., 2016). Çukur korozyonunun oluşmasının ardından mekanik gerilim altında olan metallerdeki korozyon büyür ve keskin uçlu çatlaklara dönüşür. Bu çatlak çevresel etkilere bağlı olarak malzeme içine doğru ilerler ve artık kesit, üzerine yüklenen yükü taşıyamayacağı seviyeye geldiğinde ani bir şekilde kopar (Staley, 2017). Görsel 3.9’da ana iniş takımı parçalarından olan bağlantı kolunda ana delikte dört çatlak ve çukurcuk korozyonu tespiti gösterilmiştir.



Görsel 3.9. 7075-T6 alüminyum alaşımından yapılmış uçak parçası (Wanhill vd., 2011)

3.2. AA2024-T3 Alüminyum Alaşımının Korozyon Davranışı

Alüminyum alaşımlarının korozyon özellikleri, saf alüminyumdan farklıdır. Bir alüminyum alaşımında, alüminyumla belirli oranlarda karıştırılmış alaşım elementleri vardır. AA2024 alaşımını oluşturan alaşım elementlerinden bakır intermetalik (IMP) parçacık bu alaşımı korozyona karşı daha dirençsiz duruma getirir. Bakır; alüminyumda korozyonun oluşmaya başladığı katodik bölge görevi görür ve IMP'ler oksijen indirgeme reaksiyonuna yardımcı olmak için elektronları kullanan aktif bölgeler olarak hareket eder. Bu elektronlar, serbest elektronları bitişik alüminyum matristen uzaklaştırarak alüminyum oksidasyonunu katalize eder. Bu durumda malzemede çukurları terk eden serbest alüminyum iyonları, alüminyum oksidasyonuna yol açar ve çukurcuk korozyonu oluşumu meydana gelir (Buchheit vd., 2000; da Silva vd., 2018). Korozyon mekanizması Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Alüminyum korozyon mekanizması

Korozyonun gerçekleşmesi için gereken dört ana yapı taşı vardır; 1) anot, 2) katot, 3) metalik yol ve 4) iyonik yol. Korozyon oluşumunu engellemek için bu dört ana yapı taşından bir tanesi çıkarılmalıdır. Alüminyum alaşımının yapısında mevcut olan

intermetalik parçacıklar nedeniyle doğal olarak anot, katot ve metalik yol yapı taşlarına sahiptir bu yüzden korozyonu önlemek için iyonik yolun veya elektrolitin alaşım yüzeyi ile etkileşime girme yeteneğinin bloke edilmesi gerekir. Bu, havacılık endüstrisinde katmanlı bir kaplama sistemi uygulanarak yapılır ve bu sayede dış elektrolite fiziksel bir bariyer sağlanır ve alaşımın yüzeyinde meydana gelebilecek elektrokimyasal reaksiyonları geciktirerek korozyon oluşumunun önüne geçilir. Önceki bölümde verilen denklem 3.1 ve 3.1 alüminyum substrat yüzeyi boyunca meydana gelen anodik ve katodik reaksiyonları gösterir (Li vd., 2012; Paz Martínez-Viademonte vd., 2020).

3.2.1. AA2024-T3 alaşımlarında lokalize korozyon mekanizması

Alüminyum alaşımlandırma işlemlerinde; mikro yapılarda alaşım elementleri (Mg, Si, ve Cu vb.) kullanılarak ikinci faz oluşturulur ve alüminyum matrisi bu işlemler ile güçlendirilir. Güçlendirme için kullanılan alaşım elementlerinin elektrokimyasal potansiyellerinin farklı olması durumu mikro-galvanik birleşmeye yol açabilir, yani bir elektrolit varlığında alaşım elementlerinin oluşumuna katıldığı intermetalik fazlar; lokal anotlar veya lokal katotlar olarak davranabilir ve bu durum elektrokimyasal korozyon durumunu ortaya çıkarabilir (Paz Martínez-Viademonte vd., 2020).

Açık devre korozyon potansiyelinde mikroyapıda ki ikinci faz parçacıklarının etrafında meydana gelen ve lokal pH artışına neden olan baskın katodik reaksiyon, oksijen indirgeme reaksiyonudur. İkincil faz parçacıkların matrise göre galvanik eşleşmeleri ve lokal olarak artan alkaliniteden dolayı; bu parçacıkların etrafında lokal çukurlar oluşmasına ve bölgedeki diğer parçacıkların çözünmesine neden olarak lokalize korozyonun artmasına sebep olurlar (Frankel, 2001).

Çukurcuk korozyonu da klorür ortamında alüminyum alaşımları gibi yapısal elemanlarda çok yıkıcı tahribata neden olan lokalize bir korozyon şeklidir. Oluşum mekanizması incelediğinde; ana reaktif çukurlaşma mekanizması, çoğunlukla klorür iyonlarının neden olduğu agresif anyonik türlerde gözlenebilir. Çukurlaşmanın agresifliği, klorür konsantrasyonunun logaritmasına göre değişir. Güçlü asit anyonu olan klorür iyonu, metalik katyonlara karşı yüksek düzeyde çözünürlük gösterme eğilimindedir. Bu, metalik yapının pasivasyonunu engelleyici etkiye sahip olduğu anlamına gelmektedir. Malzeme üzerindeki çukur oluşum etkisi, klorür ortamında

oksitleyici ajanların varlığı ile artış göstermektedir. Sonuç olarak; agresif anyonik türler, özellikle klorür iyonları ve klorür zengini bir ortamda çözünmüş oksijen gibi oksitleyici maddelerin varlığı, metalik yapıların oyuklama korozyonunu başlatma ve teşvik etme sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Çukurcuk korozyonu oluşumu için anot oluşumu gereklidir; anot oluşumu yerel korozyon hücresi oluşumuna yol açar. Anot oluşumu; korozif metalin arayüzünün homojen olmaması, pasif filmin zarar görmesi, metal yüzeyinde anodik ve katodik bölge oluşmasına neden olacak kirliliklerin varlığı gibi durumlarda meydana gelmektedir (Akpanyung & Loto, 2019).

Pantelakis ve ark. tarafından yapılan çalışmada 2024-T3 alüminyum alaşımının Eksfoliasyon Korozyon Testindeki (EXCO) korozyon davranışını incelemişlerdir. EXCO çözeltisini; ASTM G34 spesifikasyonuna göre; 1 lt distile su içerisinde sodyum klorür (4 M NaCl), potasyum nitrat (0,5 M KNO₃) ve nitrik asit (0,1 M HNO₃) kimyasallarının seyreltilmesi şeklinde hazırlamışlardır. Numuneler 2, 4, 8, 12, 16 ve 24 saat bu çözeltiye maruz bırakılmış ve korozyon hasarının metalografik değerlendirmesini yapmışlardır. Değerlendirmelerinde; numunelerin üst ve yan yüzeyindeki mikroskopik gözlemlerin yanı sıra çeşitli enine kesitlere dayalı olarak çukur yoğunluğu, çukur derinliği, çukur çapı ölçümlerini ve çukur şeklinin karakterizasyonunu da ele almışlardır. Numune yüzeyinde, korozyon hasarının çukur şeklinde başladığını ve EXCO çözeltisine maruz kalma süresi arttıkça taneler arası yolların oluştuğu ve yüzeyden pul pul dökülmelere dönüştüğünü tespit etmişlerdir (Pantelakis vd., 2016).

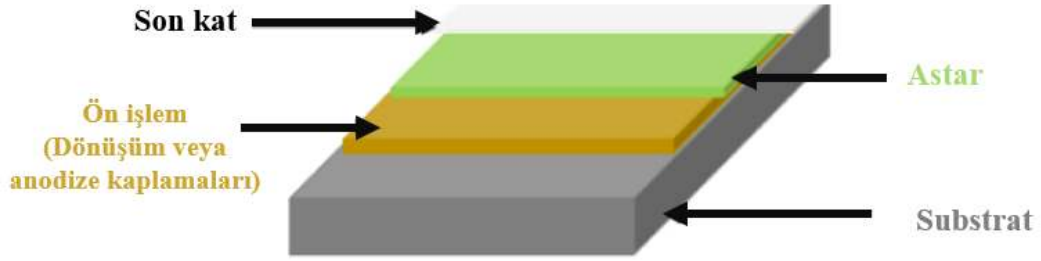
Kamoutsi ve ark. tarafından yapılan çalışmada da 2024-T3 alüminyum alaşımının EXCO çözeltisine yalnızca 15 dakika maruz kaldıktan sonra gözlenen çukurların koruyucu yüzey oksit tabakasındaki çatlakların kesişme noktalarında oluştuğu bildirilmiştir (Kamoutsi vd., 2006). Pantelakis ve ark. değerlendirmelerinde; sadece 10 µm'den daha derin çukurların dikkate alınmışlardır çünkü yüzeysel çukurların dayanım özelliklerini azaltma üzerindeki etkisi, daha derin çukurların neden olduğu etkiye kıyasla ihmal edilebilir olarak kabul etmişlerdir. EXCO solüsyonuna maruz kalma süresinin artması ile; korozyon hasarının tüm metalografik özellikleri, yani çukur derinliği, çapı ve çukur yoğunluğunun arttığını tespit bildirmişlerdir; ilk 2 saat içerisinde yüzeyde hafif çukurlaşmalar gözlenmiş ve çukurların derinlikleri ortalama 16 µm değerinde, en derin çukur ise 50 µm tespit edilmiştir. Ortalama değer 16 µm olması numune yüzeyinde daha çok sıkı yani yüzeysel çukurların oluştuğunun kanıtı olduğunu bildirmişlerdir. 12 saat sonrasında çukurcuk çapının yanı sıra çukurcuk yoğunluğunda da önemli bir artış tespit

etmişlerdir. Bu durumu çukurcukların bileşmesi olarak yorumlamışlardır. 12 saatin sonucunda maksimum çukurcuk derinliğini 150 µm olarak analiz etmişlerdir. 16 saatlik maruziyet sonucunda ise; enine kesitleri incelemişler ve taneler arası yolların oluştuğunu ve pul pul dökülmelerin başladığını bildirmişlerdir (Pantelakis vd., 2016).



4. KOROZYON ÖNLEMLERİ

Havacılık endüstrisinde, metalleri çevresel korozyona karşı korumak için çok bileşenli bir kaplama sistemi uygulanmaktadır; ilk katmanı ince (50–200 nm) bir dönüşüm kaplaması oluşturur. Genellikle bu ince katman korozyona karşı korumayı artıran ve boya yapışma performansına katkı sağlayan inorganik bir katmandır. İkinci katman; astar, genellikle yaklaşık 50–250 µm kalınlığında pigmentli bir organik reçine matrisidir. Astar tabakasının ana işlevi, alt tabakanın korozyon direncine katkı sağlamak ve son katın yapışma performansını desteklemektir. Üçüncü katman, alt tabakayı aşırı çevresel koşullardan ve ultraviyole (UV) radyasyondan koruyan ana bariyer katmanı olarak hizmet eden bir son kattır. Estetik veya görünüm amaçlı olarak da uygulanmaktadır (Bkz. Şekil 4.1) (Matzdorf vd., 2008; Peltier & Thierry, 2022).



Şekil 4.1. Korozyon koruması için kaplama sisteminin şematik gösterimi

1900'lerden bu yana havacılık endüstrisinde, demirli ve demirsiz alaşımları korozyondan korumak için altı değerlikli krom içeren dönüşüm kaplamaları ve astarlar uygulanmıştır. Altı değerli krom veya kromatın, havacılık alüminyum alaşımları için en etkili korozyon önleyici olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra, 1982'den bu yana yüksek kanserojenliği nedeniyle Cr(VI) kullanımını sınırlamak için katı düzenlemeler yapılmıştır. Cr(VI) kullanımı Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından Zehirli Madde Kontrol Yasası (TSCA), Temiz Hava Yasası, Temiz Su Yasası vb. dahil olmak üzere çeşitli yasalar aracılığıyla sınırlandırılmıştır (Cheng & Hao, 2000; Garcia-Vergara vd., 2007).

4.1. Altı Değerlikli ve Üç Değerlikli Krom Dönüşüm Kaplamaları

Dönüşüm kaplamalarının temeli; uygun bir anyon içeren ortamda elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu metal yüzeyinde bir metal oksit bileşiminin oluşumuna dayanır. Bu oluşum sırasında yüzeyin maruz kaldığı ortamdaki metal iyonlarının; oksitler ve diğer bileşenlerin etkisiyle metal yüzeyi anodik olarak çözünmeye uğratması ile metal malzeme yüzeyinde yalıtkan bir film tabakası oluşturur ve oluşan film tabakası malzeme üzerinde korozyon reaksiyonlarının oluşumunu geciktirir. Bu film tabakası hem kimyasal bileşim olarak hem de yapı olarak homojen olmamakla birlikte metal substrat arayüzeylerinden, yüzeye kadar değişim gösterir ve kalınlığı 0.1-2 µm aralığındadır (Chauhan vd., 2022; Letcher, 2007; Proença vd., 2019; Rodriguez, 2012).

Bauer ve Vogel tarafından 1915 yılında dikoramat bazlı solüsyonlar kullanılarak malzeme yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturulabileceği ve bu film tabakasının alüminyum alaşımlarını korozyona karşı koruyabileceği savunulmuştur (Juffs vd., 2002). Kromat dönüşüm kaplamaları havacılık endüstrisinde eloksallama işlemlerine alternatif olarak giriş yapmıştır. Günümüzde gerek uygulama maliyetleri gerekse malzemeye sağladığı korozyon dayanımı, elektriksel iletkenliğini korunması ve boya uygulanacak yüzeyler için de yapışma kabiliyetinin artırılmasına katkı sağlaması özellikleri sayesinde alüminyum malzemeler için en yaygın kullanılan yüzey işlemi olmuştur (Campestrini vd., 2002).

Ticari olarak kromat kaplama banyoları kimyasal olarak birbirinden farklıdır, ancak ana bileşenler genellikle kromik asit, florür ve bir ferrisiyanür karışımıdır. Kromat dönüşümü kaplama işlemleri daldırma, püskürtme ve fırçalama yöntemleri ile uygulanabilir. Kromat dönüşüm kaplamaları ve bir diğer adı ile alodin prosesleri; çelik, alüminyum, çinko, kadmiyum, bakır, gümüş, titanyum, magnezyum ve kalay alaşımlarına uygulanabilmektedir (Becker, 2019; Matzdorf vd., 2008; Pearlstein & Agarwala, 1994). Bu kaplamalara Alodin kaplamalar da denilmektedir. Bu tür kaplamalar iki farklı sınıfa ayrılmaktadır. Kaplama görseli; tip ve sınıfına göre koyu sarıdan açık sarıya, açık sarıdan renksiz görünüme kadar proses sürelerine bağlı olarak değişebilmektedir. Cr (IV) içeren heksavalent krom dönüşüm kaplamaları Tip 1, Cr (III) içeren trivalent krom dönüşüm kaplamaları ise Tip 2 olarak adlandırılır. (Matzdorf vd., 2008; Stoica vd., 2019).

i) Tip 1

Tip 1 prosesleri, heksavalent krom içeren proseslerdir. Yüzeyde altın sarısı/yanar döner bir renk elde edilir (Bibber, 2003; Hesamedini & Bund, 2019). (Bkz. Görsel 4.1a)

ii) Tip 2

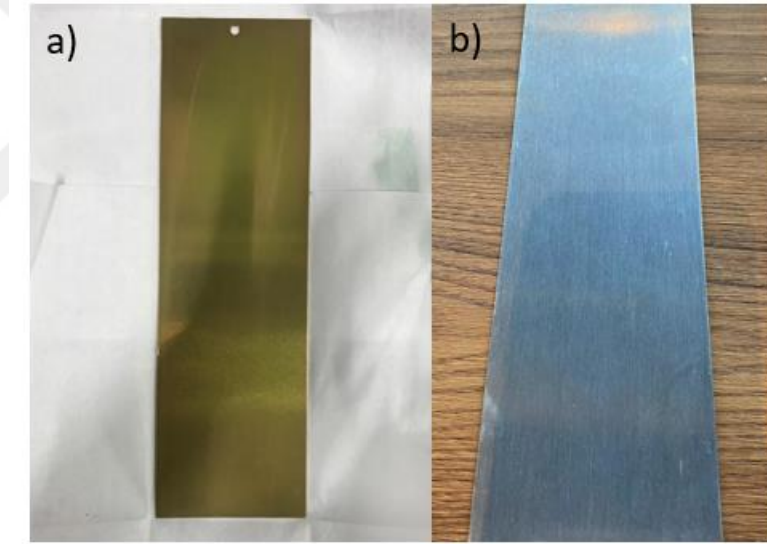
Tip 2 prosesleri, hekzavalent krom içermezler bunun yerine zirkonyum ya da trivalent krom içermektedirler. Yüzeyde elde edilen renk mavimsi şeffaf bir renktir (Bkz. Görsel 4.1b) (Hesamedini & Bund, 2019).

iii) Sınıf 1A

Boyalı veya boyasız olması durumunda korozyona karşı maksimum koruma sağlar. Bu, boyaya veya toz kaplamaya son bir son rötuş veya ön işlem olarak kullanılan nispeten kalın bir kaplamadır.

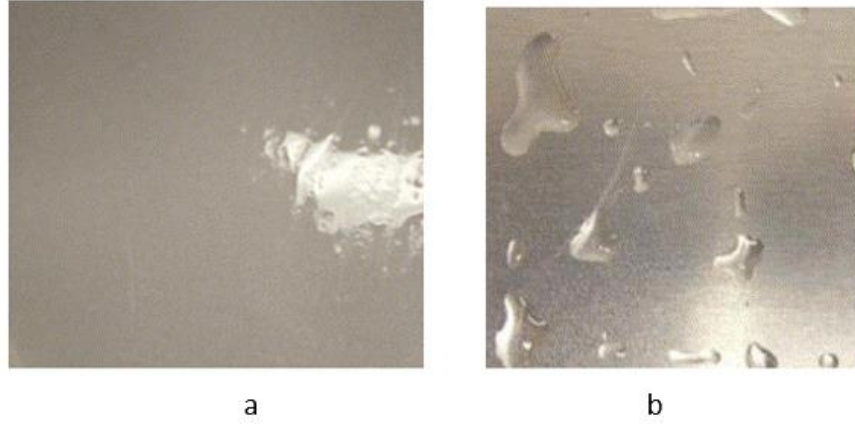
iv) Sınıf 3

Düşük elektrik direncinin gerekli olduğu yerlerde korozyona karşı koruma sağlar. Bu, düşük temas direnci sağlayan ince bir kaplamadır ve kaplama ağırlığı korozyon direnci kadar düşüktür (Enos & Martinez, 2017).



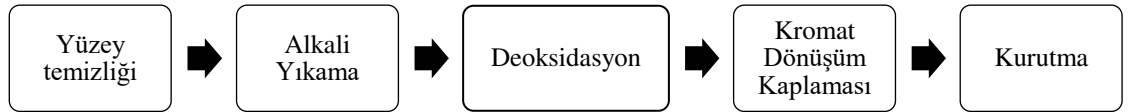
Görsel 4.1. a) Tip 1 HCC b) Tip 2 TCC kaplama

İyi bir kimyasal film kaplama prosesi için, paneller/parçalar askılanmadan önce uygun bir çözücü kimyasal ile temizlenir. Solvent temizliği yapılan paneller alkali yıkama solüsyonunda daldırma yöntemi ile numune yüzeyinde bulunan yağ vb. kirliliklerden arındırılır ve ardından durulanır. Alkali yıkama temizlik aşamasının etkili olup/olmadığını manuel olarak su kırılma testi ile kontrol edilir (Bkz. Görsel 4.2).



