

*Araştırma Makalesi – Research Article*

## Endüstride Yaygın Olarak Kullanılan Asit Çözeltileri İçinde AA5754 Yüzeyinin ve Korozyon Davranışının İncelenmesi

### Investigation of Surface and Corrosion Behaviour of AA5754 in Acid Solutions Commonly Used in Industry

Erhan Karaca<sup>1\*</sup>, Engin Alkan<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 09/08/2021*

*Revize / Revised: 11/10/2021*

*Kabul / Accepted: 22/10/2021*

#### ÖZ

Çeşitli uygulama alanlarında elektrolit olarak kullanılacak borik asit ( $H_3BO_3$ ), tartarik asit (TA), okzalik asit ( $H_2C_2O_4$ ), hidroklorik asit (HCl), hidroflorik asit (HF) ve tetrafloroborikasitin ( $HBF_4$ ) sulu çözeltileri içinde alüminyum 5754 alaşımının (AA5754) korozyon çalışmaları gerçekleştirilerek ortamdaki asit niteliğinin alüminyum oksit oluşumu üzerine etkisi birbiriyle karşılaştırılarak incelenmiştir. Asitlerde bekletilen AA5754 yüzeyi XRD, XPS, AFM ve profilometre yöntemleri ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçları  $Al_2O_3$  oluşumunu gösterirken XPS sonuçları bu oluşumun doğrulanmasının yanında spektrumda B, O, C, Cl ve F piklerinin gözlenmesi nedeniyle asitlerin yüzeye adsorblanmışlığına işaret etmiştir. AFM ve profilometre görüntülerinden  $H_3BO_3$ , TA ve  $H_2C_2O_4$  ortamlarında elde edilen oksit tabakalarının HCl, HF ve  $HBF_4$ 'dekilere göre daha düzgün topografyaya sergilediği belirlenmiştir. Tüm asitler karşılaştırıldığında  $H_3BO_3$  ortamında en düşük pürüzlülük değerlerine (24.28 nm) sahip, homojen ve en kalın (15.4 nm) oksit filmin oluştuğu belirlenirken  $HBF_4$  ortamında tam tersidir (sırasıyla 99.44 nm ve 0.64 nm). AA5754 numunesinin korozyon davranışı asit çözeltileri içinde OCP, Tafel ve EIS ölçümleri ile incelenmiştir. Buna göre  $HBF_4$ , HF, HCl,  $H_2C_2O_4$ , TA ve  $H_3BO_3$  sıralamasıyla OCP değerleri pozitif potansiyellere kaymakta,  $i_{kor}$  değerleri azalmakta ve  $R_{ct}$  değerleri artmaktadır. AA5754 numunesi HF ve  $HBF_4$  ortamlarında diğerlerine göre çok farklı bir korozyon davranışı sergilediği gözlenmiştir. Bunun nedeni  $HBF_4$ 'ün sulu ortamda kısmi ayrışması sonucu üretilen HF sayesinde yüzeyde  $AlF_6^{-3}$  kompleksinin oluşumu ile çözünmenin daha fazla gerçekleşmesi olmalıdır. Tersine,  $H_3BO_3$ 'te ortaya çıkan oksit tabakası, korozyona karşı etkili yüzeyi sağlamıştır, çünkü diğerlerine göre zayıf asidik karakteri ( $pK_a = 9.27$ ) nedeniyle çekirdeklenme ve ardından pasivasyon çok hızlı gerçekleşmektedir.

**Anahtar Kelimeler-** Endüstriyel Asit, Alüminyum Alaşım, Alüminyum Oksit, Yüzey Karakterizasyonu, Korozyon

#### ABSTRACT

Corrosion studies of aluminum 5754 alloy (AA5754) immersed in aqueous solutions which could be used as electrolytes in various application areas were carried out. The effect of acid type on the aluminum oxide formation was investigated for boric acid ( $H_3BO_3$ ), tartaric acid (TA), oxalic acid ( $H_2C_2O_4$ ), hydrochloric acid (HCl), hydrofluoric acid (HF), and tetrafluoroboric acid ( $HBF_4$ ) by comparing with each other. AA5754 surface was characterized by XRD, XPS, AFM, and profilometer methods. While  $Al_2O_3$  formation was determined in XRD

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [erhankaraca@hacettepe.edu.tr](mailto:erhankaraca@hacettepe.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-9100-8870>)

Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>İletişim: [enginalkn@gmail.com](mailto:enginalkn@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0002-5933-3147>)

Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara, Türkiye

results of all acids, it was confirmed the  $Al_2O_3$  formation in the XPS spectra and indicated that the acids were adsorbed on the surface due to the presence of B, O, C, Cl, and F peaks. According to the AFM and profilometer images, it was determined that the oxide layers obtained in  $H_3BO_3$ , TA, and  $H_2C_2O_4$  media exhibited a more uniform topography than those in HCl, HF, and  $HBF_4$ . When all acids were compared, it was determined that the homogeneous and thickest (15.4 nm) oxide film with the lowest roughness values (24.28 nm) was formed in the  $H_3BO_3$  medium, while the results obtained in  $HBF_4$  were the opposite (99.44 nm and 0.64 nm, respectively). The corrosion behavior of the AA5754 sample was investigated by OCP, Tafel, and EIS measurements in acid solutions. Accordingly, it was determined that OCP values shifted to the positive potentials,  $i_{corr}$  values decreased, and  $R_{ct}$  values increased in the order of  $HBF_4$ , HF, HCl,  $H_2C_2O_4$ , TA, and  $H_3BO_3$ . It was found that the AA5754 specimen exhibited different corrosion behavior in HF and  $HBF_4$  media compared to the others. The reason should be the formation of the  $AlF_6^{-3}$  complex due to HF produced as a result of the partial decomposition of  $HBF_4$  in the aqueous medium. Thus, the dissolution of aluminum carried out much more. Conversely, the oxide layer formed in  $H_3BO_3$  provided the most effective surface against corrosion. It was because the nucleation and subsequent passivation occurred very rapidly thanks to its weak acidic character ( $pK_a = 9.27$ ) relative to the others.

**Keywords-** *Industrial acid, Electrolyte, Aluminum Alloy, Aluminum Oxide, Surface Characterization, Corrosion*

## I. GİRİŞ

Düşük yoğunlukta olup iyi mekanik özellik gösteren ve yüksek korozyon direncine sahip malzemelerin gerektiği endüstri uygulamalarında 5xxx serisi alüminyum alaşımları yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Özellikle alüminyum alaşımları enerji depolama sistemlerinde korozyon dayanımları nedeniyle tercih edilen malzemelerden biridir [2]. Alüminyum ve alaşımlarının yüzeyinde doğal olarak, homojen olmayan ince bir alüminyum oksit filmi oluşur ve bu tabaka malzemenin korozyon dayanımına direkt olarak etki etmektedir [3]. Bu nedenle literatürde oksit tabakasının kalitesini iyileştirmek üzerine birçok çalışma vardır. Li ve ark. [3], yaptığı bir çalışmada pillerde akım toplayıcı olarak kullanılan AA1085 numunesinin 2 M  $Li_2SO_4$  ve 5 M  $LiNO_3$  sulu çözeltileri içinde elektrokimyasal kararlılığı incelenmiş ve kalın bir oksit tabakası oluşumu sayesinde yüzeyde meydana gelen çukurcuk korozyonunu inhibe ettiği ortaya çıkarılmıştır. pH, anodik potansiyel ve anyon çeşidine bağlı olarak bu bileşiklerin adsorpsiyon mekanizması çalışılmış ve sülfat iyonları alüminyum pasif filmine adsorbe olurken nitratın olmadığı belirlenmiştir. Başka bir çalışmada AA6060 numunesi yüksek sıcaklıkta sitrik asit ve fosforik asit buharına maruz bırakılarak yüzeyde büyüyen oksit tabakası incelenmiştir [4]. Oksit tabakası oluşumunun alaşımın yapısına, kullanılan aside ve ortamın pH'na bağlı olduğu bulunmuştur. Sitrat iyonları alüminyum sitrat oluşturarak alüminyumun çözünmesini artırması ve intermetalik bölgelerde daha fazla çekirdeklenme olması nedeniyle yüzeyde daha kalın bir oksit tabakası oluşturduğu ve korozyona karşı dayanım gösterdiği belirlenmiştir. Fosfat varlığında ise daha ince bir oksit tabakası oluşturduğu ortaya çıkarılmıştır. Bunun nedeni ise fosfat anyonlarının, daha kararlı olan ve yüzeyin hidrasyonunu geciktiren komplekslerin oluşması ve böylece oksit oluşumunun azalmasıdır.

