

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE EPOKSİ TOZ BOYA ÖNCESİ
DÖNÜŞÜM KAPLAMA İŞLEMLERİNİN KOROZYON
DAYANIMINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

MUSTAFA YİĞİT DAYINLARLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ ABDÜLKERİM GÖK

TEMMUZ 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE EPOKSİ TOZ BOYA ÖNCESİ
DÖNÜŞÜM KAPLAMA İŞLEMLERİNİN KOROZYON
DAYANIMINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

MUSTAFA YİĞİT DAYINLARLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ ABDÜLKERİM GÖK

TEMMUZ 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CONVERSION COATING
PROCESSES BEFORE EPOXY POWDER COATING ON
CORROSION RESISTANCE IN THE AUTOMOTIVE SECTOR**

MUSTAFA YIGIT DAYINLARLI

**A THESIS OF MASTER OF SCIENCE DEPARTMENT
OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING**

ADVISOR: ASST. PROF. ABDULKERIM GOK

JULY 2024

YÜKSEKLİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 01/07/2024 tarih ve 2024/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/07/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mustafa Yiğit DAYINLARLI'nın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Abdülkerim GÖK

ÜYE

: Prof. Dr. Sedat ALKOY

ÜYE

: Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Aileme
ve
biricik eşime

ÖZET

Korozyon otomotiv ana ve yan sanayide malzeme performansının sürekliliği için önem taşımaktadır. Sektörlerde ürünün kullanım ömrü ve performans stabilitesi için korozyon dayanımı önemli bir parametredir. Korozyon dayanımının arttırılması için sac şekillendirme proseslerinin olduğu hatlarda, şekillendirilecek sac metal korozyon önleyici kaplamalarla kaplanarak korozyon önlenmekte veya geciktirilmektedir. Uygulanabilirliği ve maliyeti göz önünde bulundurularak sac yüzeyinde dönüşüm kaplaması ve toz boya uygulamaları sektörde yaygınca kullanılmaktadır. Dönüşüm kaplamalarının sacın bir sonraki prosese hazırlanması ve korozyon dayanımına olumlu yönde etkisi olduğu bilinmektedir.

Bu çalışmada, demir fosfat ve zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamaları kullanılmıştır. DD12 çelik üzerine kaplamalar yapıp, elektro-statik toz boya ile boyandıktan sonra numuneler 400 saate kadar ISO 9227 tuz testine ve 500 saate kadar VDA 233/102 çevrimli korozyon testinin döngülerine maruz bırakılmıştır. Korozyon testine tabi tutulan numuneler, sektörde kullanılan ISO görsel değerlendirme standardı, çapraz kesme testi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüzey temas açısı, pin-on-disk aşınma testi ve boya kalınlık ölçümü gibi metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

Yapılan boya kalınlık ölçümünde zirkonyum esaslı nano seramik kaplamanın elektro-statik boyaya daha homojen tutunduğu ve numune üzerinde demir fosfat kaplamaya göre daha kalın boya kalınlığı oluşturduğu görülmüştür. SEM görüntülerinde demir fosfat kaplı numunelerde yüzeyde oluşan korozyon oyukları ve çatlakların zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numunelerdeki çatlak ve korozyon oyuklarına göre daha fazla olduğu saptanmıştır. Pin-on-disk testi sonuçlarına göre, ISO 9227 testi sonuçlarında demir fosfat kaplı numunenin zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması kullanılan numuneye göre daha iyi performans gösterdiği, VDA 233/102 testi için pin-on-disk testinde zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamasına sahip numuneler demir fosfatlı numunelere göre daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Çapraz kesme testi ve görsel değerlendirmeye göre zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması kullanılan numunelerde VDA 233/102 testi sonrası daha iyi korozyon dayanımı ve adezyon özelliklerinin korunumu saptanırken, ISO 9227 testi için demir fosfat kaplı numunelerde daha iyi korozyon dayanımı ve adezyon özelliklerinin korunumu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dönüşüm kaplamaları, Korozyon, Tuz püskürtme testi, Çevrimli korozyon testi

ABSTRACT

Corrosion is a significant concern for customer-specific requirements in the automotive original equipment manufacturer and supplier industries. Corrosion resistance is a crucial parameter in terms of product lifespan and performance stability for the customer. To enhance corrosion resistance, sheet metal is coated with corrosion-preventive coatings on sheet metal forming lines to prevent or delay corrosion. Considering applicability and cost, conversion coating and powder coating applications on sheet metal surfaces are commonly used in the industry. Conversion coatings are known to prepare the sheet metal for the next process and positively impact corrosion resistance as well.

In this study, iron phosphate and zirconium-based conversion coatings were used. After the coatings were applied to DD12 steel and painted with electro-static powder coating, the samples were subjected to ISO 9227 Salt Spray Test for up to 400 hours and VDA 233/102 Cyclic Corrosion Test cycles for up to 500 hours. The samples subjected to corrosion tests were then characterized using methods such as the ISO visual evaluation standard used in the industry, cross-cut test, Scanning Electron Microscope (SEM), surface contact angle, pin-on-disk wear test, and coating thickness measurement.

For the coating thickness measurement, it was observed that the zirconium-based coating adhered to the electro-static paint more homogeneously and formed a thicker paint on the sample compared to the iron phosphate coating. SEM images revealed that corrosion pits and cracks formed on the surface of iron phosphate coated samples were more pronounced compared to those on the zirconium-based conversion coated samples. According to the pin-on-disk test results, the iron phosphate coated samples showed better results compared to the samples with zirconium-based conversion coating. For the VDA 233/102 test, the samples with zirconium-based conversion coating showed better performance than those with iron phosphate. According to the cross-cut test and visual evaluation, the samples with zirconium-based conversion coating showed better corrosion resistance and adhesion properties after the VDA 233/102 test, while the iron phosphate coated samples showed better corrosion resistance and adhesion properties after the ISO 9227 test.

Keywords: Conversion coating, Corrosion, Neutral salt spray test, Cyclic corrosion test

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve bilgi birikimini esirgemeyip çalışmamda yol gösteren Dr. Öğr. Üyesi Abdülkerim GÖK'e,

Eğitim sürecim boyunca beni anlayışla karşılayıp desteğini esirgemeyen saygı değer müdürüm Devrim TEZCAN'a ve ekip arkadaşlarıma,

Deneyisel çalışmamda bilgi birikimi benimle paylaşıp yol gösteren Ömer Faruk DENİZ'e,

Tez savunma sürecimde tavsiyeleri ile çalışmamı geliştiren Prof. Dr. Sedat ALKOY ve Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU'ya,

Son olarak, maddi ve manevi olarak beni destekleyen, en değerli varlıklarım olan Nilgün DAYINLARLI'ya, Berfin GÜNGÖR'e ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	3
2. LİTERATÜR TARAMASI	5
2.1. Fosfatlama	6
2.1.1. Demir Fosfat Dönüşüm Kaplaması	6
2.1.1.1. Yüzeyde Kaplama Oluşma Mekanizması	6
2.2. Zirkonyum Esaslı Dönüşüm Kaplaması	7
2.2.1. Yüzeyde Kaplama Oluşma Mekanizması	8
2.3. Korozyon Testleri	10
2.3.1. ISO 9227 Nötr Tuz Testi	11
2.3.2. VDA 233/102 Döngüsel Korozyon Testi	12
3. MATERYAL VE METOT	13
3.1. Demir Fosfat Kaplı Numune Hazırlama Aşamaları	13
3.2. Zirkonyum Esaslı Dönüşüm Kaplaması Kaplı Numune Hazırlama	14
3.3. Numunelerin Korozyon Testlerine Tabi Tutulması	15
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	19
4.1. Kalınlık Ölçümü	19
4.2. ISO 2409 ve Görsel Muayene	22
4.3. SEM, EDS Analizi ve Yüzey Temas Açısı Ölçümü	28
4.4. Pin-On-Disk Testi	33
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	50
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	51

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<i>mm</i>	: Milimetre
μm	: Mikrometre
<i>N</i>	: Newton
<i>cm</i>	: Santimetre
$^{\circ}C$	: Celcius
<i>g</i>	: Gram
<i>h</i>	: Saat
<i>ml</i>	: Mililitre
<i>sn</i>	: Saniye
<i>l</i>	: Litre
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
VDA	: Alman Otomobil Üreticileri Birliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Hekzaflorozirkonik asit dönüşüm kaplaması reaksiyon döngüsü.	10
Şekil 3.1: Demir fosfat dönüşüm kaplaması proses akışı.	14
Şekil 3.2: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması proses akışı.	14
Şekil 3.3: ISO 9227 Sıcaklık-Zaman grafiği.	16
Şekil 3.4: VDA 233/102 A Döngüsü.	16
Şekil 3.5: VDA 233/102 B Döngüsü.	17
Şekil 3.6: VDA 233/102 C Döngüsü.	17
Şekil 4.1: Demir fosfat kaplama ortalama kalınlık değerleri.	19
Şekil 4.2: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması ortalama kaplama kalınlığı ölçümü.	22
Şekil 4.3: Demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.	23
Şekil 4.4: 200 saat ISO 9227 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.	23
Şekil 4.5: 400 saat ISO 9227 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.	24
Şekil 4.6: Bir hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.	24
Şekil 4.7: İki hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.	25
Şekil 4.8: Üç hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.	25
Şekil 4.9: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.	26
Şekil 4.10: 200 saat ISO 9227 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.	26
Şekil 4.11: 400 saat ISO 9227 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.	27
Şekil 4.12: Bir hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.	27
Şekil 4.13: İki hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.	28
Şekil 4.14: Üç hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.	28
Şekil 4.15: Demir fosfat dönüşüm kaplamalı yüzeyin SEM görüntüleri.	29
Şekil 4.16: Demir fosfat dönüşüm kaplamalı yüzeyin EDS analizi.	29
Şekil 4.17: Zirkon esaslı dönüşüm kaplamalı yüzeyin SEM görüntüleri.	30
Şekil 4.18: Zirkon esaslı dönüşüm kaplamalı yüzeyin EDS analizi.	30
Şekil 4.19: Numunelerde yüzey temas açısı ölçümleri. (A) Demir fosfat dönüşüm kaplaması ve (B) Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması.	31
Şekil 4.20: Demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunelerin SEM kesit görüntüleri. (A) 0 saat, (B) 200 saat ve (C) 400 saat ISO 9227 testi, (D) Bir hafta, (E) İki hafta ve (F) Üç hafta VDA 233/102 testi.	32
Şekil 4.21: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numunelerin SEM kesit görüntüleri. (A) 0 saat, (B) 200 saat ve (C) 400 saat ISO 9227 testi, (D) Bir hafta, (E) İki hafta ve (F) Üç hafta VDA 233/102 testi	33
Şekil 4.22: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	35
Şekil 4.23: 200 saat ISO 9227 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	35
Şekil 4.24: 400 saat ISO 9227 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	36
Şekil 4.25: Bir hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	37
Şekil 4.26: İki hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	37
Şekil 4.27: 3 hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	38
Şekil 4.28: Demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	38

Şekil 4.29: 200 saat ISO 9227 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	39
Şekil 4.30: 400 saat ISO 9227 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	39
Şekil 4.31: Bir hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	40
Şekil 4.32: İki hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	40
Şekil 4.33: Üç hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.	41

TABLÖLAR

	<u>Sayfa:</u>
Tablo 3.1: Temperlenmiş ve yüzeyi asitle temizlenmiş düşük alaşımlı DD12 çeliğinin spektral analizi.	13
Tablo 3.2: ISO 9227 test parametleri.	15
Tablo 4.1: Demir fosfat dönüşüm kaplaması kalınlık ölçümü.	20
Tablo 4.2: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması kaplama kalınlık ölçümü.	21
Tablo 4.3: Demir fosfat ve zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune yüzeylerinin EDS ile elementel analizleri.	30
Tablo 4.4: Pin-On-Disk test parametleri.	34

1. GİRİŞ

Metal yüzeylerde oluşan korozyon, çevresel faktörlerin etkisiyle metallerin kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozulması olarak tanımlanabilir. Bu doğal süreç, metallerin kullanıldığı birçok endüstriyel alanda önemli bir sorun teşkil etmektedir [1]. Korozyon, metallerin nem, oksijen, asit veya tuz gibi koroziv maddelerle temas etmesiyle başlar ve metal yüzeyinin zamanla bozulmasına neden olur. Bu süreçte, metal iyonları koroziv ortamda çözünerek redoks reaksiyonları ile anot üzerinden kaybedilir [2]. Metalin reaktivitesi, safsızlıklar, hava, nem, kükürt dioksit ve karbon dioksit gibi gazlara maruz kalma ve elektrolit varlığı gibi faktörler korozyon oluşumunu hızlandırabilir [1].

Metal yüzeyleri korumak ve korozyonla mücadele etmek için çeşitli yöntemler ve teknolojiler geliştirilmiştir. Yaygın kullanılan bir yaklaşım, korozyon sürecini önleyen veya yavaşlatan, metal yüzeylere uygulanabilen korozyon inhibitörleri kullanımıdır [3]. Korozyon inhibitörleri, metal yüzeyi ile koroziv çözelti arasında bariyer oluşturarak elektrokimyasal reaksiyonları engeller ve metali korozyondan korur [4]. Bu inhibitörler, metal yüzeylerine adsorbe olarak, anot ve katot reaksiyon bölgeleri ile etkileşime giren ve oksidasyonu ve korozyonu azaltan koruyucu bir tabaka oluşturur [5]. İnhibitörler, metal yüzeyinden suyu uzaklaştırabilir, anot veya katot bölgeleri ile reaksiyona girerek redoks korozyon reaksiyonlarını yavaşlatabilir ve koroziv iyonların metal yüzeyine geçişini engelleyebilir [6].

Her biri kendine özgü özelliklere ve mekanizmalara sahip farklı korozyon türleri meydana gelebilir. En yaygın formlardan biri, malzemenin tüm yüzeyinin aşındırıcı bir ortama maruz kaldığında eşit şekilde korozyona uğradığı genel korozyondur [7]. Bu tip korozyon, zamanla malzemenin kalınlığının ve bütünlüğünün kademeli olarak azalmasına neden olmaktadır.

Genel korozyona ek olarak, malzemeleri etkileyebilen birkaç önemli korozyon türü daha vardır. Çukurlaşma korozyonu, malzemenin yüzeyinde küçük çukurlar veya kraterlerin oluşmasıyla karakterize edilen lokal bir elektrokimyasal korozyon formudur. Bu tip korozyonda genel korozyon oranı düşük olsa bile hızlı ve ciddi hasara yol açabileceğinden dikkat edilmesi gerekmektedir [8]. Diğer yandan, çatlak

korozyonu, çözeltilerin oluşabileceği boşluklar veya bağlantı noktaları gibi sınırlı alanlarda meydana gelir, çatlak oluşumunun olduğu bölgede dış ortama göre daha az oksijen bulunduğu için bir konsantrasyon hücresi oluşmasına neden olur ve bu bölgelerde hızlandırılmış korozyona yol açar.

Filiform korozyonu, genellikle yüzeylerde boya veya kaplama altında ipliksi filamentler olarak kendini gösteren başka bir türdür. Galvanik korozyon, farklı iki metalin bir elektrolit varlığında temas etmesi ile ortaya çıkar ve metallere birinin hızlandırılmış korozyonuna yol açar. Erozyon-korozyonu, boru hattı sistemleri gibi yüksek hızlı akışkan akışının bulunduğu ortamlarda sıklıkla görülen mekanik aşınma ve korozyonun birleşik etkisidir [8].

Tanecik içi korozyonu, malzemelerin tane sınırlarını etkileyerek bu sınırlar boyunca korozyona neden olur. Dezinkifikasyon gibi alaşım giderme, bir alaşımdaki elementlerden birinin seçici olarak ayrılmasını içerir ve geriye gözenekli ve zayıf bir yapı bırakır. Çevresel şartlar ile oluşan korozyon çatlama, stres korozyon çatlama, korozyon yorgunluğu ve hidrojen gevrekliği dahil olmak üzere çevre tarafından indüklenen veya hızlandırılan çeşitli çatlama formlarını kapsar [8].

Çukurlaşma korozyonu ve filaman korozyonu dahil olmak üzere lokal korozyonlar, genellikle malzeme içindeki farklı fazlar arasındaki mikro galvanik korozyon nedeniyle meydana gelir ve belirli alanlarda hızlandırılmış korozyona yol açar [9]. Farklı korozyon türlerini anlamak, malzemeler ve yapılar üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak için etkili korozyon kontrol ve önleme stratejileri uygulamak için çok önemlidir.

Çözeltinin içindeki klorür iyonlarının varlığı korozyonu şiddetlendirebilir ve genel korozyon, çatlak korozyonu ve çukurlaşma korozyonu dahil olmak üzere farklı korozyon türlerinin bir kombinasyonuna yol açabilir [10].

Sonuç olarak, korozyon her biri kendine özgü özellikleri ve mekanizmaları olan çeşitli formlarda ortaya çıkabilen karmaşık bir davranıştır. Farklı korozyon türlerini tanımlayarak ve anlayarak, araştırmacılar ve mühendisler, malzemeler ve yapılar üzerindeki korozyonun zararlı etkilerini önlemek ve azaltmak için hedefli stratejiler geliştirmektedirler. Tüm yüzeyleri etkileyen genel korozyondan çukurlaşma ve çatlak korozyonu gibi lokal formlara kadar her tip, çeşitli ortamlarda malzemelerin ömrünü ve bütünlüğünü sağlamak için özel çözümler gerektiren spesifik zorluklar sunar.

Malzemelerin, özellikle metallerin, kullanım ömrünü uzatmak ve çeşitli ortamlarda bütünlüğünü korumak için korozyon önleme kritik öneme sahiptir. Korozyon sürecini yavaşlatmak veya engellemek için kullanılan etkili yöntemlerden biri de korozyon inhibitörleridir.

Korozyon inhibitörleri, aşındırıcı bir ortama eklenen ve korozyon reaksiyonlarını engelleyici veya yavaşlatıcı kimyasallardır. Bu inhibitörler metal yüzeyine yapışarak, korozyona neden olan reaksiyonları engelleyen bir koruma tabakası oluştururlar [11].

Organik korozyon inhibitörleri, malzeme seçiminin, tasarımın, katodik korumanın ve kaplamaların yanında, korozyona karşı malzemeleri korumada kullanılan ana yöntemlerden biri olarak kabul edilir ve korozyon önlemede yaygın olarak tercih edilir [11]. Bu inhibitörler, özel uygulamalara göre uyarlanabilirler ve metaller ile alaşımlar üzerindeki korozyonun zararlı etkilerini azaltmada etkilidirler.

Organik korozyon inhibitörlerinin yanı sıra, korozyon önlemede inorganik inhibitörler de sıklıkla kullanılır. Korozyon inhibitörleri uygulama yöntemlerine, koruma mekanizmalarına veya içeriklerine göre sınıflandırılabilir. Metal yüzeyinde pasifleştirici bir film oluşturarak çalışan anod inhibitörleri veya polariteyi değiştirerek korozyon potansiyelini düşüren katodik inhibitörler olarak görev yapabilirler [12]. Korozyon inhibitörlerinin bu çeşitliliği, farklı malzemelerin ve ortamların karşılaştığı özel korozyon sorunlarına yönelik koruma stratejilerinin geliştirilmesine olanak tanır.

Metal yüzeylerin korozyon korumasını geliştirmede dönüşüm kaplamaları önemli bir role sahiptir. Bu kaplamalar, metal yüzeyi korozi ortamdan koruyan bir bariyer görevi görür [13]. Dönüşüm kaplamaları, yüzeyin sonraki işlemlere hazırlanmasını, üst kat kaplamaların yapışmasını kolaylaştırmayı ve özellikle kaplamanın zarar görebileceği durumlarda korozyon koruması sağlamayı amaçlar [14]. Dönüşüm kaplamalarının etkinliği, hem katodik hem de anodik reaksiyonları engelleme kabiliyetlerinden kaynaklanır. Böylece işlem görmüş malzemenin korozyon direncini iyileştirir [15].