Görsel 4.2. Su kırılma testi sonucu a) başarılı b) başarısız

Numune yüzeyinin temizliği değerlendirildikten sonra yüzeyi kaplamaya hazırlamak için deoksidasyon işlemi yapılır. Deoksidasyon bir yüzey açma işlemidir, parçanın yüzeyinden bir miktar malzeme kaldırarak pürüzlülüğü artırır ve kaplamanın daha iyi tutunması için bir yüzey hazırlar. Deoksidasyon aşamasından çıkan numuneler kromat dönüşüm banyolarında işlem görür. Kaplamanın yapıldığı solüsyon bileşimi, kaplanacak malzemeye ve beklenen özelliklere göre değişebilmektedir. Formülasyonlar tipik olarak kromatlar ve dikromatlar gibi altı değerlikli krom ya da üç değerlikli krom bileşikleri içermektedir. Tipik bir kromat dönüşüm kaplama prosesinin adımları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

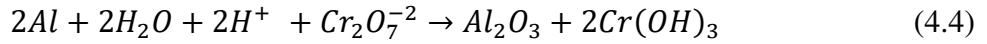
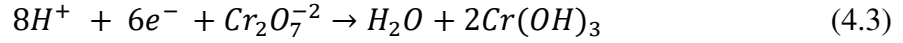
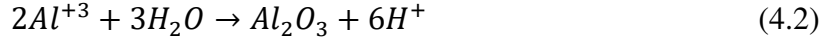


Şekil 4.2. Kromat dönüşüm kaplama proses akış şeması

4.1.1. Kaplama oluşum mekanizması

Uygun şekilde uygulandığında kromat dönüşüm kaplamaları ile korozyon direnci ve daha sonra uygulanan kaplamaların gelişmiş boya yapışmasını sağlayabilecek, kalınlığı 0,1 - 2 μm değer aralığında olan filmler oluşturulur. Bu filmler, genellikle 50 milimolar (mM) krom trioksit (CrO_3), 30 mM ila 40 mM aralığında florür tuzları ve 2 mM ila 5 mM potasyum ferrisiyanit ($\text{K}_3\text{Fe}[\text{CN}]_6$) içeren ve pH değeri 1,2 – 3,0 olan asidik bir banyoda oluşturulur. Kromat kaplama oluşumunun elektrokimyasal doğasının, alüminyumun oksidasyonunu ve altı değerlikli krom (Cr^{6+}) türlerinin indirgenmesi ile

meydana geldiği bilinmektedir. Alüminyum üzerindeki filmin oluşum reaksiyonları Denklem 4.1'den 4.3'e kadar tanımlanmıştır. Bu reaksiyonlar sonucu Denklem 4.4'de gösterilen genel oluşum reaksiyonu gerçekleşmektedir (Campestrini vd., 2004; Hurley & McCreery, 2003).



Katzman ve ark. alüminyum alaşımlarında kromat dönüşüm kaplama (CCC) filminin oluşumu ile ilgili ilk modeli önermişlerdir; hidratlı alüminyum ve krom oksit birikmesini başlatmak için öncelikle alüminyum metalinin kromatla doğrudan temas edebildiğinden emin olunması için malzeme yüzeyindeki alüminyum oksidin uzaklaştırılması gerektiğini öne sürmüşlerdir. Karışık oksitteki; alüminyum hidroksit oksit (AlO(OH)), kaplama yüzeyinde daha az çözünür guyanaiti (CrOOH) geride bırakarak çözelti içindeki florür iyonları tarafından çözülür. Böylece film tabakası büyümeye devam ettikçe, alüminyum ile kaplama arayüzünde bulunan alüminyum oksitlenir ve Al^{3+} kaplama boyunca dışa doğru yayılırken, kaplama yüzeyi üzerinde adsorbe edilen kromat iyonları CrOOH'a indirgenir ve hidratlanmış bir krom oksit tabakası oluşur (Katzman vd., 1979).

Qi ve ark. tarafından yapılan çalışmada ise; yüksek saflıkta alüminyumda CCC çekirdeklenmesi ve büyümesi hakkında sonuçlar bildirilmiştir; yazarlar, katodik ve anodik reaksiyonların uzamsal olarak ayrılmasının alüminyum yüzey üzerindeki büyük etkilerini vurgulamışlardır. Temel prensipleri, alüminyum yüzeyinde bulunan doğal oksidin tamamen uzaklaştırılmaması, ancak elektronların kayda değer tünellenmesi için mümkün olana kadar inceltilmesi idi. Tane sınırları ve safsızlıklar gibi ayrılmış kusur bölgeleri, elektron tünellemesi için kolay yollar sağlar ve kromatın katodik indirgenmesi için tercih edilen bölgeler haline gelmesine olanak sağlayarak yüzeyde hidratlanmış bir krom oksit tabakası oluştuğunu bildirmişlerdir (J.-T. Qi vd., 2015).

Arrowsmith ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada ise elektrot dizileri ile yapılan deneylerde CCC film oluşumunun iki aşamalı büyüme gösterdiği bildirilmiştir. İlk aşamada (~30 saniye), CCC oluşumu yoğun ölçülebilir elektrokimyasal aktivite ile

karakterize edilebilirken 300 s'ye kadar kalan CCC oluşum döneminde, çok az ölçülebilir elektrokimyasal aktivitenin tespit edildiği sakin bir durum gözlemlendiği tespit etmişlerdir. Çalışmalarında, alüminyum yüzey üzerinde 2-4 µm çapında küresel parçacıkların çökeltildiğini ve yüzeyin ardışık bir tabaka ile kaplandığında kaplamanın ilk yüksek büyüme hızının azaldığını da vurgulamışlardır (Arrowsmith vd., 1984).

4.1.2. Yapı ve kompozisyon

Alüminyum alaşımları üzerinde oluşan kromat dönüşüm kaplamalarının yapısı; tipik olarak onlarca nanometre aralığında küçük küresel parçacık katmanlarından oluşur ve tüm yüzey boyunca homojen değildir. Daha büyük parçacıklar, temizleme vb. ön işlemler sırasında yüzeyde oluşan boşluklarda veya ikinci faz parçacıklarına yakın çekirdeklenme eğilimindedir (Campestrini vd., 2001).

Treverton ve Davies, tarafından yapılan bir çalışmada, kromat filminin; krom ferrisiyanür tabakası (~2 nm) ve hidratlanmış krom oksit tabakası olan $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'dan (~30 nm) oluştuğu X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi ile tespit edilmiştir. (Treverton & Davies, 1977). Becker tarafından yapılan bir çalışmada ise; X-ışını absorpsiyon spektroskopisi ile yürütülen çalışmalarda ise (XAS), kaplamanın amorf krom hidroksitten ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) oluştuğunu ve kurutma işlemleri sırasında krom oksit (Cr_2O_3) oluşumuna yol açan kısmi dehidrasyonun meydana geldiği vurgulanmıştır (Becker, 2019). Campestrini ve ark. tarafından 2004 yılında yapılan bir çalışmada ise kromat filminin; dış kısmı kalın gözenekli bir tabaka ve iç kısmı ise ince yoğun bir bariyer tabakasından oluşan dubleks katmanlı bir yapı olduğu bildirilmiştir (Campestrini vd., 2004).

CCC film oluşumunu etkileyen ve geliştiren çeşitli katkı maddeleri vardır. Alternatif aktivatörler ve hızlandırıcılar olarak işlev gören katkı maddeleri, dönüşüm kaplamalarının oluşumunu optimize etmek için genellikle ticari CCC formülasyonlarında yer alır. CCC filminin oluşumuna florür, nitrat ve sülfat iyonlarının eklenmesi büyük ölçüde yardımcı olur. Florür türleri, doğal alüminyum oksit filminin ve çözeltideki kompleks alüminyum iyonlarının çözünmesine yardımcı olur, alüminyum yüzeyinin Cr^{+6} ile oksidasyonuna yardımcı olur ve oluşan filmin daha yüksek krom içeriğine sahip olmasını sağlar (Qi vd., 2016). Sodyum florür (NaF) ve karışık metal florür tuzları gibi florür türleri de genellikle CCC banyolarının kimyasal formülasyonlarına 30 mM ila 40 mM konsantrasyon değerlerinde eklenmektedir (Sehgal vd., 2000).

Valand ve Nilsson, 5×10^{-5} - 10^{-2} molar (M) değerleri aralığında değişen florür iyonları konsantrasyonlarına sahip sodyum asetat çözeltilerinde florür iyonlarının yüksek saflıkta bir alüminyum elektrot üzerindeki etkisini araştırmak için potansiyostatik adım yöntemlerinden yararlanarak elektrokimyasal bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çözeltiye sodyum florür (NAF) ilavesinin, hem anodik hem de katodik reaksiyonların hızlarını arttırdığını tespit etmişlerdir (Valand & Nilsson, 1977).

Zhang ve ark., saf alüminyumun Cr^{6+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve F^- bileşenlerini içeren bir kromat çözeltisinde korozyon davranışını araştırmışlardır. Florür iyonlarının varlığının, florür iyonları olmayan duruma kıyasla alüminyumun korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığını bildirmişlerdir. Ayrıca, florür içermeyen çözeltilerde oluşan filmler taramalı elektron mikrografları incelendiğinde; korozyon ürününün sahip olduğu belirgin bir çamur-çatlak morfolojisini gözlemlemişlerdir (W. Zhang vd., 2002). Özetle, her iki çalışma da florür iyonlarının elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine katkı sağlar ve oksit tabakasının alüminyum yüzeyi üzerindeki iletkenliğini artırarak alüminyumun korozyon davranışını da geliştirdiğini sonucuna varılmaktadır.

Ferrisiyanür, kromat dönüşüm kaplamalarında bir bileşen olarak kullanılır ve kaplama oluşumunu hızlandırmak için katalitik bir etki yaratır ve kaplama tabakasının daha homojen bir şekilde oluşmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca, Ferrisiyanür, kaplama işleminin sonunda kaplamanın daha iyi yapışmasını sağlamak için kullanılan bir bileşik olan kromik asitin etkinliğini artırmak için de kullanılabilir. Ferrisiyanürün reaksiyon kinetiğini arttırmak için CCC banyolarında bir redoks arabulucusu olarak işlev gördüğü öne sürülmüştür (Juffs vd., 2002; Miller vd., 2016).

4.1.3. Kendi kendini iyileştirme

Krom dönüşüm kaplamaları, aynı zamanda "kendi kendini iyileştirme" veya "aktif korozyon önleme" özelliğine sahiptir. Kendini iyileştirme özelliği, yüzeydeki çizikler veya hasarlar mevcut olduğunda kendilerini tamir etme ve daha fazla korozyonu önleme yeteneğidir. Bu özellikleri, kaplamadaki çözünür kromat türlerinin varlığına bağlıdır, bu türler hasarlı bölgelere göç ederek açıkta kalan tabakadaki korozyonu önleyebilir. Kromat türleri Cr(III) 'e indirgenebilir ve metal yüzeyine tersinmez olarak adsorbe edilerek oksijen indirgeme işlemini engelleyebilir ve daha fazla korozyon oluşmasını önleyebilir. Kromat dönüşüm kaplamasındaki Cr(VI) oksianyonların varlığı da korozif çözeltilerde zamanla salınan bir kaynak sağlayarak, hasarlı bölgelerin onarmak veya açıkta

kalan substratta korozyonu önlemek için göç edebilir (Jian vd., 2020; Junaid Anjum, 2020; Xia vd., 2000). Özetle, CCC'lerin önemli "kendi kendini iyileştirme" davranışı, Cr^{+6} 'nın depolanması, serbest bırakılması ve taşınması demektir.

4.2. Altı Değerlikli Kromat Dönüşüm Kaplamaları (HCC)

1930'lu yıllarda The New Jersey Zinc Company tarafından patenti alınan Cronak prosesi; geleneksel bir kromat dönüşüm kaplama işlemi olup çinko veya çinko kaplı ürünün, tipik olarak sodyum dikromat ve sülfürik asit kromat çözeltisine 5-15 saniye aralığında daldırılması ile meydana gelmektedir (Hernandez vd., 2008). Bu prosesin hammaddesi olan kromit ($FeCr_2O_4$) cevheri; sodyum kromat, sodyum dikromat ve kromik asit gibi birincil endüstriyel HCC kaplamalar için hammadde bileşiklerinin üretildiği başlıca ticari kaynak olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler ayrıca ikincil altı değerlikli krom (potasyum kromat/dikromat ve amonyum dikromat) ve üç değerlikli krom bileşikleri (krom nitrat, krom sülfat, krom klorür ve krom oksit) oluşturmak için kullanılmaktadır (Pokorny vd., 2016).

Altı değerlikli krom bazlı kaplamalar, iyi derecede korozyon koruması sağlamaktadırlar. Kromatların korozyon önleme mekanizması incelediğinde; çoğu inhibitör bileşiğin aksine hem anodik hem de katodik inhibitörlerdir, yani metal çözünme hızını kısıtlayabilirler ve aynı anda birçok ortamda indirgeme reaksiyonlarının hızını (hem oksijen hem de su indirgemesi) azaltabilirler (Hurley & McCreery, 2003; Iannuzzi & Frankel, 2007). HCC kaplamalar ile ilgili tüm pozitif özelliklerinin yanı sıra sağlık ve çevresel açıdan olumsuz etkileri ve kısıtlanması ile ilgili mevzuatlara yansıyan bilgiler de vardır. Bu olumsuzluklar sağlık ve güvenlik, çevresel ve yasal açıdan açıklanabilmektedir (Chauhan vd., 2022).

4.2.1. Altı değerlikli krom dönüşüm kaplamalarının dezavantajları

Sağlık ve güvenlik açısından üç değerlikli haldeki krom stabildir ve altı değerlikli duruma kıyasla nispeten düşük toksisiteye sahip olduğu kabul edilir. $Cr(VI)$ 'nın toksik olduğu, ciltte, gözlerde ve solunum yollarında tahriş gibi akut etkilere ve kronik etkilere, akciğer ve mide kanserine yol açtığı birçok çalışmada bildirilmiştir. Deneysel ve epidemiyolojik kanıtlara dayalı olarak; $Cr(VI)$, Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı

(IARC) tarafından insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılmıştır (Grup 1) (Beaumont vd., 2008; den Braver-Sewradj vd., 2021; Pokorny vd., 2016).

Çevresel açıdan ise; Cr(VI) bileşiklerleri birçok farklı endüstri tarafından havaya, suya ve toprağa salınır. Altı değerlikli krom (Cr(VI)) çevresel etkileri oldukça ciddi olan bir bileşiktir. Cr(VI), su kaynaklarına ve toprağa sızabilir ve burada bulunan canlı organizmalar için tehlike oluşturabilir. Ulusal Toksikoloji Programı (NTP) tarafından yayınlanan Kanserojenler Raporu'nda, musluk suyunun litre başına 0.4-8.0 mikrogram (μg) toplam krom içerebileceği ve nehir ve göllerdeki kromun genellikle 1-10 $\mu\text{g/L}$ arasında değiştiğini bildirilmiştir. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) da içme suyundaki toplam kromun maksimum kirletici seviyesi olarak 100 $\mu\text{g/L}$ belirlemiştir (ABD'de eyaletlere değişebilmektedir.) (Séby & Vacchina, 2018; Ukhurebor vd., 2021).

Altı değerlikli krom içeren atık çözeltilerin arıtma prosesinde, çökeltme ve bertarafтан önce sodyum metabisülfid, kükürdioksit gibi indirgeyici ajan kullanılarak çamuru üç değerlikli bir duruma indirmek gerekmektedir. Bu işlemler işletme için ekstra maliyet faktörü demektir (El-Ashtoukhy vd., 2018; Ukhurebor vd., 2021).

Çeşitli mevzuatlarda çeşitli sektörler için Cr(IV) ile ilgili direktifler aşağıda listelenmiştir;

Ömrünü tamamlamış araçların kontrolü hakkında yönetmelik (ELV) 2000/53/EC direktifinde; altı değerlikli kromun (ağırlıkça %0,1'den fazla olmayan) korozyon önleyici kaplamalarda kullanımını kısıtlamaktadır ve 1 Temmuz 2007'de yürürlüğe girmiştir. Mevzuatın Ek II'de de ayrıca kaplama işlemi formülasyonunun bir parçası olarak altı değerlikli kromun kasıtlı olarak bir kimyasal madde olarak kullanılamayacağını belirtilmektedir (Wyrostek & Wynn, 2006).

Elektrikli ve Elektronik Ekipman Atıkları (WEEE) 2002/96/EC yönergesi, altı değerlikli kromun (ağırlıkça %0,1'den fazla olmayan) elektrikli ve elektronik ekipmanlarda kullanımını kısıtlamış ve 1 Temmuz 2006'da yürürlüğe girmiştir (O'Hare vd., 2006; Vaiopoulou & Gikas, 2020).

Tehlikeli maddelerin kısıtlanması (RoHS) 2002/95/EC direktifi, altı değerlikli kromun (ağırlıkça %0,1'den fazla olmayan) elektrikli ve elektronik cihazlarda kullanımını kısıtlamaktadır ve 1 Temmuz 2006'da yürürlüğe girmiştir (Fitzgerald, 2005; Séby & Vacchina, 2018).

Yukarıda özetlenen çevre, sağlık ve güvenlik sorunları ve ilgili mevzuatlar doğrultusunda altı değerlikli krom içeren kaplamaların/proseslerin endüstrilerde

kademeli olarak kaldırılmasına ve bu konuda yapılacak olan çalışmalara ihtiyaç doğmuştur. Bu nedenle, alternatif arayışları ve performans ikame edilebilirliğinin araştırılması yüksek önceliğe sahiptir.

4.3. Üç Değerlikli Kromat Dönüşüm Kaplamaları (TCC)

Üç değerlikli krom içeren koruyucu dönüşüm kaplamalarının ilk patenti US Navy's Naval Air System Command (NAVAIR) tarafından alınmıştır. TCC prosesleri, altı değerlikli dönüşüm kaplamalarına alternatif olarak kabul edilir. Genel olarak, çeşitli endüstrilerde uygulanan TCC proseslerinde; arıtma çözümlerinin doğru formüle edilmesi ve doğru çalıştırılması durumunda mevzuata uygundur ve aşındırıcı korozif ortamlar için de oldukça uygun bir seçenektir (Gardner & Scharf, 2003; Wilcox, 2003; Wyrostek & Wynn, 2006). TCC prosesleri, ticari zirkonyum bazlı kaplamalara benzer bir bileşime sahip, ancak ek olarak korozyon koruması ve daha iyi astar yapışması için Cr(III) tuzları bakımından zenginleştirilmiş, Cr(VI) içermeyen bir dönüşüm kaplaması çeşididir. Tipik bir TCC kaplama banyosu, hekzaflorozirkonat gibi ağırlıkça yaklaşık (~) %60 zirkonyum tuzlarından ve ağırlıkça %5 Cr(III) tuzlarından oluşur. Kalan %35 ise kaplama hızlandırıcılar ve stabilizatörlerdir. Ticari olarak TCC çözeltileri, Henkel (Bonderite T5900), Chemeon (TCC-HF), Lustre-On (Aluminescent), SurTec (ChromitAL650) olarak pazarlanmaktadır (Campestrini vd., 2001; Dardona & Jaworowski, 2010; Li vd., 2013).

TCC banyoları birincil, ikinci, üçüncü ve dördüncü nesil olmak üzere dört nesil olarak incelenmektedir. Detaylı bilgi aşağıda verilmektedir.

4.3.1. Birincil nesil TCC

Birinci nesil TCC proseslerinde; üç değerlikli CCC çözelti formülasyonlarında genellikle krom kaynağı olarak krom nitrat kullanılmıştır. Endüstriyel krom nitrat; istenen anyonun (örn. nitrik asit) asit çözeltisinde (örn. sodyum dikromat veya kromik asit çözeltisi) çözülmesiyle üretilir ve sonrasında bir indirgeyici maddenin eklenmesi ile üç değerlikli bir duruma indirgenerek üretilmesine dayanmaktadır. Birinci nesil TCC çözeltileri ile sınırlı korozyon koruması sağlayan 20–30 nm kalınlığında ince bir film tabakası oluşmaktadır (Hesamedini & Bund, 2019)

4.3.2. İkinci nesil TCC

İkinci nesil üç değerlikli sistemlerin formülasyonları birinci nesil sistemler üzerine yapılan sayısız çalışmaya dayanmaktadır. Formülasyonun temeli krom tuzları, organik asitler, metal iyonları ve oksitleyici maddelerdir. İkinci nesil TCC solüyonları ile elde edilen filmin daha kalın olması için solüsyonlara hızlandırıcılar, değiştirilmiş kompleks ajanları gibi çeşitli katkıları formülasyonlara eklenerek elde edilen ikinci nesil TCC solüsyonları ile film kalınlığı 300-350 nm değerlerine ulaşmıştır (Zaki, 2007).

4.3.3. Üçüncü nesil TCC

Üçüncü nesil üç değerlikli TCC solüsyonları, ikinci nesil sistemlerin büyük ölçüde uyarlanmış ticari ürünleridir. Üçüncü nesil TCC solüyonlarının temeli; nano boyutlu parçacıklar biçiminde kullanılan silikon oksit (SiO_2) gibi koruyucu Cr(III) oksitlerin formülasyona dahil edilmesine dayanmaktadır (Hesamedini & Bund, 2019). MacDermid plc tarafından üretilen Tripass LT1500, ticari olarak temin edilebilen üçüncü nesil TCC solüsyonuna örnektir.