Eloksal süreci alüminyum alaşımlarına uygulanan etkili korozyon koruma işlemlerinden biridir ve yüzeyde kalın bir oksit tabakası oluşumuna neden olur. Bu tabaka, alkali veya asidik ortamda hazırlanmasından bağımsız olarak aynı kimyasal özelliklere sahip olup içte bariyer ve dışta poroz tabakaları içerir. Bariyer tabakası ince ve yoğunken, poroz tabaka  $10^3-10^4$  kat daha kalındır.  $H_3BO_3$  varlığında anodizasyonla oluşturulan oksit tabakasının gözenek boyutunun daha az olduğunu, sonuçta malzemenin korozyon direncini arttırdığını tespit edilmiştir [5]. Ban ve ark. [6], tarafından yapılan bir çalışmada borik asit ve borik asit+sitrik asit karışımının daha yüksek derecede kristaliniteye sahip bir bariyer film elde etmeye yardımcı olabileceği gösterilmiştir. Stancin ve Douglas'ın yaptığı bir patent çalışmasında  $H_2SO_4$  ve  $H_3BO_3$  içeren çözeltide anodizasyon işlemi sonucunda 30-800 mg/ft<sup>2</sup> kaplama yapılmış ve korozyon korumasını arttırdığı belirlenmiştir [7]. Başka bir çalışmada AA5005 alaşımının  $H_3PO_4$  ve  $H_3BO_3$  elektrolit karışımında anodize edilmesiyle korozyon direncinin arttığı bildirilmiştir [8]. Sadece  $H_3PO_4$  içeren çözeltide anodize edildikten sonra oluşturulan alüminyum oksit filmi yüksek porozitede olup incedir,  $H_3BO_3$  ile elde edilen film ise yüksek korozyon direncine sahiptir. Saedikhani ve ark. [9], çalışmasında alüminyum alaşımını  $H_2SO_4$ ,  $H_3BO_3$  ve  $H_3PO_4$  banyosunda anotlaştırılması ile elde edilen nispeten kalın filmin korozyon direncini geliştirdiği gösterilmiştir. Diğer bir çalışmada, AA2024-T3 alaşımı 10%  $H_2SO_4$ , 5%  $H_3BO_3$  ve 2%  $H_3PO_4$  içerisinde anotlaştırılmış ve mühürleme (sealing) işlemi yapılmıştır [10].  $H_2SO_4$  ile karşılaştırıldığında, oksit tabakasının daha kalın ve elektrolit emilimine karşı daha yüksek direnç gösterdiği

bildirilmiştir. Mert ve ark. [11], çalışmasında  $H_2SO_4$  ve  $H_3BO_3$  içeren çözeltide 15 V'de alüminyum alaşımı anotlaştırılmış ve korozyon davranışı 3.5%NaCl içinde incelenmiştir. Homojen bariyer oksit filmine  $H_2BO_3^-$ ,  $HBO_3^{2-}$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $HSO_4^-$ , ve  $SO_4^{2-}$  türlerinin katılması sayesinde korozyon direncinin anlamlı bir şekilde arttığı belirlenmiştir. AA2024 yüzeyinde adipik asit kullanılarak üretilen anodik oksit filmin korozyon direnci araştırılmıştır [12]. Bu asitin elektrolit/anodik tabaka ara yüzeyine adsorplandığı, anodik tabakanın çözünmesini azalttığı ve neticede film kalınlığındaki artış yüzünden korozyon hızını azalttığı sonucuna varılmıştır.

Elektrolitik kapasitör uygulamaları ile ilgili bir çalışmada, anodizasyon işlemi  $H_3BO_3$  ve TA varlığında gerçekleştirildiğinde kristalin oksit filmin oluşumunun desteklendiği ve filmin kapasitesinin arttığı gösterilmiştir [6]. Bununla birlikte ani faz değişimi sonucu büzülmelelere bağlı olarak oluşan boşlukların yüzeyde çatlaklara neden olduğu, bunun da filmin direncini ve dayanımını azalttığı sonucuna ulaşılmıştır. Sarganov ve ark. [13], çalışmasında TA içinde oksit film oluşumu ve çekirdeklenme kinetiği araştırılmıştır. Oksit hücrelerinin tane sınırları boyunca oluştuğu ve anodizasyon potansiyeli arttıkça oluşan oksit hücre sayısının ve çapının arttığı gösterilmiştir. Yatışkan halde (daldırma durumunda) hücre boyutu artarken, sayısı 1,5 kat azalmıştır. Marzocchi ve ark. [10] çalışmasında AA2024 alaşımının anodizasyonunu TA içeren  $H_2SO_4$  çözeltisinde gerçekleştirdiklerinde morfoloji ve dielektrik davranışları  $H_2SO_4$  ile anodize edilene benzetmesine rağmen gözenek dirençlerinde büyük artış belirlenmiştir. Ma ve ark. [14], çalışmasında aynı çözelti karışımında AA2099-T8 alaşımının anodizasyonunda düşük voltajlarda düzenli yapıda gözenekli oksit filmi oluşurken artan voltajlarda büyük boyutlarda düzensiz gözenekli oksit filmler elde edildiği bildirilmiştir. Boisier ve ark. [6], çalışmasında da aynı karışımında AA2024 anodizasyonunu gerçekleştirdikten sonra yüksek sıcaklıkta mühürleme işleminin ardından korozyona dirençli oksit tabakalarının oluştuğu gösterilmiştir. Bunun nedeni olarak yüksek sıcaklıkta mühürlemenin poroziteyi azalttığı bildirilmiştir.

Choudhary ve ark. [15], çalışmasında  $H_2C_2O_4$  çözeltisinde gerçekleştirilen anodizasyon ile oluşturulan oksit tabakasına uygulanan voltajın çizilme hasarına, kimyasal bileşimine, yüzey morfolojisine, yüzey topografyasına ve elektriksel direncine etkisi incelenmiştir. Yüksek anodizasyon voltajında daha hızlı çözünmeye bağlı olarak gözenekli ve pürüzlü alüminyum oksit tabakası oluştuğu belirtilmiştir. Keshavarz ve ark. [16], çalışmasında ise  $H_2SO_4$ ,  $H_2C_2O_4$  ve bunların karışımını içeren çözeltide poroz alümina şablon anodize edilmiş ve  $H_2SO_4$  de gözenek boyutu küçük, boşluk yoğunluğunun yüksek olduğu;  $H_2C_2O_4$  içinde ise gözenek dağılımının daha düzenli olduğu ortaya çıkarılmıştır. Gözenek çaplarının sıcaklıkla, uygulanan voltajla ve tavlama ile da kontrol edilebileceği gösterilmiştir.

Madakson ve ark. [17], çalışmasında AA7075 alaşımının HCl ortamında anodizasyonunun korozyon davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Cl<sup>-</sup> iyonlarının oksit filme bölgesel olarak ciddi bir şekilde zarar vermesi sonucu ciddi seviyede aşınma olmakla birlikte anodize edilmiş örneklerde korozyon hızının azaldığı gösterilmiştir. Hidrojen çıkışı yüzünden pH'ın bölgesel artışı ile veya hava etkisi ile oluşan filmin protonlanarak çözünmesi ve ardından çökmesi mekanizmasıyla yüzeyde oksit filmi meydana geldiğini açıklamışlardır. Başka bir çalışmada HCl içeren çözeltide alüminyum numunesine giderek artan voltajlar uygulanarak çukurcuk oluşturma davranışı incelenmiştir [18]. Çukurcuklar, hava ile oluşan oksit filmindeki kusurlara asidin saldırmasıyla meydana gelir ve oluşan bir yığın çukurcuk birleşerek büyük çukurcuklara neden olur. HBF<sub>4</sub> içeren çözeltide anodizasyon işleminin gerçekleştirildiği çalışmada ise yüksek gözenekliliğe sahip oksit tabakası elde edilmiştir [18]. Bu ortam, yüksek potansiyeller ve yüksek akım yoğunluğu gerektirdiğinden küçük ölçekli çalışmalar için uygun olduğu önerilmiştir.

