

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FERRİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN KOROZYON
DAVRANIŞINA KARBÜR YAPICI ALAŞIM ELEMENTLERİNİN
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**



Hülya EREN

DOKTORA TEZİ
METALURJİ EĞİTİMİ ANA BİLİM DALI

ELAZIĞ, 2005

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FERRİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN KOROZYON
DAVRANIŞINA KARBÜR YAPICI ALAŞIM ELEMENTLERİNİN
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Hülya EREN

DOKTORA TEZİ
METALURJİ EĞİTİMİ ANA BİLİM DALI

Bu tez ~~19.10.~~ 19.10. 2005 Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Üye: (Danışman): Yrd. Doç. Dr. Tulay YILDIRIM

Üye: Prof. Dr. Mehmet Erbil

Üye: Prof. Dr. M. Mustafa YILDIRIM

Üye: Prof. Dr. Nuri ORHAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ahmet HASÇALIK

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 14.12.2005 tarih
ve
2005/41-2 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu tezin proje aşamalarındaki katkılarından dolayı birinci danışmanım Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü Öğretim Üyesi sayın Yrd.Doç.Dr. Tülay YILDIZ' a teşekkür ederim. Bu tezin önerilmesinde ve yönlendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen ve malzeme bilimindeki eşsiz katkılarından dolayı ikinci danışman hocam Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Mustafa AKSOY' a en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Ayrıca korozyon biliminde benden değerli bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen, laboratuvar imkanları sağlayan kıymetli hocam Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden sayın Prof.Dr. Mehmet ERBİL' e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bize huzur içinde çalışma ortamı sağlayan Metal Eğitimi Bölüm Başkanımız sayın Prof. Dr. M. Mustafa YILDIRIM' a ve emeği geçen bölümümüz öğretim üyelerinden sayın Doç. Dr. Mehmet H.KORKUT' a teşekkürlerimi arz ederim. Çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen sayın Dr. Soner BUYTOZ' a, Metal Eğitimi Bölümü Araştırma Görevlilerine ve Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma görevlilerinden Tunç TÜKEN' e en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Özellikle tezin meydana gelmesinde maddi imkan sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimi ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
2. PASLANMAZ ÇELİKLER	3
2.1. Ferritik Paslanmaz Çelikler	6
2.2. Martenzitik Paslanmaz Çelikler	6
2.3. Ostenitik Paslanmaz Çelikler	7
2.4. Çökelti ile Sertleştirilmiş Paslanmaz Çelikler	8
2.4.1. Yarı ostenitik tip	8
2.4.2. Martenzitik tip	8
2.5. Dupleks Paslanmaz Çelikler	9
2.6. Diğer Çelik Türleri	9
2.6.1. Ostenit oluşturu cu elementler	10
2.6.1.1. Ostenitik yapı	11
2.6.2. Ferrit oluşturan elementler	11
2.6.2.1. Karbürler	12
2.6.2.2. Nitrür oluşturu cular	12
2.6.3. Birden fazla elementin çeliğe etkisi	12
2.7. Alaşım Elementlerinin Genel Etkileri	13
2.7.1. Ferritin sertliğine etkileri	13
2.7.2. Tane büyümesine etkileri	13
2.7.3. Ötektoid noktasına etkileri	14
2.7.4. Martenzitin oluştuğu sıcaklığa (Ms) etkisi	14
2.7.5. İzotermal dönüşüm süresinde perlit ve beynit dönüşümüne etkileri	14
2.7.6. Kaynak kabiliyetine etkisi	15
2.7.7. Sertleşme kabiliyetine etkisi	16
2.7.6.1. Alaşım elementlerinin sertleşme derinliğine etkisi	16
2.7.8. Alaşım elementlerinin ostenit dönüşüm hızına etkisi	16
2.8. Alaşım Elementlerinin Paslanmaz Çeliğe Etkileri	17
3. PASLANMAZ ÇELİKLERİN KOROZYONU	20

3.1. Ostenitik Paslanmaz Çelikler ve Korozyon	20
3.2. Ferritik Paslanmaz Çelikler ve Korozyon	21
3.3. Martenzitik Paslanmaz Çelikler ve Korozyon	22
3.4. Dupleks Paslanmaz Çelikler ve Korozyon.....	23
3.5. Çökelmeyle Sertleştirilen Paslanmaz Çelikler ve Korozyon	23
3.6. Paslanmaz Çeliklerdeki Yaygın Korozyon Türleri	23
3.6.1. Genel (üniform) korozyon	23
3.6.2. Galvanik korozyon.....	24
3.6.3. Oyuklanma korozyonu	24
3.6.4. Çatlak korozyonu	25
3.6.5. Tanelerarası korozyon	25
3.6.6. Gerilmeli korozyon çatlağı.....	26
3.6.7. Erozyonlu korozyon.....	27
3.6.8. Oksidasyon.....	27
4. KOROZYON.....	28
4.2. Sulu Korozyonun Termodinamikleri	29
4.2.1. Elektrot potansiyelleri	29
4.2.2. Serbest enerji.....	29
4.2.3. Pil potansiyelleri ve elektromotor kuvvet serileri	30
4.2.4. Referans elektrotlarla potansiyel ölçümler.....	34
4.2.5. Üçlü elektrot sistemi	35
4.2.6. Potansiyel-pH (Pourbaix) diyagramları	35
4.2.7. Suyun E-pH diyagramı.....	36
4.3. Sulu Korozyonun Kinetikleri	38
4.3.1. Aktivasyon kontrolü.....	41
4.3.2. Termodinamik tahrik kuvveti.....	45
4.3.2. Yük transfer reaksiyonunun kinetikleri.....	46
4.3.3. Pasivasyon.....	47
4.4. Metalurjik Değişkenlerin Sulu Korozyon Üzerindeki Etkileri	50
4.4.1. Metaller ve metal yüzeyleri.....	50
4.4.2. Yığılma hataları.....	50
4.4.4. Alaşım ve yüzeyleri	52
4.4.5. Faz diyagramları	52
4.4.6. Demir ve çelikler.....	52
4.4.7. Korozyon direnci üzerinde alaşımın genel etkisi	54