1.1. Tezin Amacı

Otomotiv ana sanayi firmalarının korozyon dayanımı isterleri yan sanayi firmalarda üretim proseslerinin dizaynının ana kriterinin ve proseste kullanılacak hammadde seçimi aşamasında etkin rol almaktadır. Sac şekillendirme prosesi sonrasında görünüş ve fonksiyonellik anlamında firmalar isteklere göre prosesler kullanmaktadır. Yaş boya

uygulamalarına göre statik toz boya uygulamaları, kürlenme süresi ve proses akışının uygulanabilirliği açısından avantaj sağlamaktadır. Toz boya öncesi sıcak haddelenmiş saclarda yüzeyde oluşan oksit tabakasının giderimi, korozyon geciktirici kaplama ve toz boyanın yüzeye kürlenme öncesi tutunma özelliklerinin iyileştirilmesi için dönüşüm kaplamaları sektörde yaygınca kullanılmaktadır.

Kullanılan dönüşüm kaplaması ve toz boya uygulamaları, uygulama yapılan parçanın kullanılacağı şartlara göre sınıflandırılmış testlerden şartları sağlayarak geçmesi gerekmektedir. Uygulanan test şartları ve süresine göre parçalar kaplama yüzeyi ile metal yüzeyi arasındaki adezyon kuvveti, parçanın görsel değerlendirmeleri, kaplama kesiti taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, yüzey temas açısı  l m , Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi (EDS), kaplamanın test sonrası aşınma direnci gibi şartlarla değerlendirilmektedir.

Tez kapsamında otomotiv sektöründe dönüşüm kaplaması olarak kullanılan demir fosfat ve zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamasının, hızlandırılmış korozyon testleri olan ISO 9227 nötr tuz testi ve VDA 233/102  evrimli korozyon testi performansı saptanacaktır. Hazırlanan numuneler dönüşüm kaplaması yüzey işlemi sonrası epoksi toz boya ile statik toz boya kaplama prosesi ile kaplanıp testlere tabi tutulacaktır.

Yapılan testler ve karakterizasyonlar sonrasında sektörde yaygın olarak kullanılan fosfat dönüşüm kaplaması ile fosfatlama prosesine göre daha yeni bir uygulama olan hekzaflorozirkonik asit dönüşüm kaplaması, sektörde yaygınca kullanılan nötr tuz testi ve saha testleri ile daha yüksek bir korelasyona sahip olan çevrimli korozyon testine tabi tutulup, bulgular ışığında korozyon performansları saptanacaktır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Farklı malzemelerin, özellikle metallerin ve alaşımların korozyona karşı korunması, uzun ömürlü ve güvenilir ürünler elde etmek için kritik önem taşır. Bu amaçla, yüzey modifikasyon teknikleri arasında öne çıkan dönüşüm kaplamaları, korozyon direncini önemli ölçüde artırmada etkili bir çözüm sunmaktadır.

Dönüşüm kaplamaları, metal yüzeyi ile kimyasal bir reaksiyon yoluyla oluşan ve yüzeyde ince bir koruyucu tabaka oluşturarak korozyon ajanlarına karşı bir bariyer görevi gören bir kaplama çeşididir.

Dönüşüm kaplamalarının sunduğu bir diğer önemli avantaj ise, organik boyaların alttaki metal yüzeye yapışmasını artırarak genel korozyon korumasını iyileştirme yeteneğidir [15],[16]. Bu kaplamaların, korozyon önleyici özelliklerine katkıda bulunan gözenekli yapılar oluşturduğu bilinmektedir. Bu gözenekler, korozyon ajanlarının metal yüzeye erişimini engelleyerek korozyon sürecini yavaşlatır [17].

Toksik kromat bazlı işlemlerin yerini alacak çevre dostu dönüşüm kaplama yöntemleri geliştirme çabaları sürmektedir. Araştırmalar, korozyon koruması sağlamada eşit derecede etkili, daha temiz ve daha çevre dostu alternatifler bulmaya odaklanmıştır [18]. pH değeri, işlem sıcaklığı ve süresi gibi dönüşüm kaplama parametrelerinin kaplama performansına etki ettiği bilinmektedir [19].

Dönüşüm kaplamaları, düşük maliyetleri, kolay uygulanabilirlikleri ve sundukları çoklu avantajlar nedeniyle metallerin korozyon direncini artırmak için oldukça etkili bir yöntemdir. Korozyon ajanlarına karşı bir bariyer oluşturmanın yanı sıra, dönüşüm kaplamalar organik boyalar ile altlık metal arasında astar görevi görüp metale yapışmasını artırarak genel korozyon koruma sisteminin performansını önemli ölçüde geliştirir.

2.1. Fosfatlama

Fosfatlama dönüşüm kaplamaları, özellikle otomotiv sektöründe olmak üzere çeşitli endüstrilerde malzemelerin korozyon direncini artırmada kritik bir rol oynamaktadır. Bu kaplamalar, korozyon direncini artırmanın yanı sıra, sonraki kaplama işlemleri için bir temel oluşturma işlevi görmektedir. Bu amaçla, demir bazlı, çinko bazlı ve manganez bazlı fosfat tabakaları kullanılmaktadır [20].

2.1.1. Demir Fosfat Dönüşüm Kaplaması

Çelik yüzeylerde demir fosfatlama, metal yüzey üzerinde koruyucu bir demir fosfat tabakası oluşturarak korozyon direncini artırır ve boya tutunmasını iyileştirir [21],[22]. Bu işlem, çeliğin fosfat bileşikleri içeren banyolara daldırılması veya banyo içeriğinin metal yüzeyine püskürtülmesiyle gerçekleştirilir, sonuç olarak ince kristalli dönüşüm kaplamaları elde edilir [23]. Demir fosfat içeren fosfat kaplamaları, çelik yapıların korozyona karşı korunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [24].

Fosfat dönüşüm kaplamalarının oluşumu, metal yüzeyine güçlü bir bağ sağlayabilen ve ek koruyucu tabakalar için bir taban görevi gören hidratlı metal fosfat kristallerinden oluşan bir yüzey tabakası oluşturulmasını içerir [25]. Fosfatlama, kristalli bir kaplama üreten, korozyon direncini artıran, aşınma davranışını iyileştiren ve elektriksel yalıtım sağlayan kimyasal bir dönüşüm işlemidir [26]. Mekanik yüzey işlemlerinin fosfatlama prosesi öncesi uygulanması yüzeyde reaktiviteyi arttırarak fosfat kaplamasının oluşumunu arttırmaktadır [27].

Fosfat kaplamaları, korozyon direnci özellikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Araştırmalar demir bazlı fosfat çözeltilerinin değerlendirilmesine odaklanarak çelik yüzeylerin korozyon direncini iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Çelik yüzeylerde fosfat kaplamalarının uygulanmasının, film altı korozyonunu yavaşlattığı ve oksijen difüzyonu yoluyla korozyon ürünlerinin engellediği, böylece kaplamanın uzun süreli dayanıklılığını artırdığı bilinmektedir [28].

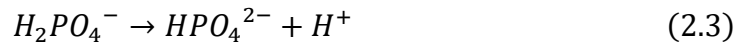
2.1.1.1. Yüzeyde Kaplama Oluşma Mekanizması

Çelik yüzeylerdeki fosfat kaplamalarının oluşumu, yüzey yakınlarında meydana gelen elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşir.

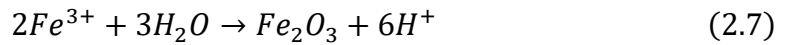
Çelik, asidik fosfatlama banyosuna daldırıldığında, mikro galvanik bir çift oluşumu gözlenir. Demir, mikro anotlarda çözünürken, mikro katotlarda hidrojen oluşumu gerçekleşir:



Hidrojen oluşumu, metal/çözelti arayüzündeki pH değerini artırarak PO_4^{3-} iyonlarının oluşumunu tetikler:



Çelik, fosfatlama banyosuyla temas ettiğinde ince bir baz tabaka oluşur. Bu tabaka genellikle demir oksit ve demir fosfattan oluşur. Çelik, seyreltik fosforik asit çözeltisine daldırıldığında da doğrudan demir fosfat tabakası oluşumu gözlenir. Ancak hızlandırıcılar içeren asidik bir fosfatlama banyosunda, yüzeyde açığa çıkan Fe^{2+} iyonları hızla Fe^{3+} 'e yükseltgenir. Bu durum, amorf demir fosfat ve demir oksidin çelik yüzeyinde çökmesine neden olur:



Bu baz tabaka, substrat ile kimyasal olarak bağlanarak kaplama ile substrat arasında güçlü bir yapışma sağlar. Amorf çökme süreci oldukça hızlı olup substrat çözünmesi ile eş zamanlı olarak ilerler [29].

2.2. Zirkonyum Esaslı Dönüşüm Kaplaması

Bu kaplamalar, çelik bileşenlerin hekzaflorozirkonik asit içeren kimyasal bir banyoya daldırılmasıyla oluşturulur ve metal alt tabaka ile reaksiyona girerek yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır [30]. Hekzaflorozirkonik asit çözeltilerinin

dönüşüm kaplamaları için kullanılması, çelik yüzeylerde korozyon önleyici özellikleri geliştirdiği ve yapışmayı iyileştirdiği bilinmektedir [31]. Ek olarak, hekzaflorozirkonik asit ile yapılan işlemin, çelik yüzeyin hidrofobikliğini (su iticiliğini) artırdığı, bu da yüzey özelliklerinin iyileştiğini gösterdiği bulunmuştur [32]. Hekzaflorozirkonik asit bazlı dönüşüm kaplamalarının uygulanması, epoksi kaplamalar ile çelik yüzeyler arasındaki arayüz yapışmasını iyileştirerek kaplamaların katodik delaminasyonunu yavaşlattığı belirtilmiştir [33]. Çalışmalar ayrıca, özellikle endüstriyel ortamlarda geleneksel kromat bazlı pasivasyon tabakalarına alternatif olabilecek zirkonyum oksit dönüşüm tabakalarının çevre dostu doğasını vurgulamıştır [34]. Hekzaflorozirkonik asit çözeltileri kullanılarak oluşturulan zirkonyum oksit tabakalarının, organik kaplamalarla birleştirildiğinde alüminyum yüzeylerin korunmasında da etkili olduğu gösterilmiştir [35].

2.2.1. Yüzeyde Kaplama Oluşma Mekanizması

Zirkonyum bazlı dönüşüm kaplamasının oluşumu, temelde metalin mikro-anotlarda çözüldüğü ve difüzyon tabakası yakınındaki pH artışının çözünmez zirkonyum hidroksitlerin mikro-katotlarda birikmesine yol açtığı elektrokimyasal bir süreçtir. Katodik reaksiyonlar karmaşık bir dizi süreç içerir ve kinetik açıdan pH'a bağlıdır.

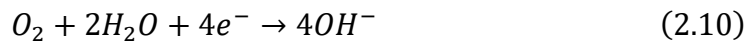
İlk reaksiyon, demirin dönüşüm kaplaması banyosuna daldırıldığında meydana gelen anodik aktivasyon çözünmesidir.



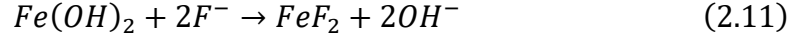
Katodik reaksiyon ise hidrojen iyonlarının indirgenmesidir.



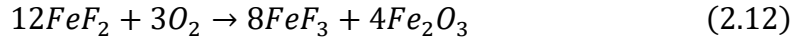
Demir önünde asit tüketimi nedeniyle arayüzeydeki pH değeri artar ve bu da arayüzeyde OH^{-} iyonlarının konsantrasyonunu artırır. Oksijenli çözeltilerde, katodik oksijen indirgeme reaksiyonu da gerçekleşebilir.



Fe^{2+} ara ürünleri, kompleksler oluşturarak çözeltiye geçebilir veya yetersiz difüzyon koşullarında arayüzeyde birikerek pH artışı nedeniyle ferrik hidroksit ($Fe(OH)_2$) olarak çökebilir. Denklem 2.11'de gösterilen florür iyonları, dönüşüm kaplaması tabakasına katılarak demir oksitler veya hidroksitlerdeki H_2O veya OH^- gruplarını yer değiştirebilir ve bu da kolombik kuvvetler veya ligand değişim reaksiyonları yoluyla gerçekleşir.



FeF_2 , oksijen varlığında kolayca FeF_3 'e yükseltgenebilir [30].



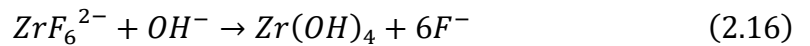
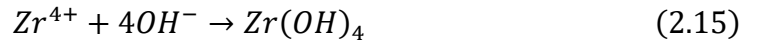
Çözeltide Fe^{2+} iyonları Fe^{3+} 'e oksitlenebilir ve bu da demir hidroksit ($Fe(OH)_3$) oluşumuna yol açabilir.



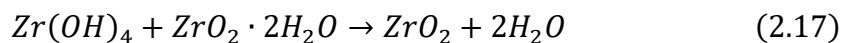
F^- tüketimi nedeniyle ZrF_6^{2-} reaksiyonu arayüzeyde gerçekleşir.

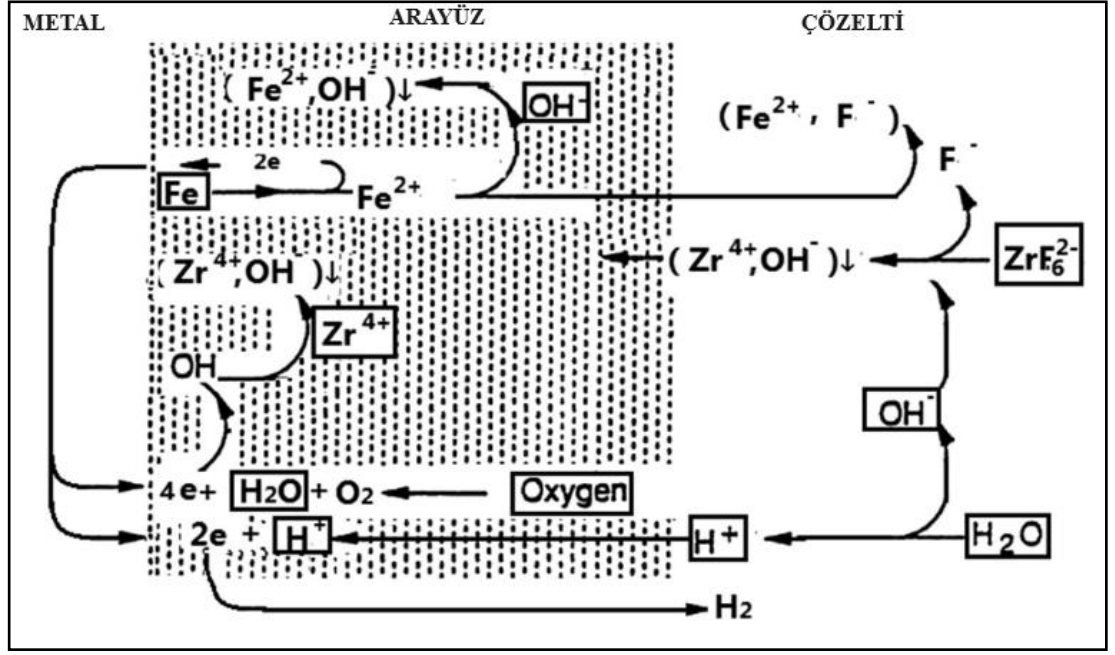


Zirkonyum hidroksitler, demir yüzeyinin üstündeki pH kayması nedeniyle yüzeye çökebilir veya zirkonyum iyonları arayüzeyde hidrolizlenerek hidroksit ürünlerine dönüşebilir.



Oluşan kaplama havaya maruz kaldığında veya ısıtıldığında, hidroksitler dehidre olarak oksitlere dönüşür [36].





Şekil 2.1: Hekzaflorozirkonik asit dönüşüm kaplaması reaksiyon döngüsü.

2.3. Korozyon Testleri

Otomotiv sektöründe, araçlarda kullanılan malzemelerin korozyon direncini değerlendirmek ve zorlu çevre koşullarındaki performanslarını tahmin etmek için hızlandırılmış korozyon testleri esastır. Bu testler genellikle tuz püskürtme ve nem gibi kontrollü ortamlarda gerçekleştirilir [37].

Nötr tuz püskürtme (NSS) testi, otomotiv endüstrisinde yaygın olarak kullanılan standart bir yöntemdir fakat saha verileriyle korelasyonu sınırlıdır [38],[39]. Bu nedenle, döngüsel korozyon testleri, gerçek dünya koşullarını daha iyi simüle ederek, kirlilik ve ıslak/kuru dönemleri arasında döngüler içerir [39]. Alman otomotiv endüstrisi birliği tarafından geliştirilen N-VDA testi gibi özel testler de doğruluğu artırmayı amaçlamaktadır [40].

Hızlandırılmış testler, laboratuvar ortamlarının yanı sıra, özellikle C5M (yüksek tuzluluk ve korozyon ajanları içeren korozyon ortamı) korozyon sınıfı için önerilen deniz atmosferleri gibi alanlarda da uygulanabilir [38]. Bu testler, geleneksel saha testlerine kıyasla daha hızlı sonuçlar sunar. Örneğin, sentetik okyanus suyu tuz biriktirme süreçleri ile hızlandırılmış döngüsel testlerin, hava koşullarına dayanıklı

elik gibi malzemelerin korozyon özelliklerini değerlendirmede etkili olduğu gösterilmiştir [41].

Otomotiv endüstrisi ayrıca, daldırma ve kurutma gibi hızlandırılmış döngüsel korozyon testlerini kullanarak malzemeleri değişken ıslak, nemli ve kuru ortamlara maruz bırakır [42]. Bu testler, otomotiv parçalarının dayanıklılığını ve korozyon performansını değerlendirmede kritik öneme sahiptir ve korozyona dayanıklı malzemelerin geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır.

Sonuç olarak, hızlandırılmış korozyon testleri, otomotiv sektöründe malzemelerin koroziyon koşulları altındaki davranışını tahmin etmek için vazgeçilmez araçlardır. Standart testler ve yenilikçi yöntemlerin bir arada kullanılması, otomotiv üreticilerinin ürünlerinin zorlu ortamlarda uzun ömürlü ve güvenilir olmasını sağlar.

2.3.1. ISO 9227 Nötr Tuz Testi

ISO 9227, özellikle otomotiv ve kaplama endüstrilerinde malzemelerin korozyon direncini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan nötr tuz püskürtme testini belirleyen bir standarttır [43]. Bu test, aşındırıcı koşulları simüle etmek için numuneleri 35°C'de %5 ağırlıkça NaCl içeren bir tuz spreyine maruz bırakmayı içerir [38]. ISO 9227 standardı, kaplamaların, galvanizli malzemelerin ve çeşitli alaşımların hızlandırılmış korozyon koşulları altındaki performansını değerlendirmek için çok önemlidir [44], [45], [46], [47]. Genellikle kükürt dioksit testi ve elektrokimyasal testler gibi diğer testlerle birlikte kapsamlı bir korozyon direnci değerlendirmesi sağlamak için kullanılır [44].

ISO 9227 standardı, kaplamaların verimliliğinin değerlendirilmesindeki uygulamasıyla gösterildiği gibi, korozyon koruma kaplamalarının geliştirilmesinde ve değerlendirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır [48]. Ek olarak, çalışmalar, çinko-nikel alaşımı elektro biriktirme ve magnezyum alaşımları üzerindeki mikro ark oksidasyonu kaplamaları gibi malzemelerin korozyon davranışının değerlendirilmesindeki önemini vurgulamıştır [45], [49]. Standart, deniz atmosferi ortamlarındaki elik kolonların korozyon direnci üzerine yapılan araştırmalarda da kullanılmıştır [50].

Genel olarak ISO 9227, özellikle otomotiv, kaplama ve denizcilik uygulamaları gibi endüstrilerde, malzemelerin korozyon direncinin hızlandırılmış değerlendirilmesi için standart bir yöntem sağlayarak korozyon testi alanında temel bir standarttır.