Alüminyum endüstrisinde anodizasyon proseslerinde asitler arasında en çok  $H_3BO_3$  [5,8,11], TA [6,10,13,14] ve  $H_2C_2O_4$  [16], tercih edilmekte ve araştırmalar genellikle bu alanda gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada literatürden farklı olarak alüminyum alaşımlarının bulunduğu ortamlarda elektrolit olarak kullanılabilme potansiyeli olan bazı asit çözeltilerinde oluşan oksit tabakasının özellikleri ve korozyon davranışları araştırılarak birbirleriyle karşılaştırması yapılmıştır. Öncelikle 0.1 M  $H_3BO_3$ , TA,  $H_2C_2O_4$ , HCl, HF ve HBF<sub>4</sub> çözeltilerine daldırılıp bekletme yoluyla AA5754 yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakalı yüzeyler XPS, AFM ve profilometre yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra asit çözeltileri içerisinde AA5754 numunesinin korozyon davranışları incelenerek birbiriyle karşılaştırılmıştır. Korozyon testleri için açık devre potansiyeli (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Tafel yöntemleri kullanılmıştır.

## II. MATERYAL VE METOT

Elektrokimyasal ölçümler 3 elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir. Referans ve karşıt elektrot olarak sırasıyla SCE ve Pt spiral elektrotlar kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak alüminyum 5754 alaşım (AA5754) disk (0.07065 cm<sup>2</sup>) ve levha (1.00 cm<sup>2</sup>) elektrotlar kullanılmıştır. AA5754 bileşiminde ağırlıkça %0.099 Si, %0.267 Fe, %0.001 Cu, %0.006 Mn, %2.113 Mg, %0.002 Cr, %0.007 Zn, %0.001 Pb, %0.013 Ti, %0.009 Zr

ve %97.46 Al bulunmaktadır. Her deneyden önce AA5754 elektrodun yüzeyi sırasıyla 800, 1000, 1200 ve 2000 taneli zımparayla parlatıldıktan sonra etanol/su karışımı ile üç kez yıkanmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları için önce AA5754 levha elektrodu 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HBF<sub>4</sub> ve HF çözeltilerine daldırılmış ve kararlı oksit tabakasının oluşumunu sağlamak için bir saat bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen yüzeylerin XRD ve XPS spektrumları ile AFM ve profilometre görüntüleri alınmıştır. AA5754 numunesinin korozyon davranışının incelenmesi, her bir asidin 0.1 M çözeltisi içerisinde OCP, EIS ve Tafel teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

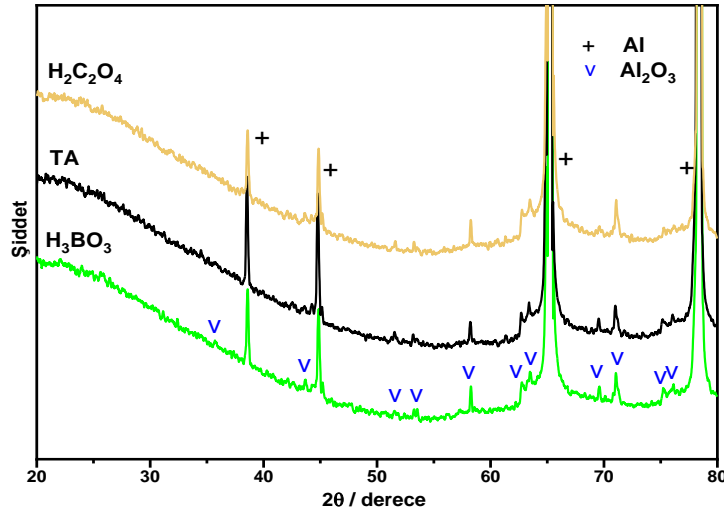
XRD analizi PANalytical, Empyrean X-ray difraktometresi, XPS analizi Specs-Flex X-ray fotoelektron spektrometresi cihazları ile gerçekleştirilmiştir. AFM ölçümleri için Asylum Research MFP-3D spektrometresi ve Profilometre ölçümleri için KLA Tencorstylus profilometre cihazları kullanılmıştır. Korozyon testleri Gamry (Reference 3000) ve CHInstruments 6011D potansiyostat/galvanostat cihazları ile yapılmıştır. Açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri 6 saat süreyle kaydedilmiştir. EIS ölçümleri OCP'de 1.00x10<sup>5</sup> den 1.00x10<sup>-1</sup>Hz frekans aralığında 5.00 mV genlikte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen EIS ölçümleri ile uyumlu olan eşdeğer devre modeli ve elemanları ZSimpwin V3.50 yazılımı (Scribner AssociatesInc.) kullanılarak belirlenmiştir. Tafel eğrileri 1 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilmiştir.

### III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Endüstride yaygın olarak kullanılan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl ve HBF<sub>4</sub> sulu çözeltilerinde alüminyum alaşımlarının anodizasyon çalışmaları bulunmakla birlikte [5-8,10,11,13,14,16-19] bu asitlerin bulunduğu ortamlarda oluşan alüminyum oksit filminin karakterizasyonu ve malzemenin korozyon davranışı henüz incelenmemiştir. Ayrıca HF'nin sulu ortamında alüminyum alaşımları ile ilgili hiçbir çalışma bulunmamaktadır. Özellikle enerji depolama aygıtlarında kullanılan alüminyum folyoların korozyonu pilin ömrünü önemli ölçüde sınırlamaktadır. Bu nedenle elektrolit olarak kullanılabilir çeşitli asitlerin varlığında alüminyum alaşımının korozyon davranışını incelemek ve birbiriyle karşılaştırmak önem kazanmaktadır. Bu araştırmanın ilk aşamasında, yüzeyi temizlenmiş alüminyum 5754 alaşımı (AA5754) 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HF ve HBF<sub>4</sub> çözeltilerine daldırıldıktan sonra numune yüzeyi karakterize edilmiş ve ikinci aşamasında korozyon davranışı incelenmiştir.

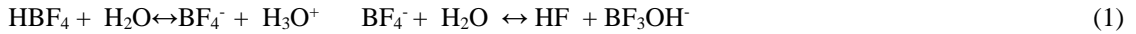
#### A. Çeşitli Asitlerin Bulunduğu Ortamda AA5754 Yüzeyinin Karakterizasyonu

1) XRD: X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) ile 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HF ve HBF<sub>4</sub> çözeltilerine maruz kalmış AA5754 yüzeyinin spektrumları alınmıştır. Spektrumlar incelendiğinde piklerin asit türüne göre değişiklik göstermediği belirlenmiş, bu nedenle Şekil 1'de sadece H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA ve H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'e ile ilgili spektrumlar sunulmuştur. Buna göre 38.6°, 44.8°, 65.3° ve 78.3°de gözlenen şiddetli pikler Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e (ICDD pdf #: 01-089-3657) ve 35.8°, 43.7°, 58.3°, 69.5°, 51.6°, 53.4°, 62.8°, 63.5°, 71.1°, 75.2° ve 76.3°deki pikler ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e (JCPDS pdf #:85-1337) atfedilebilir. Kristalinite boyutunu hesaplamak için Scherrer denklemi kullanılmıştır,  $S = K\lambda/\beta\cos\theta$  denkleminde  $K$ :Scherrer sabiti (0.94),  $\lambda$ : X-ışını dalga boyu (0.15406 nm) ve  $\beta$ : 2 $\theta$ 'da yarı yükseklikteki pik genişliğidir [20,21]. Scherrer denklemi ile asit ortamında oluşan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e ait kristalinite değerleri H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> için 46.28 nm, TA için 46.19 nm ve H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> için 43.98 nm olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, kullanılan asit türüne bağlı olmaksızın AA5754 yüzeyinde kristalin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluştuğu söylenebilir.