4.3.4. Dördüncü nesil TCC

Dördüncü nesil TCC solüsyonları kobalt (Co) gibi inhibitörler ve nanofazın (SiO_2) kombinasyonudur (Legg, KO, 2007).

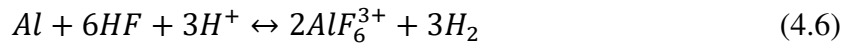
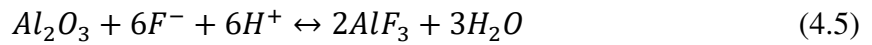
Çevre mevzuatı, işletme ve hammadde maliyetleri gibi faktörler artık sektörde ana itici güçlerdir. Örneğin, enerji tüketimini azaltmak için yüksek işlem sıcaklığı gerektirmeyen üç değerli CCC solüsyonları geliştirme çalışmaları vardır. Ayrıca maliyeti ve proses sonrası atığı azaltmak için krom gibi hammaddelerin daha düşük konsantrasyonları ile kimyasallar ticarileştirilmektedir. Formülasyonda kullanılan katkı maddeleri oranı, örneğin Cr ve nitrat gibi maddelerin sinerjistik etkileri sistemi daha verimli hale getirme açısından daha iyi anlaşılmaya başlanmıştır. Ancak, formülasyonlarda kullanılan kobalt gibi bazı katkı maddelerinin varlığı Cr(III)'ün Cr(VI) türlerine potansiyel olarak oksitleyici olması endişeleri mevcuttur (Wynn, P, 2006).

Dönüşüm kaplamalarının korozyon direncini artırmanın daha yeni yöntemleri, koloidal silika nano-parçacıklarının eklenmesidir. İşleme solüsyonunun bir parçası olarak dahil edildiğinde, bunun kaplama kalınlığını arttırdığı ve ardından korozyon direncini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Silika, dönüştürme kaplamasının yüzeyinde toplanma

eğilimi gösterdiğinden, aşınma direncinde başka gelişmeler de öngörülebilir. Bu araştırmalar, dönüşüm kaplamaları için son katlarda silika kullanımından kaynaklanmıştır (Upton P, 2000).

Ticari olarak kimyasallar incelendiğinde; SurTec 650E, Zr^{4+} ve Cr^{3+} tuzları içeren orijinal NAVAIR formülasyonuna dayalı ilk nesil kaplamadır. SurTec650V, bazı kompleks oluşturuıcı maddeler eklenmiş 650E ile aynı genel bileşime sahip ikinci nesil kaplamadır. Surtec 650C'de ise 650E'e göre farklı kompleks oluşturuıcı maddeler kullanılmıştır. SurTec 650V ve SurTec 650 C'de Zn içermektedir. SurTec 650 V, dünyadaki en yüksek kalay (S), zirkonyum (Zn) ve çinko (Zr) miktarına sahip ve diğerleriyle karşılaştırıldığında, demir (Fe) içeriği en az olan ticari TCC kimyasalıdır (Hesamedini & Bund, 2019).

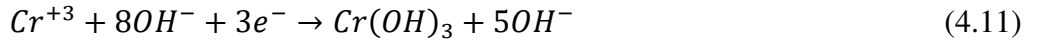
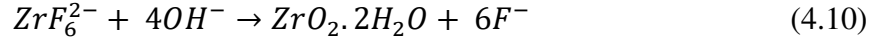
TCC solüsyonları; amorf oksitler, hidroksitler ve Cr^{3+} türlerine dayanan hidratlanmış oksitlerin bir karışımından oluşur. Tipik olarak; pH ayarı için sodyumhidroksit (NaOH) veya sülfürik asit (H_2SO_4) içermektedir. Alüminyumun doğal oksit tabakasının alüminasını (Al_2O_3) çözmek ve Denklem 4.5'de gösterilen film oluşum reaksiyonunu hızlandırmak için de florür içermektedir, bileşenlerde yer alan florür alüminyumun yeniden pasivasyonunu da engellemektedir. Bir alaşım üzerinde TCC filminin oluşumu, yüzey oksit tabakasının florür iyonları tarafından çözünmesi ile başlamaktadır. Çözünme reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir (Cho vd., 2007; Dong vd., 2010, 2011; Munson & Swain, 2017);



Yüzey oksitinin florür iyonları tarafından çözünmesi, yaklaşık 40 nm kalınlığında bir ara yüzey florealüminat tabakası oluşturur. Pasifleştirici oksidin çıkarılması ile arayüzey potansiyelini, yüzeyde oksijen indirgemesi ve hidrojen oluşumu gibi katodik reaksiyonları yönlendiren daha katodik değerlere kaydırır. Alaşım yüzeyinde negatif potansiyellerde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Cho vd., 2007; Dong vd., 2010; J.-T. Qi vd., 2015).

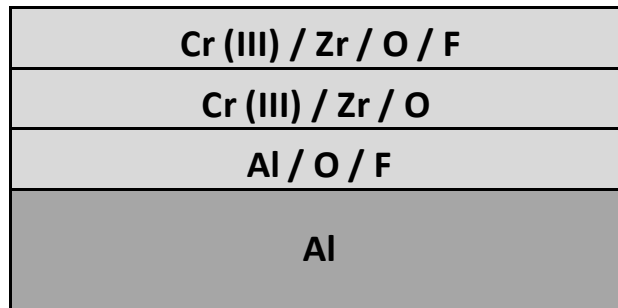


Alaşım yüzeyinde meydana gelen bu proton tüketen katodik reaksiyonlar, arayüzey pH'ında bir artışa neden olur ve kaplama banyosundaki hekzaflorozirkonat ve Cr(III) türlerinin hidrolizini sağlar. Zr(IV) ve Cr(III)'ün oksitleri ve hidroksitleri, TCC kaplamasını oluşturmak için birlikte çökelir. Arayüzde yüksek pH değerlerinde meydana gelen bu hidroliz reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.



Literatürde elipsometri ve XPS ile elde edilen sonuçlar, 5-10 dakikalık daldırma ile oluşturulan bir TCC kaplamanın kalınlığının yaklaşık (~) 100 nm olduğunu ortaya koymuştur. SEM, EDX ve Raman spektroskopik verileri ise kaplamanın esas olarak Cr(OH)₃, Cr₂O₃ ve ZrO₂'den oluştuğunu ortaya koymuştur. XPS ve Auger elektron spektroskopisi verileri ile arayüz bölgesinde (~40 nm) yüksek F, Al ve O sinyalleri ve en dışta ise yaklaşık 100 nm kalınlığında olan katmanın ZrO₂ ve Cr sinyalleri ile TCC'nin iki fazlı yapısını doğrulanmıştır (Dardona & Jaworowski, 2010; J. Qi, Walton, vd., 2016; J.-T. Qi vd., 2015).

TCC filmleri, tüm yüzeye dağılmış birkaç yüz nanometre büyüklüğünde parçacıklardan oluşmaktadır. İç tabaka esas olarak oksit ve/veya florür olarak alüminyumdan oluşurken, dış kısım Cr veya Cr / Zr bakımından zengin fazlardan oluşmaktadır (Qi ve diğerleri, 2015, 2016a) (Bkz. Şekil 4.3).



Şekil 4.3. TCC kaplama yapısının basitleştirilmiş şeması

Guo ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada hem kromat dönüşüm kaplamaları hem de zirkonyum bazlı dönüşüm kaplamanın morfoloji sonuçlarına göre kaplama yüzeyinde küresel nodüllerin (0.2 µm çapında) varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca TCC kaplamaların iki

katmanlı bir yapı sergilediğini, iç katmanın alüminyum oksit veya oksiflorürden, dış katmanın ise zirkonyum-krom karışık oksit içeren bileşenlerden oluştuğunu gözlemişlerdir. Aynı çalışmada TCC film kalınlığının zirkonyum bazlı dönüşüm kaplama sonucu oluşan film kalınlığından daha kalın (40-120 nm) olduğunu ortaya koymuşlardır (Guo & Frankel, 2012).

Bu tip dönüşüm kaplamalarını etkileyen birçok parametre vardır; proses süresi dolayısıyla kaplama kalınlığı, pH, sıcaklık, banyo kontrasyonu, ön işlemler ve son işlemler gibi bir çok proses parametresinin kaplama performansına etkisi vardır. Bu parametreler aşağıda özetlenmiştir;

İşlem görecekle alaşımların yüzeyini yağ vb. kirliliklerden arındırmak kaplamanın oluşması ve yapışma performansı için kritiktir ve kaplamanın oluşmasına zemin hazırlamak için belirli bir pürüzlü yüzey gerekmektedir bu amaç ile dağlama ve asitle aşındırma prosesleri uygulanmaktadır (Buchheit & Hughes, 2003; Li vd., 2011; Sheasby vd., 2001).

Guo ve ark. tarafından 2024-T3 alüminyum alaşımlarını kullanılarak yapılan çalışmada elektrokimyasal analizlerden yararlanılmış; aşındırılmış yüzeylerin, aşındırılmamış numunelere kıyasla korozyon direncinin daha yüksek olduğunu elektrokimyasal deneyler sonucu elde edilen bozulma potansiyelinin 200 mV negatif kaymasıyla kanıtlamışlardır. Yürütölen bu çalışmada, alaşımların yüzeyindeki dağlama ürünlerini temizlemek için %20 (v/v) sıvı TrucoSmut-goNC (Proses 1) ticari isimli kimyasalı ve 72 mL/L HNO₃-30g/L Sanchem 1000 ile hazırlanan kimyasalı (Proses 2) kullanmışlardır. Proses 1 solüsyonu; ferrik sülfat, biflorür, nitrik asit ve düşük aşındırma oranına sahip az miktarda sülfürik asit içeriyorken, proses 2 ise; düşük bir Al matris aşındırma oranı sunmak için sodyum bromat ve nitrik asit içeren karışımdır. Sonuç olarak, her iki işlemde sonra alaşımlar üzerinde oluşan TCC kaplamaları elementel olarak incelediğinde; ağırlık olarak 1:4'lük bir Cr/Zr oranına sahip benzer morfolojiler ve elementel içerikler tespit etmişlerdir. Ön işlemlerle silikat açısından zengin kimyasallar kullanılması TCC filminin oluşumunu ve bileşimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varmışlardır (Guo & Frankel, 2012).

Kaplama sonrası yapılan son işlemler ile ilgili Li ve ark. tarafından yapılan çalışmada durulama suyu ve yaşlandırma koşulları ele alınmıştır. Bu çalışmada, son işlem olarak musluk suyu (pH: 6,8) kullanılmasının ultra saf su (pH: 5,8) kullanılmasına kıyasla

hidroksit bileşenlerinin doğasını teşvik ettiğini ve korozyon direncine katkı sağlayabileceği bildirilmiştir (Li & Swain, 2013).

Kaplama sonrası filmin oturması için yaşlandırma işlemleri yapılmaktadır. Li ve Swain, hava ortamında yaşlandırma ve yüksek sıcaklıkta yapılan yaşlandırma işleminin kaplamanın korozyon performansına etkisini incelemişlerdir. Deneylerinde; oda sıcaklığı, 55, 100 ve 150°C koşulları kıyaslanmış; elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile elde edilen sonuçlar; yük transfer direncinin 55 ve 100 °C’de iki kat arttığı ve 150 °C’de yapılan yaşlandırmada ise film yapısında çatlaklar oluşması dolayısıyla korozyon direncini azalttığını vurgulamışlardır. Daha uzun sürelerde oda sıcaklığında yapılan yaşlandırma işleminde ise yük transfer direncinin arttığını ve homojen bir kaplama kalınlığına ulaşıldığını bildirmişlerdir. Hidratlanmış kanal ve kusur sayısındaki azalma ile tutarlı olarak, kaplamanın gözenekliliği 55 ve 100°C’de yapılan yaşlandırma oda sıcaklığında yapılan yaşlandırma ile kıyaslandığında yaklaşık 2 kat azaldığını tespit etmişlerdir. Gözenekliliğin azalması; iyonların ve çözünmüş O₂’nin alttaki metal yüzeye taşınmasını zorlaştırmakta dolayısıyla korozyon direncini arttırmaktadır. Orta derecede yüksek sıcaklıklara (60–100°C) maruz kaldığında ise kromat dönüşüm kaplamalarının korozyon direncinde ani bir kayıp gösterdiği iyi bilinmektedir çünkü yüksek sıcaklık, kaplamayı kurutarak büzülmesine neden olur ve yüzey üzerinde büzülme sürekli hale gelerek malzemeyi korozyona açık hale getirmektedir. Sonuç olarak dehidrasyonun, korozyon direncindeki kaybın temeli olduğunu bildirmişlerdir (Li & Swain, 2013).

Qi ve ark. tarafından yapılan çalışmada; A2024-T351 alaşımında son işlem olarak uygulanan durulama adımında kullanılan suyun sıcaklık ve pH değerinin TCC kaplamalarının korozyon performansına etkisi incelenmiştir. Numunelere SurTec650 kimyasalı ile pH 3.9 ve 40°C koşullarında 120, 300 ve 600 saniye (sn) sürelerinde kaplama süreleri sonrası deiyonize su içerisinde 120 saniye durulama uygulanmıştır. Sıcaklık parametresi olarak 20°C (soğuk su)- 40°C (ılık su) aralığında, pH değeri için ise 40°C’de pH 5,7 ve 9 değerlerinde denemeler yapmışlardır. Bu değerleri %1’lik NaOH (Sodyumhidroksit) kullanılarak ayarlamışlardır. Diğer numunelere ise kaplama sonrası durulama adımı uygulanmamıştır. Son aşama olarak durulama yapılmayan numunelerle diğer numuneler karşılaştırıldığında; 40°C’de deiyonize su banyosunda yapılan son işlemin, film yapısında flor içeren bileşenlerin konsantrasyonlarını azalttığını ve kaplama boyunca oksitlerin/hidroksitlerin oluşumunun arttırdığını bildirmişler dolayısıyla korozyon dayanımının bu numunelerde daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Yüksek

kostik (NaOH) içeren durulama banyosunda yapılan son işlemin (pH:9) ise kaplama büzülmesine yol açarak korozyona karşı açık bir yüzey oluşmasına sebep olmuştur. Buna karşılık, önceden hazırlanmış deiyonize su ve nötr su banyosunda uygulanan durulama adımlarının, homojen film kalınlığı ve dolayısıyla daha iyi korozyon direnci sağladığını bildirmişlerdir (J. Qi, Walton, vd., 2016).

4.4. Hekzavalent Krom Alternatifi Korozyon Önleme Yöntemleri

4.4.1. Nadir toprak bazlı kaplamalar

1980'lerde Seryum (Ce) ve lantan (La) bazlı inhibitörler kromat ikamesi adayları olarak araştırılmıştır. Ce ve La kompleksleri, pH > 10'da alaşım yüzeyinde ilgili oksitleri ve hidroksitleri olarak çökelir ve alttaki metal yüzeyinde meydana gelen katodik reaksiyonların meydana gelmesini engelleyerek korozyon direnci sağlarlar. Çinko, çelik, magnezyum ve alüminyum alaşımlarını korozyondan korumak için nadir toprak tuzları kullanılmıştır. Kaplamalara ve astarlara iyi uyum sağladıkları için kullanımı kolaydır. Bununla birlikte, nadir toprak tuzlarından oluşan kaplamalar asidik koşullarda kararsızdır ve daha düşük pH'da çözünmektedirler. Bu kaplamalar bu nedenle havacılık uygulamaları için yeterli olmadığı tespit edilmiştir (Oumaïma vd., 2018).

4.4.2. Vanadat bazlı kaplamalar

Sodyum metavanadat, 1960'larda çelik malzemeler için potansiyel bir korozyon önleyici olarak ele alınmıştır. Vanadat bazlı kaplamaların AA2024-T3 üzerindeki katodik bölgelerde adsorbe ettiği ve oksijen indirgeme reaksiyonlarını önemli ölçüde engellediği çalışmalarda bildirilmiştir. Bununla birlikte, vanadyum bileşikleri insan sağlığı için kanserojendir ve tümörlere neden olduğu kanıtlanmıştır, bu durum bu bileşikleri uygun olmayan bir kromat alternatifi durumuna getirmektedir (Becker, 2019; Ehrlich vd., 2008).

4.4.3. Lityum bazlı kaplamalar

Lityum, alüminyum alaşımlarının ağırlığını azaltma çalışmalarında değerlendirilmiştir. Alkali ortamlarda lityumun inhibe edici karaktere sahip olmasından dolayı lityumun, alüminyum hidroksit matrisi içerisine eklenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmış ve alaşım agresif bir ortama maruz kaldığında pasif filmi stabilize etme performansı sergilemiştir. Lityum; alüminyum alaşımları üzerinde kompakt bir polikristal

Al-Li çift hidroksit tabakasının oluşumuna katkı sağladığı dolayısıyla alt tabakanın korozyon direncini önemli ölçüde arttırdığı bildirilmiştir (Buchheit vd., 2000; Visser vd., 2015).

4.4.4. Organik kaplamalar ve nanokompozitler

Organik korozyon önleyiciler, polimerik ve sol-jel bazlı kaplamaları içerir. Alüminyum alaşımlarını korumak için kullanılan organik kaplamalar, çok katmanlı olmalarına rağmen kaplama yapısından nem ve oksijen geçişine izin vererek korozyona sebep olabilir. Bu tür polimerik kaplamalar, kaplamaların ve astarların bariyer özelliklerini geliştirmek için genellikle SrCrO_4 gibi aktif korozyon inhibitörleri ile geliştirilmektedir.

Grafen-nanokompozit bazlı kaplamalar, alt tabakaya ulaşan oksijenin yol uzunluğunu artırarak çelik ve demir alt tabakaları korumak için kullanılmıştır. Grafen-polivinil butiral kaplamalar ise kaplama delaminasyonuna karşı önemli direnç göstermesine karşın grafenin seri üretiminin maliyeti bu teknolojinin kullanımını sınırlamıştır. Bir başka "akıllı organik kaplamalar" sınıfı da kromatlara uygun alternatifler olarak araştırılmaktadır. Bu kaplamalar, pH değişikliği veya nem girişi gibi dış uyaranlara tepki verir ve bu değişikliklere tepki olarak korozyon inhibitörlerini serbest bırakır. Akıllı kaplamalar; iletken polimerleri, polielektrolit bazlı kaplamaları ve merkaptobenzimidazol, benzotriazol, salisilaldoksim gibi diğer organik inhibitörleri içerir. Bu akıllı kaplamaların yaygınlaşmasındaki en büyük engel süreçlerin sanayileşmesiyle ilişkili maliyettir. Ayrıca, bu kaplamalar henüz deneysel bir aşamadır ve kromatların yerini alacak endüstri standartlarını karşılamamaktadır (Buchheit vd., 2003; Glover vd., 2017; Yasakau vd., 2014).

5. MATERİYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan malzeme ve kimyasallar

Bu çalışmada 2,54 cm kalınlığında ve 7,62 x 25,4 cm boyutlarında soğuk haddelenmiş 2024-T3 alüminyum alaşımlı panel kullanılmıştır. Alaşıma ait kimyasal bileşim Tablo 5.1’de verilmiştir. TCC kaplama için SurTec650® chromitAL, HCC kaplama solüsyonu için Alodine 1200S, deoksidasyon için BONDERITE® C- IC SMUTGO NC AERO ve alkali yağ alma aşaması için ise Formula815GD kimyasalları kullanılmıştır.