4.4.7.1. Koruyucu filmin şekillenmesi	54
4.4.7.2. Alaşımlama problemleri	55
4.4.8. Isıl İşlemin Etkisi	55
4.5. Korozyonun Çeşitleri	56
4.5.1. Genel korozyon	56
4.5.2. Galvanik ya da metal çifti korozyonu	56
4.5.3. Aralık korozyonu	57
4.5.4. İplik biçiminde korozyon	57
4.5.5. Çukurcuk korozyonu	57
4.5.6. Taneler arası korozyon	58
4.5.7. Grafitik korozyon	59
4.5.8. Metaller içinde hidrojen difüzyonu	59
4.5.9. Gerilmeli korozyon çatlağı	59
4.5.10. Hidrojen gevrekleşmesi	58
4.5.11. Yorulmalı korozyon	61
4.5.12. Sürtünme korozyonu	61
4.5.13. Erozyon korozyonu	62
4.5.14 Atmosferik korozyon	62
5. LİTERATÜR	64
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	68
6.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	68
6.2. Metalografik Çalışmalar ve İnceleme Sonuçları	68
6.3. Korozyon Deneyleri	80
7. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA	84
7.1. AC Polarizasyon Tekniği Sonuçları	84
7.1.1. HCl çözeltisi içindeki niyobyumlu numunelerin korozyon davranışı	84
7.1.2. H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki niyobyumlu numunelerin korozyon davranışı	90
7.1.3. Sülfürik Asit içindeki % 1 molibdenli çeliğin korozyon davranışı	95
7.1.4. Klorik asit içindeki % 1 vanadyumlu numunenin korozyon davranışı	99
7.1.5. Sülfürik asit içindeki % 1 vanadyumlu numunenin korozyon davranışı	100
7.1.6. Sülfürik asit içindeki % 1 vanadyumlu numunenin korozyon davranışı	104
7.1.7. Klorik asit çözeltisi içindeki %1 titanyumlu numunenin korozyon davranışı	106
7.1.8 Sülfürik asit çözeltisi içindeki %1 Titanyumlu numunenin korozyon davranışı ...	108
7.2. Kütle Kaybı Yöntemi ile Elde Edilen Deney Sonuçları	111
7.2.1. Niyobyumlu numunelerin HCl çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri	111

7.2.2. Niyobyumlu numunelerin H_2SO_4 çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri.....	113
7.2.3. Molibdenli numunenin HCl çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri	116
7.2.4. Molibdenli numunenin H_2SO_4 çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri.....	117
7.2.5. Vanadyumlu numunenin HCl çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri.....	120
7.2.6. Vanadyumlu numunenin H_2SO_4 çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri.....	121
7.2.7. Titanyumlu numunenin HCl çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri.....	123
7.2.8. Titanyumlu numunenin H_2SO_4 çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri.....	125
8. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	127
KAYNAKLAR	130
EK-1	
EK-2	



ŞEKİLLER LİSTESİ

	No
Şekil 3.1. Paslanmaz çelikte korozyonun şematik resmi	19
Şekil 4.1 Demirin E-pH (Pourbaix) diyagramı	36
Şekil 4.2. Bir metalin çözünme-çökelme işlemlerinin akım-potansiyel eğrisi	42
Şekil 4.3. $M+O = M^{n+} + R$ korozyon işleminin Evans Diyagramı	44
Şekil 4.4. Farklı denge potansiyellere sahip iki katodik reaksiyona sahip metal çözünmesinin Evans Diyagramı.....	44
Şekil 4.5. Metal/Metal iyon sistemi için polarizasyon eğrisi.....	47
Şekil 6.1. Isıl işlem görmemiş 1 nolu numunenin optik fotoğrafı	69
Şekil 6.2. 30 dakika ısıl işlem görmüş 1 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	69
Şekil 6.3. 180 dakika ısıl işlem görmüş 1 nolu numunenin optik fotoğrafı	70
Şekil 6.4. Isıl işlem görmemiş 2 nolu numunenin optik fotoğrafı	70
Şekil 6.5. 30 dakika ısıl işlem görmüş 2 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	71
Şekil 6.6. 180 dakika ısıl işlem görmüş 2 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	72
Şekil 6.7. Isıl işlem görmemiş 3 nolu numunenin optik fotoğrafı	72
Şekil 6.8. 30 dakika ısıl işlem görmüş 3 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	73
Şekil 6.9. 180 dakika ısıl işlem görmüş 3 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	73
Şekil 6.10. Isıl işlem görmemiş 4 nolu numunenin optik fotoğrafı	74
Şekil 6.11. 30 dakika ısıl işlem görmüş 4 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	74
Şekil 6.12. 180 dakika ısıl işlem görmüş 4 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	75
Şekil 6.13. Isıl işlem görmemiş 5 nolu numunenin optik fotoğrafı	76
Şekil 6.14. 30 dakika ısıl işlem görmüş 5 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	76
Şekil 6.15. 180 dakika ısıl işlem görmüş 5 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	77
Şekil 6.16. Isıl işlem görmemiş 6 nolu numunenin optik fotoğrafı	77
Şekil 6.17. 30 dakika ısıl işlem görmüş 6 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	78
Şekil 6.18. 180 dakika ısıl işlem görmüş 6 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	78
Şekil 6.19. Isıl işlem görmemiş 7 nolu numunenin optik fotoğrafı	79
Şekil 6.20. 30 dakika ısıl işlem görmüş 7 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	79
Şekil 6.21. 180 dakika ısıl işlem görmüş 7 nolu numunenin optik fotoğrafı.....	80
Şekil 6.22. AC İmpedans Tekniği devre şeması.....	81
Şekil 6.23. Tipik bir Nyquist diyagramı	82
Şekil 6.24. Korozyon deney seti	82
Şekil 7.1. 180 dakika ısıl işlem görmüş alaşımsız numunenin	85
Şekil 7.2. 180 dakika ısıl işlem görmüş % 3 niyobyumlu numunenin.....	85