2.3.2. VDA 233/102 Döngüsel Korozyon Testi

VDA 233/102, otomotiv endüstrisinde kaplamaların ve boyaların hızlandırılmış korozyon testleri için kullanılan bir standarttır. Bu standart, gerçek araç maruziyetlerini simüle etmede düşük korelasyon oranına sahip önceki test standardı VDA 621-415'in yerini almak üzere VDA (Alman araç üreticileri birliği) ve VDEh (Alman çelik üreticileri birliği) çalışma grubu tarafından geliştirilmiştir [51]. VDA 233/102 döngüsel korozyon testi, özellikle otomotiv uygulamalarında kullanılan kaplamaların ve malzemelerin korozyon direncini değerlendirmek amacıyla tasarlanmıştır [52].

Çalışmalar, VDA 233/102 testini çıplak Zn ve Al levhalar, Galfan kaplama ve çelikte Galvalume kaplama dahil olmak üzere çeşitli malzemelerin korozyon davranışını değerlendirmek için kullanmıştır [53]. Ek olarak, standart, havacılık endüstrisindeki alüminyum alaşımlarının performansını değerlendirmek için de kullanılmaktadır [54]. VDA 233/102 testi, aşındırıcı sünme değerlendirmesi ve bimetalik bağlantıların korozyon direnci ile ilgili araştırmalarda da kullanılmıştır [55], [56].

Ayrıca, VDA 233/102 döngüsel korozyon testi, birinci sınıf petrol alanı boru bağlantılarında kuru yağlama için çift katmanlı kaplama sistemlerinin yaşlanma direncini değerlendirmek için dış mekan maruziyetleri ile birlikte kullanılmıştır [57]. Bu standart, birleştirilmiş malzemelerin eşzamanlı korozyon yorgunluğu testinin incelenmesinde ve test parametrelerinin otomotiv döngüsel testlerinde malzemelerin korozyon ve mekanik performansı üzerindeki etkisinin araştırılmasında da etkili olmuştur [58], [59].

Özetle, VDA 233/102, otomotiv endüstrisinde kaplamaların ve malzemelerin korozyon direncini değerlendirmek, dayanıklı ve güvenilir otomotiv parçalarının geliştirilmesine yardımcı olmak için hızlandırılmış döngüsel korozyon testleri yapmak için önemli bir standarttır.

3. MATERYAL VE METOT

Tez kapsamında; DD12 sıcak haddelenmiş ve asitle temizlenmiş sac, altlık metal olarak kullanılmıştır. Kullanılan sac, 3 mm kalınlığında olup 100 mm boyunda, 70 mm enindedir. Sacın spektral analizi **Tablo 3.1**'de verilmiştir. Kullanılan sac, sac şekillendirmenin kullanıldığı sektörlerde derin çekme prosesi için sıkça kullanılmaktadır. Yapılan çekme testi sonucunda sacın akma dayanımı 271 N/mm², çekme dayanımı 368 N/mm² ve uzaması %38.1 olarak ölçülmüştür. Sac metalin kesim işlemi sonrasında altlık metaller yüzey işlemine tabi tutulduktan sonra aynı hatta, aynı proses parametreleri ile epoksi toz boya kaplanmıştır.

Tablo 3.1: Temperlenmiş ve yüzeyi asitle temizlenmiş düşük alaşımlı DD12 çeliğinin spektral analizi.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	V
(%)	0.0310	0.0050	0.2030	0.0120	0.0075	<0.0004	<0.0010	0.0320	0.0500	0.0190	<0.0005

Kaplanan numuneler, boya kalınlıkları ölçüldükten sonra tuz testi kabini ve iklimlendirme ünitesi bulunan tuz testi kabininde korozyona maruz bırakılmıştır.

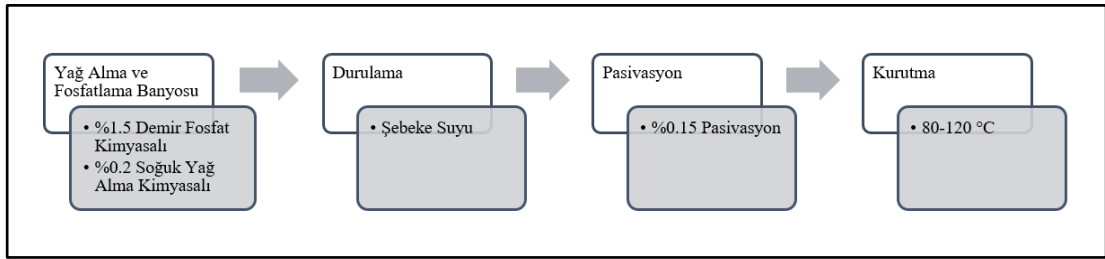
3.1. Demir Fosfat Dönüşüm Kaplamalı Numune Hazırlama Aşamaları

100mmx70mmx3mm boyutlarında kesilen numuneler demir fosfat kaplama hattında kaplanmıştır. Kaplama süreci birden fazla yüzey işlem içermektedir. Numunelerin yüzeyinde üretim aşamasında veya bir önceki prosesten kaynaklanan yağlanma gibi faktörlerin giderilmesi için numuneler yağ alma ve fosfatlama banyosuna sokulmuştur.

Dehypon® LS 54 (düşük köpüklü bir yağ alkolü etilen oksit/propilen oksit türevi) etken maddeli nötr yağ alma kimyasalı (%0.20 kütlece), fosforik asit etken maddeli fosfatlama kimyasalı (%1.5 kütlece; %5-40 fosforik asit, noniyonik ıslatıcılar, hızlandırıcı ve organik tuzlar) ve sodyum hidroksit etken maddeli pH düzenleyici (pH 5-5.5'e ayarlanacak şekilde) kullanılarak bir banyo hazırlanmıştır. Numuneler, bu banyo içerisinde 53 °C sıcaklıkta, 2 dakika boyunca 2 bar sprey basıncı altında

tutulmuştur. İşlem sonrasında numuneler durulama hattında su ile durulanmış ve pasivasyon hattına aktarılmıştır.

Pasivasyon banyosu, hekzaflorozirkonik asit etken maddesi (%0.15 kütlece) ve su kullanılarak hazırlanmıştır. Numuneler, bu banyoda 2 bar sprey basıncı altında yüzey işlemine tabi tutulmuştur. Ardından, numuneler 110 °C fırın sıcaklığında kurutulmuştur. Proses akışı **Şekil 3.1**'de gösterilmiştir. Tüm bu işlemler sonrasında, yüzeyi demir fosfat ile kaplanan numuneler epoksi toz boya ile kaplanmıştır.

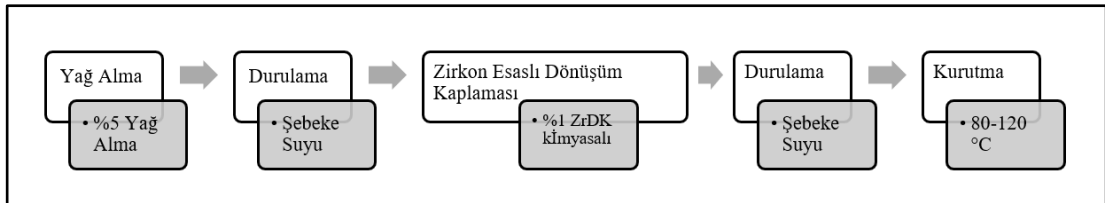


Şekil 3.1: Demir fosfat dönüşüm kaplaması proses akışı.

Toz boya kaplama işleminden sonra numunelerin kaplama kalınlığı ölçülmüştür. Ölçümler numunelerin alt, üst ve orta olmak üzere 3 farklı bölgesinden 3 ölçüm alınarak yapılmıştır.

3.2. Zirkonyum Esaslı Dönüşüm Kaplamalı Numune Hazırlama

Kesilen numuneler kütlece %5 oranında alkali yağ alma kimyasalı ile 160 saniye işleme tabi tutulmuştur. Yağ alma işlemi sonrasında numuneler su ile durulanıp kütlece %1 oranında hekzaflorozirkonik asit etken maddeli kimyasal ile 160 saniye işleme tabi tutulmuş, işlem sonrasında numuneler su ile durulanıp kurutma fırınına girmiş ve kaplama prosesi bitmiştir. Proses akışı **Şekil 3.2**'te gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması proses akışı.

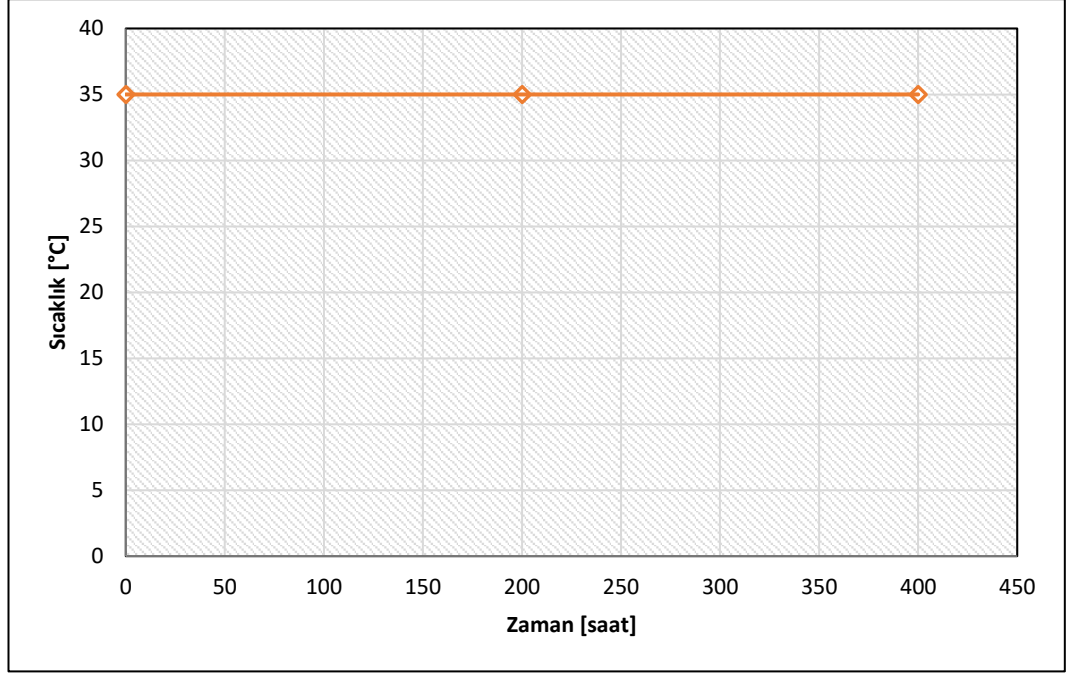
Kaplanan numuneler demir fosfat kaplı numunelerle aynı hat ve aynı proses parametreleriyle epoksi toz boya kaplanmıştır.

3.3. Numunelerin Korozyon Testlerine Tabi Tutulması

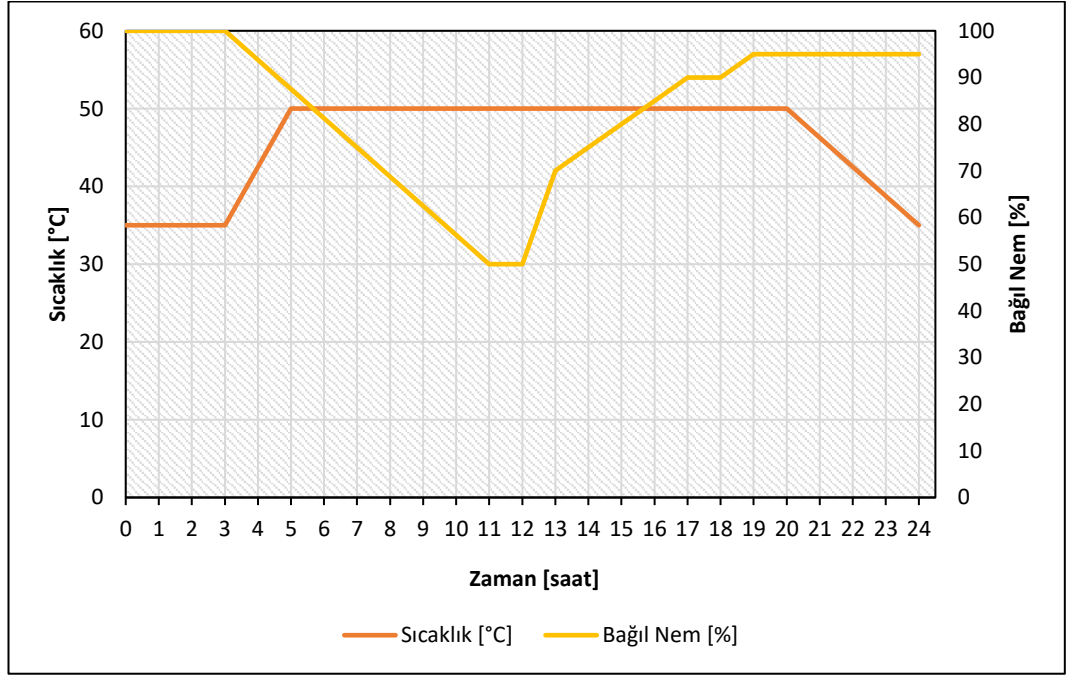
Hazırlanan numuneler 2 farklı korozyon testine tabi tutulmuştur. ISO 9227 testinde numuneler 200 ve 400 saat teste tabi tutulmuştur. Tüm numuneler kabin içerisine yerleştirildikten sonra 200 ve 400 saat sonrası kabin içerisinden çıkartılıp yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin incelenebilmesi için saf su ile yıkanıp basınçlı hava ile numune yüzeyine zarar vermeden kurutulmuştur. Kabin içi değerler ve kullanılan çözelti bilgisi **Tablo 3.2**'de verilmiştir. Numunelerin tüm yüzeyleri kaplı olduğu için kabin içerisine asılarak yerleştirilmiştir.

Tablo 3.2: ISO 9227 test parametreleri.

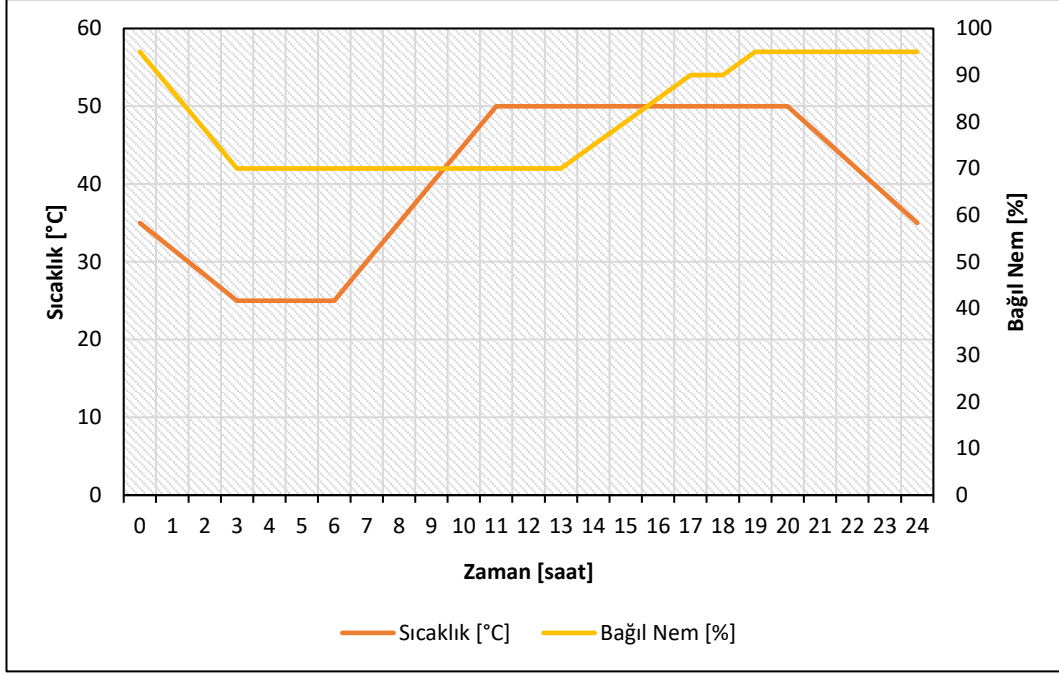
Çözelti derişimi (NaCl)	50 ± 5 g/l
pH	6,5 - 7,2
Nem kontrolü	yok
Nozul akış (80cm ²)	1,5 ml/h
Sıcaklık	35 ± 2 °C



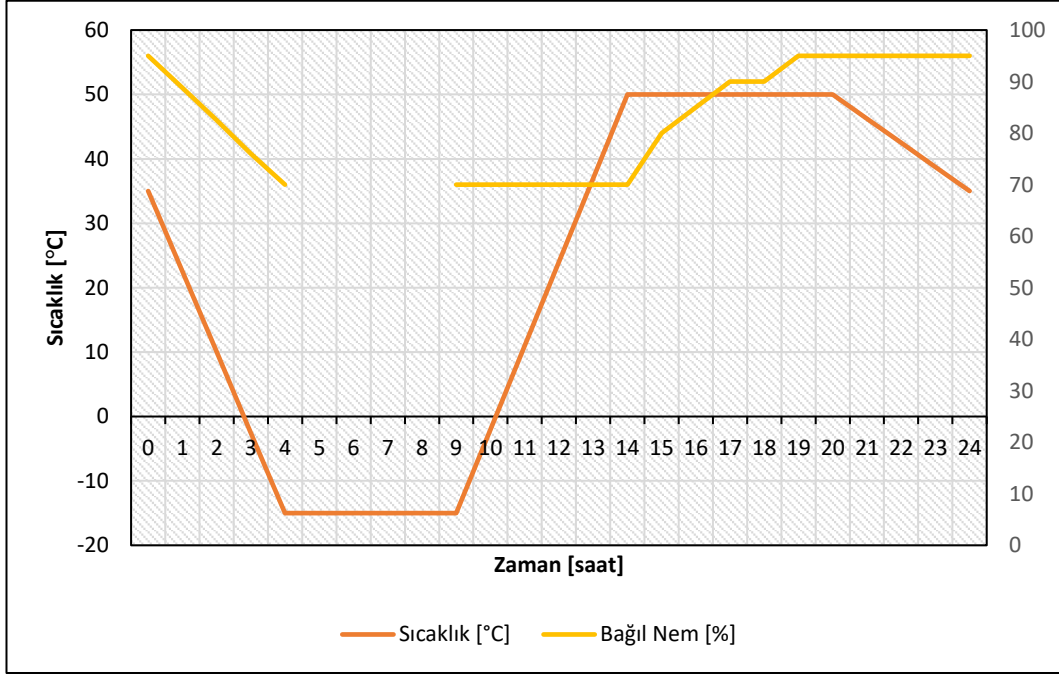
Şekil 3.3: ISO 9227 Sıcaklık-Zaman grafiği.



Şekil 3.4: VDA 233/102 A Döngüsü.



Şekil 3.5: VDA 233/102 B Döngüsü.



Şekil 3.6: VDA 233/102 C Döngüsü.

VDA 233/102 Testi A, B, C olmak üzere 3 adet döngüye sahiptir. Her döngü 24 Saat sürmektedir. A döngüsü tuz testi + sıcaklık ve nem kontrolü, B döngüsü sıcaklık ve nem kontrolü, C döngüsü soğuk testi + sıcaklık ve nem kontrolünü içerir. Test adımları **Şekil 3.4**, **Şekil 3.5**, **Şekil 3.6**'te grafik haline getirilmiştir.

Test A, B ve C döngülerini en az 1 kere içermek üzere B-A-C-A-B-B-A sırasıyla 1 haftalık döngüler halinde uygulanmıştır. 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta olmak üzere 3 farklı numune oluşturulmuştur. Kabin ve çözelti parametreleri **Tablo 3.3**'te verilmiştir.

Tablo 3.3: VDA 233/102 test parametreleri.