Tablo 5.1. AA2024-T3 kimyasal kompozisyon (*http-1*)

Alaşım	Element (ağırlıkça %)									
	Al	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn	Ti	Si	Fe	Diğer
2024-T3	Dengede	4,5	1,5	0,6	0,10	0,25	0,15	0,05	0,5	0,15

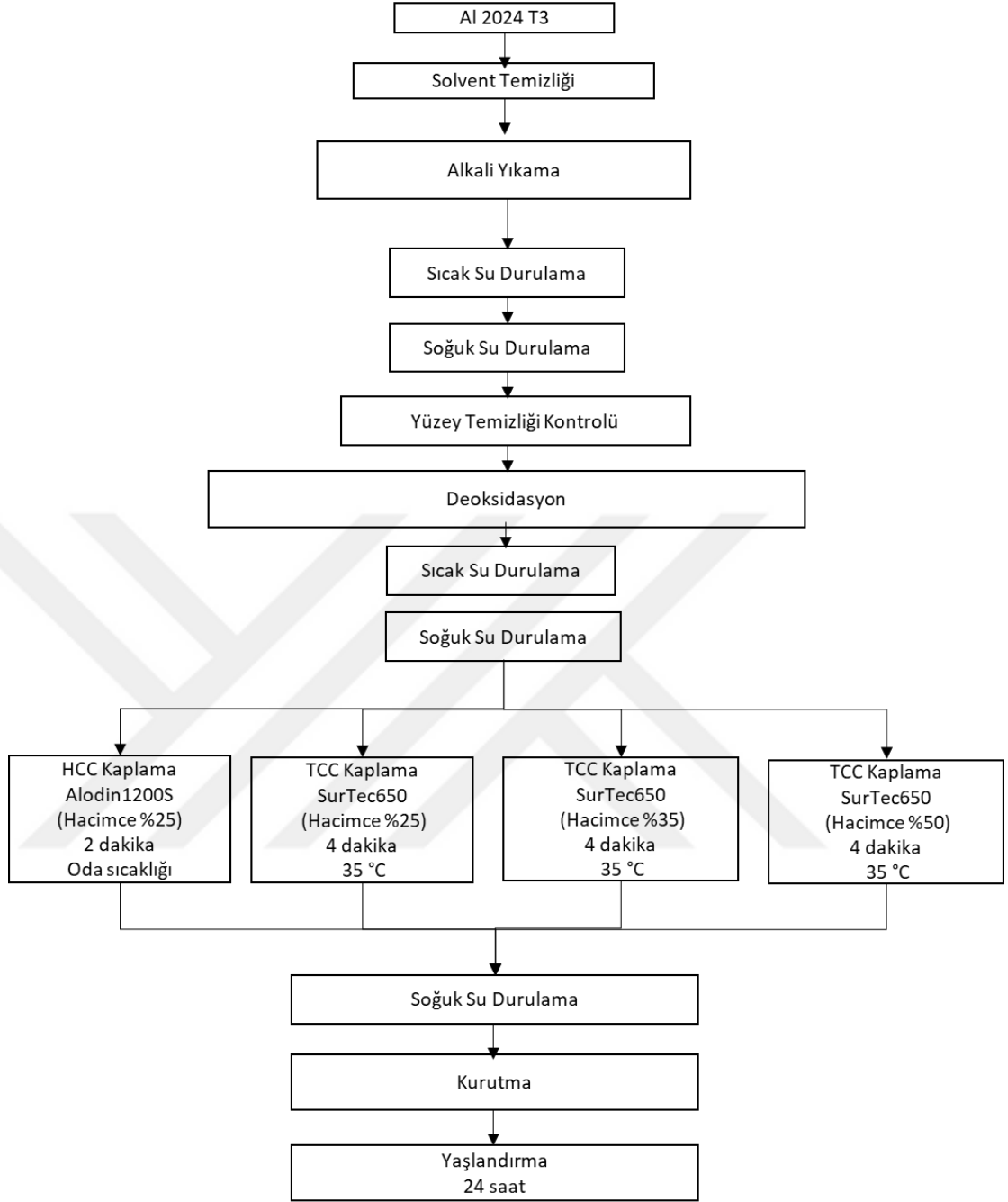
5.1.2. TCC ve HCC dönüşüm kaplama prosesi

2024-T3 alüminyum panellerin yüzeylerinde bulunan kirlilikler metil etil keton ve bez kullanılarak silinerek temizlenmiştir. Dönüşüm kaplamaları için yüzeyleri silinen paneller; çelik malzemeden imal edilmiş fikstür ile dikey şekilde askılanmıştır. Daldırma prosesler alkali yağ giderme adımı ile başlamıştır; kesme proseslerinde kullanılan tezgahlardan gelebilecek yağ vb. kirlilikleri gidermek için paneller alkali yağ giderme solüsyonunda 5 dakika süre boyunca temizlenmiştir. Deney akışında her bir işlem sonrasında panel yüzeyinde kimyasal kalmaması ve sıradaki diğer solüsyona farklı bir kimyasal karışmasının engellenmesi için sırasıyla sıcak su ve soğuk durulama adımları uygulanmıştır. Alkali yağ alma işlemi tamamlanan panellerin temizlik prosesinin başarılı olup olmadığı manuel olarak su kırılma testi ile 60 saniye süre boyunca kontrol edilmiştir. Bu adımdan sonra panel yüzeyinde su kırılmayan yüzey gözlemlenmiştir ve proses deoksidasyon adımıyla devam etmiştir. Deoksidasyon işleminde; 2024-T3 alüminyum panelin yüzeyindeki doğal pasif alüminyum oksit tabakası aşındırılarak altta yatan reaktif alüminyum açığa çıkarılır ve böylece panel yüzeyi dönüşüm kaplama çözeltisi ile reaksiyona girmeye hazırlanır. Paneller deoksidasyon kimyasalına ait teknik bilgi formunda verilen parametrelere göre; oda sıcaklığında ve 4 dakika süre ile deoksidasyon solüsyonuna daldırılmış ve ardından sırasıyla sıcak ve soğuk durulama adımları

uygulanmıştır (http-5). Hem HCC hem de TCC kaplama prosesleri için ön hazırlık prosesleri olan temizlik, yağ alma ve deoksidasyon adımları aynıdır. Deoksidasyon işlemi tamamlanan paneller için; her iki dönüşüm kaplama prosesi için kaplama parametreleri kimyasalların teknik bilgi formlarına göre belirlenmiş ve tüm deneyler laboratuvar ölçeğinde 5 dm³'lük hacimde hazırlanan çözeltilerde herhangi bir karıştırma hareketi olmadan yapılmıştır.

HCC kaplama işlemi için; Alodine 1200S kimyasalı, deiyonize su ile seyreltilerek hacimce %25'lik çözelti olarak hazırlanmış ve pH 1,9 olarak ölçülmüştür. Paneller 120 saniye boyunca oda sıcaklığında bulunan Alodine 1200S solüsyonuna daldırılmıştır. Tüm numuneler HCC solüsyonu sonrası oda sıcaklığında bulunan deiyonize suya 60 sn süre ile daldırma şeklinde durulanmış ve soğuk basınçlı hava akımında kurutulmuştur. Kurutulan paneller mumlu beze sarılmış ve 24 saat laboratuvar ortamında yaşlandırılmıştır.

TCC kaplama için; SurTec650 chromitAL kimyasalı, deiyonize su ile seyreltilerek hacimce %25, 35 ve 50'lik olarak üç farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'ı kimyasala ait teknik bilgi formuna göre; sodyum hidroksit (NaOH) eklenerek 3,7'ye ayarlanmıştır. Paneller, 240 saniye boyunca üç farklı konsantrasyonda hazırlanmış SurTec650 chromitAL solüsyonuna daldırılmıştır. Tüm numuneler TCC solüsyonu sonrası oda sıcaklığında bulunan deiyonize suya 60 sn süre ile daldırma şeklinde durulanmış ve soğuk basınçlı hava akımında kurutulmuştur. Kurutulan paneller mumlu beze sarılmış ve 24 saat laboratuvar ortamında yaşlandırılmıştır. Deneysel çalışmanın proses akışı Şekil 5.1'de özetlenmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışma proses akışı

5.2. Analiz Yöntemleri

5.2.1. Yüzey karakterizasyonu

HCC ve TCC solüsyonları ile kaplanan filmler, Hitachi Regulus 8230 modeli alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak incelenmiştir. Yüzeyde oluşan kaplama filminin içerdiği kimyasal elementleri ve korozyon ürünlerini tanımlamak için hazırlanan paneller enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

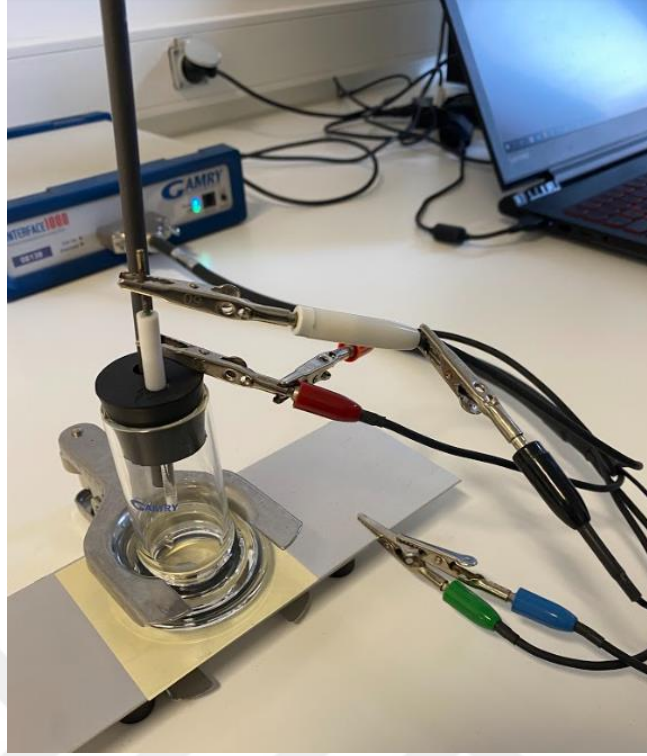
kullanılarak incelenmiştir. Ek olarak, Ambios Q-Scope model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak temassız modda 3 Hz tarama frekansında 5x5 μm 'lik bir alan taranması ile malzeme yüzeyinde oluşan kaplama filminin morfolojisi ve pürüzlülüğü de değerlendirilmiştir. Öte yandan, kaplamaların hidrofilik/hidrofobik özelliklerini incelemek için Attension Tensiometer Theta Lite kullanılmıştır. Bu cihaz ile yüzeydeki bir su damlacığının temas açısını, yani yüzeyin ıslanabilirlik özellikleri analiz edilmektedir. Elde edilen temas açısı değeri yüzey pürüzlülüğünden ve/veya heterojenlikten kaynaklanabilmektedir. Wettability yani ıslanabilirlik ise bir sıvının bir yüzeye nasıl yayıldığının bir ölçüsüdür ve yüzeyin sıvı ile temas açısı ile belirlenmektedir. Kaplanmış panellerin yüzeyine 10 μl su damlatılmasıyla temas açısı verileri 10 saniyelik frekanslar ile her numune için ortalama 10 veri olacak şekilde kaydedilmiştir.

5.2.2. Elektrokimyasal testler

Kaplanmış numunelerin korozyon hızının belirlenmesi için elektrokimyasal empedans spektroskopisinden (EIS) yararlanılmıştır. Deneylerde Gamry Potentiostat markalı Interface 1000 modeli kullanılmıştır (Bkz. Görsel 5.1). EIS deneylerinde; test hücre kiti için (PTC1) ağırlıkça %3,5'lik bir sodyum klorür (NaCl) çözeltisi hazırlanmış çalışma elektrodu ve referans elektrod bu çözeltiye daldırılmış, ikisi arasındaki korozyon potansiyellerin mV olarak değişimi zamana karşı ölçülmüştür. Deneyde; standart bir referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl), karşı elektrot olarak ise bir karbon çubuk kullanılmıştır. Deney düzeneği Görsel 5.2'de gösterilmiştir.



Görsel 5.1. Gamry Potentiostat Interface 1000 cihazı



Görsel 5.2. *Korozyon deney düzeneği*

Tüm elektrokimyasal testler, solüsyonda herhangi bir karıştırma hareketi yapılmadan oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir ve 1 cm²'lik alanın çözeltiye 15 dakika maruz kalmasından sonra başlatılmıştır. Her bir deney en az üç kere tekrar edilmiştir. Kaplanmış numunelerin korozyon potansiyeli, açık devre potansiyel testi (OCP) kullanılarak 1 saat boyunca takip edilmiştir. Kaplamaların performansını karşılaştırmak için zamana (h) karşı açık devre potansiyeli (E_{oc}) eğrisi çizilmiştir.

Numunelerin pasivasyon davranışı, potansiyodinamik modda 1 mV/s tarama hızında ve 1500 mV/+1500 mV aralığı taranarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, Tafel yönteminden yararlanılarak korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akımı (i_{corr}) değerlerine ulaşılmıştır. Tafel yönteminde; korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişimler ve kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli (E_{corr}), buna karşılık gelen akım ise korozyon akım yoğunluğudur (i_{corr}) (Karacif & Karabulut, 2020).

Öte yandan, kaplamaların korozyon hızını ve direncini belirlemek için lineer polarizasyon direnci testi uygulanmıştır. Her numunenin yüzeyi, potansiyodinamik test

yönteminde ki aynı parametrelerde taranmış ve elde edilen eğrilerden direnci hesaplamak için -10 mA/10 mA arasında bir eğim çizilmiştir. Ardından, numunelerin korozyon direnci performansını belirlemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yapılmıştır. Tarama, 10 mV AC gerilim uygulanarak 100 kHz – 0.1 Hz aralığında gerçekleştirilmiştir. Empedansı belirlemek ve kaplanmış numuneleri karşılaştırmak için Nyquist grafikleri çizilmiştir. EIS bulgularını yorumlamak için elektrik devresi, Gamry Echem Analyst yazılımı kullanılarak modellerin Nyquist eğrilerine uydurulmasıyla indüklenerek elde edilmiştir.

5.3.3. Tuz sisi deneyi deneyi

Bu çalışmada, dönüşüm kaplamalarının korozyon performansının değerlendirilmesi iki yönetime göre incelenmiştir: i) korozyon hızı (mpy) ii) görsel inceleme. Tuz testi, Görsel 5.3’de gösterilen ASTM B117 standardına göre Ascott korozyon kabinlerinde gerçekleştirilmiştir.



Görsel 5.3. a) Ascott korozyon kabini iç bölge b) Korozyon kabini dıştan görünüş

Test için gerekli tuz çözeltisi, ağırlıkça %5 Sodyum klorürün (NaCl) distile su içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Kaplanmış paneller, yaklaşık 20°'lik bir açıyla tuz püskürtme kabini içerisindeki plastik raflara yerleştirilmiş, kabin sıcaklığı 35 °C'e ayarlanarak teste başlanmıştır.

Korozyon hızı hesaplamak için test öncesi tüm panellerin ilk tartımları hassas terazi kullanılarak kaydedilmiştir. Paneller 168 saatlik test periyodunu tamamladıktan sonra; kabinden çıkarılan panellerin yüzeyi önce ASTM B117’de belirtildiği gibi önce ultra saf su ile durulanmış, ardından 1000 mL hidroklorik asit, 1000 mL reaktif dereceli su ve 10 gram hekzametilentetramin kimyasalı ile hazırlanan solüsyon ile kimyasal olarak

temizlenmiştir. Temizleme işleminden sonra her bir panel ultra saf su ile durulanmış ve $45\pm5^{\circ}\text{C}$ 'de bir kurutma fırınında 45 dakika kurutulmuş ve son tartım değerleri kaydedilmiştir.

Kütle kaybı değerleri kullanılarak korozyon hızı Denklem 5.1'e göre hesaplanmıştır. Denklemden; W: ağırlık kaybı (mg), D: g/cm^3 cinsinden metalin yoğunluğunu, A: test panelinin alanını (cm^2) ve T: metal numunenin tuz sisine maruz kalma süresini (saat) temsil etmektedir.

$$\text{Korozyon hızı (mils per year)} = \frac{534 \times W}{D \times A \times T} \quad (5.1)$$

İkinci yöntemde; tuz sisi testinin bu görsel kontrolü için başarısızlık kriterleri MIL-DTL-5541 (Alüminyum ve Alüminyum Alaşımları İçin Kimyasal Dönüşüm Kaplamaları) Para. 3.6.1'e göre belirlenmiştir; 168 saat sonra gruptaki en az bir panelde beşten fazla pit olması veya beş panelin tamamının incelenmesi sonucu toplam 15 adetten fazla pitin gözlemlenmesi kabul kriterleri dışındadır (MIL-DTL-5541F, 2006).

6. SONUÇLAR

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

6.1. Kaplama Karakterizasyonu

Halihazırda 2024-T3'te korozyon koruması olarak kullanılan HCC kaplamasının morfolojisi Görsel 6.1a'da ve Görsel 6.2'de, çevre dostu TCC kaplamaların morfolojisi ise Görsel 6.1'de gösterilmiştir. İlk bakışta, alt tabaka üzerindeki HCC kaplamanın TCC kaplamadan farklı bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. HCC kaplamanın 2024-T3 alüminyum substratlar üzerinde oluşturduğu film incelediğinde siyah gözüken pitler ile çatlamış görünüme sahip bir yüzey gözlemlenmiştir. Görüntüler detaylı bir şekilde incelendiğinde tüm yüzeyin homojen bir şekilde kaplanmadığını da görülmüştür. HCC kaplama morfolojisine ait SEM görüntüleri ile literatürdeki kaplama görüntüleri karşılaştırıldığında tipik "kurumuş, çatlamış nehir yatağı" kelimeleri ile tasvir edilen görüntü deneysel çalışma sonrası elde edilen görüntüler ile örtüşmektedir (Carreira vd., 2017; Oki, 2013).

Kaplamanın kurutulması sırasında oluştuğu belirtilen bu çatlaklar, oluşan filmde büzülme gerilmelerine neden olur (Proença vd., 2019). Çatlakları olumlu açıdan değerlendirilecek olur isek; mikro çatlakların yüzey alanını artıracak ve böylece sonraki astar veya boyanın mekanik yapışmasını iyileştirebileceği de çalışmalarda belirtilmiştir (Carreira vd., 2017). Olumlu katkısının yanı sıra; artan yüzey alanı, aşındırıcı iyonlara maruz kalmayı artırarak ve sürekli bariyer kalınlığını azaltarak korozyon direncini de azaltabilir (Chapaneri, 2010).

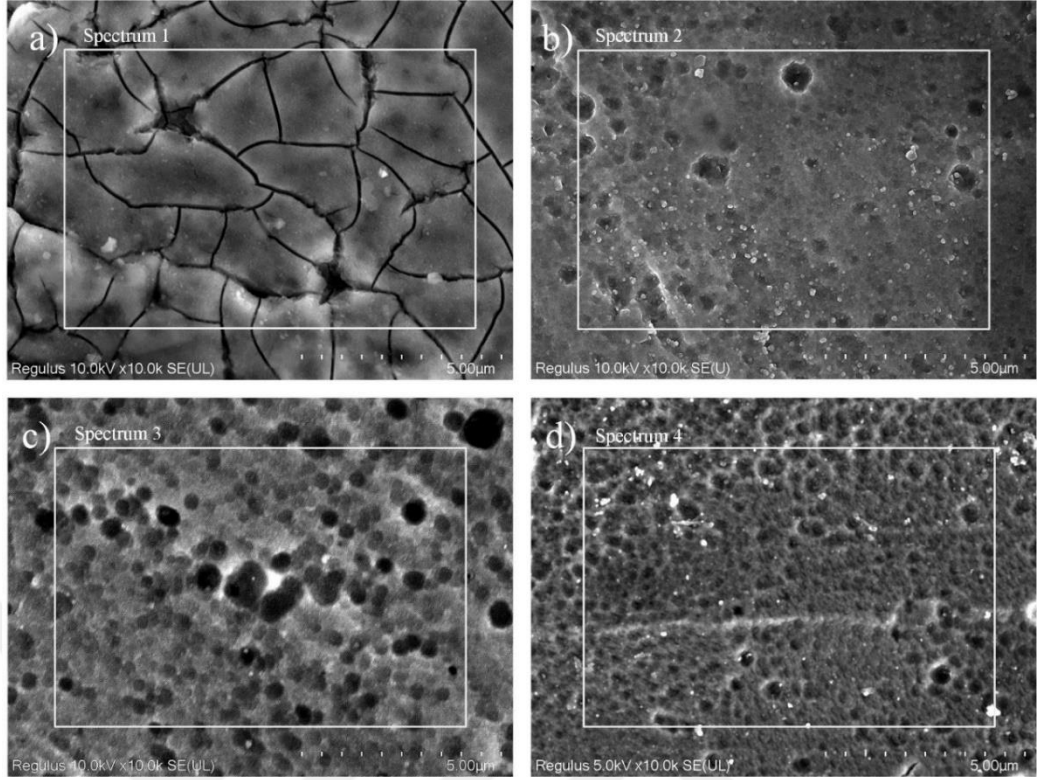
EDS analizleri ile; HCC kaplama sonucu oluşan filmin kromik asit ve kompleks florürlerden oluştuğu tespit edilmiştir. HCC ile kaplanmış 2024-T3-Cr(VI)-25 yüzeyinin EDS analizi (Şekil 6.1), kaplamanın %18'lik daha yüksek miktarda Cr içeriğine sahip ince bir film olduğunu göstermiştir (Tablo 6.1). HCC kaplama sonucu oluşan filmin EDS sonuçlarına detaylı bakıldığında oksijen içeriğinin yüksek olması (%25,4) oksit/hidroksit oluşumunu kanıttır. Ek olarak, alaşımın ikincil fazından kalan partiküllere atfedilebilecek ağırlıkça %2,5'lik bir bakır içeriği tespit edilmiştir. Buna karşılık, 2024-T3'teki TCC kaplama görüntüleri incelediğinde, yüzeyde homojen dağılmış gözeneklerle daha pürüzsüz bir yüzey gözlemlenmiştir (Görsel 6.1b, Görsel 6.1c ve Görsel 6.1d).