Şekil 1. 0.1 Masit çözeltilerine maruz kalmış AA5754 numunesinin XRD spektrumları

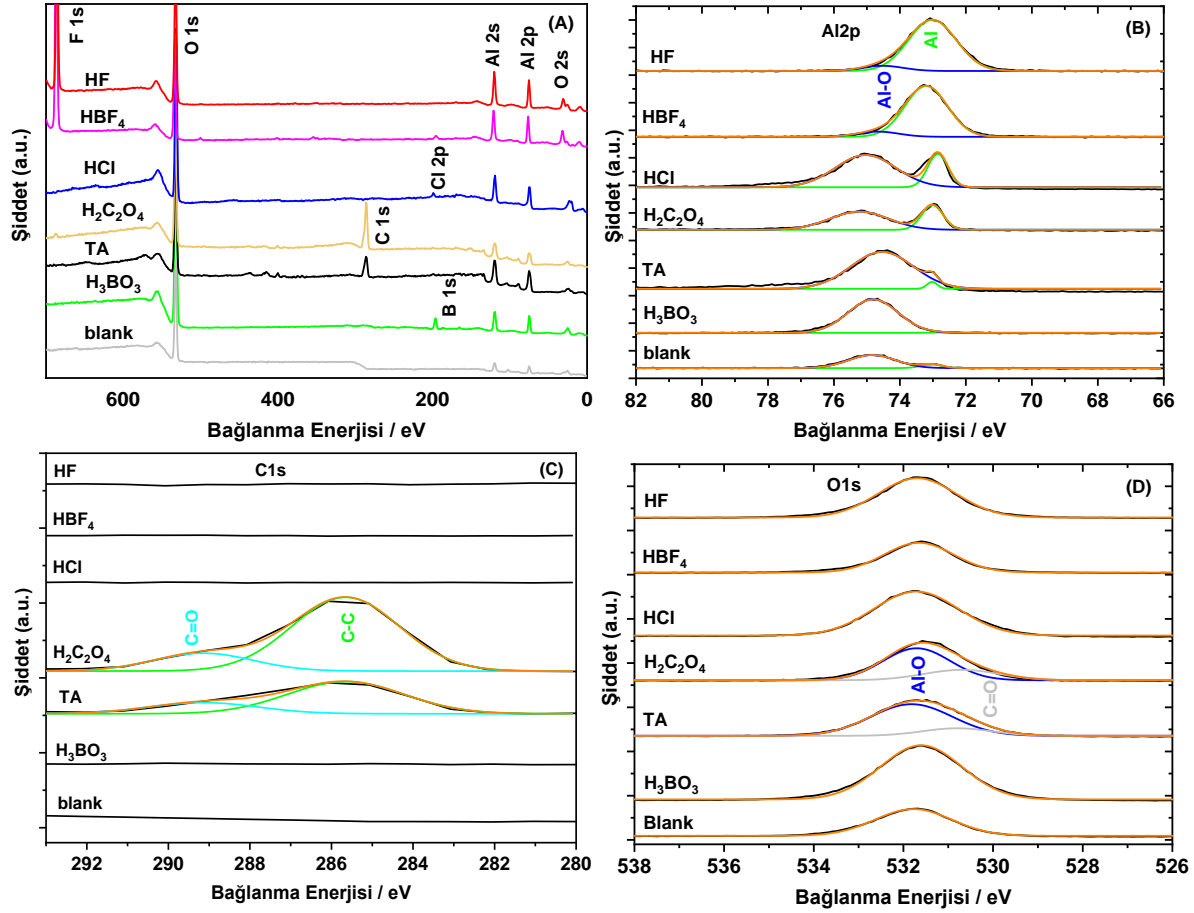
2) XPS: 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HF ve HBF<sub>4</sub> çözeltilerine maruz kalmış AA5754 numunesinin ara yüzey özelliklerini belirlemek için XPS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). XPS genel taramalarında H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> için B, Al ve O; TA ve H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> için C, Al ve O; HCl için Cl, Al ve O; HF için F, Al ve O; ve HBF<sub>4</sub> için B, F, Al ve O piklerinin gözlenmesi, yüzeyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumuna ve çalışılan asitlerin yüzeye adsorpsiyonuna atfedilebilir (Şekil 2(A)). Ayrıntılı incelenme için asitler ile muamele edilmiş yüzeylerde O1s, Al2p ve C1s bantlarının XPS kısmi taramaları gerçekleştirilmiştir. Al2p bantları dekonvole edildiğinde (Şekil 2(B)) Al (73.0 eV) pikinin yanında Al-O (74.5 eV) piki tanımlanmış ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'den HBF<sub>4</sub>'e gidildikçe Al-O pik şiddetinin Al pik şiddetine oranının azaldığı belirlenmiştir. O1s bantları dekonvole edildiğinde ise 531.5 eV'deki pik Al-O bağının varlığını desteklemektedir. Bu bulgular yüzeyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumuna ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'den HF'e gidildikçe oksit film kalınlığının azaldığına işaret eder. HF ve HBF<sub>4</sub> çözeltileri içinde diğerlerine göre Al-O pik şiddetinin Al pik şiddetine oranının en düşük seviyede olması daha ince oksit filmin oluştuğu anlamına gelmektedir. Bu fenomen, asidin kısmi ayrışmasıyla ilişkilendirilebilir [9, 25]:



HF ortamında alüminyum ile florür kompleksinin oluşumu, hidroksit çökmesinden daha kararlı olduğu için, sonunda çözünür AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> oluşur. Sonuç olarak ortamdaki HF'in varlığı, yüzeyde daha ince film oluşumuna neden olur.