Şekil 7.3. Isıl işlemsiz alaşımsız numunenin SEM fotoğrafı	86
Şekil 7.4. Niyobyum miktarı ile korozyon hızı değişimi	86
Şekil 7.5. a-Isıl işlemsiz 360 dakika korozyona maruz kalmış S7 numunesi b- Isıl işlemsiz 360 dakika korozyona maruz kalmış S3 numunesi c- Isıl işlemsiz korozyona maruz kalmış S6 numunesi	88
Şekil 7.6. a- 180 dakika ısıt işlem görmüş S7 numunesi b- Isıl işlemsiz S3 numunesi	89
Şekil 7.7. Numunelerin niyobyum miktarına göre korozyon akımları	90
Şekil 7.8. a-Isıl işlemsiz 30 dakika korozyona maruz 7 nolu numune b 180 dakika ısıt işlem görmüş 30 dakika korozyona maruz kalmış 7 nolu numune c. Isıl işlemsiz 30 dakika korozyona maruz 7 nolu numune	92
Şekil 7.9. a Isıl işlemsiz 360 dakika korozyona maruz kalmış 6 nolu numune b Isıl işlemsiz 360 dakika korozyona maruz kalmış 7 nolu numune	94
Şekil 7.10. a- 180 dakika ısıt işlem görmüş S7, b- Isıl işlemsiz S6 numunelerine ait Tafel eğrileri	94
Şekil 7.11. S1 ve S2 numunelerinin Klorik asit çözeltisindeki korozyon hızları	95
Şekil 7.12 a- 30 dakika ısıt işlem görmüş 30 dakika korozyona maruz kalmış S4 numunesi. b- 30 dakika ısıt işlem görmüş 360 dakika korozyona maruz kalmış S4 numunesinin SEM fotoğrafları.	97
Şekil 7.13 a- 180 dakika ısıt işlem görmüş S1 b-180 dakika ısıt işlem görmüş S4	98
Şekil 7.14 a- 180 dakika ısıt işlem görmüş S4 numunesindeki oyuk korozyonu b- Oyuktan alınan EDS analizi	99
Şekil 7.15. S4 ve S7 numunelerinin sülfürik asit çözeltisindeki korozyon hızları	99
Şekil 7.16. AC impedans tekniği ile elde edilen korozyon hızı (i_{kor}).....	100
Şekil 7.17. Isıl işlemsiz a- S7 b-S2 numunelerinin anodik polarizasyon eğriler	101
Şekil 7.18. a- Isıl işlemsiz S2 b- 180 dakika ısıt işlem görmüş S2	102
Şekil 7.19. 180 dakika ısıt işlem görmüş S2 numunesinin a-SEM fotoğrafı b-EDS analizi.	103
Şekil 7.20. AC impedans tekniği ile elde edilen korozyon hızı (i_{kor}).....	104
Şekil 7.21. 180 dakika ısıt işlem görmüş a-S1 b-S2 numuneleri	105
Şekil 7.22. Korozyon akımı cinsinden korozyon hızı (i_{kor}).....	106
Şekil 7.23- 180 dakika homojenleştirilmiş S5 numunesinin SEM fotoğrafı ve EDS analizi	107
Şekil 7.24. a-30 dakika homojenleştirilmiş S5 b- 180 dakika homojenleştirilmiş S5	108
Şekil 7.25. Korozyon akımı cinsinden korozyon hızı (i_{kor}).....	108
Şekil 7.26. Isıl işlemsiz S5 numunesi	109
Şekil 7.27. a- Isıl işlemsiz b- 30 dakika ısıt işlem görmüş S5 numunesi.....	110
Şekil 7.28. Niyobyumlu numunelerin kütle kaybı yöntemi ile elde edilen korozyon hızları	111

Şekil 7.29. a- 180 dakika ısıtıl işlem görmüş 30 dakika korozyona maruz kalmış TT1 HCl 30-	
b-180 dakika ısıtıl işlem görmüş 360 dakika korozyona maruz kalmış TT1 HCl 360-3	
c- TT 7 HCl 30-3.....	113
Şekil 7.30. Kütle kaybı deneylerinden elde edilen korozyon hızları	114
Şekil 7.31. a 180 dakika homojenleştirilmiş, 360 dakika korozyona maruz kalmış	
S6 numunesinin SEM fot. b EDS analizi	115
Şekil 7.32. 30 dakika ısıtıl işlem görmüş 360 dakika korozyona maruz kalmış S1 numunesi	116
Şekil 7.33. S1 ve S2 numunelerinin HCl çözeltisindeki mdd cinsinden korozyon hızları ...	116
Şekil 7.34. S3 ve S6 numunelerinin H₂SO₄ çözeltisindeki mdd cinsinden korozyon hızları	117
Şekil 7.35. a- 180 dakika ısıtıl işlem görmüş 360 dakika korozyona maruz kalmış S1	
numunesi SEM fotoğrafı b- Mo ilave edilmiş,30 dakika homojenleştirilmiş,	
360 dakika korozyona maruz kalmış S2 numunesi	119
Şekil 7.36. Kütle kaybı yöntemiyle ile elde edilen korozyon hızı (mdd)	120
Şekil 7.37. Kütle kaybı yöntemiyle ile elde edilen korozyon hızı (mdd)	121
Şekil 7.38. Isıl işlem görmüş S2 numunesinin EDS analizi ve SEM fotoğrafı.....	122
Şekil 7.39. Korozyon hızının zamanla değişimi (mdd)	123
Şekil 7.40. a- 30 dakika ısıtıl işlem görmüş b- Isıl işlemsiz S2 numunesinin SEM	
fotoğrafları	124
Şekil 7.41. Korozyon hızı grafiği (mdd).....	125
Şekil 7.42. S5 numunesinin a- SEM fotoğrafı b- EDS analizi.....	126