TCC konsantrasyonunun arttırılması, daha düşük TCC konsantrasyonuna kıyasla daha gözenekli bir yüzey ile oluşmasına sebep olmuştur. TCC kaplamaları, 2024-T3-

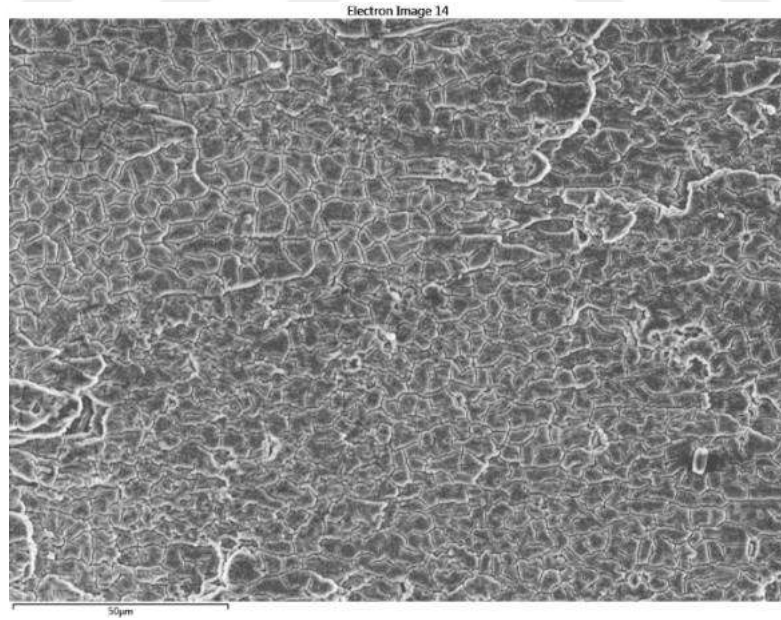
Cr(III)-50 numunesinin, 2024-T3-Cr(III)-25 ve 2024-T3-Cr(III)-35'e kıyasla daha düzgün ve yoğun bir yüzeye sahip olduğunu da görülebilmektedir. TCC kaplamalı numunelerin EDS analizlerinde, malzemeye ait alaşım elementlerinin yanında Zr ve Cr elementlerinin varlığı da EDS analizleri ile doğrulanmıştır. Bunun yanı sıra Flor (F) ve bakırın (Cu) kaynağı ise dönüşüm banyo solüsyonları olup elde film yapısına katıldığını göstermektedir. Bulgular literatürle uyumludur; kaplamanın iki katmandan oluştuğuna dair farklı araştırmalara göre, dış katman krom ve zirkonyum hidroksitlerden, iç katman ise floroalüminatlardan oluşmuştur (Saillard vd., 2018; Stoica vd., 2019; Verdalet-Guardiola vd., 2019).

Bakır elementi, HCC kaplama filminde tespit edildiği gibi TCC kaplı numunelerin yüzeyinde de tespit edilmiştir. Bu gözlem, Berdalet ve arkadaşlarının çalışmalarında da bildirilmiştir; 2024-T3 için kaplama ve alt tabaka arasındaki sınırdaki bakır bakımından zengin bir tabaka gözlemlediklerini bildirmişlerdir (Verdalet-Guardiola vd., 2020).

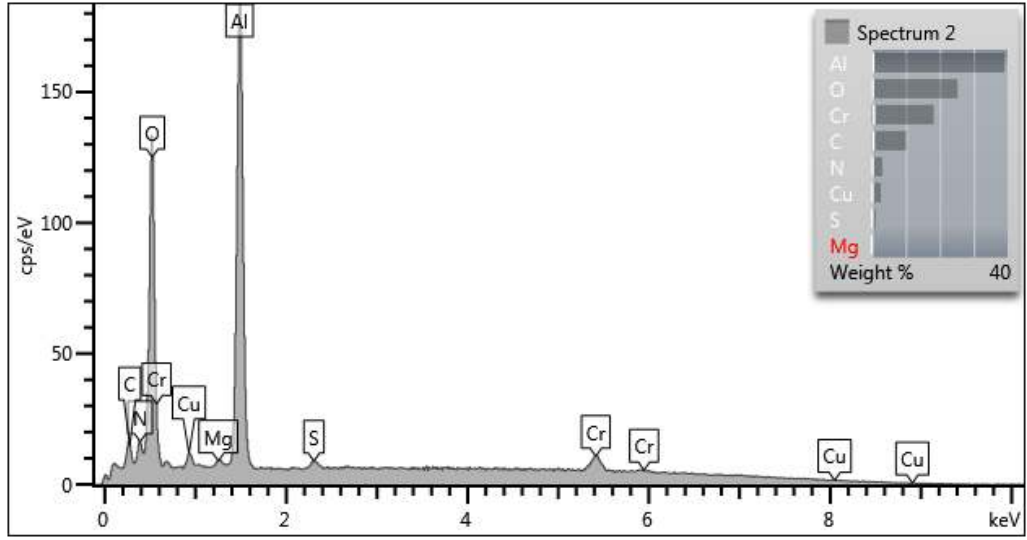
Viroulaud ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada ise bu Cu zenginleştirme tabakasının deoksidasyon aşamasından kaynaklandığını bildirilmiştir (Viroulaud vd., 2017). Tespit edilen bakır içeriğinin daha fazla olması durumunda; bakır içeriği katodik bölge olarak hareket ederek TCC kaplamasındaki korozyon oluşumuna katılarak ve çukurcuk korozyonu oluşumuna sebep olabildiği birçok çalışmada bildirilmiştir (Harvey vd., 2008; Stoica vd., 2019; Vander Kloet vd., 2005). EDS analizlerinde Al elementinin artışı ele alındığında ise TCC kaplı numuneler için oksit tabakasının direncini arttırmak için bir avantaj olabilir ancak TCC'nin gözenekli yapısının artması, korozyona karşı savunmasız bir yüzey oluşumu ile sonuçlanabilmektedir.



Görsel 6.1. FE-SEM görüntüleri a) 2024-T3-Cr(VI), b) 2024-T3-Cr(III)-25 c) 2024-T3- Cr(III)-35 d)2024-T3- Cr(III)-50



Görsel 6.2. Cr (VI) yüzey morfolojisi



Şekil 6.1. EDS sonucu Cr(VI)

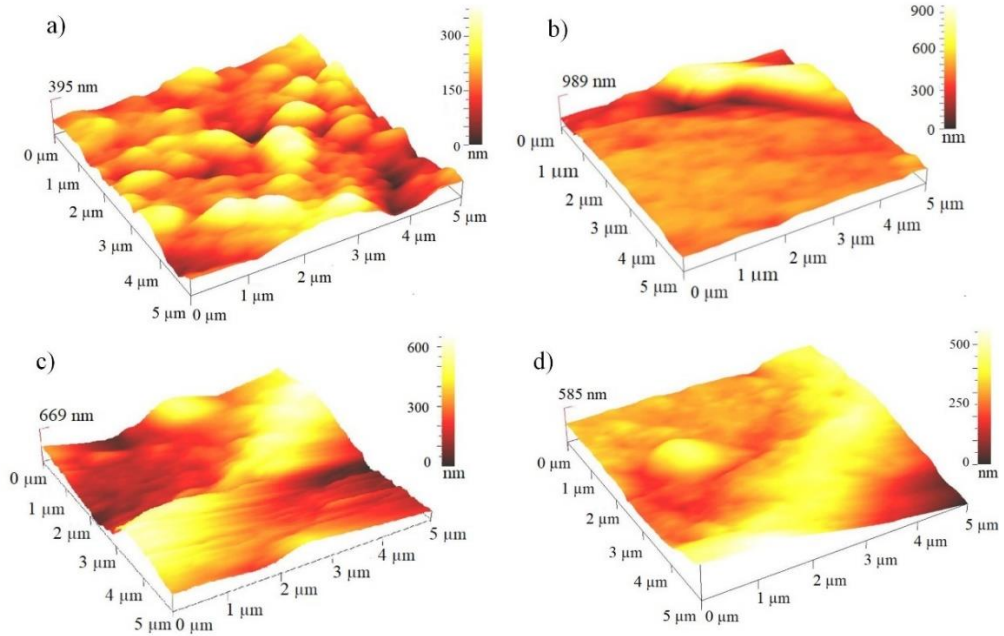
Tablo 6.1. HCC ve TCC kaplama sonucu oluşan filmlerin elemental analiz sonuçları (ağırlıkça %)

Element	2024-T3-Cr(VI)-25	2024-T3-Cr(III)-25	2024-T3-Cr(III)-35	2024-T3-Cr(III)-50
C	10,06	6,31	8,96	4,31
N	3,06	---	---	---
O	25,24	3,45	3,51	5,91
Mg	0,52	0,97	1,04	1,05
Al	39,09	84,44	78,71	79,53
S	1,11	---	---	---
Cr	18,28	0,47	0,67	0,84
Cu	2,65	3,76	4,32	4,26
Zr	---	2,38	1,43	2,79
F	---	0,61	1,37	1,31
Toplam	100,00	1000,00	100,00	100,00

Kaplamalı yüzeylerin topografyası, yüzey modifikasyonu hakkında daha fazla bilgi elde etmek için AFM tarafından taranarak incelendi tüm numunelere ait sonuçlar Şekil 6.2’de gösterilmiştir. Görüntüler incelediğinde, HCC'nin kaplama yüzeyi TCC kaplamadan farklı olduğu görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğü (Ra) verileri yorumlandığında; 2024-T3-Cr(III)-25'in 129 nm Ra değeri ile daha yüksek pürüzlülüğe sahip olduğu, 2024-T3-Cr(VI)-25 numunesinin ise 52,7 nm ile en düşük pürüzlülüğe sahip olduğu görülmektedir (Tablo 6.2). AFM tarafından elde edilen her bir kaplamanın yükseklik profili verileri, kesit profilini temsil etmektedir. Genel olarak, burada TCC kaplamanın nedeniyle HCC'ye göre en yüksek yüksekliğe sahip olduğu görülebilir. En yüksek pik 2024-T3-Cr(III)-25 numunesi için belirlenmiş, bunu sırasıyla 2024-T3-Cr(III)-35, 2024-T3-Cr(III)-50 ve 2024-T3-Cr(VI)-25 takip etmiştir. TCC kaplamanın

HCP kaplamadan daha kalın bir filme sahip olduğu da literatür ile uyumludur (Campestrini vd., 2002; Guo & Frankel, 2012; Verdalet-Guardiola vd., 2019).

Çarpıklık ve basıklık, sırasıyla asimetriyi ve düzlüğü ölçmek için kullanılan parametrelerdir. Yükseklik dağılımı simetrik olduğunda çarpıklık sıfırdır. Yükseklik dağılımı asimetrik ise ve yüzey vadilerden daha fazla tepeye sahipse çarpıklık pozitif, yüzey oldukça düz ve vadiler baskın ise çarpıklık negatiftir (Wazira & Azizb, 2019). Gauss yüzeyleri, eşit olarak temsil edilen tepeler ve vadiler ile simetrik bir yükseklik değerleri dağılımına sahiptir. Gauss yükseklik dağılımına sahip bir yüzeyin basıklık değeri 3'tür. Basıklık 3'ten küçükse yüzey düzdür. Kurtosis 3'ten büyükse, yüzey vadilerden daha fazla tepe noktasına sahiptir (Stoica vd., 2019). Sonuç olarak, hem HCC ile dönüştürülen numuneler hem de TCC ile dönüştürülen numuneler düzgün bir yüzey sergilemektedir. TCC kaplamalı 2024-T3-Cr(III)-35'in yüzeyi diğer numunelere göre daha düzgündür ve bu numune için eğrilik negatif olduğu için vadiler baskındır yorumu yapılabilir.



Şekil 6.2. 3D olarak kaplanmış numunelerin yüzeylerini gösteren AFM görüntüleri a) 2024-T3-Cr(VI) b) 2024-T3-Cr(III)-25 c) 2024-T3- Cr(III)-35 d) 2024-T3- Cr(III)-50

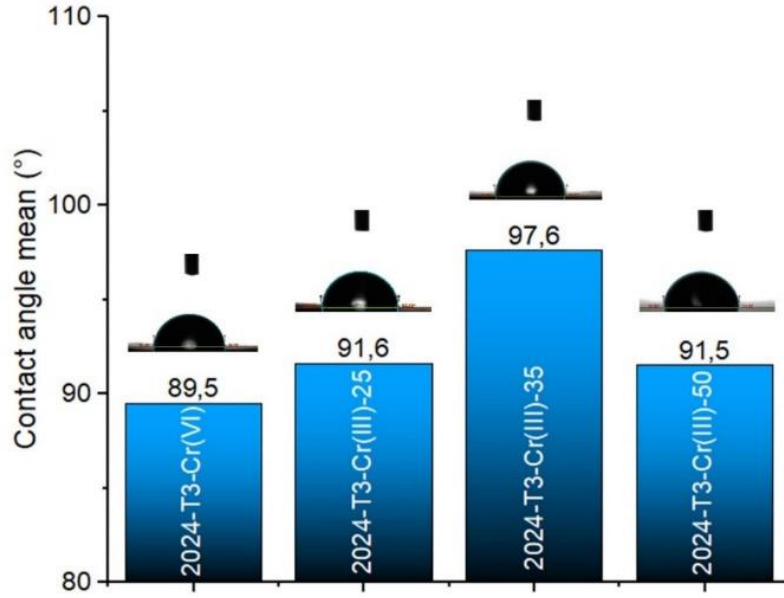
Tablo 6.2. AFM deneyi sonrası elde edilen yüzey pürüzlük, skewness ve kurtois değerleri

Panel Adı	Ra (nm)	RMS (nm)	Ortalama yükseklik (nm)	Çarpıklık (Swekness (Ssk))	Basıklık (Kurtosis (Skr))
2024-T3-Cr(VI)-25	52,7	63,3	189,2	0,413	0,441
2024-T3-Cr(III)-25	129	142,8	309,9	0,340	-0,848
2024-T3-Cr(III)-35	59,7	87,8	328,3	-0,237	0,450
2024-T3-Cr(III)-50	87,4	135,2	460,5	0,723	2,218

6.2. Hidrofobik ve Hidrofilik Özellikler

Farklı konsantrasyonlarda TCC ve HCC kaplamalara sahip yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik davranışı temas açısı veriler ile değerlendirilmiş ve elde edilen veriler Şekil 6.3'de gösterilmiştir. Hazırlanan yüzeylerin hidrofilik ($< 90^\circ$) veya hidrofobik ($> 90^\circ$) karakteri, sıvı olarak deiyonize su kullanılarak değerlendirilmiştir. Temas açısı verileri değerlendirildiğinde; tüm konsantrasyonlarda TCC kaplı numunelerin hidrofobik yüzeye sahip olduğu görülmektedir ve en hidrofobik davranış 97.6° temas açısı değerini sergileyen 2024-T3-Cr(III)-35 numunesine aittir. Ardından 2024-T3-Cr(III)-25 numunesi 91.6° ile ve 91.5° temas açısına sahip 2024-T3-Cr(III)-50 numuneleri de hidrofobik olarak değerlendirilmiştir.

HCC kaplı numune ise 89.5° temas açısı değeri ile hidrofilik davranış sergilemiştir. Bu bulgular, temas açısı daha yüksek olan 204-T3-Cr(III)-35 numunesinin daha yüksek poroziteye sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmekte ve literatür araştırmaları da gözenekli yüzeylerin, düşük ıslanabilirlik yani yüksek temas açısı değerlerine sahip olmasının yüzeyin gözenekliliği ile ilişkili olduğunu göstermektedir (Cassie & Baxter, 1944). Bu verilere göre; TCC kaplamaların HCC kaplamaya göre hidrofobik filmler olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

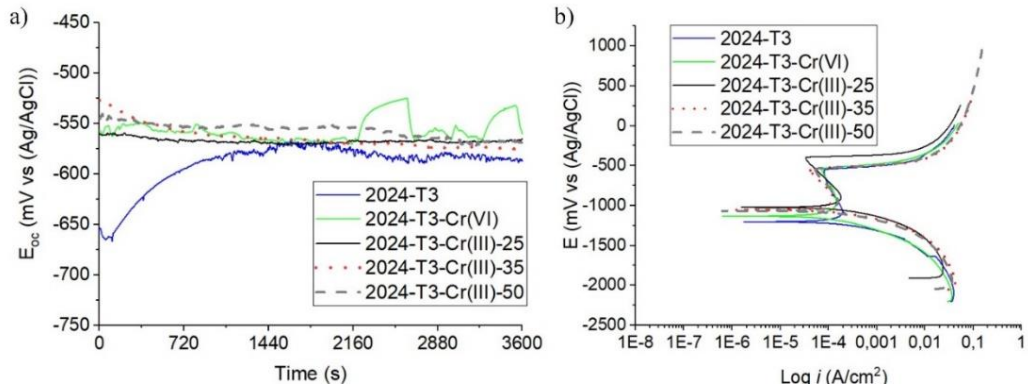


Şekil 6.3. Temas açısı ölçüm sonuçları: a) 2024-T3-Cr(VI). b) 2024-T3-Cr(III)-25 c) 2024-T3- Cr(III)-35 d) 2024-T3- Cr(III)-50

6.3. Kaplamaların Korozyon Performansı

6.3.1. Elektrokimyasal analiz

Kaplamaların korozyon direncini daha iyi anlamak için numuneler üzerinde farklı elektrokimyasal testler yapılmıştır. Şekil 6.4a kaplanmamış 2024-T3 numunelerinin, HCC'nin ve TCC kaplı numunelerin ağırlıkça %3,5 NaCl içindeki açık devre potansiyeli (OCP) eğrilerini göstermektedir. Açık devre potansiyeli (Eoc) değerine temsil eden eğriler; kaplama oluşumu sırasında artış gösterir ve gaz çıkışı durduğunda ise stabil bir şekilde devam eder. Gözlenen kademeli artış; panel yüzeyinde filmin yavaş ama sürekli oluşumunu temsil etmektedir.



Şekil 6.4. a) Numunelerin serbest korozyon potansiyelinin davranışı b) Numunelerin potansiyodinamik eğri ölçüm sonuçları

Kaplanmış tüm numunelerin eğrilerinin şekli, belirli bir süre daha anodik davranan HCC kaplı numune dışında, OCP testinin başından sonuna kadar benzer davranış sergilemiştir. Bu davranış, korozyon saldırısına karşı oksit film oluşumu ile açıklanabilir. Öte yandan, kaplanmamış numunenin açık devre potansiyeli (E_{oc}) hızla düşmüş, daha sonra 1440 s'ye kadar anodik yöne doğru tırmanmış ve testin sonuna kadar stabilize olmuştur. Numunelerin açık devre potansiyeli değerleri (E_{oc}), elektrotlarının stabilitesi nedeniyle son 30 dakikanın E_{oc} 'sinin ortalama değeri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Beklendiği gibi, kaplanmamış numune, -580 mV E_{oc} ile kaplanmış numunelere kıyasla daha katodik davranış sergilemiştir yani korozyon direnci en düşük olan numune kaplanmamış 2024 numunesidir. Reaktifliği en az olan kaplama yani korozyona karşı en iyi korumayı sağlayan kaplama ise -30 mV daha anodik değeri ile HCC olduğu tespit edilmiştir. TCC kaplı numunelerde ise sırasıyla 2024-T3-Cr(III)-25; -560 mV, 2024-T3-Cr(III)-35; -570 mV, 2024-T3-Cr(III)-50; -562 mV açık devre potansiyel değerlerini sergilemişlerdir.

Numunelerin pasivasyon davranışını değerlendirmek için potansiyodinamik çalışmalar yapılmıştır (Şekil 6.4b). Literatüre göre, katodik ve anodik dallar sırasıyla Al alaşımının oksijen indirgenmesine ve çözünmesine karşılık gelmektedir (Stoica vd., 2019). Çukurlaşma potansiyeli (E_{pit}), yüzeydeki yarı kararlı çukur oluşumunun başlangıcı olarak tanımlanır (Mandel & Krüger, 2015; X. Zhang vd., 2017). Buna göre; işlenmemiş numunenin E_{pit} değeri -1100 mV ile daha katodik başlarken, 2024-T3-Cr (III)-25 numunesinin E_{pit} değeri -850 mV'de daha anodik başlamıştır. Anodik işlem sırasında, ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde -500 mV civarında biten tüm numuneler için bir pasivasyon bölgesi oluşumu gözlemlenmiştir.