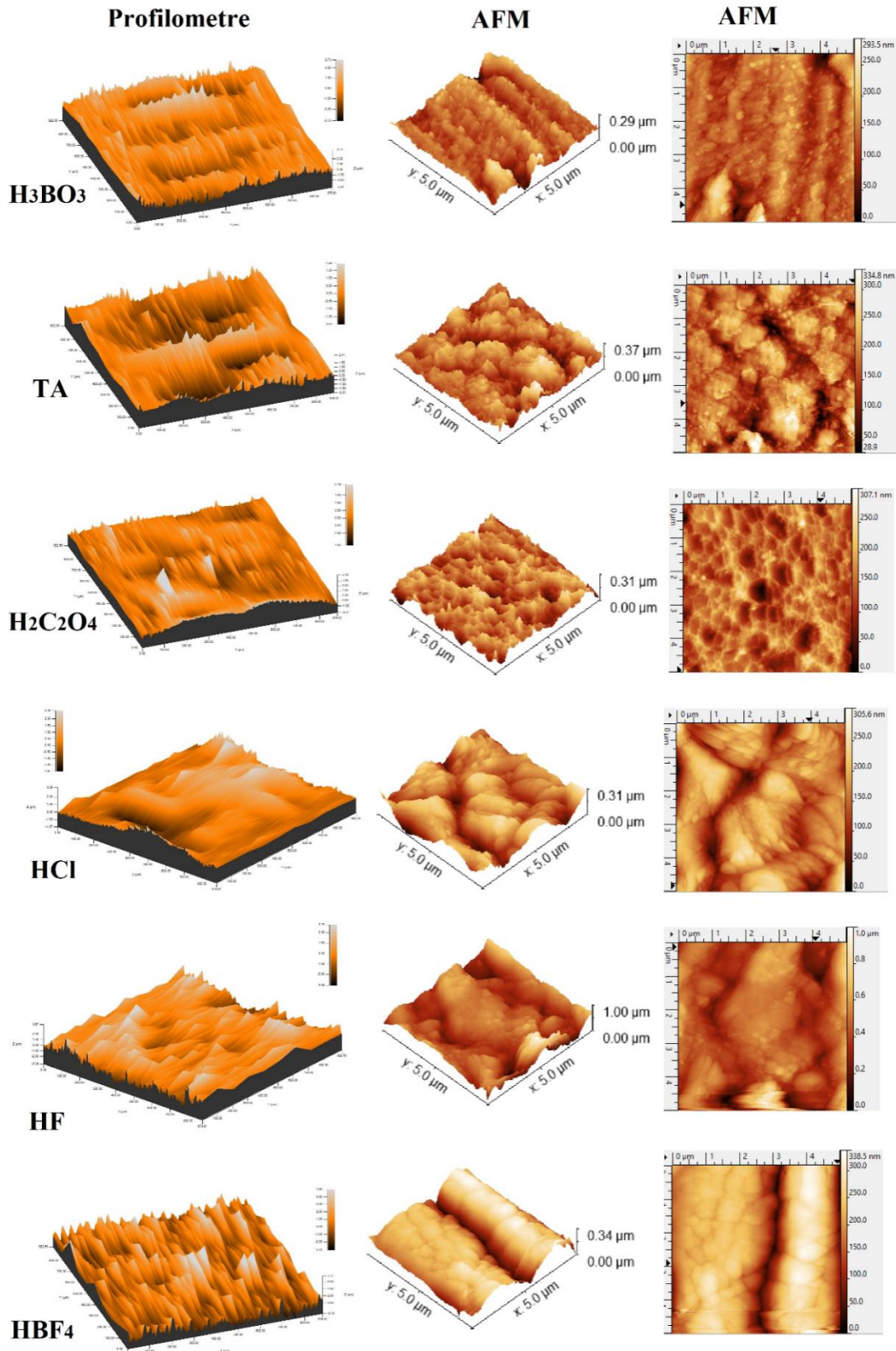
H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve TA ile ilgili spektrumlarında C1s ve O1s bantlarının dekonvolasyonunda sırasıyla C=O (289.2 eV) ile C-C (285.7 eV) ait pikler (Şekil 2(C)) ve C=O'ye ait pik (530.6 eV) (Şekil 2(D)) tanımlanmıştır. Bu bulgular TA ve H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'in diğer asitler gibi AA5754 numunesinin yüzeyine adsorpsiyonunu doğrulamaktadır.





Şekil 2. 0.1 M asit çözeltilerine maruz kalmış AA5754 numunesinin (A) tam tarama, (B) Al2p, (C) C1s ve (D) O1s XPS spektrumları

3) *AFM ve Profilometre*: Oluşan alüminyum oksit filminin kalınlığı ve yüzey özellikleri malzemenin içinde bulunduğu çözelti ortamına önemli derecede bağlı olduğu bilindiğinden [22], 0.1 M  $H_3BO_3$ , TA,  $H_2C_2O_4$ , HCl, HF ve  $HBF_4$  çözeltileri ile muamele edilen AA5754 numunesinin yüzey topografyası ve morfolojisi profilometre ile incelenmiştir. Yüzey tabakasının pürüzlülük ve kalınlık değerleri ise 3D-AFM ile belirlenmiş ve Tablo 1’de listelenmiştir. Yüzeylerin mikro yapı görüntüleri Şekil 3’de sunulmuştur. Profilometre görüntüleri incelendiğinde,  $HBF_4$ ’den  $H_3BO_3$ ’e doğru tepelere ait kavislerin keskinden yumuşaklığa doğru değiştiği ve ayrıca tepe ve çukurlar birleştiği için homojen bir şekilde numune yüzeyini kapladığı görülmektedir. Literatürdeki çalışmalara benzer şekilde tepe ve çukurların sıklaşması porozitenin azalmasına, daha yoğun oksit tabakası oluşmasına ve nihayetinde korozyon korumasının artmasına neden olmaktadır [5,21,23-25]. Sonuç olarak  $H_3BO_3$ , TA ve  $H_2C_2O_4$  ortamlarında elde edilen oksit tabakaları HCl, HF ve  $HBF_4$ ’dekilere göre daha düşük pürüzlülük değerine ve daha düzgün topografyaya sahiptir. HCl, HF ve  $HBF_4$  çözeltilerine maruz kalan yüzeylerde derin gözeneklerin oluştuğu düzensiz bir topografya gözlenmektedir. Tüm asitler karşılaştırıldığında  $H_3BO_3$  ortamında en kalın (15.4 nm), en düşük pürüzlülük değerlerine (24.28 nm) sahip ve dolayısıyla en yoğun oksit filminin oluştuğu ortaya çıkmaktadır (Tablo 1).



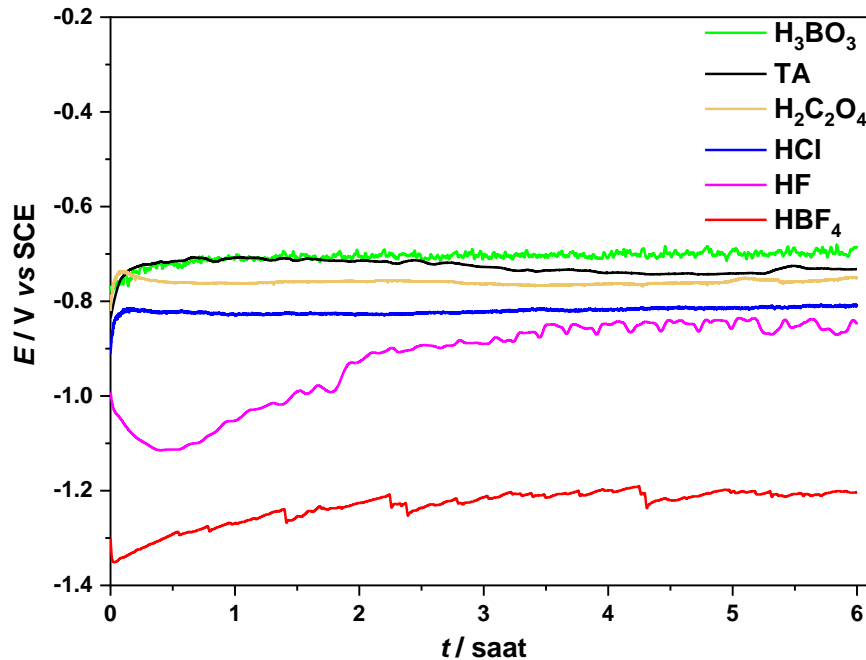
Şekil 3. 0.1 Masit çözeltilerine maruz kalmış AA5754 numunesinin profilometre haritalaması (900 µm x 900 µm) ve AFM topografya görüntüsü ile 3D haritalaması (5 µm x 5 µm).

**Tablo 1.** 0.1 M asit çözeltilerine maruz kalmış AA5754 numunesi için AFM topografya görüntülerinden elde edilen kalınlık ve pürüzlülük değerleri.

Asit ortamı	Kalınlık /nm	Pürüzlülük /nm
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	15.4	24.28±7.23
TA	8.01	30.25±5.55
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.28	35.02±7.76
HCl	3.29	38.15±9.15
HF	0.69	50.44±5.42
HBF <sub>4</sub>	0.64	99.44±36.9

### B. Çeşitli Asitlerin Bulunduğu Ortamda AA5754 Numunesinin Korozyon Davranışı

1) OCP: 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HF ve HBF<sub>4</sub> çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesinin açık devre potansiyel (OCP) ölçümü altı saat süreyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Numunenin H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve HCl çözeltilerine daldırılmasıyla başlangıç OCP değerlerindeki keskin artış çekirdeklenmeye, ardından gözlenen azalma ise pasifleşmeye atfedilebilir [4,13,14]. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve TA ortamlarında ise çekirdeklenmeden sonra OCP değeri zamanla çok yavaş bir şekilde azalmaktadır. Bunun nedeni, çekirdeklenme ile birlikte tüm yüzeyde hızlı bir şekilde pasivasyonun meydana gelmesi ve sonuçta daha pürüzsüz, kalın bir tabakanın (Tablo 1) oluşmasından kaynaklanabilir. HF ve HBF<sub>4</sub> durumunda ise OCP eğrileri hem daha negatif potansiyellerde hem de kararsız olması yönüyle diğerlerine göre çok farklılık göstermektedir. Bunun nedeni HF/su ortamında çözünmenin daha fazla gerçekleşmesi olmalıdır (R1). Ayrıca HBF<sub>4</sub> ortamında HF'e göre çok daha negatif OCP değerlerinin kaydedilmesi, HBF<sub>4</sub>'ün (pK<sub>a</sub> = 0.50) [26], HF'e (pK<sub>a</sub> = 3.20) [26] göre daha asidik ortam sağlamasına bağlanabilir. Eğrilerin tümü karşılaştırıldığında kararlı hale geldikten sonra OCP değerlerinin H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HF ve HBF<sub>4</sub>'e sıralamasıyla daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir. Sonuçta H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA ve H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> benzer OCP değerleri göstermekle birlikte en pozitif değere H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde ulaşılmaktadır. Buna göre, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> içinde oluşan oksit tabakasının en etkin bariyer özelliği sergilediği sonucuna varılabilir.