TABLÖLAR LİSTESİ

	No
Tablo 2.1. Ferritik paslanmaz çelik tipleri.....	6
Tablo 2.2. Bazı martenzitik çeliklerin kompozisyonları	6
Tablo 2.3. Bazı ostenitik paslanmaz çelikleri kimyasal bileşimleri	7
Tablo 2.4. Bazı yarı ostenitik paslanmaz çeliklerin kompozisyonları.....	8
Tablo 2.5. Bazı martenzitik tip çökelmeyle sertleştirilmiş paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimi	8
Tablo2.6. Bazı Dupleks paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri.....	9
Tablo 4.1. Elektromotor kuvvet serileri	32
Tablo 6.1 Kullanılan numunelerin kimyasal analizleri	68

ÖZET

Doktora Tezi

FERRİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞINA KARBÜR YAPICI ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Hülya EREN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metallurji Anabilim Dalı

2005, Sayfa: 134

Bu çalışmada ferritik paslanmaz çelik içerisine % 0.5, % 1 ve % 3 oranlarında niyobyum ve % 1 oranlarında molibden, vanadyum ve titanyum ilave edilerek elde edilen numunelerin korozyon davranışları incelenmiştir. Numuneler döküm yöntemiyle üretildikten sonra sıcak dövme ile şekillendirilmiştir. Korozyon deneyleri AC impedans tekniği ve kütle kaybı yöntemleri ile yapılmıştır. AC impedans deneyleri sonunda elde edilen polarizasyon dirençleri yardımıyla korozyon akımları kütle kaybı deneyleri sonucunda ağırlık kaybı belirlenerek korozyon hızları hesaplanmıştır. Korozyon ortamı olarak 0.1 M H₂SO₄ ve 0.3 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Numuneler korozyon testleri öncesi üç gruba ayrılmışlardır. Birinci grup numuneler ısıtılma işlemine tabi tutulmamış, yani üretim şartlarında olan numunelerdir. İkinci grup numuneler 30 dakika boyunca 1100 °C’ de tavlansak, üçüncü grup numuneler ise 180 dakika boyunca 1100 °C’ de tavlansak suda soğutulmuşlardır. SEM incelemeleri için numuneler 30 dakika ve 360 dakika korozyona maruz bırakılmıştır.

Sonuçta 1100 °C’ de uygulanan ısıtılma işleminin bütün numunelerin korozyon dirençlerini artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca, korozyon dirençleri birbirine çok yakın olmasına rağmen en iyi sonuç molibdenli numunede gözlenmiştir. Bu tür çeliklerin sülfürik asit ortamına oranla klorürlü ortamlarda daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ferritik paslanmaz çelik, korozyon, alaşım elementi, ısıtılma işlemi.

ABSTRACT

PhD Thesis

THE INVESTIGATION OF EFFECTS OF CARBID FORMING ALLOYING ELEMENTS ON CORROSION BEHAVIOUR OF FERRITIC STAINLESS STEEL

Hülya EREN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgy Education

2005, Page: 134

In this study, corrosion behavior of 0.5, 1.0, 3.0 wt. % amounts niobium added ferritic stainless steel and 1.0 % wt. amounts molybdenum, vanadium and titanium added ferritic stainless steel have been investigated. Samples were obtained with use of casting and forging process. Corrosion experiments were performed by means of AC impedance technique and mass loss methods. Corrosion currents and corrosion rates were calculated from polarization resists obtained AC impedans technique; mass loss obtained with mass loss tests, respectively. 0.1 M H_2SO_4 and 0.3 M HCl solutions were used as corrosive environment. Samples were classified as three groups before corrosion tests. The first group samples were expose any heat treatment, i.e. they are under production conditions. The second group of samples were quenched after annealing at 1100 °C for 1/2 hours although third group samples were annealing at 1100 °C for 3 hours and then quenched. SEM investigations were performed on surfaces of samples which exposed to aggressive environment for 30 and 360 minutes.

As a result; it was observed that heat treatment applied at 1100 °C has increased corrosion resistance of samples. Although they are very close the other, the best result observed from molybdenum containing samples. It was determined that these species steels are more resistant in chloride solutions than sulphuric acid solutions.

Keywords: Ferritic stainless steel, corrosion, alloying element, heat treatment

1. GİRİŞ

Makina ve malzeme mühendisleri herhangi bir tasarım için uygun metali seçmeden önce malzemelerin bazı açılardan incelemesi gerekir. Örneğin; gerekli hallerde malzemede şekil değiştirme, tokluk, yorulma ve korozyon direnci ölçülmelidir. Çalışma şartlarındaki malzeme seçimini etkileyen faktörler ise çalışma sıcaklığı, korozif ortam ve yüzey dayanıklılığıdır. Bu çalışmanın konusu olan ferritik paslanmaz çelikler önemli kullanım alanları sebebiyle, korozyon açısından incelenmeye değer malzemeler arasında yer alır.

Paslanmaz çelikler minimum % 11 Cr içeren demir temelli yüksek alaşımlı çeliklerdir. Çeliklerde paslanmaz terimi katkıların pasın oluşumunu önleme kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Bu karakter kromca zengin oksit yüzey filminin bir sonucudur ve bu film oksijenin mevcut olduğu ortamlarda oluşmaktadır. Bazı paslanmaz çelikler % 30' dan daha fazla Cr veya % 50' den daha az demir içerir. Paslanmaz çeliklerin keşif tarihleri 20. yüzyılın başlarına dayanmaktadır. Fransa, Almanya, İngiltere ve daha çok USA' dan metalurjistlerin düşük karbon ve krom içeren demir alaşımları üzerinde yaptıkları çalışmaların sonucu üretilmişlerdir. 1904 ve 1909 yılları arasında Fransız metalurjistler Leon B. Guillet ve Albert M. Portevin % 13 Cr içeren martenzitik ve % 0.12-1.0 C içeren % 17 Cr' lu ferritik paslanmaz çeliklerin yapısı ve özellikleri üzerinde seri çalışmalar sunmuşlardır. 1909' da Guillet ve metalurjist W. Giesen demir-krom-nikel ostenitik çelikler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Daha ileri çalışmalar, ilerleyen yıllarda paslanmaz çeliklerin endüstriyel uygulamalarda kullanımından doğan ihtiyaçlar ile tamamlanmıştır. Bazı arayışlar 1940' larda çökeltmeyle sertleştirilen paslanmaz çeliklerin gelişimine yol açmıştır ve ikinci dünya savaşı sırasında nikelin kısıtlı olmasından dolayı yüksek manganlı ostenitik paslanmaz çelikler keşfedilmiştir.