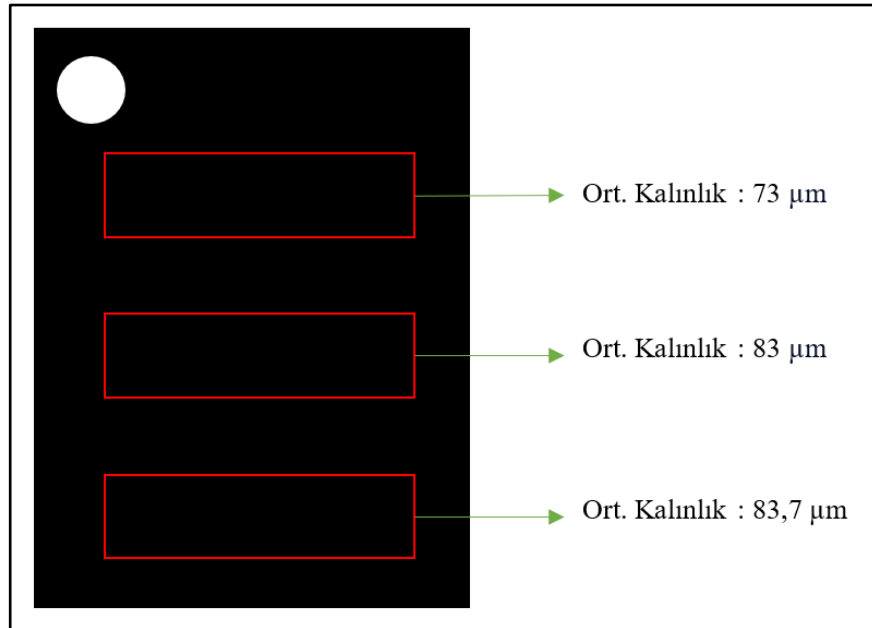
Çözelti derişimi (NaCl)	10 ± 5 g/l
pH	6,5 - 7,2
Nem kontrolü	var
Nozul akış (80cm ²)	3,0 ml/h

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Demir fosfat ve zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numuneler, 0 saat herhangi bir korozyon testine girmemiş numune, 200 saat, 400 saat ISO 9227 ve 1, 2, 3 döngü VDA 233/102 çevrimli korozyon testine maruz kalmış şekilde sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma ile kaplamaların birbiri ile kıyaslanması ve kaplamaların test bazlı performanslarının incelenmesi amaçlanmıştır. Numunelerin karakterizasyonunda sektörde kullanılan ISO 2409 görsel değerlendirme standardı, çapraz kesme testi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), pin-on-disk aşınma testi, yüzey temas açısı ve boya kalınlık ölçümü gibi metotlar kullanılmıştır.

4.1. Kalınlık Ölçümü

Yüzey kaplaması tamamlanan numunelerin korozyon testlerine tabi tutulmadan önce kalınlık ölçüm cihazı ile yüzeylerinden kalınlık ölçümü yapılmıştır. Numunelerin yüzeyinden alt, orta ve üst olmak üzere üç farklı bölgeden üç farklı ölçüm alınmıştır. Ortalama kalınlık bilgisi **Şekil 4.1**'de, detaylı kalınlık ölçümü **Tablo 4.1**'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Demir fosfat kaplama ortalama kalınlık değerleri.

Tablo 4.1: Demir fosfat dönüşüm kaplaması kalınlık ölçümü.

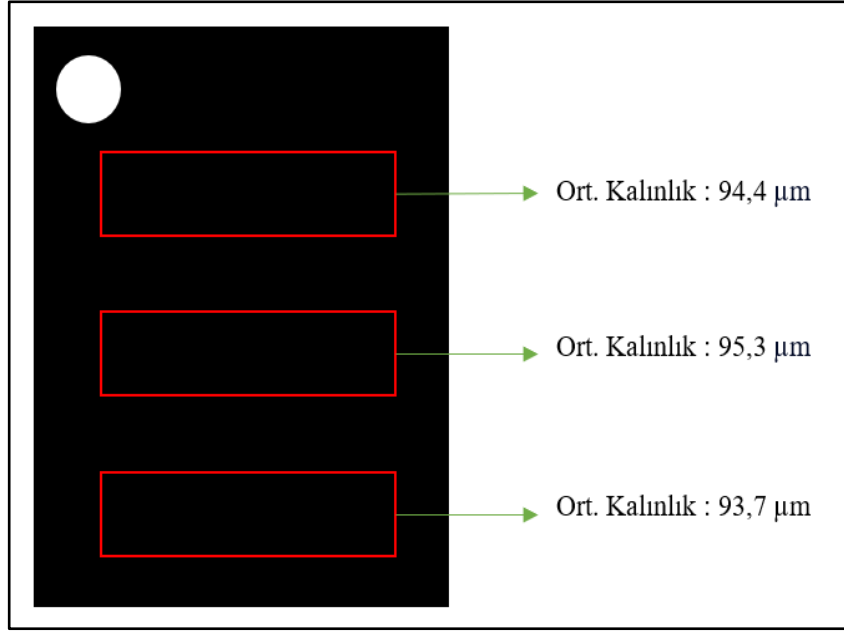
Demir Fosfat Toz Boya	ÜST				ORTA				ALT				ORT
1	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	115,4
	92,1	111	124	109,0	112	134	116	120,7	99,7	118	132	116,6	
2	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	94,7
	64,8	88,8	77,1	76,9	85	97,5	99,8	94,1	92,3	116	131	113,1	
3	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	75,8
	81,5	77,9	71,9	77,1	80,9	82,3	69,2	77,5	69	76,8	72,9	72,9	
4	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	87,2
	66,3	71,8	72,8	70,3	78,9	87	83	83,0	97,3	121	107	108,4	
5	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	101,6
	80,4	95,6	102	92,7	85,5	123	115	107,8	86,5	128	98,4	104,3	
6	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	58,3
	44	58,6	62	54,9	59	66,8	68,7	64,8	59,2	51,7	54,6	55,2	
7	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	70,6
	57,6	63,7	72,3	64,5	75,8	70,9	74,2	73,6	82	73,4	65,1	73,5	
8	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	64,7
	41,1	60,2	72,9	58,1	52,7	68,6	96	72,4	53,4	69,2	68,5	63,7	
9	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	51,1
	58,2	47,4	55,7	53,8	58,2	44,7	57,2	53,4	46,6	42,4	49,1	46,0	
				73,0				83,0				83,7	79,9

Tablo 4.1 incelendiği zaman demir fosfat + epoksi toz boya kaplı numunede ortalama boya kalınlığı 79,9 µm ölçülmüştür. Üst, orta ve alt kısımlarda yapılan ölçümlere göre yüzeyde oluşan kaplama kalınlığı bölgelere göre farklılık göstermektedir.

Tablo 4.2: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması kaplama kalınlık ölçümü.

Zirkonyum Esaslı Toz Boya	ÜST				ORTA				ALT				ORT
1	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	79,8
	80,3	86,9	88,6	85,3	77,8	80,7	81,5	80,0	79,3	77,4	66	74,2	
2	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	93,4
	86,4	90	88,3	88,2	107	94,3	81,5	94,3	103	101	89	97,7	
3	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	67,3
	79,1	68,8	65,3	71,1	64,9	65,9	67	65,9	64	58,6	72,5	65,0	
4	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	86,6
	87,3	99,6	95,2	94,0	83,6	86,1	74,2	81,3	90,5	80,6	82,4	84,5	
5	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	104,0
	93,7	101	99,9	98,2	107	107	110	108,0	92,5	106	119	105,8	
6	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	91,8
	102	96,5	86	94,8	102	85,4	92,7	93,4	84,9	83	94	87,3	
7	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	110,3
	114	129	93,9	112,3	125	128	90,5	114,5	102	108	102	104,0	
8	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	104,0
	103	111	92,2	102,1	117	112	100	109,7	104	108	89,1	100,4	
9	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	1.	2.	3.	ORT	106,5
	115	110	85,9	103,6	103,6	133	96,1	110,9	115	103	97,1	105,0	
				94,4				95,3				91,6	93,8

Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması kaplı numune ölçümleri incelendiği zaman ortalama kalınlık 93,8 µm ölçülmüştür. Demir fosfat kaplı numunelere göre kaplama kalınlık dağılımının daha homojen olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması ortalama kaplama kalınlığı ölçümü.

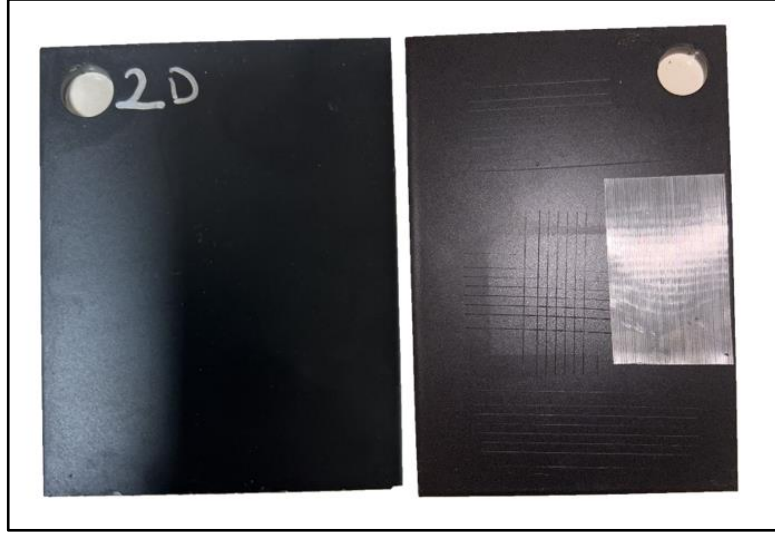
4.2. ISO 2409 ve Görsel Muayene

Numunelerin ISO 2409:2013 standardına göre altlık metal ve toz boya arasındaki adezyon kuvvetindeki değişim incelenmiş, sınıflandırmaya göre fotoğraflanıp görsel muayene yapılmıştır. Standarta göre çapraz kesi yapılmış numuneler 19N/25mm soyulma kuvvetine sahip bant ile karakterize edilmiştir. Numunelere korozyon uygulandıktan sonra karakterizasyona tabi tutulmuştur. Standarta göre numuneler kesim sonrası boya kalkmasına durumuna göre 0'dan 5'e kadar numaralandırılmaktadır. Değerlendirmede kesim yapılan bıçağa göre 1/2, a/b/c olarak belirtilmelidir. Kesim el ile tutulan çok bıçaklı kesim aleti ile yapıldığı için 2a sınıfına girmektedir. Değerlendirmede;

- 0, kalkma olmamasını,
- 1, %5'ten küçük kalkma olmasını,
- 2, %5'ten büyük %15'ten küçük kalkma olmasını,
- 3, %15'ten büyük %35'ten küçük kalkma olmasını,
- 4, %35'ten büyük %65'ten küçük kalkma olmasını,
- 5, %65'ten büyük kalkma olmasını

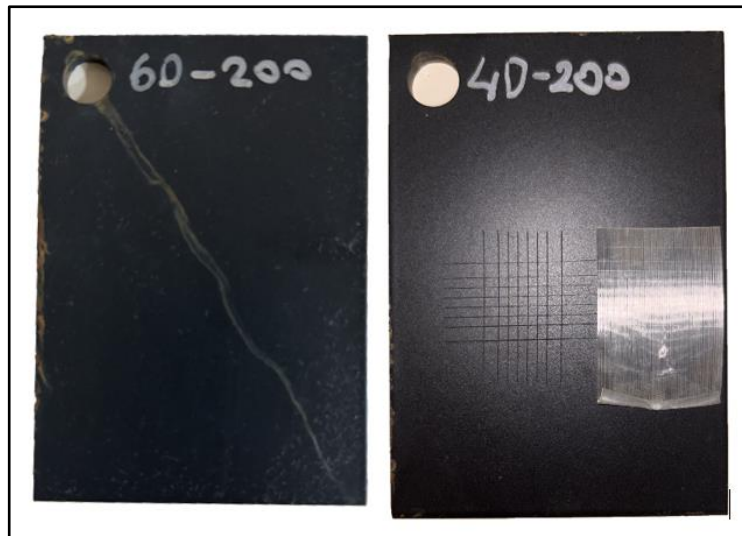
temsil etmektedir.

Şekil 4.3'te görüldüğü üzere korozyon testi uygulanmamış demir fosfat dönüşüm kaplamalı numuneye bant uygulandıktan sonra boyada bir kalkma gözlenmemiştir. Standarta göre sınıflandırması ISO 2409:2013-2a-0 şeklindedir.



Şekil 4.3: Demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.

Şekil 4.4'te 200 saat ISO 9227 testine maruz kalmış numune incelendiği zaman askılama nedenli yüzeyden akan çözelti izi görülmektedir. Kesinin bulunduğu bölgede numune üzerinde kalkma görülmemiştir. Standarta göre sınıflandırması ISO 2409:2013-2a-0 şeklindedir.



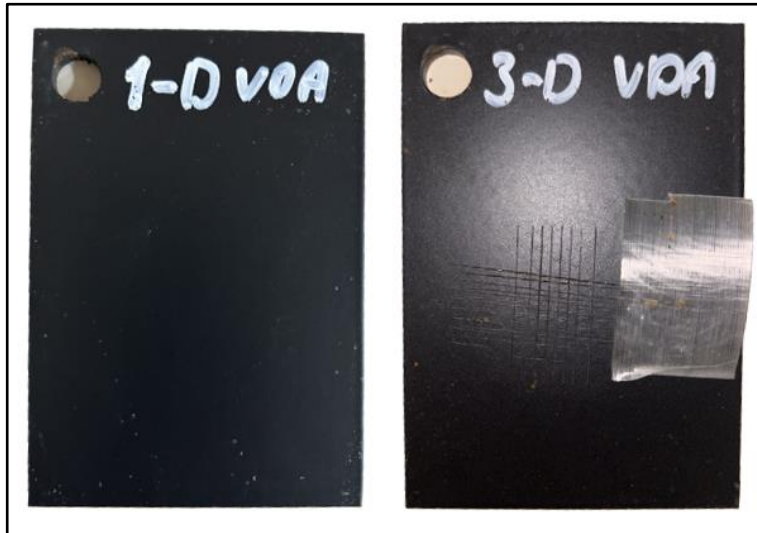
Şekil 4.4: 200 saat ISO 9227 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.

Şekil 4.5'te 400 saat teste maruz kalmış numunede numune kenarlarında kırmızı pas gözlenmiş, bant uygulandıktan sonra boyada kalkma görülmemiştir. Standarta göre sınıflandırması ISO 2409:2013-2a-0 şeklindedir.



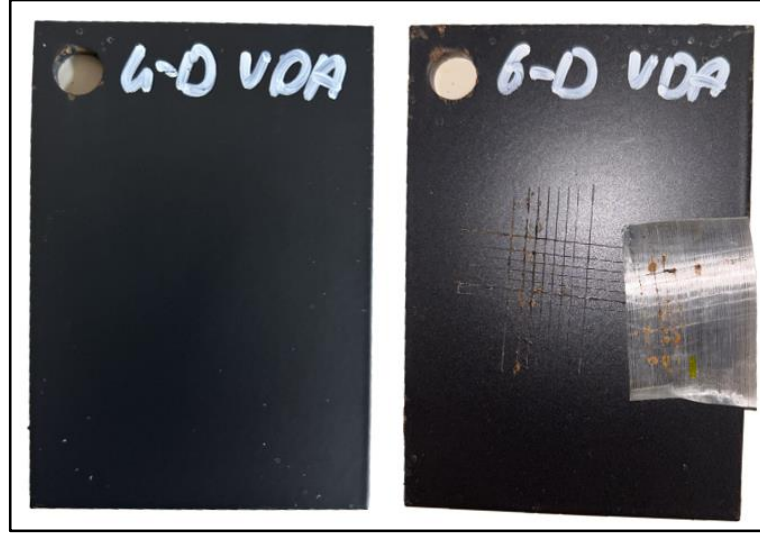
Şekil 4.5: 400 saat ISO 9227 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.

Şekil 4.6 incelendiğinde bir haftalık VDA 233 – 102 testine maruz numune yüzeyinde korozyon gözlenmemiş, bant uygulandığında boyada kalkma gözlenmemiştir. Standarta göre sınıflandırması ISO 2409:2013-2a-0 şeklindedir.



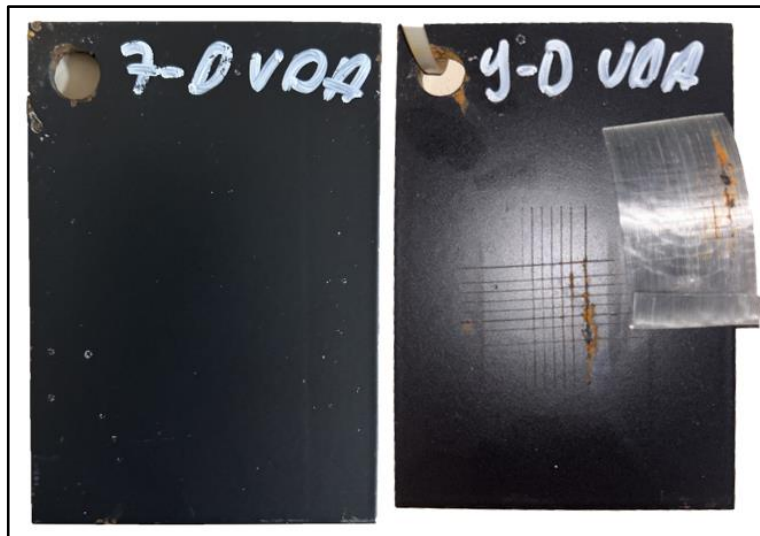
Şekil 4.6: Bir hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.

Şekil 4.7 incelendiğinde kesi olmayan numunede korozyon gözlenmemiş, çapraz kesi uygulanan numune yüzeyindeki kesilerde kırmızı pas oluşumu gözlenmiştir. Kesi sonucu boyada kalkma gözlenmiş; fakat, oluşan kalkmanın %5'ten küçük olduğu görülmüştür. Standarta göre sınıflandırması ISO 2409:2013-2a-1 şeklindedir.



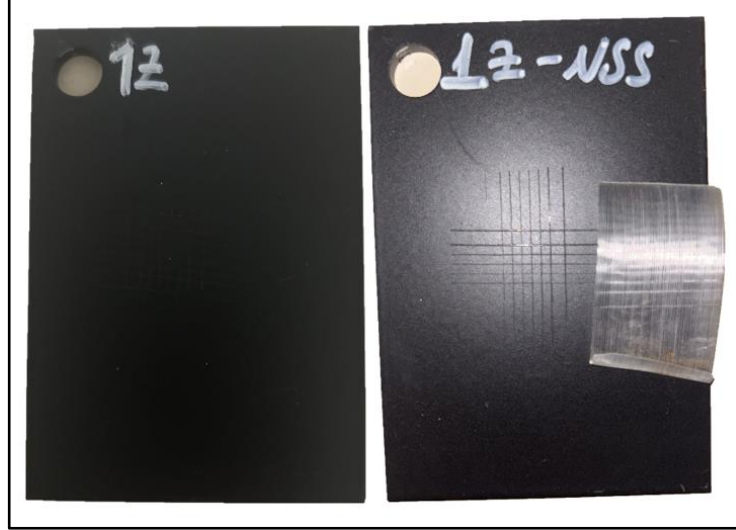
Şekil 4.7: İki hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.

Şekil 4.8 incelendiğinde 2 haftalık döngüye maruz kalan numuneye göre daha fazla kırmızı pas oluşumu görülmektedir. Bant uygulaması sonrası boyada oluşan kalkmanın %5'ten daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Standarta göre sınıflandırması ISO 2409:2013-2a-1 şeklindedir.