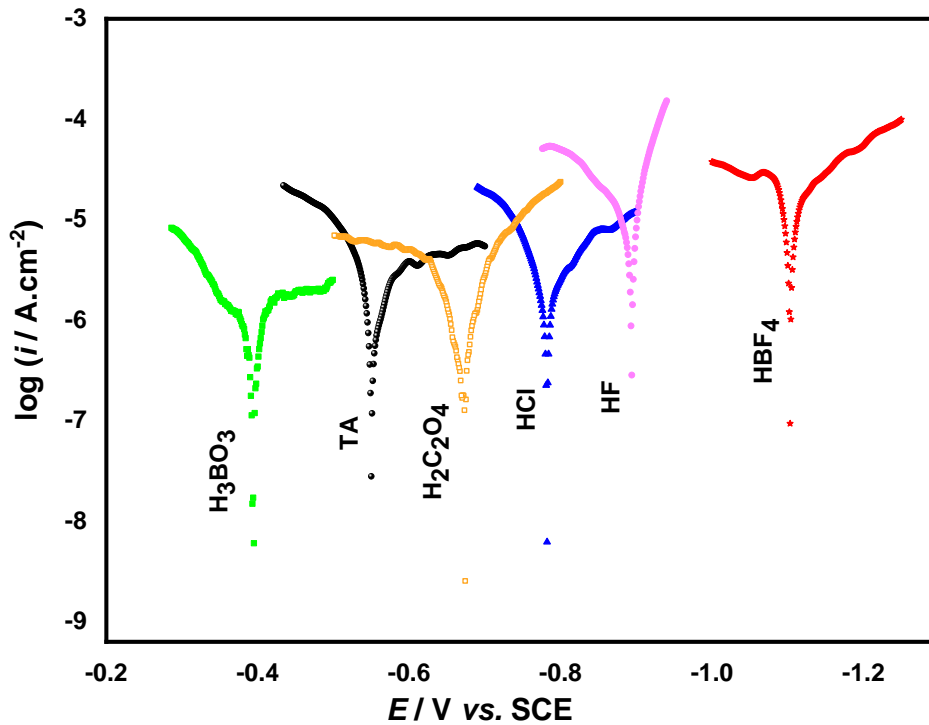
Şekil 4. 0.1 M asit çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesinin zamana karşı OCP ölçümleri.

2) Tafel: Tafel testi güvenilir olması ve hızlı sonuç vermesi nedeni ile kinetik parametreleri değerlendirmek için korozyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [21,27,28]. Uygulanan potansiyel (E) karşı cevap olarak alınan akım yoğunluğu (i) değerleri logaritmasının grafiğe geçirilmesi ile elde edilen Tafel



eğrisi hem anodik hem de katodik dallar içerir. Anodik ve katodik dalların kesişimi korozyon potansiyelini ve akımını gösterir [29]. AA5754'ün korozyon dayanımının çalışılan asit ortamına bağımlılığı Tafel analizi ile incelenmiştir. Tafel eğrilerinde hem anodik hem de katodik dallar birbiriyle karşılaştırılırsa en yüksek akım yoğunluğu HBF<sub>4</sub>'e ait eğride ve en düşük akım yoğunluğu H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'e ait eğride gözlenmektedir (Şekil 5). Derişik çözeltilerde Tafel bölgesi net olarak belirlenemediği için korozyon akımı ve potansiyeli ( $E_{kor}$  ve  $i_{kor}$ ) doğru bir şekilde belirlenememektedir [30,31]. Fakat, elde edilen eğrilerin birbirinden çok farklı potansiyel aralıklarında olması karşılaştırmanın kabaca yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Yaklaşık olarak belirlenen  $E_{kor}$  değerinden 0.1 V daha pozitif potansiyeldeki akım değerleri veya yaklaşık olarak belirlenen  $i_{kor}$  değerleri en düşükten (yaklaşık olarak sırasıyla  $i_{0,1V} = -5.17 \mu A cm^{-2}$  veya  $i_{kor} = -5.97 \mu A cm^{-2}$ ) en yükseğe (yaklaşık olarak sırasıyla  $i_{0,1V} = -4.42 \mu A cm^{-2}$  veya  $i_{kor} = -4.61 \mu A cm^{-2}$ ) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HF ve HBF<sub>4</sub> sıralamasıyla artmaktadır. Dolayısıyla en çok çözünme HF ve HBF<sub>4</sub> ortamlarında gerçekleşmektedir. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve HCl için pK<sub>a</sub> değerleri de sırasıyla 9.27; 3.03; 1.27 ve -6.3 olarak azalmaktadır [26]. Buradan asidin kuvveti arttıkça alüminyum oksit tabakasının kalınlığının azaldığı (Tablo 1) sonucuna varılabilir. HF (pK<sub>a</sub> = 3.20) ve HBF<sub>4</sub> (pK<sub>a</sub> = 0.50) durumunda ise asitlerin kuvvetine ek olarak AlF<sub>6</sub><sup>-3</sup> kompleksinin oluşumu (R1), çözünmeyi diğerlerine göre daha fazla arttırdığını göstermektedir.

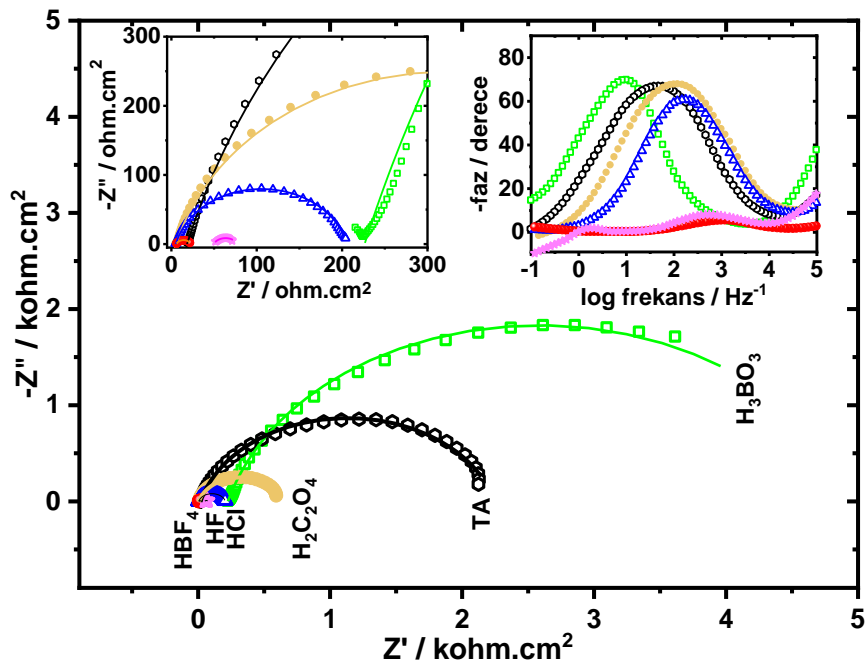
$E_{kor}$  değerleri ise  $i_{kor}$  ile aynı sıralamayla daha negatif potansiyellere doğru (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: yaklaşık -0.39 V'den HBF<sub>4</sub>: yaklaşık -1.10 V'ye) kaymaktadır. Daha pozitif potansiyel daha kalın ve daha kararlı tabaka oluştuğuna işaret etmektedir [32,33]. Buna göre, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisine daldırılan AA5754 numunesi en düşük  $i_{kor}$  ve en pozitif  $E_{kor}$  değerlerine sahiptir, bu da çalışılan asitler arasında en yüksek korozyon direncinin sağlandığını göstermektedir. Bu sonuç H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisinde oluşan oksit filminin en kalın ve en az pürüzlülüğe sahip olması (Tablo 1) ile uyumludur. Sonuç olarak, OCP verilerine paralel olarak HBF<sub>4</sub>, HF, HCl, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, TA ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, sıralamasıyla korozyon performansı giderek artmakta ve en yüksek dirence sahip en kararlı oksit film kaplı yüzey H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ortamında elde edilmektedir.