Paslanmaz çeliklerin klasik gelişimleri; küçük taneli ostenitik-ferritik paslanmaz çeliklerin süperplastikliği hakkında yapılan çalışmaların tamamlandığı 1960' lara kadar gerçekleşmemiştir. Endüstri sürekli gelişmekte olduğu için, paslanmaz çeliklerin yenilenen teknolojileri, argon-oksijen-dekarburizasyonun (AOD)' nin keşfi sırasında bilimsel bir çıkış açmıştır. AOD işlemi ile karbon metale çabucak geçişir ve bu esnada krom cüraf metale geçerek kaybolmaz. Kusursuz alaşımlama kontrolü gibi birlikte oluşan gelişimler, kükürt indirgenmesi ve sürekli döküm paslanmaz çeliklere olan ilginin ve uygulamalarının artmasına yol açmıştır.

Paslanmaz çelikler beş gruba ayrılmaktadırlar. Bunlardan dördü karakteristik mikro yapıya, çökeltmeyle sertleştirilen beşinci grup ise mikro yapı yerine ısıtılma işlemi tipine dayandırılır. Bunlar kısaca şöyledir: Ferritik paslanmaz çelikler hacim merkezli kübik kristal yapıya sahiptir. Manyetiktir ve ısıtılma işlemle sertleştirilemezler. % 11-30 Cr içerirler. Ostenitik paslanmaz çelikler kübik yüzey merkezlidir, manyetik değildir ve ısıtılma işlemle sertleştirilemezler. Alaşım sayısı ve kullanım alanı açısından paslanmaz çeliklerin en geniş alanını oluşturmaktadırlar. Alt grupları

krom-nikel ve krom-mangan-azot alaşımlarıdır. Martenzitik paslanmaz çelikler tetragonal yapıya sahiplerdir ve manyetiktir. Isıl işlemle mukavemeti artırılır. Dupleks paslanmaz çelikler krom-nikel-molibden alaşımlarıdır, ferrit ve ostenit fazları dengededir ve manyetikler. ökeltmeyle sertleştirilen paslanmaz çelikler krom-nikel alaşımlarıdır. Ostenitik, yarı ostenitik ve martenzitik türlerin yaşanma işlemi ile ökeltilmesiyle elde edilirler.

Endüstride ve sosyal hayatta hemen her sahada kullanılan paslanmaz çelikler pek çok bilimsel araştırmaya konu olmuştur. Bulundukları işletme şartlarına göre farklı aşınmalara ve bozulmalara maruz kalmaktadırlar. Yapılan bu çalışmaya konu olan korozyon da bu aşınma türlerinden biridir. Korozyon malzemenin uğradığı elektrokimyasal aşınmadır.

Korozyon; endüstriyel, ekonomik ve insan açısından pek çok problem ortaya çıkarmaktadır. şimdiye kadar yapılan çalışmalardan, metal konstrüksiyonlarda meydana gelen hasarların raporlarından; korozyonun sebep olduğu kayıpların büyüklüğü açıkça görölmektedir. Göz ardı edilen korozyonun ortaya çıkardığı hasarları gidermek amacıyla aylarca bakıma alınan fabrikaların uğradığı zarar, asmalı bir elik köprünün halatlarının kopması sonucu pek çok insanın hayatını kaybetmesi gibi yaşanmış pek çok örnek bu konunun ne kadar incelenmeye değer olduğunun göstergesidir.

2. PASLANMAZ ÇELİKLER

Paslanmaz çelikler modern malzemelerdir. Endüstriye elverişli hale geldiklerinden beri sürekli olarak yeni uygulama alanları gelişmektedir. Bu işlemler günümüzde de devam etmektedir. Yapım uygulamalarında paslanmaz çeliklerin faydalı kullanımını sağlamak için korozyon direnci, oluşan korozyon ürünleri ve bu ürünlerin yüzeydeki son durumları gibi özelliklerinin bilinmesi gerekir.

Paslanmaz çeliklerin yapımı; özelleştirilmiş sınırlar dahilinde kritik elementleri muhafaza etmek üzere, ustalık ve özel ekipman gerektiren teknolojik bir sanattır. Paslanmaz çelikler yüksek miktarlarda krom, nikel, molibden gibi pahalı elementleri içerirler. Bu yüzden karbon çeliklerinden yaklaşık beş kat daha pahalıdır. Ancak malzeme maliyeti yapının toplam maliyetinin yalnız bir bölümüdür. İyi bir tasarım için, paslanmaz çeliklerin üstün özelliklerinin avantajlarını kullanmak gerekir.