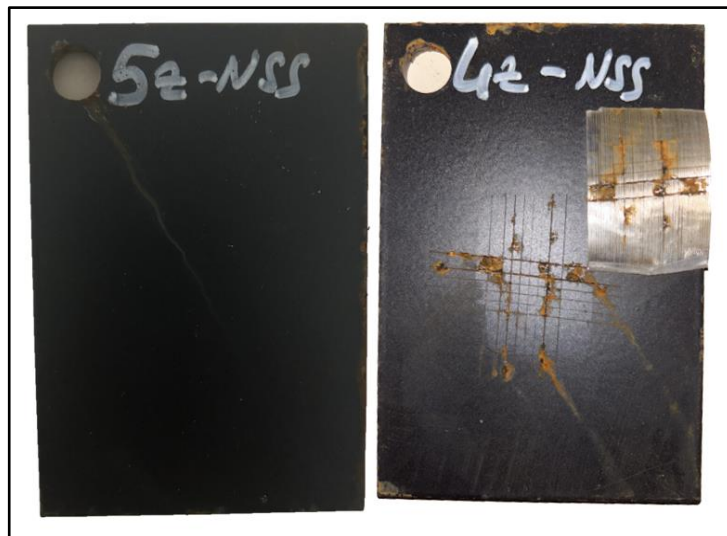
Şekil 4.8: Üç hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune.

Şekil 4.9'te görüldüğü üzere korozyon testi uygulanmamış zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numuneye kesi yapıp bant uygulandıktan sonra boyada bir kalkma gözlenmemiştir. Standarta göre sınıflandırması ISO 2409:2013-2a-0 şeklindedir.



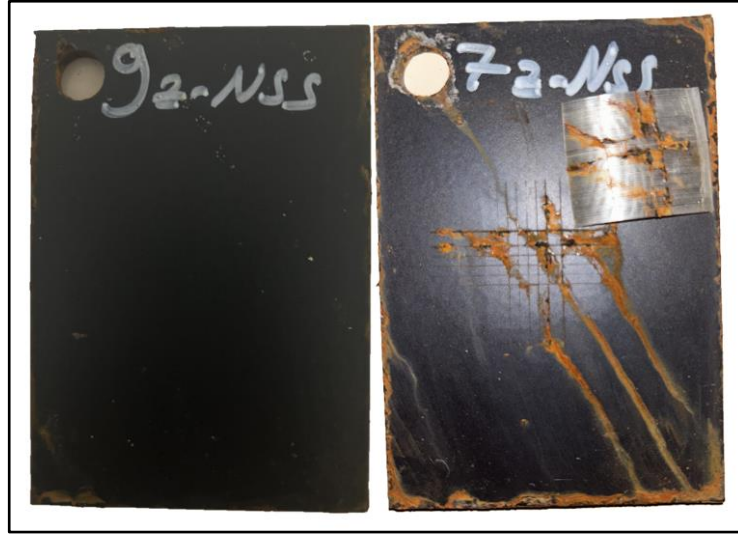
Şekil 4.9: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.

Şekil 4.10 incelendiğinde 200 saat ISO 9227 testine maruz bırakılmış numunede kesi yapılmamış yüzeyde korozyon gözlenmezken, ISO 2409 standartına göre kesi yapılmış numunede kesi bölgesinde kırmızı pas oluşumu gözlenmiştir. Bant uygulaması sonrası boyada kalkma gözlenmiş ve oranının %15'ten az olduğu görülmüştür. Standarta göre sınıflandırması ISO 2409:2013-2a-2 şeklindedir.



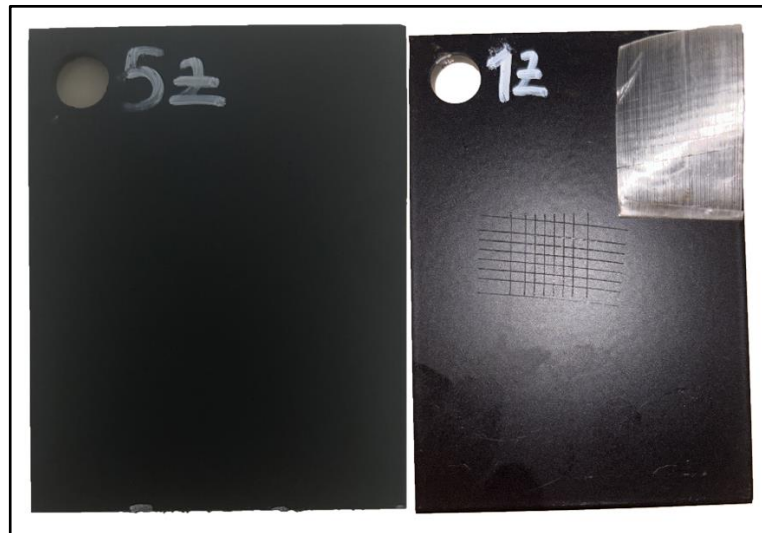
Şekil 4.10: 200 saat ISO 9227 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.

Şekil 4.11 incelendiğinde 400 saat ISO 9227 testine maruz bırakılmış numunede kesi yapılmamış yüzeyde korozyon gözlenmezken, kesi yapılmış yüzeyde kesi bölgesi ve numune kenarlarında kırmızı pas gözlenmiştir. Bant uygulaması sonrası boyada %15'ten fazla kalkma olduğu gözlenmiştir. Standarta göre sınıflandırması ISO 2409:2013-2a-3 şeklindedir.

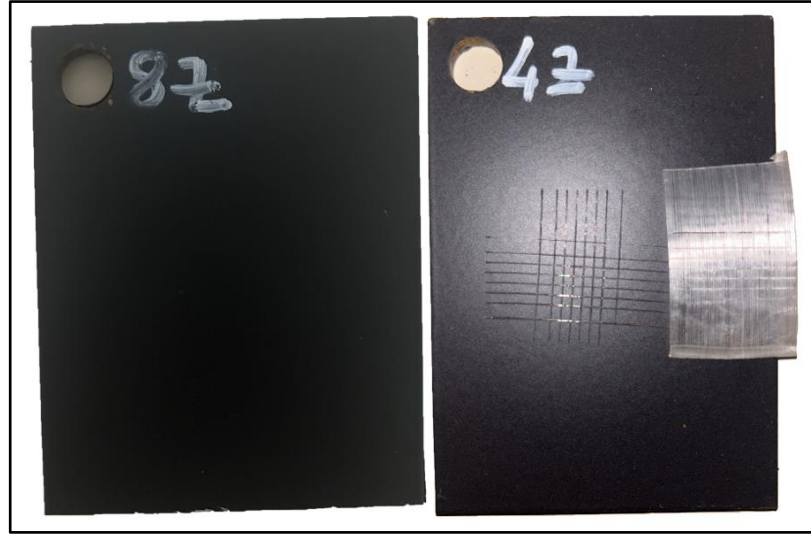


Şekil 4.11: 400 saat ISO 9227 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.

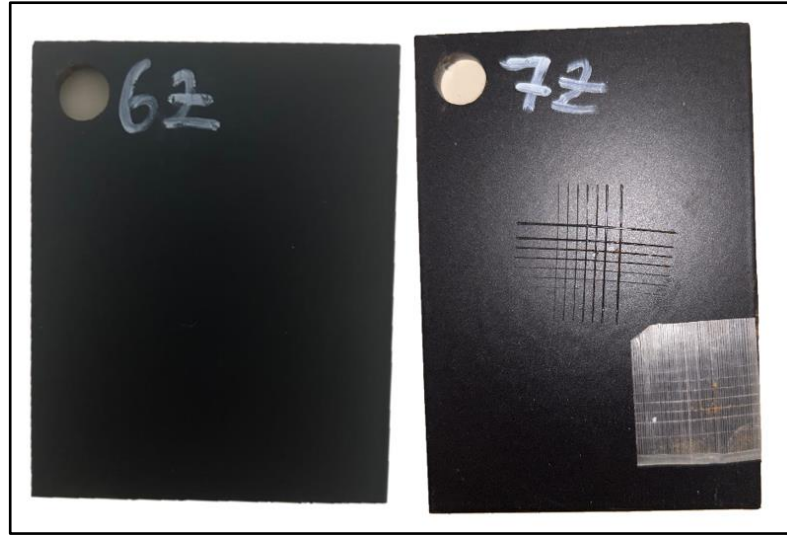
Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 incelendiğinde 1, 2 ve 3 hafta VDA 233/102 testi uygulanan numunelerde korozyon gözlenmemiş ve bant uygulaması sonrası boyada kalkma olmamıştır. Numunelerin sınıflandırması ISO 2409:2013-2a-0 şeklindedir.



Şekil 4.12: Bir hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.



Şekil 4.13: İki hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.



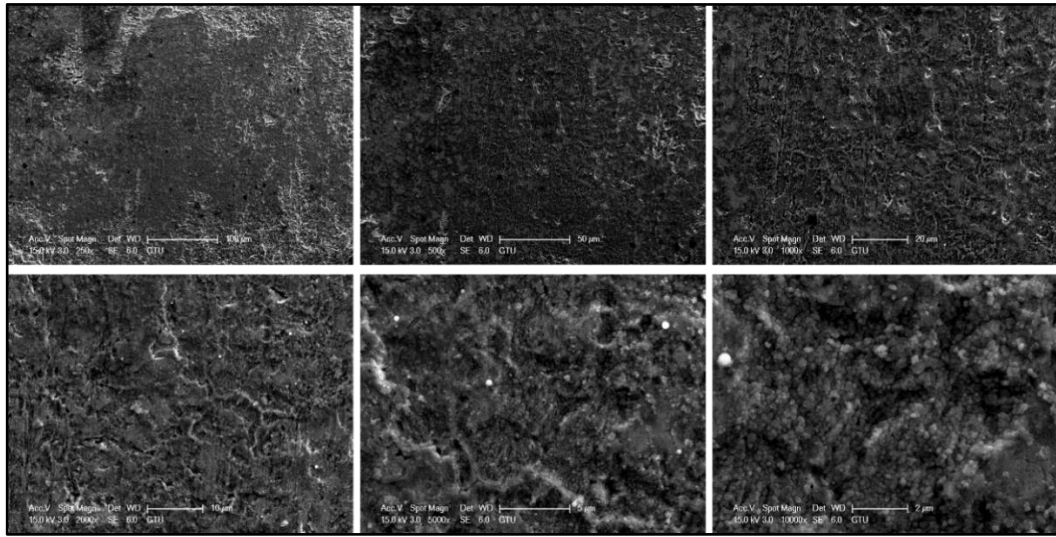
Şekil 4.14: Üç hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune.

4.3. SEM, EDS Analizi ve Yüzey Temas Açısı Ölçümü

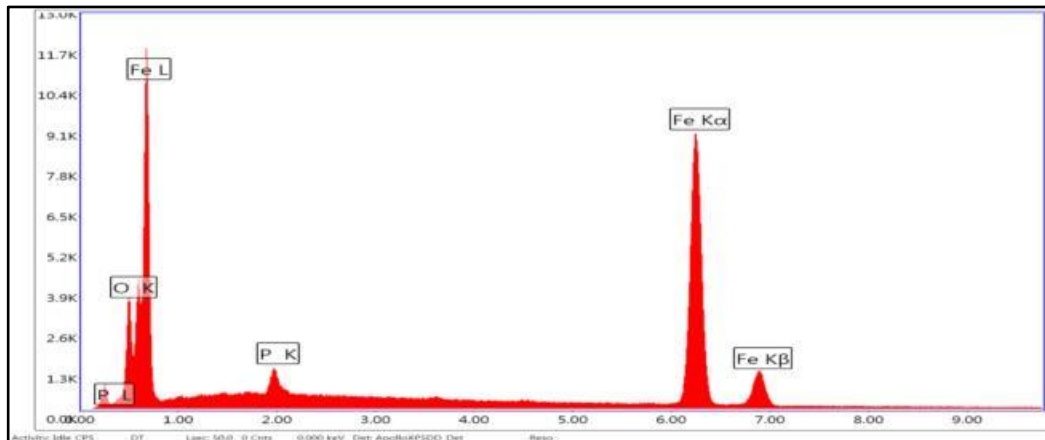
SEM ve EDS analizi ile iki farklı dönüşüm kaplaması ile kaplanmış numunelerdeki kaplama oluşumu incelenmiştir. Korozyon testlerinin etkisinin incelenmesi için test adımlarında altlık metal, dönüşüm kaplaması, toz boya kaplaması kesiti incelenip sınıflandırmaya göre oluşan değişimler ve korozyon ürünleri incelenmiştir. Numuneler kesme cihazı ile incelenmeye uygun boyutta kesildikten sonra bakalit ile

kalıplanmıştır. Yüzey parlatma işlemi yapıldıktan sonra yüzey %4 nital çözeltisi ile 10 saniye boyunca dağlanıp saf su ile durulanmıştır.

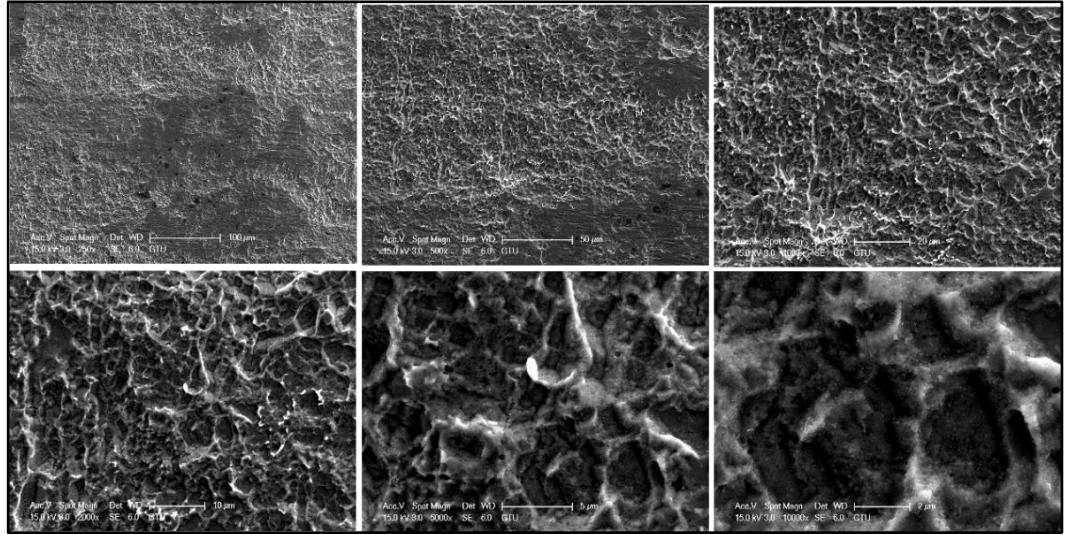
Yapılan SEM incelemesi ve EDS analizi sonrasında kaplamaların yüzeyde başarılı bir şekilde oluşturulduğu saptanmıştır. **Şekil 4.15**'te demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde 2 µm ölçeklendirmede demir fosfat oluşumu gözlemlenmiştir. **Şekil 4.17**'de zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı yüzeyin SEM görüntülerinde 2 µm ölçeklendirmede demir fosfata göre kaplamanın nano boyutta oluştuğu görülmüştür. Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı yüzeyin demir fosfat dönüşüm kaplamalı yüzeye göre daha pürüzlü olduğu görülmüştür.



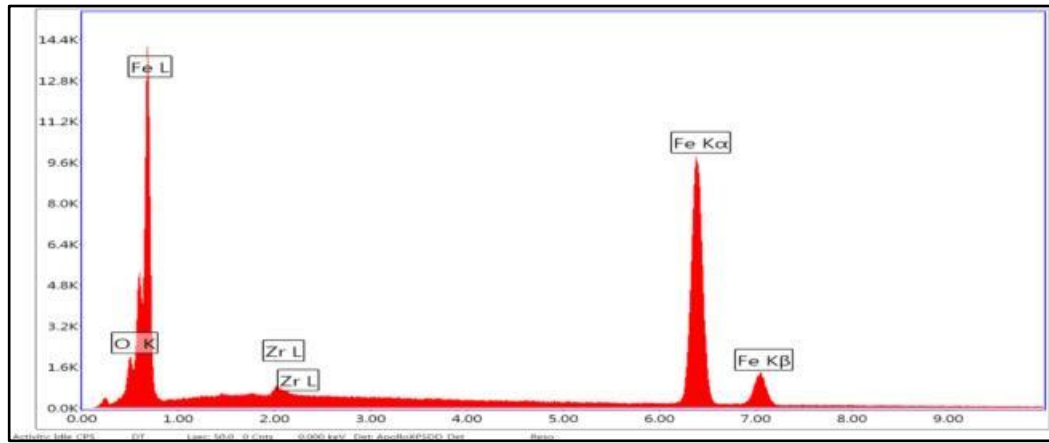
Şekil 4.15: Demir fosfat dönüşüm kaplamalı yüzeyin SEM görüntüleri.



Şekil 4.16: Demir fosfat dönüşüm kaplamalı yüzeyin EDS analizi.



Şekil 4.17: Zirkon esaslı dönüşüm kaplamalı yüzeyin SEM görüntüleri.



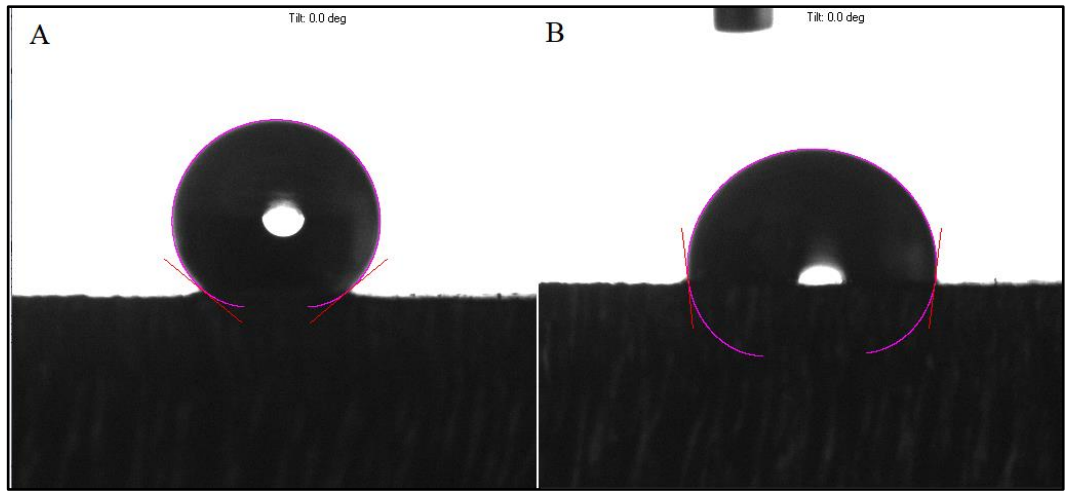
Şekil 4.18: Zirkon esaslı dönüşüm kaplamalı yüzeyin EDS analizi.

Tablo 4.3: Demir fosfat ve zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune yüzeylerinin EDS ile elementel analizleri.

Demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune		Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune	
Element	Atom Ağırlığı (%)	Element	Atom Ağırlığı (%)
O K	6.76	O K	3.87
P K	1.66	Zr L	0.93
Fe K	91.57	Fe K	95.2

SEM ile incelenen kaplamaların yüzey özelliklerinin daha iyi saptanabilmesi için incelenen numunelerin yüzey temas açısı ölçülmüştür. 50x50x3,5 mm boyutunda plakalar hazırlanarak, plakaların her iki yüzeyi ilgili dönüşüm kaplaması ile kaplanmış, elektro statik toz boya prosesi öncesi alınmıştır. Numuneler üzerinde 5 farklı noktadan ölçüm alınarak ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

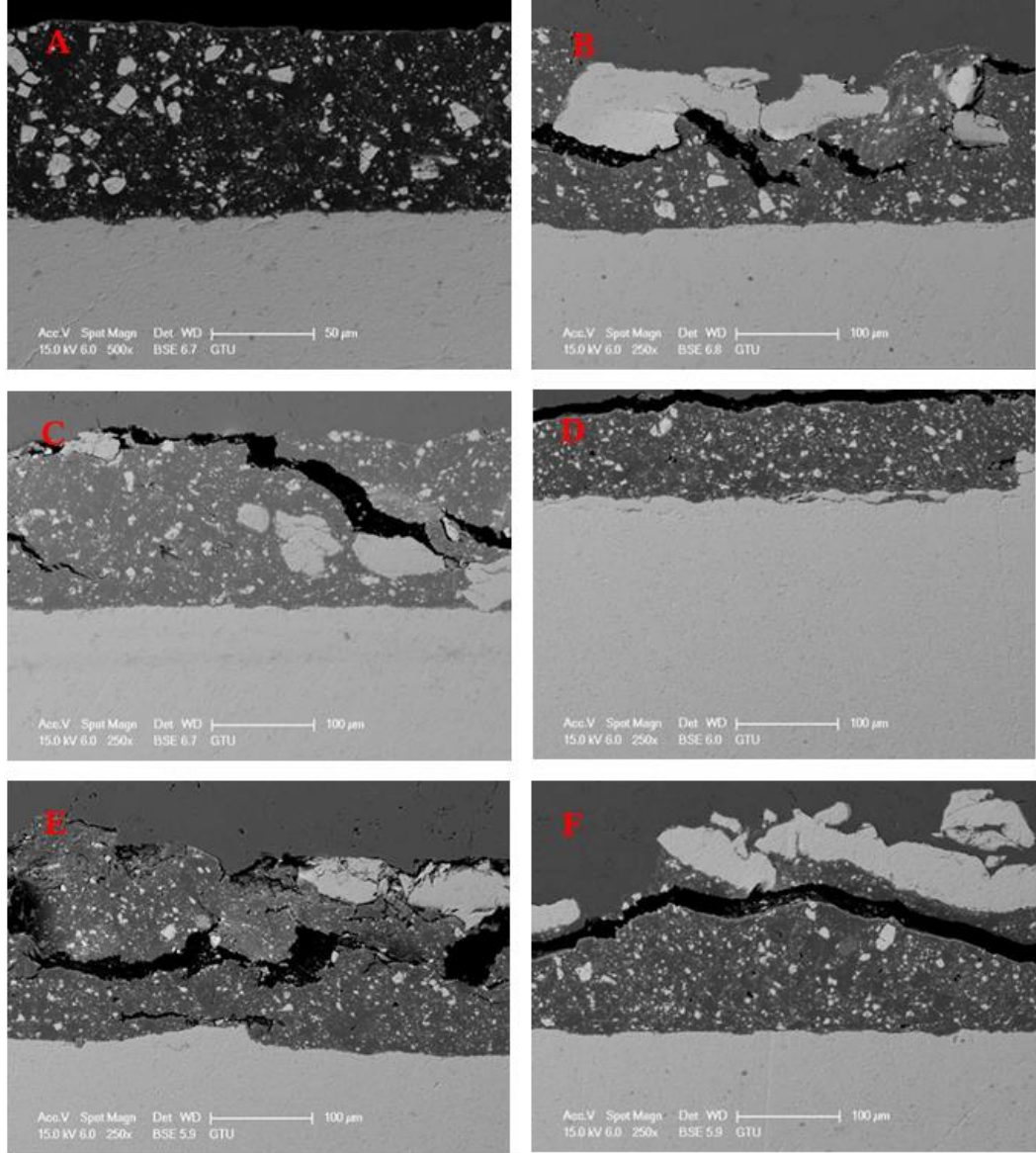
Şekil 4.19' da görüldüğü üzere demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunede temas açısı $139^\circ \pm 1$ olarak ölçülürken, zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numunede temas açısı $97^\circ \pm 1$ olarak ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı yüzeyin demir fosfat dönüşüm kaplamalı yüzeye göre daha hidrofilik davrandığı görülmüş, yüzey enerjisinin daha fazla olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.19: Numunelerde yüzey temas açısı ölçümleri. (A) Demir fosfat dönüşüm kaplaması ve (B) Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması.

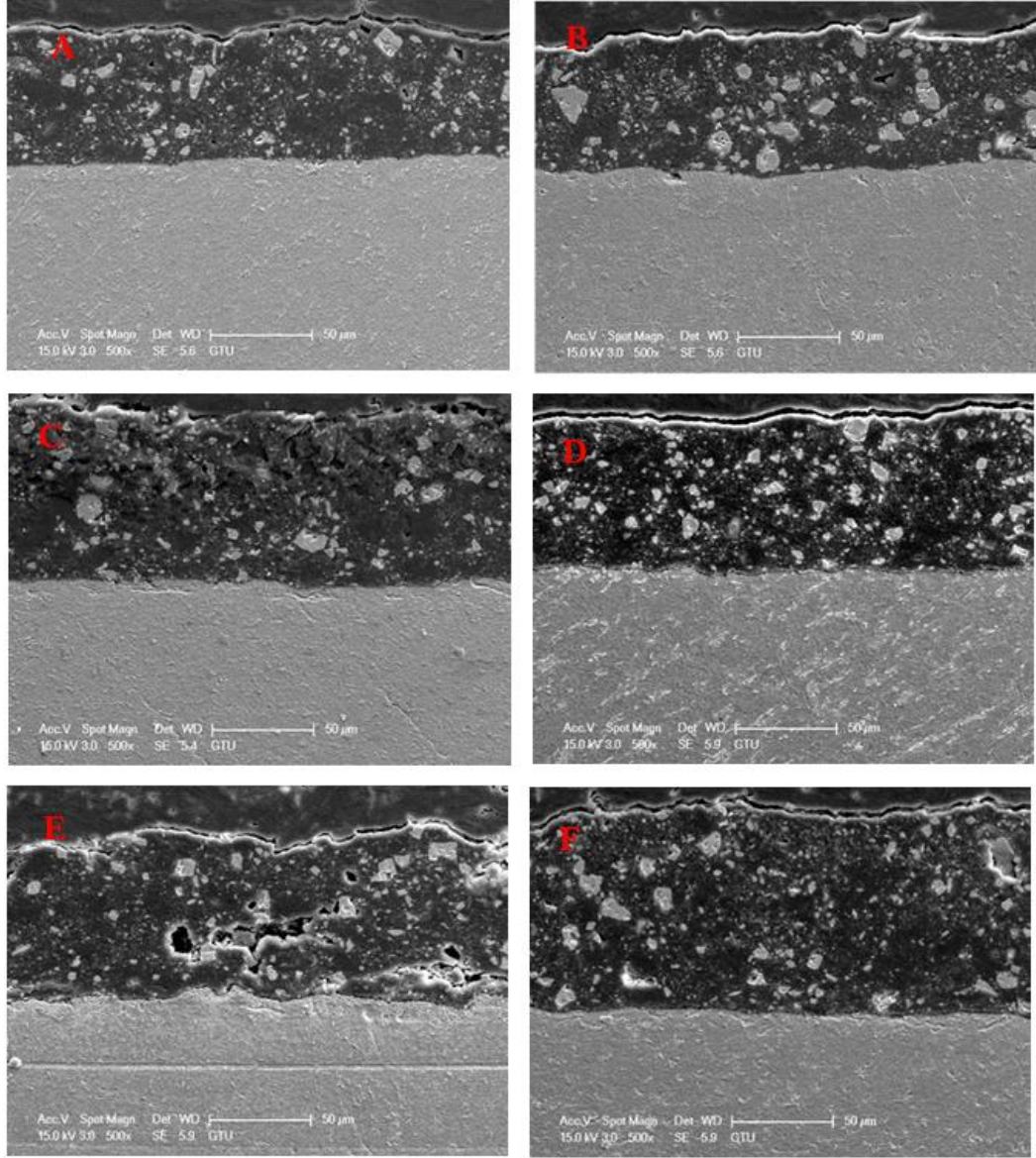
Şekil 4.20' de görüldüğü üzere ISO 9227 testine maruz kalan demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunelerde test süresi arttıkça SEM görüntülerinde (**Şekil 4.20 A**, **Şekil 4.20 B**, **Şekil 4.20 C**) toz boya tabakasında çatlak oluşumu ve yüzeyde korozyon çukurları oluştuğu görülmüştür.

Şekil 4.20' de görüldüğü üzere, VDA 233/102 testine maruz kalan demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunelerde test süresi arttıkça SEM görüntülerinde (**Şekil 4.20 D**, **Şekil 4.20 E**, **Şekil 4.20 F**) toz boya tabakasında çatlak oluşumu ve yüzeyde korozyon çukurları oluştuğu görülmüştür. SEM görüntüleri ISO 9227 testi uygulanmış numunelerin görüntüleri ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.20: Demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunelerin SEM kesit görüntüleri. (A) 0 saat, (B) 200 saat ve (C) 400 saat ISO 9227 testi, (D) Bir hafta, (E) İki hafta ve (F) Üç hafta VDA 233/102 testi.

Şekil 4.21’ de görüldüğü üzere zirkonyum esaslı dönüşüm kaplaması kullanılan numunelerin SEM görüntülerinde, gerek ISO 9227 testi sonrası (Şekil 4.21 A, Şekil 4.21 B, Şekil 4.21 C) ve gerek VDA 233/102 testi sonrası (Şekil 4.21 D, Şekil 4.21 E, Şekil 4.21 F), demir fosfat dönüşüm kaplaması kullanan numunelere göre çatlak ve yüzeyde korozyon çukurları daha az görülmüştür.



Şekil 4.21: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numunelerin SEM kesit görüntüleri. (A) 0 saat, (B) 200 saat ve (C) 400 saat ISO 9227 testi, (D) Bir hafta, (E) İki hafta ve (F) Üç hafta VDA 233/102 testi

4.4. Pin-On-Disk Testi

Numunelerin yüzeyindeki sürtünme katsayısı değişimi ve kaplama aşınmasının karakterizasyonu için tribolojik test olarak pin-on-disk testi kullanılmıştır. Numuneler 20mm x 10mm boyutlarında kesildikten sonra **Tablo 4.4**'te verilen parametrelerle test edilmiştir. Test parametreleri belirlenirken 200 saat ISO 9227 testine tabi tutulmuş numuneler ve 2 haftalık VDA 233/102 testine tabi tutulmuş numuneler kullanılmıştır.

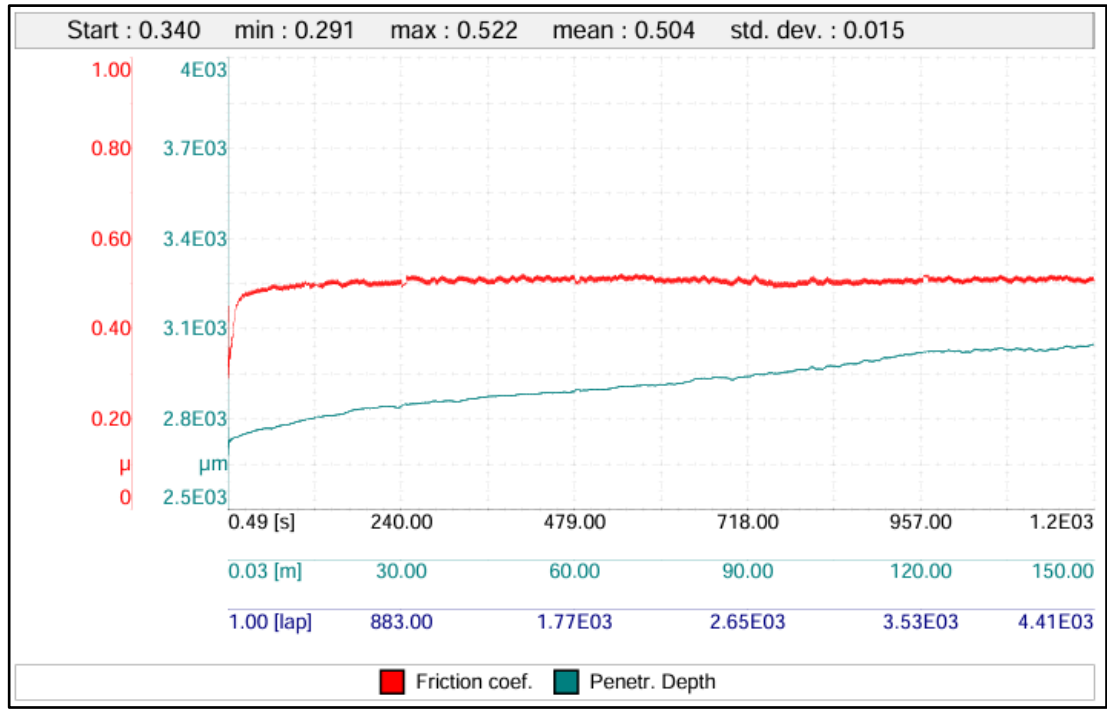
Numuneler üzerinde ön denemeler yapılarak aşınma görülen ve sürtünme katsayısının bir süre sonra sabitlendiği parametreler tercih edilmiştir. Pin-on-disk testi için test parametreleri ortam şartlarına, kaplama çeşidine, altlık metal çeşidine göre değiştiği için parametre belirleme işlemi yapılmıştır.

Tablo 4.4: Pin-On-Disk test parametreleri.

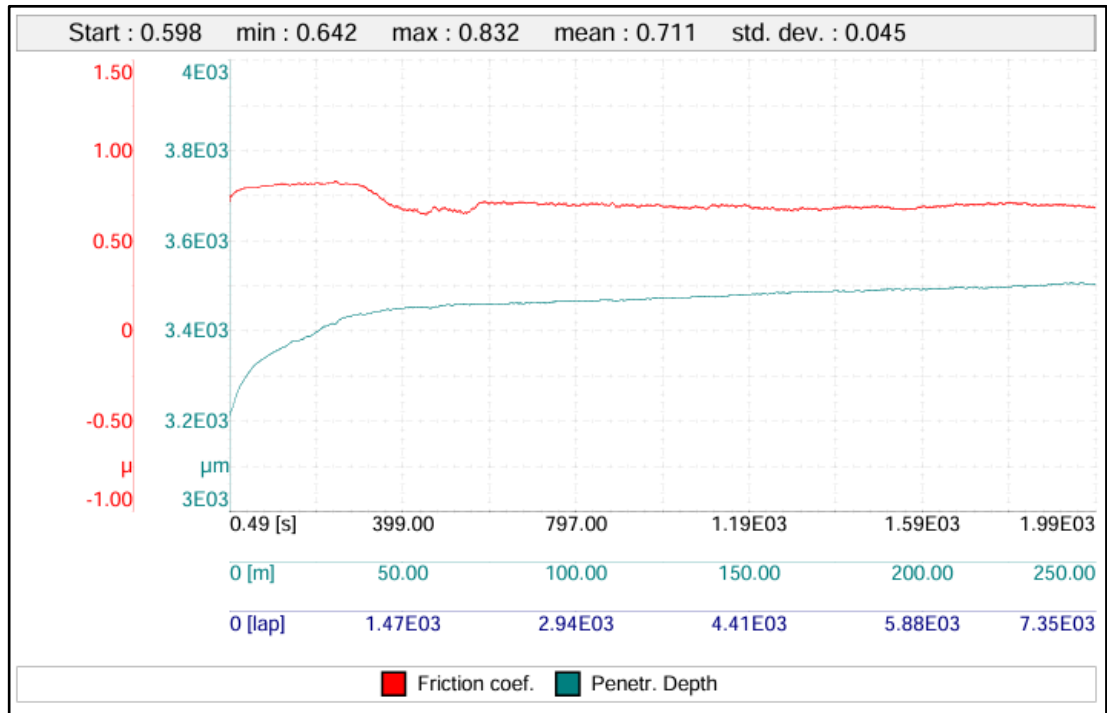
Lineer Hız	20 cm/s
Yük	15 N
Mesafe	250 m
Bilye	Al ₂ O ₃
Bilye Çapı	6 mm
Sıcaklık	25 °C
Nem	% 55

Şekil 4.22'te görülen korozyon testine tabi tutulmamış zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune grafiği incelendiği zaman yüzeydeki aşınma miktarı lineere yakın artmış ve sürtünme katsayısı test başlangıcından kısa bir süre sonra lineere yakın ilerlemiştir. **Şekil 4.28**'te görülen korozyon testine tabi tutulmamış demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune de benzer bir şekilde aşınma miktarı lineere yakın bir şekilde artmış; fakat sürtünme katsayısı grafiği incelendiği zaman dalgalanmalar görülmüştür. Yüzeyde bulunan epoksi toz boya, zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune yüzeye demir fosfat dönüşüm kaplamalı numuneye göre daha homojen dağıldığı için bu fark ortaya çıkmıştır.

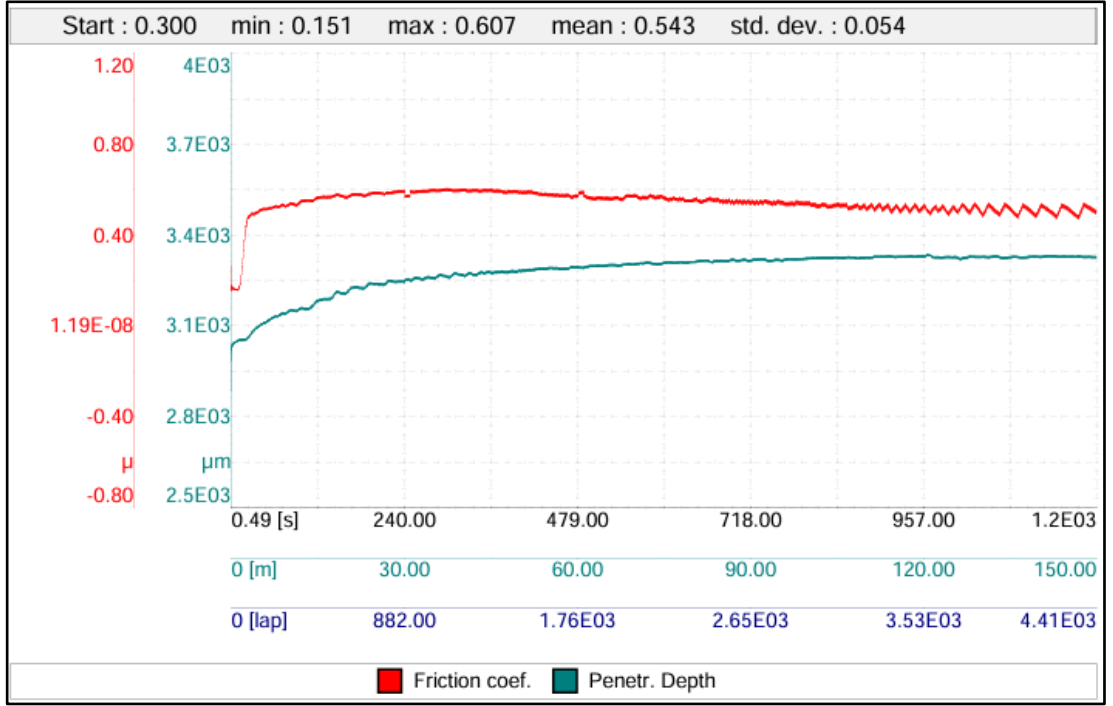
Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numuneler için **Şekil 4.23** ve **Şekil 4.24** incelendiği zaman 200 saat ISO 9227 testi sonrası sürtünme katsayısında bir artış gözlenmiş; fakat 400 saat sonunda korozyon testine tabi tutulmamış numuneye benzer bir sürtünme katsayısı gözlenmiştir. Numune yüzeyinde korozyona bağlı oluşan süreksizlikler 200 saat sonunda sürtünme katsayısında artışa neden olmuş ve 400 saat sonrasında doygunluğa ulaştığı için katsayıda düşüş olmuştur. Aşınma miktarları 2 grafik içinde yakın ilerlemiştir.



Şekil 4.22: Zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.



Şekil 4.23: 200 saat ISO 9227 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.