Polarizasyon eğrilerinin Tafel analizi Tablo 6.3’de gösterilmiştir. Genel olarak TCC kaplı numunelerin daha düşük Ecorr değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. En düşüğü -1020 mV’lik değeri gösteren 2024-T3-Cr (III)-25 numunesidir. Ayrıca, HCC ve kaplanmamış numunenin Ecorr değerleri de sırasıyla 2024-T3-Cr (III)-25 numunesine kıyasla -100 mV ve -180 mV fark ile daha anodik bir davranışa sahip olduğunu göstermektedir.

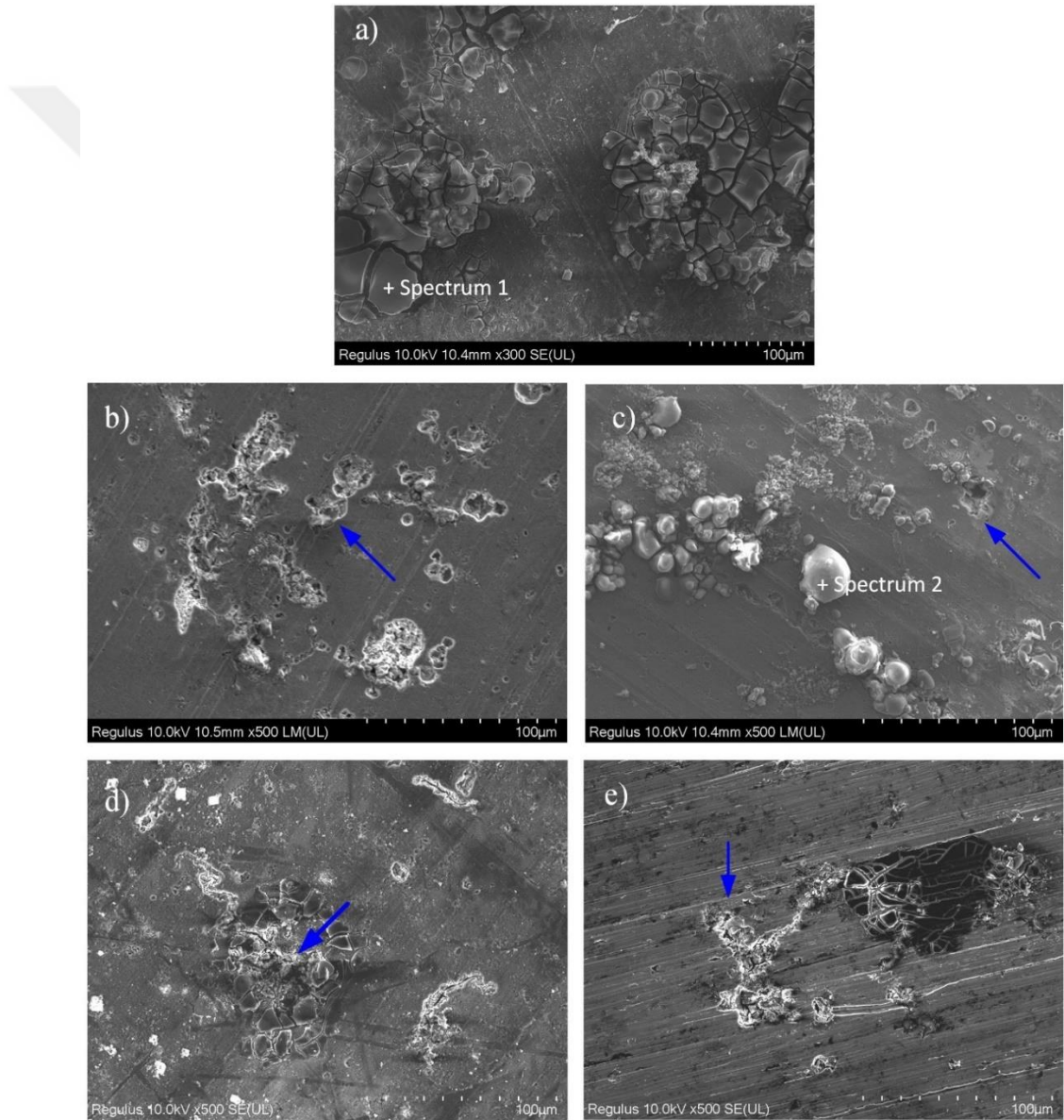
Tablo 6.3. Potansiyodinamik eğrilerden ve polarizasyon direnci testinden elde edilen veriler

Panel Adı	Beta A (V/decade)	BetaC (V/decade)	Icorr (μA)	Ecorr (mV)
2024-T3	0,207	0,0785	102	-1200
2024-T3-Cr(VI)-25	0,130	0,0669	80	-1120
2024-T3-Cr(III)-25	0,148	0,0752	69	-1020
2024-T3-Cr(III)-35	0,153	0,0828	76	-1050
2024-T3-Cr(III)-50	0,167	0,0722	73	-1070

Potansiyodinamik testlerden sonra korozyona uğramış yüzeyler FE-SEM ve EDS ile incelenmiştir ve sonuçlar Görsel 6.3’de gösterilmiştir. Görüntüler incelediğinde kaplanmamış numuneye ait görsel ilk bakışta çukurcuk oluşumu gibi görülmekte çeşitli yerlerde korozyon ürünlerinin varlığı tespit edilmiştir (Görsel 6.3a). 2024-T3 alüminyum alaşımlarının Al_2CuMg , Al_2Cu ve $Al_6(CuFeMn)$ olmak üzere üç ana intermetalik fazdan oluştuğu bilinmektedir. Al_2CuMg (S fazı) aktif faz olarak, Al_2Cu ve $Al_6(CuFeMn)$ ise daha az reaktif faz olarak görev yapmaktadır (Stoica vd., 2019). Yüzeyinde korozyon ürünleri sergiyelen kaplanmamış alüminyum numunesinin EDS analizi korozyon ürünlerinin esas olarak alüminyum (Al) (ağırlıkça %38,17), oksijen (O) (ağırlıkça %49,73) ve çözüldü Sodyum (Na) (ağırlıkça %1,8) ve klor (Cl)’dan (ağırlıkça %10,32) oluştuğunu göstermiştir.

Öte yandan, HCC kaplı numunenin korozyona uğrayan yüzeyi incelendiğinde; kaplamasız numunede olduğu gibi korozyon ürünleri yerine güçlü çukurcuk korozyonları oluşumu gözlemlenmiştir (Görsel 6.3b). TCC numuneleri incelendiğinde ise; düşük TCC konsantrasyonuna sahip TCC numunesinin korozyona uğramış yüzeyinde bazı çukurcuk korozyonlarının oluştuğunu ve çeşitli bölgelerde korozyon ürünlerinin tortularının olduğu görülmektedir. 2024-T3-Cr(III)-25 üzerindeki korozyon ürününün EDS analizi

incelendiğinde; Al (ağırlıkça %35,10), O (ağırlıkça %43,71), Na (ağırlıkça %2,92) ve Cl (ağırlıkça %18,27) olarak tespit edilmiştir bu değerler kaplanmamış numuneye benzer korozyon ürünleri oluştuğunu göstermektedir. TCC kaplı numunelerde kaplama solüsyonun konsantrasyonudaki %10'luk artış yapıldığında literatürde çamur çatlağı olarak betimlenen görüntülerin ve boyuna çatlakların arttığı ve ek olarak küçük çukurcukların sayısında da artış olduğu görülmüştür.

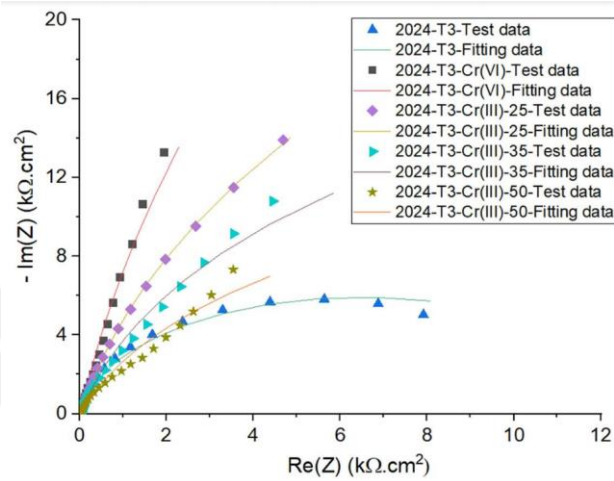


Görsel 6.3. Potansiyodinamik testten sonra korozyona uğramış yüzeylerin SEM görüntüleri: a) Kaplanmamış 2024-T3. b) 2024-T3-Cr(VI). c) 2024-T3-Cr(III)-25 d) 2024-T3- Cr(III)-35 e) 2024-T3- Cr(III)-50

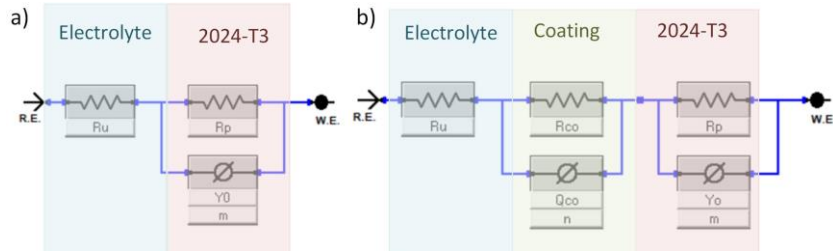
EIS deneyleri, 2024-T3 alüminyum alaşımı üzerine uygulanan kaplamaların davranışını daha iyi yorumlamak için yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlara sahip HCC ve TCC kaplamalarının Nyquist grafikleri Şekil 6.5’de verilmiştir. Nyquist grafiklerinden elde edilen yarım dairelerin çapı genellikle film direnciyle yani korozyon hızıyla ilişkilendirilebilir: direnç ne kadar büyükse, korozyon hızı o kadar düşük olur. Tüm numunelerde daha yüksek frekanslarda yüzeyde oksit oluşumunu temsil eden bir yarım daire oluşumu gözlemlenmiştir. Eğrilerden, HCC numune ait dairenin çapının en büyük olması korozyon direncinin TCC kaplamalara göre daha iyi olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, TCC konsantrasyonunun artırılması, Nyquist eğrilerinde görüldüğü gibi korozyon direncini azaltmıştır (Bkz. Şekil 6.5). Korozyon mekanizmasını daha iyi yorumlamak için veriler Şekil 6.6a ve Şekil 6.6b’de gösterildiği gibi eşdeğer elektrik devresi (EC) ile modellenmiş, devreye ait değerler Tablo 6.4’de verilmiştir. EC ile ilgili olarak, R_u , R_p ve Y_o değerleri sırasıyla; çözeltinin direnci, alt tabakanın direnci, sabit faz elemanını (CPE) temsil etmektedir. CPE, kaplamanın pürüzlülüğü, homojenliği ve gözenekliliği gibi yüzey özellikleri hakkında bilgi sağlar (Oteyaka & Aytüre, 2015; Stoica vd., 2019). Öte yandan, kaplanmış numuneler kaplanmamış numunenin EC elemanları incelendiğinde; kaplama ve sabit faz elemanının direncine karşılık gelen R_{Co} ve Q_{Co} ’ya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, m ve n üstel faktörlerinin değerlerinin; tüm numuneler için 0 anlamına gelen direnç ve kapasitöre atfedilen 1 değerleri arasında olduğu da tespit edilmiştir. TCP veya HCC ile kaplamadan sonra R_p ve CPE değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Substrat ve kaplama arasındaki yük transferi, muhtemelen oksit filminin direncine katılan daha yüksek Cr içeriğine bağlı olarak HCC kaplı numune için en düşük değer ile sonuçlanmıştır. TCC kaplı numune ile ilgili olarak, 2024-T3-Cr (III)-50, daha iyi direnç göstermiştir ve ardından 2024-T3-Cr (III)-35 ve 2024-T3-Cr (III)-25 olarak sıralanmaktadır.

Arayüzey için CPE değeri, arayüzde daha iyi kimyasal bağlama nedeniyle TCC için HCC’ye kıyasla daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Kaplama ve elektrolit arasındaki aktivite ile ilgili olarak, en düşük TCC konsantrasyonunda işlem gören numune için için direncin (R_{Co}) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. HCC kaplamanın direnci ise 2024-T3-Cr(III)-35 ve 2024-T3-Cr(III)-50 arasında olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Kaplama CPE’si, HCC kaplama için Tablo 6.2’deki AFM bulgularına da uyan daha ince yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğunu ortaya koydu. CPE analizinde; üstel

n değerinin 2024-T3-Cr (III)-35 numunesi için 1'e çok yakın olması numunenin kapasitör davranışı sergilediğini ortaya koymuştur. TCP proseslerinde artan konsantrasyon ile “n” değerinin azalması elektrolit ile kaplama arayüzünde difüzyonun gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Bu bulgular literatür ile uyum sağlamaktadır (J.-T. Qi vd., 2015; Verdalet-Guardiola vd., 2020). HCC prosesine ait numune için ise “n” değerinin 1 olması saf kapasitör davranışı olarak açıklanabilir.



Şekil 6.5. Kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin Nyquist grafikleri



Şekil 6.6. a) kaplanmamış numunelerin eşdeğer elektrik devresi ve b) kaplanmış numunelerin eşdeğer elektrik devresi

Tablo 6.4. Nyquist eğrilerinden elde edilen elektrik devresi verileri

Sample	R_u (Ω)	R_p (Ω)	Y_0 ($S.s^m$)	m	R_{co} (Ω)	Q_{co} ($S.s^n$)	n	Godness of fit
2024-T3	9,826	1,30E+04	4,74E-05	9,42E-01	---	---	---	8,27E-04
2024-T3 Cr(VI)-25	11,4	2,10E+05	5,82E-05	9,36E-01	5,16E+01	3,62E-02	1,00E00	6,61E-04
2024-T3- Cr(III)-25	6,781	2,13E+01	7,53E-04	5,45E-01	7,64E+04	5,22E-05	9,12E-01	6,88E-05
2024-T3- Cr(III)-35	8,442	9,52E+03	8,95E-03	3,06E-01	3,87E+04	5,83E-05	9,05E-01	2,58E-03
2024-T3- Cr(III)-50	11,15	2,61E+04	8,75E-05	8,42E-01	3,30E+00	5,01E-05	4,06E-01	4,43E-03

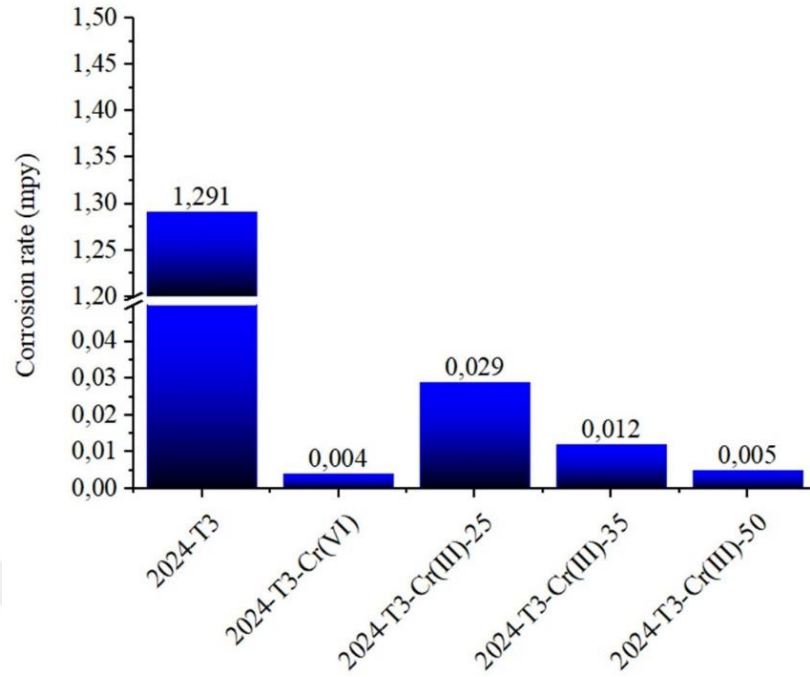
6.3.2. Tuz sisi testi sonuçları

Bu çalışmada kaplamaların korozyon performansını ölçmek için hızlandırılmış bir yöntem olan tuz sisi testi kullanılmıştır. Bu amaçla, kaplanmamış numuneler, HCC (Alodin1200S) ve TCC (SurTec650 chromitAL) kaplamalı numuneler, 168 saat boyunca bir tuz kabininde tuz sisi testine tabi tutulmuştur. Numunelere ait ilk tartım ve son tartım değerleri Tablo 6.5’de verilmiştir. Bu değerlerden yola çıkılarak Denklem 5.1’e göre korozyon hızı hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 6.7’de verilmiştir.

- i) Korozyon hızı: Tablo 6.5’de gösterilen ağırlık kaybı sonuçlarına göre, tüm kaplanmış numuneler, kaplanmamış numuneye göre istatistiksel olarak önemli ölçüde daha düşük mutlak kütle kaybı performansı göstermiştir. Nominal olarak TCC numuneleri incelendiğinde; en yüksek konsantrasyona sahip solüsyonda proses edilmiş 2024-T3- Cr(III)-50 numunesi en düşük kütle kaybı ile testi tamamlamıştır. Kaplama solüsyonunun konsantrasyonu arttırıldığında ağırlık kaybında da artan konsantrasyon ile paralel olarak 4.9, 2 ve 0.9 mg olacak şekilde düşüş gözlemlenmiştir. Ayrıca, ağırlık kaybindan elde edilen veriler ile hesaplanan korozyon hızı değerlerinin 2024-T3-Cr(VI)-25 numunesinin korozyon hızına en yakın en yüksek konsantrasyonlu Cr(III) numunesinde yaklaşıldığı tespit edilmiştir.

Tablo 6.5. Ağırlık kaybı sonuçları

Panel adı	İlk tartım (mg)	Son tartım (mg)	Test süresi (h)	Kütle kaybı (mg)
2024-T3-Cr(III)-25	14810,6	14805,7	168	4,9
2024-T3-Cr(III)-35	10652	10650	168	2
2024-T3-Cr(III)-50	14187,3	14186,4	168	0,9
Kaplanmamış Al-2024 T3	14188,9	13970,9	168	218
2024-T3-Cr(VI)-25	14227,9	14225,3	168	0,7



Şekil 6.7. 168 saat tuz sisi deneyi sonrası korozyon hızları : a) 2024-T3. b) 2024-T3-Cr(VI). c) 2024-T3-Cr(III)-25 d) 2024-T3- Cr(III)-35 e) 2024-T3- Cr(III)-50

Özetle HCC numunelerinin TCC'ye kıyasla daha düşük bir korozyon hızına sahip olduğu dolayısıyla daha iyi korozyon dayanım performansına sahip olduğu her iki deneye göre de söylenebilir.

ii) Görsel inceleme; hem HCC hem de TCC numuneleri, tuz sisi testinden sonra görsel olarak incelenmiş ve fotoğraflanmıştır. Tüm TCC konsantrasyonları için donuk/grenli bir görünüm ve yüzeyde çok sayıda küçük çukurcuk oluşumu gözlenmiştir (Bkz. Görsel 6.4, 6.5, 6.5 ve 6.7).

2024-T3- Cr(III)-50 numunesinin diğer panellere göre yüzeyinde daha yoğun ve yaygın pit oluşumu gözlenmiştir. 168 saatin sonunda her setteki tüm paneller incelendiğinde; TCC numunelerinin hepsinde gruptaki en az bir panelde beşten fazla çukur veya tüm set toplamında 15'ten fazla pit oluşumu gözlenmiştir. Bu sete ait pit sayımı tam olarak mümkün olmamakla birlikte Tablo 6.6'da özetlenmiştir.