Yaklaşık 200 yıldır havada ve suda çeliğin korozyon direncini iyileştiren uygun krom miktarı ve krom miktarının artmasıyla bu direncin de arttığı bilinmektedir. Bu incelemeler 1821' de Fransa' da Berthier tarafından yapılmıştır. Bu bilgi teknolojideki sınırlamalardan dolayı çelik yapımında kullanılamamıştır. Yeterince düşük seviyedeki eriyiğin yüksek karbon içeriğini azaltmak veya kontrol etmek o zamanlar imkansızdı. Krom içeriği daima ya çok düşük ya da çok yüksekti. Yüksek karbon ve/veya krom içeriği gevrek alaşımlara neden olmaktadır. Krom seviyesinin düşük olması ise korozyon direnci için yetersizdir (Yıldırım ve diğ., 2001)

Yüzyılın başlarında birçok araştırmacı bu alaşımlar üzerinde çalışmaya başlamış ve yayınlar yapmıştır. Almanya' da Goldschmidt çok düşük karbon içerikli ferro-krom üreten bir metot bulmuştur. Bu metodun gelişmesine bağlı olarak 1904–1909 yılları arasında Fransız Guillet ve Portevien ve Alman Giesen % 13 Cr' lu martenzitik ve % 17 Cr' lu ferritik çelikleri geliştirmişlerdir. Guillet 1909 yılında ostenitik yapıdaki krom-nikel çeliklerini bulmuştur. Bu alaşımlar günümüzdeki kromlu ve krom-nikelli alaşımlara benzemektedir. Bu araştırmalar daha sonraları paslanmaz çeliklerin daha büyük bir yelpazede pratik kullanımını sağlamak üzere geliştirilmiştir.

Basit çelik; karbon (C), mangan (Mn), silisyum (Si), fosfor (P) ve kükürt (S) gibi elementlerle demirin oluşturduğu bileşimdir. Minimum % 11 civarında kromun eklenmesiyle paslanmaz çelikler elde edilirler. Demir hala baskın elementtir fakat krom ilavesi çelik yapımını kolaylaştıran mangan ve silisyum içeriklerinde küçük değişimler gerektirir. % 11 kromlu bir çelik, en basit paslanmaz çelik şeklidir. Yumuşak sulu ortamlarda etkili korozyon direncine sahiptir.

Çeliğe yapılan krom ilavesi, hava veya diğer bir oksitleyici ortama maruz kalan çelik yüzeyi üzerinde; birincil krom oksitten ince, sıkı ve sünek bir tabakanın oluşmasına neden olur.

Bu tabaka çelikteki pasifliği sağlar ve çeliğin aktif olarak korozyona uğramayacağı anlamına gelir. Oluşan oksit katına pasif tabaka denir ve bu tabaka çeliğin korozyona karşı direnç göstermesinden sorumludur. Bu çok ince tabakanın kalınlığı 1–10 nm mertebesinde (1 nanometre = 10^{-9} m). Pasif tabaka soy veya değildir, kalınlığın veya bileşimin değişmesiyle değişmez; fakat çeliğin yapısı, yüzeye uygulanan ısı işlem ve maruz kaldığı çevrenin korozif etkisine bağlıdır. Eğer bu şartlar değişirse pasif tabaka kendini değiştirir.

Pasif tabakanın, üretim esnasında (frezeleme, bileme, parlatma, delik açma) veya kazayla tahrip olması mümkündür. Normal şartlar altında pasif tabaka kendi kendine yeniden oluşur, kendini iyileştirir. Paslanmaz çeliklerin bu ilginç özellikleri, korozyon dirençli tabakanın yeniden oluşması veya tamiri için ihtiyaç duyulan özel ölçümleri gerektirmediği için oldukça önemlidir.

Çoğu malzemeler korozyona karşı korunmaları için uygulanan kaplamalar, yapılarına bağlı olarak yüzeylerini tamamıyla örter ve bu kaplamalar kırılmaya karşı dayanıksızdır. Kaplamadaki kırılma genellikle korozyonun başlama noktasındadır.

Paslanmaz çelik ailesi çok sayıda farklı alaşımdan oluşur. Onların her biri daha yüksek korozyon direnci, ileri mekanik özellikler, daha yüksek mukavemet, sertlik ve pürüzlülük, kaynak sıcaklığının etkisi altında metalurjik kararlılık ve işlenebilirlik gerektiren özel uygulamalar gibi özel ihtiyaçları karşılamak üzere geliştirilmiştir. Bütün bu çelikler en az % 11 Cr içerdiği için yüzeyde kendiliğinden oluşan pasif tabaka tarafından tamamen korunurlar.

Paslanmaz çeliğin belirlenmesi metalurjik gelişimin ilk yıllarına dayanır. Bu, çeliğin bu yeni alaşımlarının, atmosfer veya suya maruz oldukları zaman paslanmaya uğramayacağı anlamına gelir. Bu belirleme günümüzde hala çok kullanılmaktadır, fakat bilgisiz tasarımcılar yanlış yönlendirilebilirler. Paslanmaz çeliklerin her olası çevreye karşı dirençli olduğu anlayışı doğru değildir. Bu anlamda bu sınırlamaların muhafaza edilmesi bu çeliklerin bütün ailesinin tamamen belirlenmesi için çok elverişli bir yoldur.

Paslanmaz çeliklerin pek çok kullanılma sebebi vardır. Bunlar;

- Mükemmel atmosferik korozyon direnci ve dayanıklılık,
- Estetik görünümü,
- Sağlık ve temizlik yönünden uygunluğu ve
- Isı direncidir.

Atmosferik korozyon direnci ve dayanıklılık: Ostenitik paslanmaz çelikler yapı endüstrisinde başarılı uygulamalara sahiptir. Mükemmel korozyon dirençleri düşük bakım masrafları ve mükemmel dayanıklılıkları tercih edilmeleri için başlıca sebeptir. Bu özellikler her bina projesinde giderek artan öneme sahiptir.

Estetik: Paslanmaz çeliklerin yüzeyi ayna parlatma, farklı tane büyüklüklerindeki zemin, fırçalama, soğuk haddeleme, zımparalama gibi farklı işlemlerle elde edilmektedir. Paslanmaz çelikler diğer malzemelerle estetik bir şekilde uyum sağlayabilir.

Sağlık ve Temizlik: Paslanmaz çelik; sert, düzgün ve üniform yüzeye sahip olduğu için sağlık ve temizliğin önemli olduğu yerlerde çokça kullanılır. Bu sebeple hastanelerde, laboratuvarlarda, banyo ve yüzme havuzlarında geniş kullanım alanı bulmuştur.