Şekil 5. 0.1 M asit çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesine ait Tafel eğrileri,  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .

3) EIS: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile AA5754 yüzey özelliklerinin ortama bağımlılığı incelenmiş ve her bir asit ortamında korozyona karşı dirençleri karşılaştırılmıştır. 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TA, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, HF ve HBF<sub>4</sub> çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesine ait OCP değerleri durağan hale ulaştıktan sonra (yaklaşık 10 dakika) Nyquist ve Bode eğrileri kaydedilmiştir (Şekil 6). Nyquist diyagramı korozyon süreci ile ilişkili bir basık yarım daire şeklinde olup çapı HBF<sub>4</sub>, HF, HCl, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, TA ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> sıralamasıyla

artmaktadır. ZSimpWin V3.50 yazılımı ile deneysel verilere en uyumlu eşdeğer devrenin  $R_s(QR_{ct})$  olduğu belirlenmiştir. Nyquist grafiğine ait çakışma eğrileri Şekil 6 içinde çizgi ile sunulmuştur. Önerilen eşdeğer devre modelinde  $R_s$  çözelti direnci,  $R_{ct}$  yük transfer direnci ve  $Q$  sabit faz elemanıdır. Çakıştırmaya sonucunda elde edilen empedans parametreleri ile  $\chi^2$  değerleri Tablo 2’de sunulmuştur.  $Q$  ile ters orantılı olan  $R_{ct}$  değerleri  $\text{HBF}_4$ , HF, HCl,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , TA ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sıralamasıyla giderek artmaktadır. Bode diyagramlarından elde edilen maksimum faz açısı aynı sıralamayla artarken maksimum faz açılarındaki  $\log(\text{frekans})$ ’da daha düşük değerlere kaymaktadır (Tablo 2). Bu bulgular kaplamanın koruyucu özelliğinin  $\text{HBF}_4$ , HF, HCl,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , TA ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sıralamasıyla giderek arttığını göstermektedir. Oluşan oksit tabakalarının yüksek korozyon direnci sağlamanın nedeni,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ’ün diğerlerine göre zayıf asidik karakterde olması, TA ortamında  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ’ün yüksek kristaliniteye oluşturulabilmesi [13] ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ortamında  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ’ün daha düşük porozitede biriktirilebilmesi [16] olabilir. Sonuç olarak OCP ve Tafel deneylerine paralel olarak elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde korozyona karşı en etkili yüzey  $\text{H}_3\text{BO}_3$  varlığında elde edilirken  $\text{HBF}_4$  ortamında  $\text{AlF}_6^{-3}$  kompleks oluşumunun da (R1) katkısıyla tam tersidir.



Şekil 6. 0.1 M asit çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesinin Nyquist eğrileri (İçeride: Bode ve büyütülmüş Nyquist eğrileri).

Tablo 2. 0.1 M asit çözeltilerine daldırılmış AA5754 numunesinin Şekil 6’daki eğrilerinden elde edilen empedans parametreleri.

Asit ortamı	Maksimum Faz Açısı /	$\log(\text{frekans}) / \text{Hz}^{-1}$	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$CPE_d / \mu\text{F}^{\text{m}1} \text{ cm}^{-2}$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$\chi^2$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	71.0	0.97	226	2.67	4719	0.00192
TA	67.7	1.66	18.4	3.24	2225	0.00513
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	68.5	2.08	5.72	4.75	640.1	0.00420
HCl	61.6	2.24	5.31	5.46	200.6	0.00351
HF	8.79	2.74	49.4	9.58	28.3	0.00007
$\text{HBF}_4$	5.83	3.18	58.8	9.58	17.0	0.00056

4) *Literatür Sonuçları ile Karşılaştırma:* Alüminyum endüstrisinde anodizasyon proseslerinde özellikle  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [5,11], TA [6,10,13,14] ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  [16] yaygın olarak tercih edilmektedir. Alüminyum alaşımın anodizasyonunda fosforik asit-borik asit ortamında  $22.52 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  [8], fosforik asit ortamında  $16.41 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  [8], sülfürik asit-borik asit-fosforik asit karışımında  $6500 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  [9], borik asit-sülfürik asit ortamında  $2.122 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  [5,7,11], sülfürik asit ortamında  $2850.1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  [12], sülfürik asit-adipik asit karışımında  $2953.8 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  [12], borik asitte  $9274 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  [6], borik asit-tartarik asit karışımında  $6829 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  [6] ve sülfürik asit-tartarik asit karışımında  $170 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  elde edilmiştir. Sitrik asit-fosforik asit buharının oksit tabakasının kalınlığını  $1 \mu\text{m}$  arttırdığı gözlenmiştir [4]. Literatürden farklı olarak alüminyum alaşımlarının bulunduğu ortamlarda elektrolit olarak

kullanılabilme potansiyeli olan asit çözeltilerinde oluşan oksit tabakasının özellikleri ve korozyon davranışları araştırılmıştır. Bu çalışmada en yüksek sonucun elde edildiği borik asit ortamındaki direnç değeri  $4.719 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  değeri, daldırma ile elde edilmesine rağmen literatürle yarışabilecek düzeydedir.