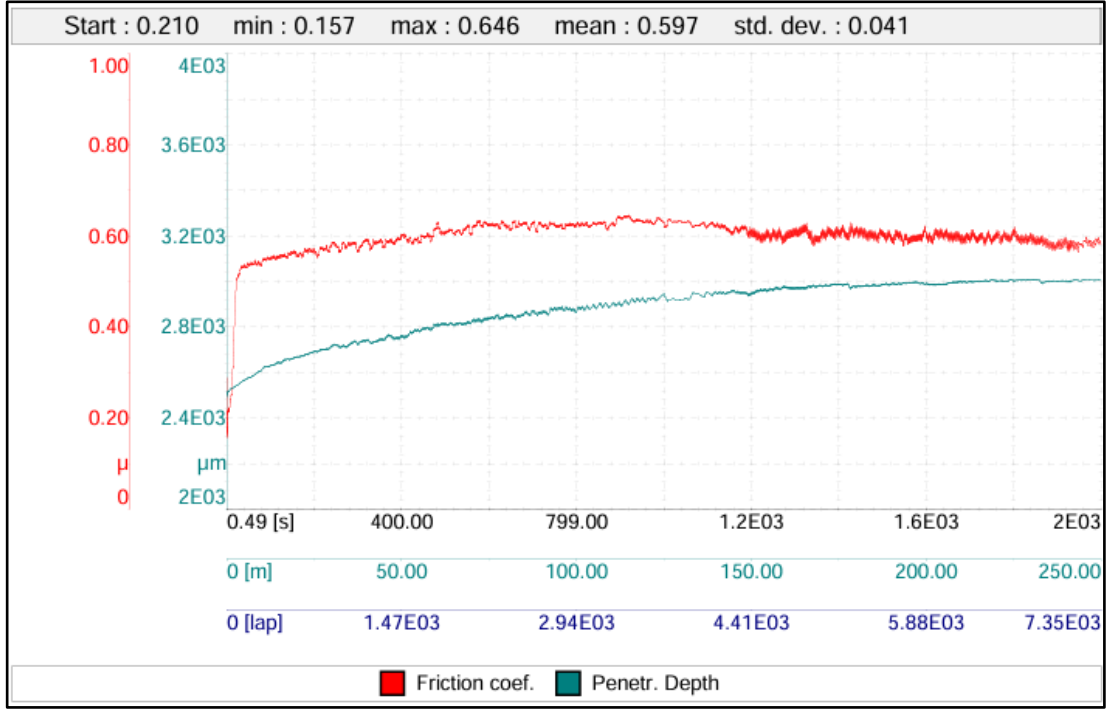


Şekil 4.24: 400 saat ISO 9227 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.

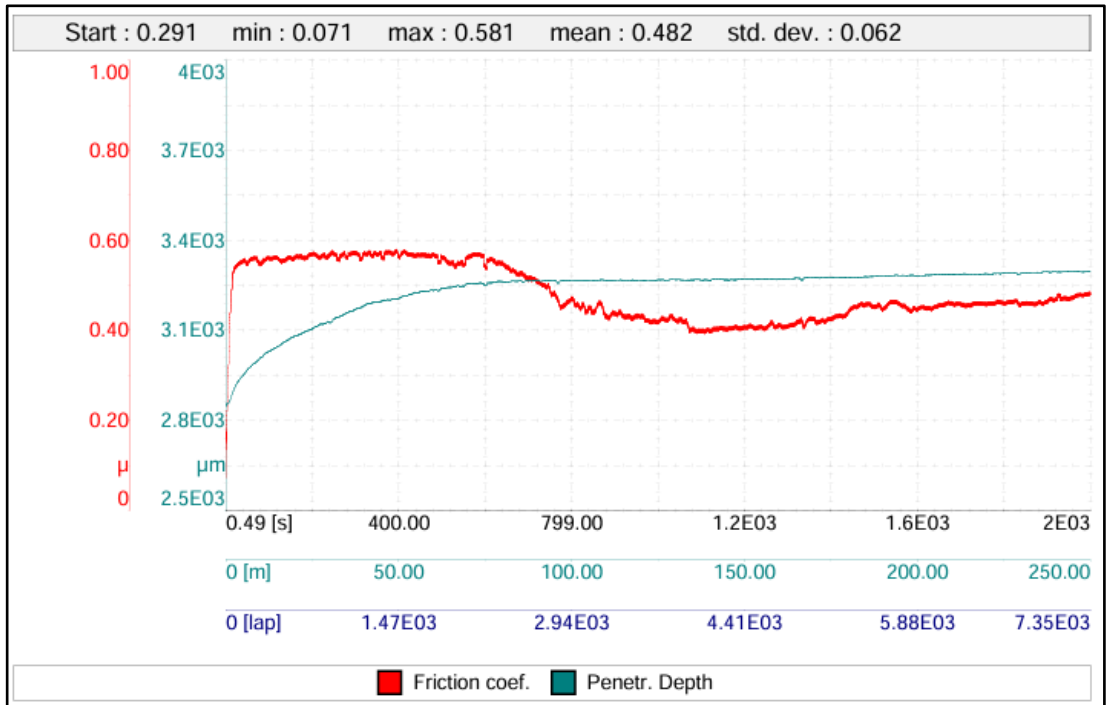
Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 incelendiği zaman VDA 233/102 testinde hafta sayısı arttıkça ortalama sürtünme katsayısı benzer şekilde korozyon testi uygulanmamış numuneye yakın değerler ölçülmüştür. Ancak, testin başlangıcındaki dalgalanmaların azaldığı ve sürtünme katsayısının daha stabil hale geldiği görülmüştür. Bu durum, korozyonun neden olduğu yüzey değişimlerinin belirli bir süre sonra dengeye ulaştığını ve sürtünme davranışını daha az etkilediğini göstermektedir.

Yapılan incelemeler sonucu zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numunelerin ISO 9227 testi uygulanmış numunelerinde VDA 233/102 testi uygulanmış numunelerine göre sürtünme katsayısında dalgalanma ve aşınma miktarında artış daha fazla görülmüştür.

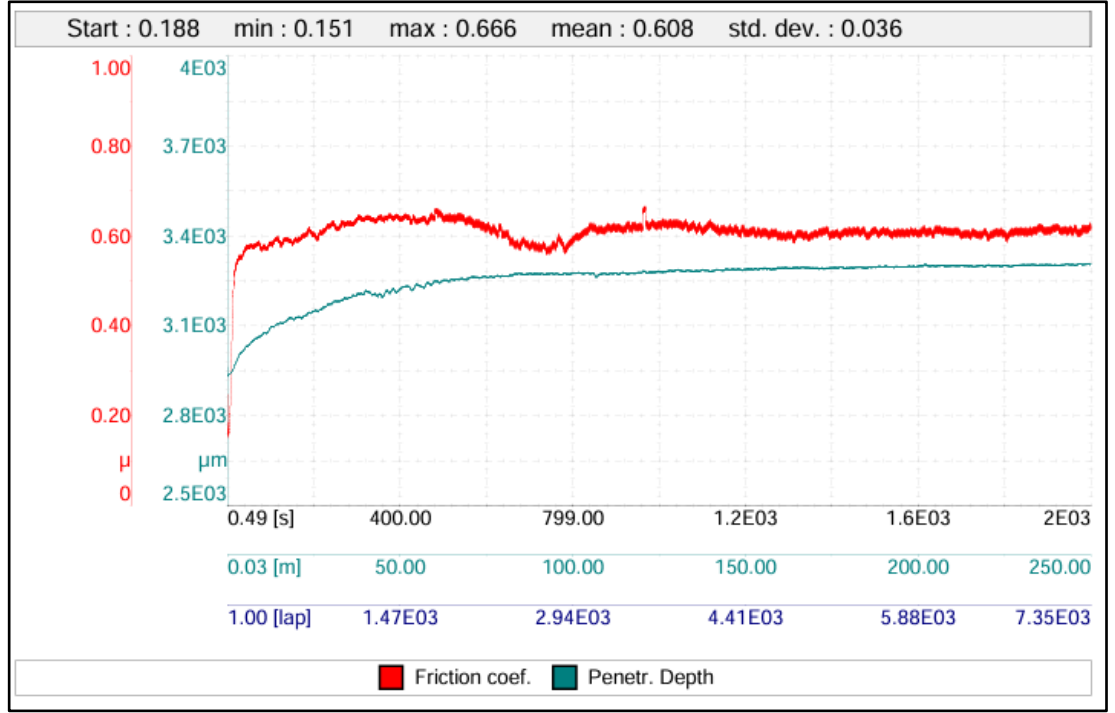
Demir fosfat dönüşüm kaplamalı numuneler için Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 incelendiği zaman, sürtünme katsayısı değerlerinde belirgin bir değişiklik görülmemiş; aşınma miktarında test sonuna doğru kaplamada oluşan çatlaklar nedeniyle dalgalanmalar olmuştur. Demir fosfat dönüşüm kaplamalı numuneler, zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numunelere göre ISO 9227 testinden daha az etkilenmişlerdir.



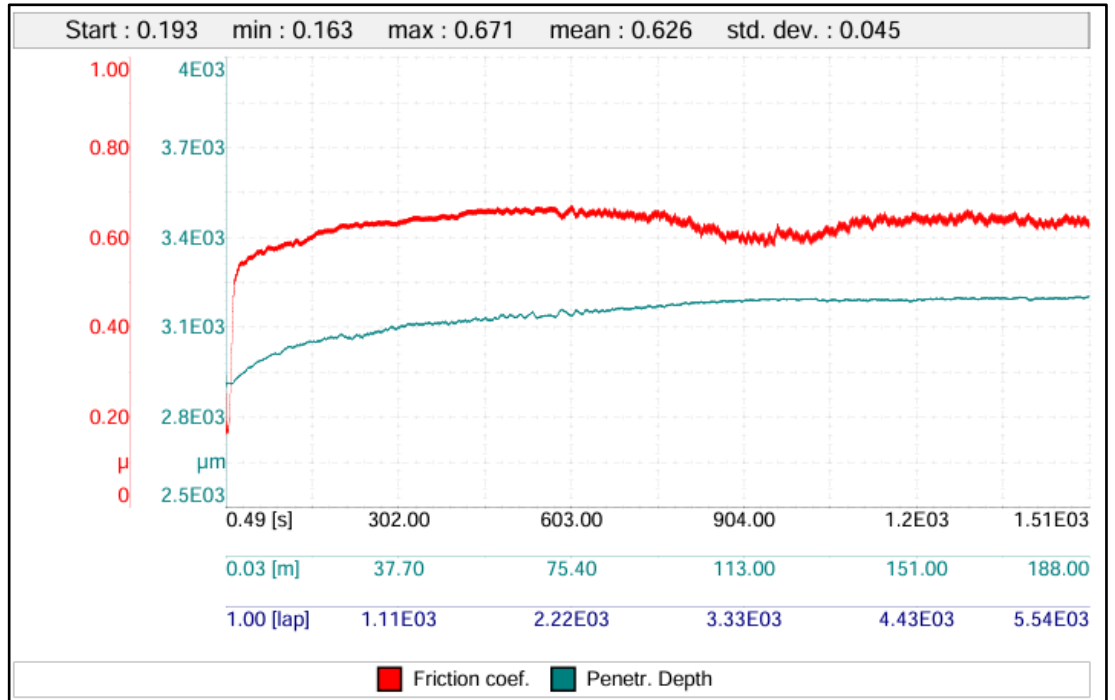
Şekil 4.25: Bir hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.



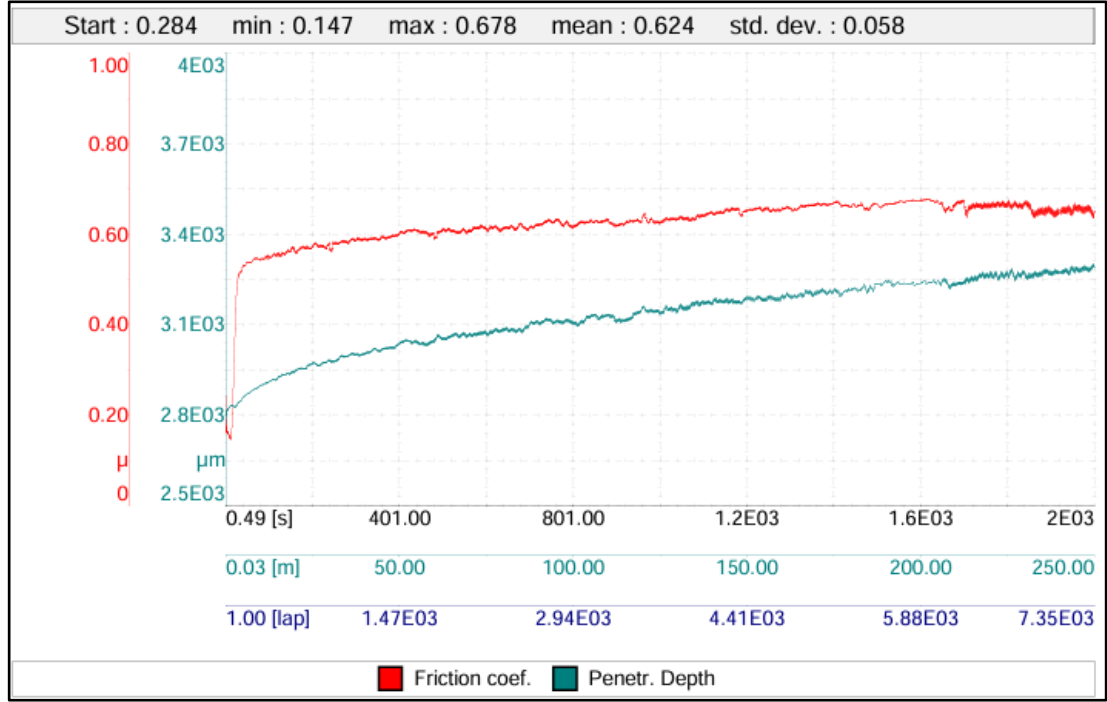
Şekil 4.26: İki hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.



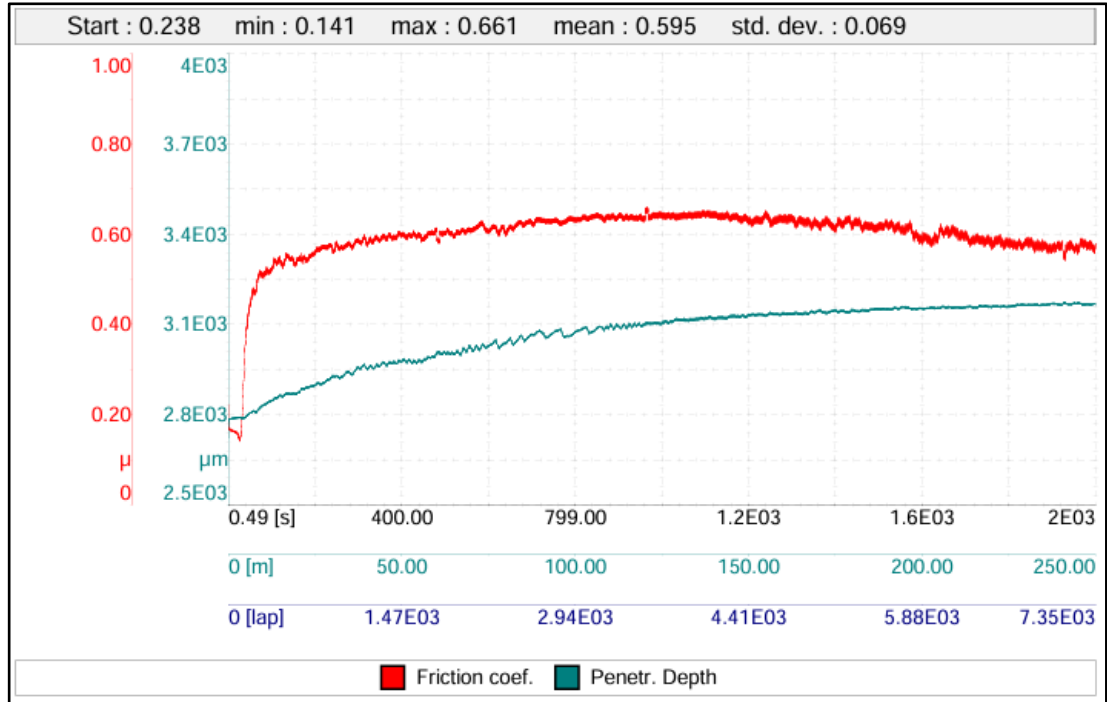
Şekil 4.27: 3 hafta VDA 233/102 - zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.



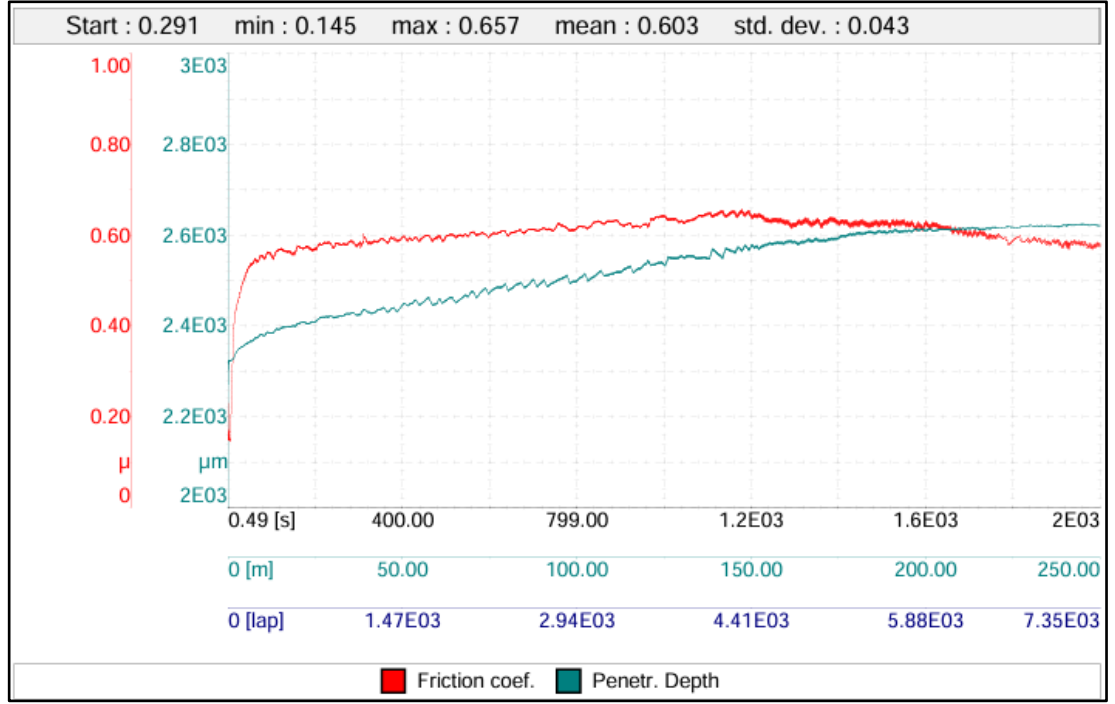
Şekil 4.28: Demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.



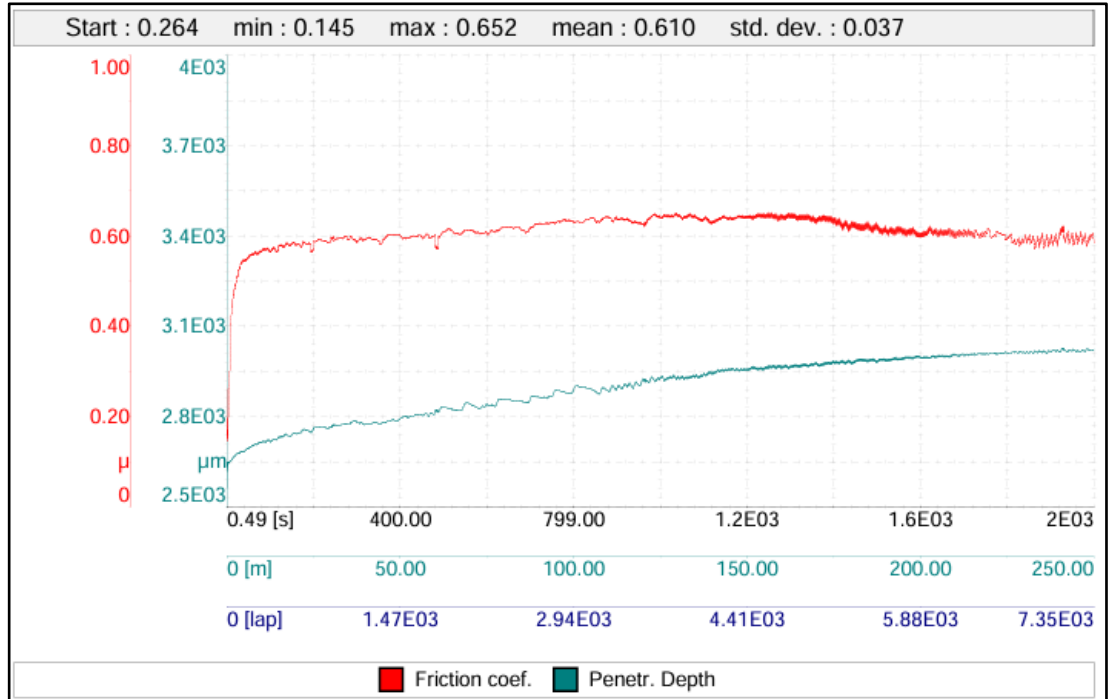
Şekil 4.29: 200 saat ISO 9227 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.