Isı direnci: Paslanmaz çelikler ısı dirençli malzemelerdir. Onlar ateş ve yüksek sıcaklık uygulamalarında diğer klasik yapı malzemelerinden daha yüksek performans gösterirler. Kullanımları alev kaçak sistemleri, alev kapıları ve bacalarda rahattır.

Bilinen uygulamalarda kullanılan çok sayıda avantajlı özellikleri vardır. Bunlar şu şekildedir:

Mukavemet: Paslanmaz çeliklere kolaylıkla soğuk işlem uygulanabildiğinden dolayı geniş aralıklarda değişebilen çok ilginç mekanik özelliklere sahiptir. Faydalı mekanik özelliklerin iyi kullanımını sağlayan tasarımların maliyeti çok yüksek değildir.

Yüksek enerji emilimi: Bozulmadan önce olağanüstü bir şekilde yüksek plastik deformasyona uğrayabilmenin bir sonucu olarak tokluk ve pürüzsüzlüğe sahip türleri mevcuttur.

İmalat kolaylığı: Paslanmaz çelikler klasik metalik malzemeler gibi imal edilebilirler. Bölünebilir, doğranabilir, eğilebilir, yuvarlanabilir, kaynak edilebilir ve parlatılabilirler.

Elverişli ömür süresi maliyeti: Paslanmaz çeliklerin uzun ömürlü uygulamalarda bu kadar geniş kullanıma sahip olmasının sebebi uygun maliyetidir. Uzun periyotlu maliyet hesapları bakım, tamir, ekipman ve parçalarının kolayca değişimi yönünden giderek artan öneme sahiptir. Uzun periyotlu maliyet hesapları, ilk tesisat maliyetleri, bakım-onarım gibi masraflar vardır.

Çevrenin korunması ve yeniden kullanılabilir hale getirme: Paslanmaz çeliklerin yeniden kullanılabilmesi için yüksek seviyelerde alaşımlandırılması gerekmektedir. Ekonomik şartlara bağlı olarak % 50–80 miktarında yeniden kazanım diğer çoğu malzemelerle başılamamıştır. Bu açıdan bakıldığında paslanmaz çelikler her zaman kullanılabilir uygun bir malzemedir.

Paslanmaz çelikler metalurjik yapıları ile bağlantılı olarak farklı gruplara ayrılırlar. Bunlar;

- Martenzitik paslanmaz çelikler,
- Ferritik paslanmaz çelikler,
- Ostenitik paslanmaz çelikler,
- Dupleks paslanmaz çelikler,
- Çökeltmeyle serleştirilen paslanmaz çeliklerdir.

2.1. Ferritik Paslanmaz Çelikler

Ferritik paslanmaz çelikler temel olarak % 12–30 Cr içeren demir-krom alaşımlarıdır. Bu alaşımların yapıları normal ısıtım şartları altında ferritiktir. Ferrit hacim merkezli kübik α tipi demirdir. Bazı tipleri ve kimyasal bileşimi Tablo 2.1’ deki gibidir.

Tablo 2.1. Ferritik paslanmaz çelik tipleri (Erdoğan, 1998)

AISI tipi	Kimyasal Kompozisyon (%)				
	Cr	C(max)	Mo	Al	Diğerleri
405	13.0	0.08		0.2	
409	11.0	0.08			Ti 6xC
430	17.0	0.12			
434	17.0	0.12	1.0		
436	17.0	0.12	1.0		Nb 5xC
442	20.5	0.20			
446	25.0	0.20			

Bu tür çelikler tasarım mühendisliği açısından önemlidir. Tavlama ve sertleştirme kutuları, otomobil egzoz sistemleri dönüştürücüler, kondansatör kılıfları, yanma çemberleri, ısıtıcılar, motor kapakları, mutfak ekipmanları, otomobil süslemeleri gibi genel korozyon ve ısı direnci gereken yerlerde kükürt atmosferine maruz ekipmanların yapılarında kullanılırlar.

2.2. Martenzitik Paslanmaz Çelikler

Bu çelikler, ostenitik bölgeden su verme ile martenzitik yapı oluşturma için yeterli miktarda karbon esas olarak % 12-17 Cr içeren alaşımlardır. Bu çeliklerin başlıca tipleri Tablo 2.2’ de gösterilmiştir. Martenzitik paslanmaz çeliklerin korozyon dirençleri ferritik ve ostenitik paslanmaz çeliğe göre zayıftır (Erdoğan, 2000).

Tablo 2.2. Bazı martenzitik çeliklerin kompozisyonları (Erdoğan, 2000)

AISI tipi	Yüzde Ağırlık (%)				
	Cr	C	Ni	Mo	V
403	12.2	0.15			
410	12.5	0.15mak			
414	12.5	0.15mak			
420	13	>0.15			
422	12	0.22	1	0.25	1
431	16	0.20mak	1.8		

Martenzitik paslanmaz çeliklerin çekme özellikleri ısıtma işlemleriyle kontrol edilebilir. Bu çelikler yüksek karbon içermeleri nedeniyle martenzit oluşturmak üzere havada soğutulabilir ve daha sonra temperlenebilir. Martenzitik paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimi; dayanım, sertlik ve korozyon direnci için ayarlanır ve bu yüzden korozyon direnci zayıftır. Korozyon direncini artırmak için nikel gibi alaşım elementleri katılır.

Martenzitik paslanmaz çelikler yaygın olarak türbin bıçakları ve jet motor halkalarını içeren oldukça gerilimli parçalarda, pompa şaftları maden makinaları, cerrahi aletler, aşınma dirençli parçalar, sıkma bilezikleri, 650 °C' ye kadar yüksek sıcaklıklarda ve petrol kuyu yataklarında kullanılırlar.