#### IV. SONUÇLAR

Elektrolit olarak çeşitli uygulamalarda kullanılabilir olan  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , TA,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , HCl, HF ve  $\text{HBF}_4$ 'ün 0.1 M çözeltilerinde AA5754 numunesi bekletilmiş ve elde edilen yüzeyler XRD, XPS, AFM ve profilometre yöntemleri ile karakterize edilerek bu ortamda korozyon performansları karşılaştırılmıştır. XRD ve XPS sonuçları yüzeyde kristalin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oluşumunu ve çalışılan asitlerin yüzeye adsorpsiyonunu göstermiştir.  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , TA ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ortamlarında elde edilen oksit tabakalarının HCl, HF ve  $\text{HBF}_4$ 'dekilere göre daha düşük pürüzlülük değerine ve daha düzgün topografyaya sahip oldukları belirlenmiştir. Korozyon davranışları incelendiğinde yüzeyde büyüyen oksit tabakasının koruyucu özelliğinin  $\text{HBF}_4$ , HF, HCl,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , TA ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  sıralamasıyla giderek arttığı belirlenmiştir.  $\text{HBF}_4$ 'ün sulu ortamında kısmi ayrışma sonucu üretilen HF sayesinde yüzeyde  $\text{AlF}_6^{3-}$  kompleksinin oluşumu ile çözünmenin daha fazla gerçekleşmesi, HF ve  $\text{HBF}_4$  sulu ortamlarında AA5754 numunesinin korozyon dayanımını azalttığı görülmüştür. Neticede,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 'te oluşan oksit tabakasının hem en kalın hem de korozif türlere karşı en iyi bariyer özelliğe sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  diğerlerine göre zayıf asidik karakterde ( $\text{pK}_a = 9.27$ ) olması sayesinde çekirdeklenme ile birlikte çok hızlı bir şekilde pasivasyonun gerçekleşmesine bağlanmıştır.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  çözeltisinde elde edilen direnç değeri ( $R_{ct}$  değeri  $4719 \text{ ohm cm}^2$ ) ile karşılaştırıldığında TA ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltilerinin de koruyucu oksit filmler elde etmek ( $R_{ct}$  değerleri sırasıyla  $2225 \text{ ohm cm}^2$  ve  $640.1 \text{ ohm cm}^2$ ) için iyi bir alternatif olabileceği görülmektedir. Sonuç olarak alüminyum alaşımlarının kullanıldığı sulu çözeltilerde elektrolit olarak veya çözeltilere katkı maddesi olarak HF ve  $\text{HBF}_4$ 'in kullanılmaması gerekliliği ortaya çıkmaktadır, buna karşılık  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , TA ve  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  kullanılabilme potansiyeli bulunan asitler olduğu belirlenmiştir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Nik, W. M. N. W., & Olanrewaju, O. S., & Zulkifli, F. & Ahmad, M. Rosliza, R. (2014). Corrosion of Aluminium Alloy in Seawater and Development of Green Corrosion Inhibitor for Marine Applications. *Marine Technology and Sustainable Development: Green Innovations*, 146-156.
- [2] Xhanari, K., & Finşgar, M. (2016). Organic corrosion inhibitors for aluminium and its alloys in acid solutions: a review. *RSC advances*, 6(67) 62833-62857.
- [3] Li, S. Y., & Church, B. C. (2017). Electrochemical stability of aluminum current collector in aqueous rechargeable lithium-ion battery electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 47(7) 839-853.
- [4] Ud Din, R., Jellesen, M. S., & Ambat, R. (2015). Role of acidic chemistries in steam treatment of aluminium alloys. *Corrosion Science*, 99 258-271.
- [5] Du, N., & Wang, S. X., Zhao, Q., & Shao, Z. S. (2012). Effects of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(7), 1655-1660.
- [6] Ban, C. L., He, Y. D. & Shao, X. (2013). Effect of trace tartaric acid on anodizing of etched aluminum foil for high voltage electrolytic capacitor. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 24(9), 3442-3447.
- [7] Cadwell, S. L., & Lindsey, D. (2003) Accelerated sulfuric acid and boric sulfuric acid anodize process, in Boeing Co, B. Co, Editor: United States.
- [8] Quebbou, Z., Chafi, M., & Omari, L. E. (2021). Corrosion resistance of 5005 aluminum alloy by anodizing treatment in a mixture of phosphoric and boric acids. *Materials Today-Proceedings*, 37, 3854-3859.
- [9] Saeedikhani, M., Javidi, M., & Vafakhah, S. (2017). Anodising of 2024-T3 aluminium alloy in electrolyte of sulphuric-boric-phosphoric mixed acid containing cerium salt as corrosion inhibitor. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(3), 711-721.
- [10] Marzocchi, V., Iglesias-Rubianes, L., Thompson, G. E., & Bellucci, F. (2007). The influence of tartaric acid additions on the anodizing behaviour of AA2024-T3 alloy in sulphuric acid. *Corrosion Reviews*, 25(3-4), 461-473.
- [11] Mert, B. D., Yazici, B., Tuken, T., Kardas, G., & Erbil, M. (2011). Anodizing and corrosion behaviour of aluminium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 47(1), 102-107.
- [12] Li, Y. D., Zhang, Y., Li, S. M., & Zhao, P. Z. (2016). Influence of adipic acid on anodic film formation and corrosion resistance of 2024 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(2), 492-500.

- [13] Surganov, V. F., & Gorokh, G. G. (1993). Anodic Oxide Cellular Structure Formation on Aluminum Films in Tartaric Acid Electrolyte. *Materials Letters*, 17(3-4), 121-124.
- [14] Ma, Y., Zhou, X., Thompson, G. E., Curioni, M., Hashimoto, T., Skeldon, P., Thomson, P., & Fowles, M. (2011). Anodic Film Formation on AA 2099-T8 Aluminum Alloy in Tartaric-Sulfuric Acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(2), C17-C22.
- [15] Choudhary, R. K., Mishra, P., Kain, V., Singh, K., Kumar, S., & Chakravartty, J. K. (2015). Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential. *Surface & Coatings Technology*, 283, 135-147.
- [16] Keshavarz, A., Parang, Z., & Nasser, A. (2013). The effect of sulfuric acid, oxalic acid, and their combination on the size and regularity of the porous alumina by anodization. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3(1).
- [17] Madakson, P. B., Malik, I. A., Laminu, S. K., & Bashir, I. G. (2012). Effect of Anodization on the corrosion behavior of Aluminium Alloy in HCl acid and NaOH. *International Journal of Materials Engineering*, 2(4), 38-42.
- [18] Thompson, G. E., & Wood, G. C. (1978). The effect of alternating voltage on aluminium electrodes in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 18(8), 721-746.
- [19] Yi, H., Gu, B., Yang, P., Gong, L., & Guo, D. (2013). Influence of boric acid on the performance of chromium-free non-oriented silicon steel coating. *Jinshu Rechuli/Heat Treatment of Metals*, 38(5), 67-70.
- [20] Devikala, S., Kamaraj, P., & Arthanareeswari, M. (2018). Corrosion resistance behavior of PVA/TiO<sub>2</sub> composite in 3.5% NaCl. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 8672-8677.
- [21] Liu, X., Zhang, T. C., He, H. Q., Ouyang, L. K., & Yuan, S. J. (2020). A stearic Acid/CeO<sub>2</sub> bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition. *Journal of Alloys and Compounds*, 834.
- [22] Pu, Y., Hu, J., Yao, T., Li, L., Zhao, J., & Guo, Y. (2021). Influence of anodization parameters on film thickness and volume expansion of thick- and large-sized anodic aluminum oxide film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(10), 13708-13718.
- [23] Choudhary, R. K., Sreeshma, K. P., & Mishra, P. (2017). Effect of Surface Roughness of an Electropolished Aluminum Substrate on the Thickness, Morphology, and Hardness of Aluminum Oxide Coatings Formed During Anodization in Oxalic Acid. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(7), 3614-3620.
- [24] Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., Rodil, S. E., Ramírez-Meneses, E., Suárez-Velázquez, G. G., & Hernández-Pérez, M. A. (2009). Effective corrosion protection of AA6061 aluminum alloy by sputtered Al-Ce coatings. *Electrochimica Acta*, 55(2), 498-503.
- [25] Yue, J. Y., & Cao, Y. (2015). Corrosion Prevention by Applied Coatings on Aluminum Alloys in Corrosive Environments. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(7), 5222-5237.
- [26] Weast, R. C., Astle, M. J., & Beyer, W. H. (1988). CRC handbook of chemistry and physics. 69.
- [27] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2.
- [28] Khan, M. F., Kumar, A. M., Ul-Hamid, A., & Al-Hems, L. M. (2019). Achieving non-adsorptive anodized film on Al-2024 alloy: Surface and electrochemical corrosion investigation. *Surfaces and Interfaces*, 15, 78-88.
- [29] Schweitzer, P. A. (2010). Fundamentals of Corrosion.
- [30] Mert, B. D. (2021). Yumuşak Çeliğin Korozyon Davranışı. 32.
- [31] Lu, J. Q., Wei, G. Y., Yu, Y. D., Guo, C. F., & Jiang, L. (2018). Aluminum alloy AA2024 anodized from the mixed acid system with enhanced mechanical properties. *Surfaces and Interfaces*, 13, 46-50.
- [32] Fariborz, A., Jahangiri, S., & Pahnnavar, Z. (2019). Thermodynamic and Electrochemical Investigations of Poly(Methyl Methacrylate-Maleic Anhydride) as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 0.5 M HCl. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55(6), 1161-1172.
- [33] Mohammadi, M., Yazdani, A., Bahrololoom, M. E., & Alfantazi, A. (2012). Corrosion behavior of 2024 aluminum alloy anodized in presence of permanganate and phosphate ions. *Journal of Coatings Technology and Research*, 10(2), 219-229.