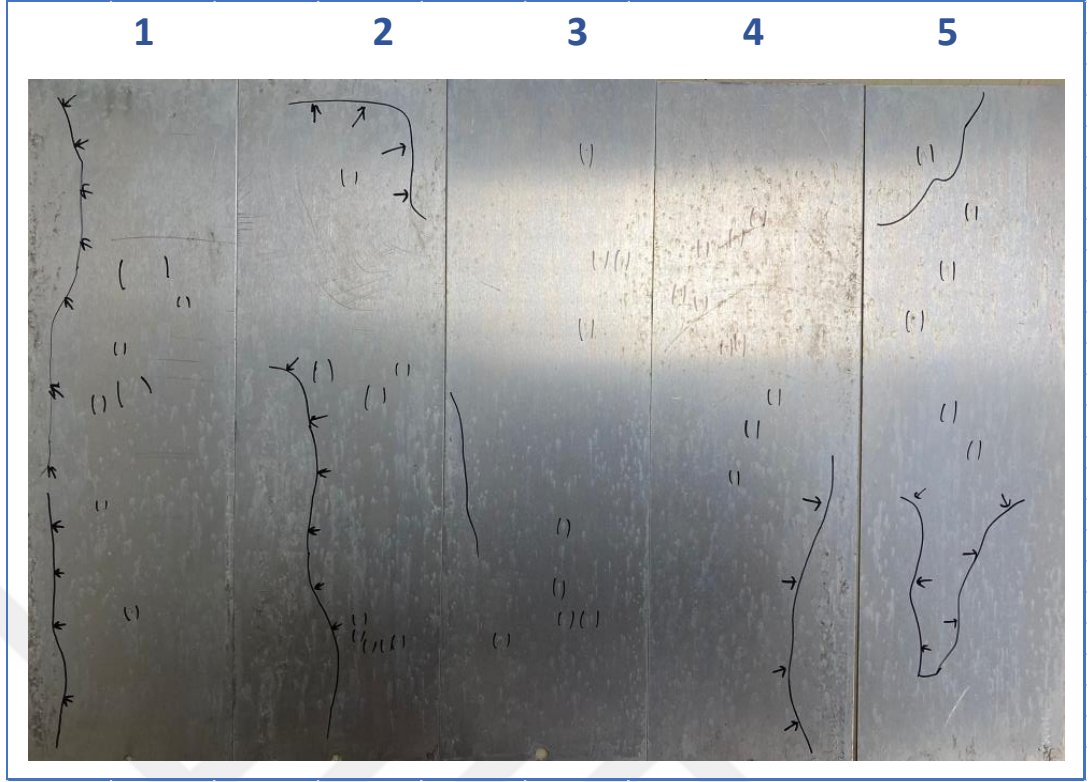
HCC numuneleri incelendiğinde TCC numunelerine kıyasla çok az pit oluşumu gözlenmiştir. Bu sonuçlar göre TCC'li test panellerinin MIL-DLT-5541'in kabul kriterlerini karşılamadığı, HCC'li test panellerinin ise 168 saatlik testten sonra gereksinimlerini karşıladığı sonucuna ulaşılmıştır.



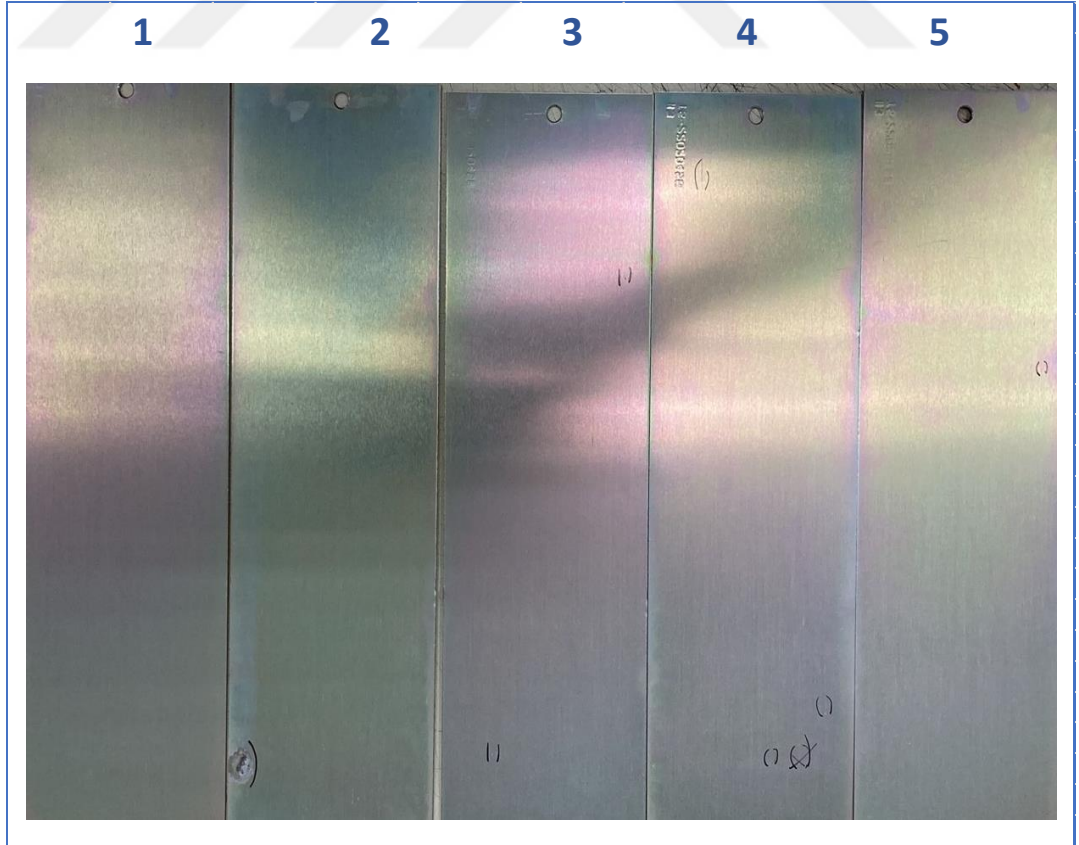
Görsel 6.4. Tuz sisi testi sonrası 2024-T3-Cr(III)-25 numunesi (çizgi, daha yüksek yoğunluklu çukur alanlarını temsil ederken, işaretli alanlar çukur sayımını temsil eder)



Görsel 6.5. Tuz sisi testi sonrası 2024-T3-Cr(III)-35 numunesi (çizgi, daha yüksek yoğunluklu çukur alanlarını temsil ederken, işaretli alanlar çukur sayımını temsil eder)



Görsel 6.6. Tuz sisi testi sonrası 2024-T3-Cr(III)-50 numunesi (çizgi, daha yüksek yoğunluklu çukur alanlarını temsil ederken, işaretli alanlar çukur sayımını temsil eder)



Görsel 6.7. Tuz sisi testi sonrası 2024-T3-Cr(VI)-25 numunesi (çizgi, daha yüksek yoğunluklu çukur alanlarını temsil ederken, işaretli alanlar çukur sayımını temsil eder)

Tablo 6.6. 168 saat tuz sisi testi sonrası pit sayımı sonuçları

Panel Adı	Panel Numarası	Pit sayımı Tuz sisi testi sonrası
2024-T3-Cr(III)-25	1	5+
	2	5+
	3	5+
	4	5+
	5	5+
2024-T3-Cr(III)-35	1	5+
	2	5+
	3	5+
	4	5+
	5	5+
2024-T3-Cr(III)-50	1	5+
	2	5+
	3	5+
	4	5+
	5	5+
2024-T3-Cr(VI)-25	1	0
	2	1
	3	2
	4	4
	5	1

7. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Farklı konsantrasyonlarda uygulanan TCC kaplamalarının 2024-T3 alüminyum alaşımının mikro yapısı ve korozyon davranışı üzerindeki etkileri incelenmiş ve HCC kaplamalar ile karşılaştırılarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

- Kaplama kimyasallarının kimyasal bileşimlerinin farklı olmasından dolayı HCC ve TCC kaplamalarının morfolojilerinin farklı olduğu tespit edildi. FE-SEM ve AFM analizleri sonuçlarına göre; TCC kaplamaların morfolojisinin üç farklı konsantrasyonda da gözeneklere sahip fakat daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu, HCC kaplamaların ise morfolojik görüntüsünün literatürde de tariflendiği gibi “çatlaklardan oluşan” görünüme sahip olduğunu ortaya koymuştur.
- Hidrofilik ve hidrofob özellikler açısından değerlendirildiğinde; TCC kaplamaların, HCC'ye kıyasla biraz daha fazla hidrofob davranış sergilediği tespit edilmiştir. TCC kaplama solüsyonunun konsantrasyonunun artırılması ile kaplamaların gözenekliliğinin de arttığı dolayısıyla korozyona açık bir yüzey haline geldiği tespit edilmiştir.

- TCC kaplamalarda EDS ile tespit edilen yüksek miktarda Bakır (Cu) elementi, olası bir katodik bölge oluşumuna sebebiyet verebilmesinden dolayısıyla korozyona eğilimli bir davranış sergilediğinin kanıtıdır.
- Genel olarak, düşük konsantrasyonda hazırlanan TCC solüsyonları ile kaplama işlemi 2024-T3 alaşımının korozyon direncini arttırmasına rağmen TCC kaplamalarda; zayıf oksit oluşturan elementler nedeniyle düşük oksit film direnci iyonların geçmesine izin veren gözenekli yüzeyden dolayı HCC kaplamalar kadar yüksek korozyon direncine sahip değildir.
- Elektrokimyasal deneyler sonucu elde edilen açık devre potansiyel (E_{oc}) ölçümü ile hem TCC hem de HCC kaplamalarını kaplanmamış alüminyum alaşımlı malzemeye kıyasla 2024-T3'ün korozyon direncini arttırdığı ortaya koyuldu. Bununla birlikte, HCC kaplamanın E_{ocp} değerinin 1 sa süre ile daldırmanın ardından TCC'ye kıyasla 50 mV daha anodik olduğunu ortaya çıkardı.
- Polarizasyon ölçümünden sonra hem kaplanmamış hem de kaplanmış numuneler için koruyucu oksit film veya pasivasyon filmi oluşumu gözlemlendi. 2024-T3-Cr(III)-25 örneğinin E_{pit} oluşumu, işlenmemiş örnekten 250 mV daha pozitif.
- Genel olarak TCC kaplı numunelerin daha düşük E_{corr} değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. En düşüğü -1020 mV'lık değeri gösteren 2024-T3-Cr (III)-25 numunesidir. Ayrıca, HCC ve kaplanmamış numunenin E_{corr} değerleri de sırasıyla 2024-T3-Cr (III)-25 numunesine kıyasla -100 mV ve -180 mV fark ile daha anodik bir davranışa sahip olduğunu göstermektedir.
- Dönüşüm kaplamaları ile oluşturulan dönüşüm kaplama filmlerinin dirençleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile (EIS) değerlendirildiğinde; empedans direnci HCC için daha yüksek iken bunu sırasıyla TCC ve kaplanmamış numune takip etmiştir. TCC konsantrasyonunun arttırılması eşdeğer elektrik devresi modellemesine göre yorumlandığında; artan konsantrasyonun arayüz ve çözeltideki aktiviteyi azalttığı yani kaplamanın direncini azalttığı tespit edilmiştir.
- Tuz sisi testi sonuçlarında; görsel inceleme ile lokal korozyonun tüm yüzeylere yayıldığını doğrulanmış ve en yüksek TCC konsantrasyonu için pit oluşumu daha yoğun ve şiddetli olduğu ortaya koyulmuştur. Bulgular ayrıca HCC

kaplamaların kabul kriterlerini karşılarken, TCC kaplı numunelerin MIL-DLT-5541'in kabul kriterlerini karşılamadığını ortaya koymuştur.

Çalışmanın devamında TCC kaplama proseslerini etkileyen pH, sıcaklık, proses süresi gibi prosesi etkileyen diğer ana parametreler çalışılarak HCC kaplama prosesleri ile ikame edilebilirliği karşılaştırılabilir.



KAYNAKÇA

- Agustín-Sáenz, C., Santa Coloma, P., Fernández-Carretero, F., Brusciotti, F., & Brizuela, M. (2020). Design of Corrosion Protective and Antistatic Hybrid Sol-Gel Coatings on 6XXX AlMgSi Alloys for Aerospace Application. *Coatings*, 441.
- Akpanyung, K. (2019). Pitting corrosion evaluation: a review. *Journal of Physics: Conference Series*, 022088.
- Andersen, S., Marioara, C., Friis, J., Wenner, S., & Holmestad, R. (2018). Precipitates in aluminium alloys. *Advances in Physics: X*, 790-813.
- Arrowsmith, D., Dennis, J., & Sliwinski, P. (1984). Chromate conversion coatings on aluminium: Growth of layers of spherical particles. *Transactions of the IMF*, 117-120.
- Becker, M. (2019). Chromate-free chemical conversion coatings for aluminum alloys. *Corrosion Reviews*, 321-342.
- Berlanga-Labari, C., Biezma-Moraleda, M., & Rivero, P. (2020). Corrosion of Cast Aluminum Alloys: A Review. *Metals*, 1384.
- Bibber, D. J. (2003). Chromate-Free Conversion Coatings For Aluminum. *Plating and surface finishing*, 40-43.
- Birbilis, N., & Buchheit, R. (2005). Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: an experimental survey and discussion. *Journal of the Electrochemical Society*, B140-B151.
- Birbilis, N., Buchheit, R., Ho, D., & Forsyth, M. (2005). Inhibition of AA2024-T3 on a phase-by-phase basis using an environmentally benign inhibitor, cerium dibutyl phosphate. *Electrochemical and solid-state letters*, C180-C183.
- Buchheit, R., & Hughes, A. (2003). Chromate and chromate-free conversion coatings. R. Buchheit, & A. Hughes içinde, *SM Handbook Vol. 13A : Corrosion: fundamentals, testing and protection* (s. Chromate and chromate-free conversion coatings). Materials Park, OH.: Chromate and chromate-free conversion coatings.
- Buchheit, R., Guan, H., Mahajanam, S., & Wong, F. (2003). Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 174-182.
- Buchheit, R., Martinez, M., & Montes, L. (2000). Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al₂CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments. *Journal of the Electrochemical Society*, 119.
- Burleigh, D. T. (2003). Corrosion of Aluminum and Its Alloys. D. T. Burleigh içinde, *Handbook of Aluminum* (s. 42463). New Mexico: CRC Press.
- Campbell, F. (2011). Aluminum. F. Campbell içinde, *Manufacturing technology for aerospace structural materials* (s. 25-43). Great Britian: Elsevier.

- Campestrini, P., Goeminne, G., Terryn, H., Vereecken, J., & De Wit, J. (2004). Chromate conversion coating on aluminum alloys: I. formation mechanism. *Journal of the Electrochemical Society*, B59.
- Campestrini, P., Van Westing, E., & De Wit, J. (2001). Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy Part II: EIS investigation. *Electrochimica Acta*, 2631–2647.
- Campestrini, P., Van Westing, E., Hovestad, A., & De Wit, J. (2002). Investigation of the chromate conversion coating on Alclad 2024 aluminium alloy: effect of the pH of the chromate bath. *Electrochimica acta*, 1097–1113.
- Carreira, A., Pereira, A., Vaz., E. P., Cabral, A., Ghidini, T., Pigliaru, L., & Rohr, T. (2017). Alternative corrosion protection pretreatments for aluminum alloys. *Journal of Coatings Technology and Research*, 879-892.
- Cassie, A., & Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 546.
- Cayless, R. (2013). Alloy and temper designation systems for aluminum and aluminum alloys. R. Cayless içinde, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials* (s. 15-28). Materials Park, OH : ASM International.
- Chapaneri, R. (2010). Yayınlanmamış Doktora Tezi . *A study of hexavalent and trivalent chromium conversion coatings on zinc surfaces*. Birleşik Krallık: Loughborough University.
- Chauhan, L., Singh, B., Agarwal, A., Singh, S., Bajpai, J., & Misra, K. (2022). Development of eco-friendly chemical conversion coating for aluminium substrate. *Journal of the Indian Chemical Society*, 100392.
- Chen, Y., Pan, S., Zhou, M., Yi, D., Xu, D., & Xu, Y. (2013). Effects of inclusions, grain boundaries and grain orientations on the fatigue crack initiation and propagation behavior of 2524-T3 Al alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 150-158.
- Cheng, B., & Hao, L. (2000). Comparative study of the effects of sealing processes on the wear resistance and the sealing quality of hard anodic coatings. *Metal Finishing*, 48-55.
- Cho, K., Rao, V., & Kwon, H. (2007). Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc. *Electrochimica Acta*, 4449–4456.
- Co, N. E., & Burns, J. T. (2021). Effects of micro-scale corrosion damage features and local microstructure on fatigue crack initiation location. *International Journal of Fatigue*, 106301.
- Cook, W. G., & Olive, R. P. (2012). Pourbaix diagrams for chromium, aluminum and titanium extended to high-subcritical and low-supercritical conditions. *Corrosion Science*, 291-298.
- da Silva, T. H., Nelson, E. B., Williamson, I., Efaw, C. M., Sapper, E., Hurley, M. F., & Li, L. (2018). First-principles surface interaction studies of aluminum-copper and aluminum-copper-magnesium secondary phases in aluminum alloys. *Applied Surface Science*, 910-918.

- Dardona, S., & Jaworowski, M. (2010). In situ spectroscopic ellipsometry studies of trivalent chromium coating on aluminum. *Applied Physics Letters*, 181908.
- Davis, J. R. (2001). Alloying: understanding the basics. J. R. Davis içinde, *Light Metals and Alloys* (s. 349-398). Ohio: ASM international.
- Dean, J. A. (1999). *Lange's handbook of chemistry*. New York: McGraw-Hill.
- den Braver-Sewradj, S., van Benthem, J., Staal, Y. C., Ezendam, J., Piersma, A., & Hessel, E. V. (2021). Occupational exposure to hexavalent chromium. Part II. Hazard assessment of carcinogenic effects. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 105045.
- Dong, X., Argekar, S., Wang, P., & Schaefer, D. W. (2011). In situ evolution of trivalent chromium process passive film on Al in a corrosive aqueous environment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4206–4214.
- Dong, X., Wang, P., Argekar, S., & Schaefer, D. W. (2010). Structure and composition of trivalent chromium process (TCP) films on Al alloy. *Langmuir*, 10833-10841.
- Dursun, T., & Soutis, C. (2014). Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. *Materials & Design*, 862–871.
- Ehrlich, V. A., Nersesyan, A. K., Hoelzl, C., Ferk, F., Bichler, J., Valic, E., . . . Wagner, K.-H. (2008). Inhalative exposure to vanadium pentoxide causes DNA damage in workers: results of a multiple end point study. *Environmental Health Perspectives*, 1689–1693.
- El-Ashtoukhy, E. S., Abdel-Aziz, M. H., & Sedahmed, G. H. (2018). Simultaneous Removal of Greases and Hexavalent Chromium from Electroplating and Chromate Conversion Coating Waste Solution by Electrocoagulation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 325.
- Enos, D., & Martinez, K. (2017). *Durability of Corrosion Protection Coatings for Aluminum*. Albuquerque: Sandia National Lab.
- Frankel, G. S. (2001). *Mechanism of Al Alloy Corrosion and the Role of Chromate Inhibitors*. Fort Belvoir, VA: Defense Technical Information Center.
- Garcia-Vergara, S. J., Skeldon, P., Thompson, G. E., & Habazaki, H. (2007). A tracer investigation of chromic acid anodizing of aluminium. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 860–864.
- Gardner, A., & Scharf, J. (2003). Trivalent passivation of plated zinc and zinc alloys—alternatives to hexavalent based systems. *Transactions of the IMF*, B107–B110.
- Glover, C. F., Lim, M. L., Post, G., Mayo, M., & Scully, J. R. (2019). The Effect of Surface Treatment on the Performance of a Trivalent Chromium Process (TCP) Pretreatment on AA7075 Aerospace Alloys for the Protection Against Filiform Corrosion. *Corrosion*, 1513-1526.
- Glover, C. F., Richards, C., Baker, J., Williams, G., & McMurray, H. N. (2017). In-coating graphene nano-platelets for environmentally-friendly corrosion protection of iron. *Corrosion science*, 169–172.