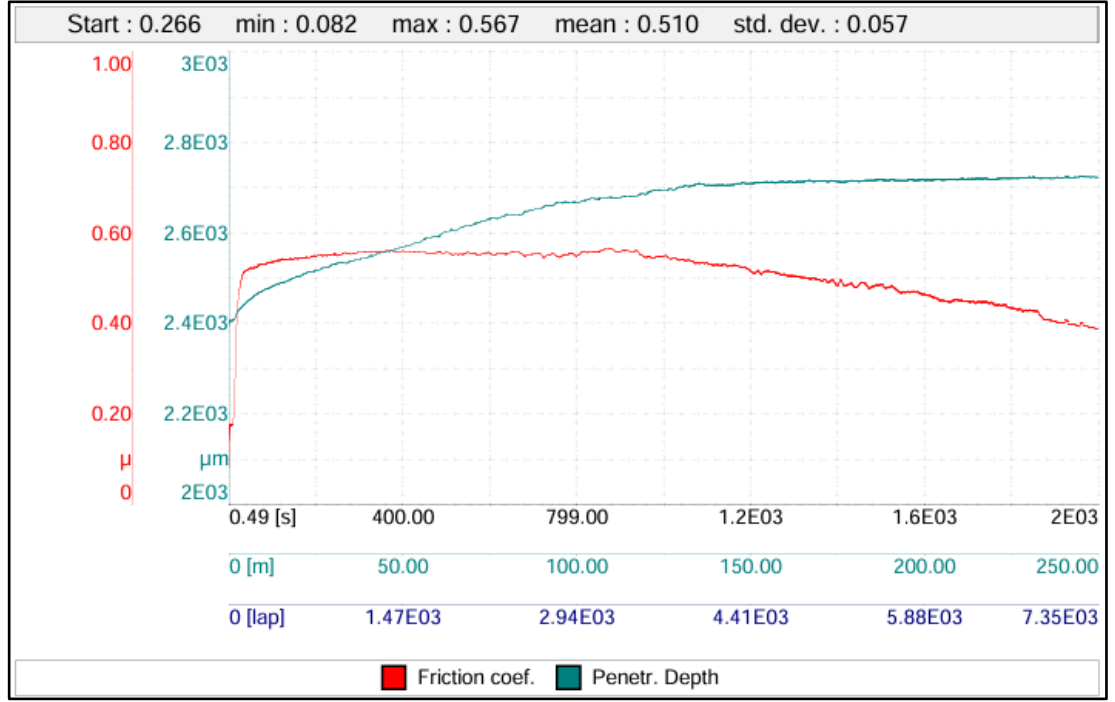
Şekil 4.30: 400 saat ISO 9227 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.



Şekil 4.31: Bir hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.



Şekil 4.32: İki hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.



Şekil 4.33: Üç hafta VDA 233/102 - demir fosfat dönüşüm kaplamalı numune pin-on-disk testi grafiği.

Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 incelendiğinde VDA 233/102 testine maruz kalmış demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunelerde sürtünme katsayısı üç hafta test uygulanmış numunede düşmüş, aşınma miktarı ISO 9227 testine göre lineer değil daha parabolik artış sonrası lineerleşmiştir.

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışma kapsamında, demir fosfat ve zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamaları kullanılarak DD12 çeliğinin korozyon davranışı incelenmiştir. Numuneler dönüşüm kaplaması uygulaması sonrası elektro-statik toz boya ile boyanmış ve 400 saate kadar ISO 9227 nötr tuz testine ve 500 saate kadar VDA 233/102 çevrimli korozyon testinin döngülerine maruz bırakılmıştır. Korozyon testine tabi tutulan numuneler, sektörde kullanılan ISO görsel değerlendirme standardı, çapraz kesme testi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüzey temas açısı, pin-on-disk aşınma testi ve boya kalınlık ölçümü gibi metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

Demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunede aynı proses parametrelerinde zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numunelere göre oluşan boya kalınlığı daha az ve yüzey homojenliği daha kötüdür. İncelenen SEM görüntülerinde demir fosfat dönüşüm kaplamasının daha büyük taneli ve zirkonyum esaslı kaplamaya göre daha düzensiz dağıldığı görülmüştür.

Görsel muayene ve çapraz kesme testi sonucunda demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunelerde ISO 9227 testinde VDA 233/102 testine göre korozyon dayanımı ve adezyon özelliklerinin korunmasının daha iyi olduğu görülmüştür. Yüzey temas açısı ise zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı yüzeyde daha düşük olarak ölçülmüş ve yüzey enerjisinin demir dönüşüm kaplamasına göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla organik toz boya ile arasındaki adezyon kuvvetinin daha yüksek olacağı saptanmıştır.

Görsel muayene ve çapraz kesme testi sonucunda zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numunelerde ISO 9227 testinde VDA 233/102 testine göre korozyon dayanımı ve adezyon özelliklerinin korunmasının daha kötü olduğu görülmüştür.

Pin-on-disk testinde VDA 233/102 testi uygulanmış demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunelerde ISO 9227 testi uygulanmış demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunelere göre aşınma direncinde düşüş görülmüştür.

Pin-on-disk testinde VDA 233/102 testine maruz kalmış zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı numunelerde demir fosfat dönüşüm kaplamalı numunelere göre aşınma

derinliğinin daha az olduğu görülmüştür. Kaplamanın ve elektro-statik toz boyanın yüzeye daha homojen dağılması bu sonuca etki etmiştir.

SEM görüntülerinde demir fosfat dönüşüm kaplamalı ve elektro-statik toz boyalı numunelerde kaplamada yoğun çatlak ve korozyon oyukları gözlemlenirken zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamalı ve elektro statik toz boyalı numunelerde bu durum daha az görülmektedir.

Altlık metal ve dönüşüm kaplaması ilişkisi incelendiğinde SEM görüntülerinde zirkonyum esaslı dönüşüm kaplamasının metal yüzeyinde demir fosfat dönüşüm kaplamasına göre daha küçük taneli ve homojen dağıldığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] M. Chigondo ve F. Chigondo, "Recent natural corrosion inhibitors for mild steel: an overview," *Journal of Chemistry*, vol. 2016, Art. no. 6208937, 2016.
- [2] P. Jovičević-Klug, M. Jovičević-Klug, and L. Tóth, "Mechanical, Corrosive, and Tribological Degradation of Metal Coatings and Modified Metallic Surfaces," *Coatings*, vol. 12, no. 7, p. 886, 2022.
- [3] X. Wang, L. Chen, F. Yang, Q. Xiang, and J. Liu, "Corrosion inhibition mechanism and extraction technology of plant corrosion inhibitors: a review," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 37, no. 21, pp. 2919-2943, 2023.
- [4] N. Ismail, "A review on application of marine algae as green corrosion inhibitors in acid medium", *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 60, no. 4, p. 409-416, 2022.
- [5] S. Al-Juaid, "Inhibition of corrosion of carbon steel 1018 in acid medium with ethoxylated aliphatic alcohols", *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 47, no. 1, p. 58-65, 2011.
- [6] A. El-Shamy and M. Bar, "Ionic liquid as water soluble and potential inhibitor for corrosion and microbial corrosion for iron artifacts", *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 0, no. 0, p. 0-0, 2021.
- [7] S. Kharaji, "Self-healing coatings", 2023.
- [8] A. Popoola, O. Olorunniwo, & O. Ige, "Corrosion resistance through the application of anti- corrosion coatings", 2014.
- [9] R. Zeng, Z. Yin, X. Chen, & D. Xu, "Corrosion types of magnesium alloys", 2018.
- [10] T. Almubarak, "Perspective chapter: downhole corrosion in the oilfield", 2024.
- [11] B. Brycki, I. Kowalczyk, A. Szulc, O. Kaczerewska, & M. Pakiet, "Organic corrosion inhibitors", 2018.
- [12] M. Rivetti, J. Neto, N. Júnior, & D. Ribeiro, "Corrosion inhibitors for reinforced concrete", 2018.

- [13] H. Gao, S. Zhang, C. Liu, J. Xu, & J. Li, "Phytic acid conversion coating on az31b magnesium alloy", *Surface Engineering*, vol. 28, no. 5, p. 387-392, 2012.
- [14] L. Li, B. Whitman, & G. Swain, "Characterization and performance of a zr/ti pretreatment conversion coating on aa2024-t3", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 6, p. C279-C284, 2015.
- [15] Y. Yang, C. Tsai, Y. Huang, & C. Lin, "Formation mechanism and properties of titanate conversion coating on az31 magnesium alloy", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, no. 5, p. C226-C232, 2012.
- [16] M. Uddin, C. Hall, & P. Murphy, "Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable mg and mg-based alloy implants", *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 16, no. 5, p. 053501, 2015.
- [17] L. Li, X. Wang, Q. Tang, S. Chen, Z. Zhu, & L. Xu, "Surface characterization of growth process for cerium conversion coating on magnesium alloy and its anticorrosion mechanism", *Surface and Interface Analysis*, vol. 46, no. 8, p. 556-563, 2014.
- [18] N. Kumar, S. Chethan, & T. Nikhil, "A review on friction stir processing over other surface modification processing techniques of magnesium alloys", *Functional Composites and Structures*, vol. 4, no. 1, p. 015006, 2022.
- [19] Y. Pan, "Preparation and characterization of mg-p coatings on mg-zn-y-nd alloy for corrosion protection", *Journal of Physics Conference Series*, vol. 2639, no. 1, p. 012033, 2023.
- [20] D. P. Burduhos-Nergis, A. M. Cazac, A. Corabieru, E. Matcovschi, and C. Bejinariu, "Characterization of Zinc and Manganese Phosphate Layers Deposited on the Carbon Steel Surface," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 877, no. 1, p. 012012, Jun. 2020.
- [21] B. Gruss, "Iron Phosphating," *Metal Finishing*, vol. 98, pp. 52-56, 2000.
- [22] D. Burduhos-Nergis, P. Vizureanu, A. Sandu, & C. Bejinariu, "Evaluation of the corrosion resistance of phosphate coatings deposited on the surface of the carbon steel used for carabiners manufacturing", *Applied Sciences*, vol. 10, no. 8, p. 2753, 2020.

- [23] B. Herbáth, K. Kovács, M. Jakab, & É. Makó, "Crystal structure and properties of zinc phosphate layers on aluminum and steel alloy surfaces", *Crystals*, vol. 13, no. 3, p. 369, 2023.
- [24] J. Duszczyk, K. Siuzdak, T. Klimczuk, J. Strychalska-Nowak, & A. Zaleska-Medynska, "Modified manganese phosphate conversion coating on low-carbon steel", *Materials*, vol. 13, no. 6, p. 1416, 2020.
- [25] R. Buchheit and H. Guan, "Formation and characteristics of al–zn hydrotalcite coatings on galvanized steel", *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 1, no. 4, p. 277-290, 2004.
- [26] H. Nikdehghan, A. Amadeh, & A. Honarbakhsh-Raouf, "Effect of substrate heat treatment on morphology and corrosion resistance of zn–mn phosphate coating", *Surface Engineering*, vol. 24, no. 4, p. 287-294, 2008.
- [27] K. Chandrasekaran, S. Nellaippan, K. Ravichandran, & M. Lee, "Improving the reactivity and receptivity of alloy and tool steels for phosphate conversion coatings: role of surface mechanical attrition treatment", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 52, p. 20124-20138, 2014.
- [28] C. Teixeira, E. Alvarenga, W. Vasconcelos, & V. Lins, "Effect of porosity of phosphate coating on corrosion resistance of galvanized and phosphated steels part i: measurement of porosity of phosphate", *Materials and Corrosion*, vol. 62, no. 8, p. 771-777, 2011.
- [29] C. Jiang, Z. Gao, H. Pan, and X. Cheng, "The initiation and formation of a double-layer phosphate conversion coating on steel," *Electrochemistry Communications*, vol. 114, p. 106676, 2020.
- [30] I. Milošev and G. Frankel, "Review—conversion coatings based on zirconium and/or titanium", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 165, no. 3, p. C127-C144, 2018.
- [31] X. Liu, D. Vonk, H. Jiang, K. Kisslinger, X. Tong, M. Ge et al., "Environmentally friendly zr-based conversion nanocoatings for corrosion inhibition of metal surfaces evaluated by multimodal x-ray analysis", *Acs Applied Nano Materials*, vol. 2, no. 4, p. 1920-1929, 2019.

- [32] N. Khun and G. Frankel, "Composition and corrosion protection of hexafluorozirconic acid treatment on steel", *Materials and Corrosion*, vol. 66, no. 11, p. 1215-1222, 2015.
- [33] N. Khun and G. Frankel, "Effect of hexafluorozirconic acid pretreatment on cathodic delamination of epoxy coatings from steel substrates", *Corrosion*, vol. 71, no. 3, p. 277-284, 2015.
- [34] T. Lostak, S. Krebs, A. Maljusch, T. Gothe, M. Giza, M. Kimpelet al., "Formation and characterization of Fe^{3+}/Cu^{2+} -modified zirconium oxide conversion layers on zinc alloy coated steel sheets", *Electrochimica Acta*, vol. 112, p. 14-23, 2013.
- [35] V. Moreira, Á. Meneguzzi, E. Jiménez-Piqué, C. Alemán, & E. Armelín, "Aluminum protection by using green zirconium oxide layer and organic coating: an efficient and adherent dual system", *Sustainability*, vol. 13, no. 17, p. 9688, 2021.
- [36] D. Mi and C. Yang, "Formation and characterisation of zirconium-based conversion coating on steel," *Surface Engineering*, vol. 33, no. 4, pp. 263-269, 2017.
- [37] A. Ferrarotti, "Simulation of corrosion phenomena in automotive components: a case study", *Materials*, vol. 16, no. 15, p. 5368, 2023.
- [38] N. LeBozec, D. Thierry, P. Calve, C. Favennec, J. Pautasso, & C. Hubert, "Performance of marine and offshore paint systems: correlation of accelerated corrosion tests and field exposure on operating ships", *Materials and Corrosion*, vol. 66, no. 3, p. 215-225, 2013.
- [39] N. LeBozec, N. Blandin, & D. Thierry, "Accelerated corrosion tests in the automotive industry: a comparison of the performance towards cosmetic corrosion", *Materials and Corrosion*, vol. 59, no. 11, p. 889-894, 2008.
- [40] N. LeBozec, A. LeGac, & D. Thierry, "Corrosion performance and mechanical properties of joined automotive materials", *Materials and Corrosion*, vol. 63, no. 5, p. 408-415, 2011.
- [41] F. Jiang, M. Hirohata, J. Liu, & K. Ojima, "Application of accelerated cyclic test with synthetic ocean water salt-deposition process to the evaluation on corrosion characteristics of weathering steel", *Corrosion Engineering Science and Technology*

the International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control, vol. 57, no. 3, p. 280-289, 2022.

[42] M. Yasir, G. Mori, H. Wieser, M. Schattenkirchner, & M. Hognl, "A new testing method for lifetime prediction of automotive exhaust silencers", International Journal of Corrosion, vol. 2011, p. 1-5, 2011.

[43] S. Suga, "Report on the results from the iso/tc 156/wg 7 international round robin test programme on iso 9227 salt spray tests", Journal of the Surface Finishing Society of Japan, vol. 56, no. 1, p. 28, 2005.

[44] H. Kania, M. Saternus, J. Kudláček, & J. Svoboda, "Microstructure characterization and corrosion resistance of zinc coating obtained in a zn-alnibi galvanizing bath", Coatings, vol. 10, no. 8, p. 758, 2020.

[45] O. Girčienė, L. Gudavičiūtė, R. Juškėnas, & R. Ramanauskas, "Corrosion resistance of phosphated zn–ni alloy electrodeposits", Surface and Coatings Technology, vol. 203, no. 20-21, p. 3072-3077, 2009.

[46] I. Stojanović, V. Šimunović, V. Alar, & F. Kapor, "Experimental evaluation of polyester and epoxy–polyester powder coatings in aggressive media", Coatings, vol. 8, no. 3, p. 98, 2018.

[47] A. Dong, B. Li, Y. Lu, G. Zhu, H. Xing, D. Shuet al., "Effect of mg on the microstructure and corrosion resistance of the continuously hot-dip galvanizing zn-mg coating", Materials, vol. 10, no. 8, p. 980, 2017.

[48] Y. Castro, E. Özmen, & A. Durán, "Integrated self-healing coating system for outstanding corrosion protection of aa2024", Surface and Coatings Technology, vol. 387, p. 125521, 2020.

[49] F. Pastorek, M. Štrbák, D. Kajánek, M. Jacková, J. Pastorková, & Z. Florková, "Corrosion behaviour of preserved peo coating on az31 magnesium alloy", Communications - Scientific Letters of the University of Zilina, vol. 23, no. 2, p. B76-B88, 2021.

[50] S. Zheng, X. Zhang, & X. Zhao, "Experimental investigation on seismic performance of corroded steel columns in offshore atmospheric environment", The Structural Design of Tall and Special Buildings, vol. 28, no. 4, 2018.

- [51] T. Prošek, N. Bozec, & D. Thierry, "Application of automated corrosion sensors for monitoring the rate of corrosion during accelerated corrosion tests", *Materials and Corrosion*, vol. 65, no. 5, p. 448-456, 2012.
- [52] S. Kim, W. Yang, & S. Kim, "Effects of the combined addition of zn and mg on corrosion behaviors of electropainted alsi-based metallic coatings used for hot-stamping steel sheets", *Materials*, vol. 13, no. 15, p. 3379, 2020.
- [53] X. Zhang, I. Wallinder, & C. Leygraf, "Atmospheric corrosion of zn–al coatings in a simulated automotive environment", *Surface Engineering*, vol. 34, no. 9, p. 641-648, 2018.
- [54] F. Peltier and D. Thierry, "Development of reliable accelerated corrosion tests for aluminum alloys used in the aerospace industry", *Corrosion*, vol. 79, no. 9, p. 1006-1016, 2023.
- [55] A. Kodet, R. Lobnig, & M. Bayer, "Development of a methodology to evaluate corrosive creepage using a survival and reliability analysis model", *Materials and Corrosion*, vol. 68, no. 12, p. 1333-1337, 2017.
- [56] J. Lilko, M. Kotus, M. Baráth, & R. Drlička, "Corrosion evaluation of body in white bimetallic joints", *Acta Technologica Agriculturae*, vol. 25, no. 4, p. 190-196, 2022.
- [57] P. Baska, A. François-Heude, C. Millet, & F. Thebault, "Ageing resistance of bi-layer coating systems for dry lubrication of premium octg connections", 2021.
- [58] N. LeBozec and D. Thierry, "A new device for simultaneous corrosion fatigue testing of joined materials in accelerated corrosion tests", *Materials and Corrosion*, vol. 66, no. 9, p. 893-898, 2014.
- [59] N. LeBozec and D. Thierry, "Influence of test parameters in an automotive cyclic test on the corrosion and mechanical performance of joined materials", *Materials and Corrosion*, vol. 66, no. 10, p. 1051-1059, 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Yiğit DAYINLARLI, 2021 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimi almaya hak kazanmıştır. Kasım 2022'den beri otomotiv sanayisinde Kalite Mühendisi olarak çalışmaktadır.

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Dayınlarlı M.Y., Gök A., ‘Otomotiv Sektöründe Epoksi Toz Boya Öncesi Dönüşüm Kaplama İşlemlerinin Korozyon Dayanımına Etkisinin İncelenmesi’, Sözlü Sunum, 8. GTÜ Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu 2024, 30-31 Mayıs 2024, Kocaeli/Türkiye