- Graham, A. H., Robbins, J., Bowen, C. R., & Taylor, J. (2011). Commercialisation of CMOS Integrated Circuit Technology in Multi-Electrode Arrays for Neuroscience and Cell-Based Biosensors. *Sensors*, 4943–4971.
- Guo, Y., & Frankel, G. S. (2012). Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3. *Surface and Coatings Technology*, 3895–3902.
- Hamerton, R., Cama, H., & Meredith, M. W. (2000). Development of the Coarse Intermetallic Particle Population in Wrought Aluminium Alloys During Ingot Casting and Thermo-mechanical Processing. *Materials Science Forum*, 143–154.
- Hansson, C. M. (2016). An introduction to corrosion of engineering materials. C. M. Hansson içinde, *In Corrosion of Steel in Concrete Structures* (s. 3-18). Canada: Woodhead Publishing.
- Harvey, T. G., Hughes, A. E., Hardin, S. G., Nikpour, T., Toh, S. K., Boag, A., . . . Horne, M. (2008). Non-chromate deoxidation of AA2024-T3: Sodium bromate–nitric acid (20–60 C). *Applied Surface Science*, 3562–3575.
- Hernandez, L. A., Hernández, L. S., Miranda, J. M., & Dominguez, O. (2008). Hexavalent Chromium-Free Pre-Treatment for Galvanized Steel. *ECS Transactions*, 37–47.
- Hesamedini, S., & Bund, A. (2019). Trivalent chromium conversion coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 623–641.
- Hotea, V. (2019). Susceptibility to Intergranular Corrosion of AA2024 Aluminum Alloy Used in Aerospace Industry. *The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, 43–47.
- Huda, Z., Taib, N., & Zaharinie, T. (2009). Characterization of 2024-T3: An aerospace aluminum alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 515–517.
- Hughes, A. E., MacRae, C., Wilson, N., Torpy, A., Muster, T. H., & Glenn, A. M. (2010). Sheet AA2024-T3: a new investigation of microstructure and composition. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 334–338.
- Hurley, B. L., & McCreery, R. L. (2003). Raman Spectroscopy of Monolayers Formed from Chromate Corrosion Inhibitor on Copper Surfaces. *Journal of The Electrochemical Society*, B367–B373.
- Iannuzzi, M., & Frankel, G. S. (2007). Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates. *Corrosion Science*, 2371–2391.
- Jian, S.-Y., Yang, C.-Y., & Chang, J.-K. (2020). Robust corrosion resistance and self-healing characteristics of a novel Ce / Mn conversion coatings on EV31 magnesium alloys. *Applied Surface Science*, 145385.
- Jones, K., & Hoeppner, D. W. (2006). Prior corrosion and fatigue of 2024-T3 aluminum alloy. *Corrosion Science*, 3109–3122.
- Juffs, L., Hughes, A. E., Furman, S., & Paterson, P. J. (2002). The use of macroscopic modelling of intermetallic phases in aluminium alloys in the study of ferricyanide accelerated chromate conversion coatings. *Corrosion Science*, 1755–1781.

- Junaid Anjum, M. (2020). A Review on Self-Healing Coatings Applied to Mg Alloys and Their Electrochemical Evaluation Techniques. *International Journal of Electrochemical Science*, 3040-3053.
- Kamoutsi, H., Haidemenopoulos, G. N., Bontozoglou, V., & Pantelakis, S. (2006). Corrosion-induced hydrogen embrittlement in aluminum alloy 2024. *Corrosion Science*, 1209-1224.
- Karacif, K., & Karabulut, H. (2020). Alümina Takviyeli Alüminyum Esaslı Kompozit Malzemelerin Polipirol ile Kaplanması ve Korozyon Davranışının İncelenmesi. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 118-128.
- Katzman, H. A., Malouf, G. M., Bauer, R., & Stupian, G. W. (416-432). Corrosion-protective chromate coatings on aluminum. *Applications of Surface Science*, 1979.
- Kaufman, J. G. (2000). Applications for aluminum alloys and tempers. *Introduction to Aluminum Alloys and Tempers; ASM International: Materials Park, OH, USA*, 242.
- Kosari, A., Tichelaar, F., Visser, P., Zandbergen, H., Terryn, H., Zandbergen, H., & Mol, J. M. (2020). Dealloying-driven local corrosion by intermetallic constituent particles and dispersoids in aerospace aluminium alloys. *Corrosion Science*, 108947.
- Lasagni, A., Holzapfel, C., Weirich, T., & Mücklich, F. (2007). Laser interference metallurgy: A new method for periodic surface microstructure design on multilayered metallic thin films. *Applied surface science*, 8070-8074.
- Le Bozec, N., Persson, D., Nazarov, A., & Thierry, D. (2002). Investigation of Filiform Corrosion on Coated Aluminum Alloys by FTIR Microspectroscopy and Scanning Kelvin Probe. *Journal of The Electrochemical Society*, B403-B408.
- Legg, K. O. (2007). *DoD Metal Finishing Workshop Chromate Alternatives for Metal Treatment and Sealing*. Utah: Hazmat Alternatives.
- Letcher, T. M. (2007). *Thermodynamics, solubility and environmental issues*. New York: Elsevier.
- Li, L., & Swain, G. M. (2013). Effects of Aging Temperature and Time on the Corrosion Protection Provided by Trivalent Chromium Process Coatings on AA2024-T3. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7923-7930.
- Li, L., Chakik, M., & Prakash, R. (2021). A Review of Corrosion in Aircraft Structures and Graphene-Based Sensors for Advanced Corrosion Monitoring. *Sensors*, 2908.
- Li, L., Desouza, A. L., & Swain, G. M. (2013). In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024). *Analyst*, 4398–4402.
- Li, L., Kim, D., & Swain, G. M. (2012). Transient formation of chromate in trivalent chromium process (TCP) coatings on AA2024 as probed by Raman spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, C326.

- Li, L., Swain, G. P., Howell, A., Woodbury, D., & Swain, G. M. (2011). The formation, structure, electrochemical properties and stability of trivalent chrome process (TCP) coatings on AA2024. *Journal of The Electrochemical Society*, C274.
- Lin, Y.-J., & Lin, C.-S. (2021). Galvanic corrosion behavior of friction stir welded AZ31B magnesium alloy and 6N01 aluminum alloy dissimilar joints. *Corrosion Science*, 109203.
- Liu, B., Zhou, X.-r., & Zhang, X.-x. (2020). Filiform corrosion behaviour on machined AA7150 aluminium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2056-2066.
- Liu, Z., Chong, P. H., Butt, A. N., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2005). Corrosion mechanism of laser-melted AA 2014 and AA 2024 alloys. *Applied Surface Science*, 294-299.
- Mandel, M., & Krüger, L. (2015). Long-term corrosion studies of a CFRP/EN AW-6060-T6 self-piercing rivet joint and a steel/EN AW-6060-T6 blind rivet joint. *Materials Today: Proceedings*, 131–140.
- Matzdorf, C., Craig, E., Hilgeman, A., & Prado, R. (2008). *Trivalent Chromium Process (TCP) as a Sealer for MIL-A-8625F Type II, IIB, and IC Anodic Coatings*. MARYLAND: NAVAL AIR WARFARE CENTER AIRCRAFT DIVISION.
- McCafferty, E. (2020). Thermodynamics of Corrosion: Pourbaix Diagrams. E. McCafferty içinde, *Introduction to Corrosion Science* (s. 95-117). New York: Springer New York.
- McCafferty, E. (2010). Thermodynamics of Corrosion: Pourbaix Diagrams. E. McCafferty içinde, *Introduction to Corrosion Science* (s. 95-117). New York, NY: Springer New York.
- McFall-Boegeman, S., Yancey, D. F., O'Neill, T., Davidson, N., & Swain, G. M. (2016). Effect of Laser Cleaning and Hyperpassivation on the Electrochemical Behavior of AA2024-T3. *Journal of The Electrochemical Society*, 031501.
- Mehdizade, M., Eivani, A., & Soltanieh, M. (2020). Effects of reduced surface grain structure and improved particle distribution on pitting corrosion of AA6063 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 155464.
- Melhem, G. N. (2019). Aerospace Fasteners: Use in Structural Applications. G. N. Melhem içinde, *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys* (s. 30-35). Boca Raton: CRC Press.
- Merisalu, M., Aarik, L., Piirsoo, H.-M., Kozlova, J., Tarre, A., Zabels, R., . . . Sammelselg, V. (2022). Nanostructured Coating for Aluminum Alloys Used in Aerospace Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 071503.
- Miller, R. B., Giaï, C., Iannuzzi, M., Monty, C. N., & Senko, J. M. (2016). Microbial reduction of Cr(VI) in the presence of chromate conversion coating constituents. *Bioremediation Journal*, 174-182.
- Moran, J. P., Bovard, F. S., Chrzan, J. D., & Vandenburg, P. (2012). Corrosion Performance of New Generation Aluminum-Lithium Alloys For Aerospace

- Applications. *Proceedings of the 13th International Conference on Aluminum Alloys* (s. 425-430). Pittsburgh: Springer International Publishing.
- Munson, C. A., & Swain, G. M. (2017). Structure and chemical composition of different variants of a commercial trivalent chromium process (TCP) coating on aluminum alloy 7075-T6. *Surface and Coatings Technology*, 150–162.
- O'Hare, J., Dekoninck, E., Turnbull, A., McMahon, C., & Park, H. (2006). Today's Moves Towards Eco-innovation in the Medical Electronics Sector. *Sustainable Innovation*, 174-187.
- Oki, M. (2013). Microstructural and compositional characterisation of chromate pretreatment on aluminium. *International Scholarly Research Notices*, 1-5.
- Olgiati, M., Denissen, P. J., & Garcia, S. J. (2021). When all intermetallics dealloy in AA2024-T3: Quantifying early stage intermetallic corrosion kinetics under immersion. *Corrosion Science*, 109836.
- Oumaïma, G., Thomas, S., Smith, C., & Nick, B. (2018). Chromate replacement: what does the future hold? *NPJ Materials Degradation*.
- Pantelakis, S., Setsika, D., Chamos, A., & Zervaki, A. (2016). Corrosion damage evolution of the aircraft aluminum alloy 2024 T3. *International Journal of Structural Integrity*, 25-46.
- Paz Martínez-Viademonte, M., Abrahami, S. T., Hack, T., Burchardt, M., & Terryn, H. (2020). A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection. *Coatings*, 1106.
- Pearlstein, F., & Agarwala, V. S. (1994). Trivalent chromium solutions for applying chemical conversion coatings to aluminum alloys or for sealing anodized aluminum. *Plating and surface finishing*, 5-50.
- Peltier, F., & Thierry, D. (2022). Review of Cr-Free Coatings for the Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys. *Coatings*, 518.
- Pokorný, P., Tej, P., & Szelag, P. (2016). Chromate conversion coatings and their current application. *Metalurgija*, 253–256.
- Proença, C. S., Pereira, A. M., Cabral, A. M., Pigliaru, L., Rohr, T., Araújo, E. M., & Correia, J. (2019). Trivalent chromium conversion coating on AA2024-T3 used in aeronautical and aerospace industry. *Surface and Interface Analysis*, 1298-1311.
- Proença, C. S., Pereira, A. M., Cabral, A. M., Pigliaru, L., Rohr, T., Araújo, M., & Correia, J. (2019). Trivalent chromium conversion coating on AA2024-T3 used in aeronautical and aerospace industry. *Surface and Interface Analysis*, 1298-1311.
- Qi, J. T., Hashimoto, T., Walton, J. R., Zhou, X., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2015). Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium. *Surface and Coatings Technology*, 317-329.

- Qi, J., Hashimoto, T., Walton, J., Zhou, X., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2016). Formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024-T351 alloy. *Journal of the Electrochemical Society*, 25-35.
- Qi, J., Walton, J., & Thompson, G. E. (2016). Spectroscopic studies of chromium VI formed in the trivalent chromium conversion coatings on aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, C357.
- Quested, T. E., & Greer, A. L. (2004). The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys. *Acta materialia*, 3859–3868.
- Ralston, K. D., Birbilis, N., Cavanaugh, M. K., Weyland, M., Muddle, B. C., & Marceau, R. (2010). Role of nanostructure in pitting of Al–Cu–Mg alloys. *Electrochimica Acta*, 7834–7842.
- Rama Krishna, L., Madhavi, Y., Sahithi, T., Srinivasa Rao, D., Ijeri, V. S., Prakash, O., & Gaydos, S. P. (2019). Enhancing the high cycle fatigue life of high strength aluminum alloys for aerospace applications. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 698-709.
- Rambabu, P., Eswara Prasad, N., & Kutumbarao, V. V. (2017). Aluminium Alloys for Aerospace Applications. N. E. Prasad içinde, *Aerospace Materials and Material Technologies* (s. 29-52). Singapore: Springer.
- Rao, A. U., Vasu, V., Govindaraju, M., & Srinadh, K. S. (2017). Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 1447-1471.
- Reboul, M. C., & Baroux, B. (2011). Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys. *Materials and Corrosion*, 215–233.
- Rodriguez, M. (2012). Chromate conversion coating: Iridite 14-2 thermal/optical characterization. In *Optical System Contamination: Effects, Measurements, and Control* (s. 9-18). San Diego: SPIE.
- Saillard, R., Viguier, B., Odemer, G., Pugliara, A., Fori, B., & Blanc, C. (2018). Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer. *Corrosion Science*, 119–132.
- Séby, F., & Vacchina, V. (2018). Critical assessment of hexavalent chromium species from different solid environmental, industrial and food matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 54-68.
- Sehgal, A., Frankel, G. S., Zoofan, B., & Rokhlin, S. (2000). Pit Growth Study in Al Alloys by the Foil Penetration Technique. *Journal of The Electrochemical Society*, 140-148.
- Staley, J. T. (2017). Corrosion of Aluminium Aerospace Alloys. *Materials Science Forum*, 485-491.
- Staszczyk, A., Sawicki, J., & Adamczyk-Cieslak, B. (2019). A Study of Second-Phase Precipitates and Dispersoid Particles in 2024 Aluminum Alloy after Different Aging Treatments. *Materials*, 4168.

- Stoica, A.-I., Światowska, J., Romaine, A., Di Franco, F., Qi, J., Mercier, D., . . . Marcus, P. (186-197). Influence of post-treatment time of trivalent chromium protection coating on aluminium alloy 2024-T3 on improved corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 2019.
- Treverton, J. A., & Davies, N. C. (1977). An XPS study of chromate pretreatment of aluminium. *Metals Technology*, 480-489.
- Twite, R. L., & Bierwagen, G. P. (1998). Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Progress in Organic Coatings*, 91-100.
- Ukhurebor, K. E., Aigbe, U. O., Onyancha, R. B., Nwankwo, W., Osibote, O. A., Paumo, H. K., . . . Siloko, I. U. (2021). Effect of hexavalent chromium on the environment and removal techniques: A review. *Journal of Environmental Management*, 111809.
- Upton, P. (2000). Effect of sealers on increasing the corrosion resistance of chromate free passivates on zinc and zinc alloys. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 45-48.
- Vaiopoulou, E., & Gikas, P. (2020). Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. *Chemosphere*, 126876.
- Valand, T., & Nilsson, G. (1977). The influence of F⁻ ions on the electrochemical reactions on oxide-covered Al. *Corrosion Science*, 449-459.
- Vander Kloet, J., Hassel, A. W., & Stratmann, M. (2005). Effect of pretreatment on the intermetallics in aluminum alloy 2024-T3. *International journal of research in physical chemistry and chemical physic*, 1505-1518.
- Vargel, C. (2004). *Corrosion of Aluminium*. Amsterdam: Elsevier Inc.
- Verdalet-Guardiola, X., Fori, B., Bonino, J.-P., Duluard, S., & Blanc, C. (2019). Nucleation and growth mechanisms of trivalent chromium conversion coatings on 2024-T3 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 109–120.
- Verdalet-Guardiola, X., Saillard, R., Fori, B., Duluard, S., & Blanc, C. (2020). Comparative analysis of the anticorrosive properties of trivalent chromium conversion coatings formed on 2024-T3 and 2024-T351 aluminium alloys. *Corrosion Science*, 108508.
- Verma, C., & Quraishi, M. A. (2021). Recent progresses in Schiff bases as aqueous phase corrosion inhibitors: Design and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 214105.
- Viroulaud, R., Światowska, J., Seyeux, A., Zanna, S., Tardelli, J., & Marcus, P. (2017). Influence of surface pretreatments on the quality of trivalent chromium process coatings on aluminum alloy. *Applied Surface Science*, 927-938.
- Visser, P., Liu, Y., Zhou, X., Hashimoto, T., Thompson, G., Lyon, S. B., . . . Terryn, H. A. (2015). The corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy by leaching of lithium-containing salts from organic coatings. *Faraday Discussions*, 511-526.
- Wanhill, R. J., Byrnes, R. T., & Smith, C. L. (2011). *Stress corrosion cracking (SCC) in aerospace vehicles*. (V. S. Raja, & T. Shoji, Dü) Woodhead Publishing.

- Wazira, N., & Azizb, T. (2019). Facile deposition of GaAs thin film on glass substrate via post annealing in open air. *North American Academic Research*, 62-68.
- Wilcox, G. D. (2003). Replacing chromates for the passivation of zinc surfaces. *Transactions of the IMF*, 13-15.
- Wynn, P. (2006). Managing the transition to hexavalent chromium free anti-corrosion coatings. I. o. Finishing içinde, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* (Cilt 6, s. 280-285). The International Journal of Surface Engineering and Coatings.
- Wyrostek, M., & Wynn, P. (2006). Driving away from hex chrome coatings: With compliance deadlines for new environmental regs fastapproaching, surface finishers are challenged to manage the transition to alternative materials. *Metal finishing*, 22–29.
- Xia, L., Akiyama, E., Frankel, G., & McCreery, R. (2000). Storage and Release of Soluble Hexavalent Chromium from Chromate Conversion Coatings - Equilibrium Aspects of CrVI Concentration. *Journal of The Electrochemical Society*, 2556-2562.
- Yalçın, N., Kayır, Y., & Erkal, S. (2017). AA2024 alüminyum alaşımına uygulanan yaşlandırma yöntemlerinin işlenebilirliğe etkisinin taguchi ve anova ile araştırılması. *Politeknik Dergisi*, 743–751.
- Yasakau, K. A., Tedim, J., Zheludkevich, M. L., & Ferreira, M. G. (2014). Smart self-healing coatings for corrosion protection of aluminium alloys. A. S. Makhlof (Dü.) içinde, *Handbook of smart coatings for materials protection* (s. 224–274). Cambridge: Woodhead Publishing.
- Yasakau, K. A., Zheludkevich, M. L., & Ferreira, M. G. (2018). Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection. R. Mitra, & R. Mitra (Dü.) içinde, *Intermetallic Matrix Composites* (s. 425-462). Aveiro: Woodhead Publishing.
- Zaki, N. (2007). Trivalent chrome conversion coating for zinc and zinc alloys. *Metal Finishing*, 425-435.
- Zhang, W., Hurley, B., & Buchheit, R. (2002). Characterization of Chromate Conversion Coating Formation and Breakdown Using Electrode Arrays. *Journal of The Electrochemical Society*, B357-B365.
- Zhang, X. G. (2016). Galvanic Corrosion. X. G. Zhang içinde, *Uhlig's Corrosion Handbook* (s. 123-134). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. .
- Zhang, X., Hashimoto, T., Lindsay, J., & Zhou, X. (2016). Investigation of the de-alloying behaviour of θ -phase (Al₂Cu) in AA2024-T351 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 85-93.
- Zhang, X., Zhou, X., Hashimoto, T., & Liu, B. (2017). Localized corrosion in AA2024-T351 aluminium alloy: Transition from intergranular corrosion to crystallographic pitting. *Materials Characterization*, 230-236.

Zhang, Y., Chen, Y., Bian, G., & Zhang, Y. (2021). Electrochemical behavior and corrosion mechanism of anodized 7B04 aluminum alloy in acid NaCl environments. *Journal of Alloys and Compounds*, 161231.

Zhou, B., Liu, B., & Zhang, S. (2021). The Advancement of 7XXX Series Aluminum Alloys for Aircraft Structures: A Review. *Metals*, 718.

Zhou, X., Luo, C., Hashimoto, T., Hughes, A. E., & Thompson, G. E. (2012). Study of localized corrosion in AA2024 aluminium alloy using electron tomography. *Corrosion Science*, 299–306.

http-1:<https://www.sae.org/standards/content/ams4037/> (Eriřim Tarihi: 10.09.2022)

http-2:https://publicapps.caa.co.uk/docs/33/CAP1570_Corrosion.pdf (Eriřim Tarihi: 10.01.2023)

http-3:<http://www.corrosion-doctors.org> (Eriřim Tarihi : 05.03.2023)

http-4:<https://www.ampp.org/technical-research/impact/corrosion-basics/group-2/intergranular-corrosion> (Eriřim Tarihi : 08.03.2023)

http-5:https://www.henkel-adhesives.com/ae/en/product/general-industrial-cleaners/bonderite_c-ic_smutgoncaero0.html (Eriřim Tarihi: 12.09.2022)

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0003-4870-6697

Ad Soyad : Cansel PEHLİVANOĞLU

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2023, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı
- 2020, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- 2022, Sempozyum, 2.Uluslararası Hafif Alaşımlar ve Kompozit Malzemeler Sempozyumu (UHAKS-22), Karabük