2.3. Ostenitik Paslanmaz Çelikler

Ostenitik paslanmaz çelikler genel olarak % 16–25 Cr ve % 7–20 Ni içeren demir-krom-nikel alaşımlarıdır. Bu alaşımların yapıları yüzey merkezli γ tipi demirdir. Bazı alaşımlarda nikelin yerini mangan alır, fakat yapı değişmez. Yaygın bir şekilde kullanılan bazı ostenitik paslanmaz çelikler Tablo 2.3' teki gibidir.

Tablo 2.3. Bazı ostenitik paslanmaz çelikleri kimyasal bileşimleri (Erdoğan, 1998)

Tip	Yüzde ağırlık (%)					
	Cr	Ni	C _{maks}	Mn	Mo	Diğ.
301	17	7	0.15			
304	19	9	0.15			
304L	19	10	0.03			
316	12	0.08	2.5			
321	18	10.5	0.08			Ti5xC
347	18	11	0.08			Nb10xC
202	18	5	0.158	8.7		

Bu çelikler ostenit kararlaştırıcı yüksek nikel içeriğinden ve yüksek sıcaklıkta tavlama ani soğutulduklarından dolayı oda sıcaklıklarında yüzey merkezli yapılarını korurlar. Ostenitin kararlılığında Mn, C ve N' un da katkısı vardır.

Bu tip paslanmaz çelikler bütün paslanmaz çeliklerden daha iyi endüstriyel atmosferik ortam ve asidik maddelere karşı korozyon direncine sahiptir.

Genel olarak yüksek pekleşme hızı ve yüksek sünekliğin gerektiği yerlerde tercih edilir. Tren yolu arabaları, treyler gövdeleri, uçak parçaları, kimyasal ve yiyecek işleme ekipmanları mücevherler, petrol rafine ekipmanları, kömür silo hatları, kimyasal ve küspe taşıma ekipmanları, maya tüpleri, süslemeler ve genel amaçlı mutfak ekipmanlarında kullanılırlar.

2.4. Çökelti ile Sertleştirilmiş Paslanmaz Çelikler

Bu çelikler 1940' lı yıllarda geliştirilmişlerdir. En önemli özellikleri kolay üretim, yüksek dayanım, nispeten iyi süneklik ve mükemmel korozyon dirençleridir. Yapılarına göre iki sınıfta incelenmektedir.

2.4.1. Yarı ostenitik tip çökelti ile sertleştirilmiş paslanmaz çelikler

Bu alaşımlar tavllanmış şartlarda ostenitik, ancak ısıt işlemlerle martenzite dönüşebildiği için yarı ostenitik olarak adlandırılırlar. Tablo 2.4' te bazı tiplerinin kimyasal bileşimleri verilmiştir. Bu tipi manyetik değildir (Erdoğan, 1993).

Tablo 2.4. Bazı yarı ostenitik paslanmaz çeliklerin kompozisyonları

Tip	Kimyasal Bileşim (% ağı.)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al	N
17-7 PH	0.07	0.50	0.30	17.0	7.1		1.2	0.04
PH 15-7 Mo	0.07	0.50	0.30	15.2	7.1	2.2	1.2	0.04
AM-350	0.10	0.75	0.35	16.5	4.25	2.75		0.10

2.4.2. Martenzitik tip çökelti ile sertleştirilmiş paslanmaz çelikler

Bu çelikler diğer çeliklerden daha fazla kullanılırlar. Nispeten yüksek sertliklerinden dolayı çubuk, tel ve ağır dövülmüş şekilde kullanılırlar. Levha şeklinde pek kullanılmazlar. Bu çelikler manyetiktir. Bu tip bazı çeliklerin kimyasal bileşimini Tablo 2.5' te gösterilmektedir.

Tablo 2.5. Bazı martenzitik tip çökeltmeyle sertleştirilmiş paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimi

Tip	Yüzde Ağırlık (% ağı.)									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Ti	Nb
Orta dayanım										
Custom 450	0.03	0.25	0.25	15.0	6.0	0.8		1.5		0.3
Pas W	0.06	0.50	0.50	16.75	6.25		0.2		0.8	
Yüksek dayanım										
Custom 455	0.03	0.25	0.25	11.75	8.4			2.5	1.2	0.3

Bu çeliklerin tipik uygulamaları havacılık ve uzay uygulamaları, türbin parçaları, motor ve kompresörler, korozyon dirençli yaylar, mermiler, basınç kazanları ve araştırma fabrikalarındaki yüksek gerilimli bölümlerdir (Erdoğan, 1993).

2.5. Dupleks Paslanmaz Çelikler

Ferritik ve ostenitik paslanmaz çeliklerin arasında yer alan alaşımlardır. Dolayısıyla her iki grubun da özelliklerini gösterir. Dupleks paslanmaz çelikler mühendislik tasarımları için uygun malzeme seçimi imkanı vermektedir. Bazı tipleri Tablo 2.6' da verilmiştir.

Tablo2.6. Bazı Dupleks paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri

Tip	Yüzde Ağırlık (% ağı.)							
	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Diğ.
329	Geri kalan	26.0	5.0	1.5			0.08	
U50	Geri kalan	21.0	7.0	2.5	=2.0	=1.0	=0.03	N:0.2;Cu:0.5
3RE60	Geri kalan	18.5	4.7	2.7	1.5	1.7	=0.03	
25Cr5Ni2MoN	Geri kalan	25	5.0	2.0	0.5	0.5	0.025	N:0.15;Cu:1.0

Tipik uygulamaları kağıt, kimya, yağ ve yapı endüstrileridir.

2.6. Diğer Çelik Türleri

Paslanmaz çeliklerden başka diğer çeliklere de kısaca değinmek gerekirse, şunlar söylenebilir: Az karbonlu çelikler genel amaçlar için kullanılan en ucuz çelik türüdür. Sünekliği yüksektir, kolay işlenir ve su verme ile sertleştirilemezler. Orta karbonlu çelikler genellikle daha yüksek mukavemetli olup su verme ile sertleştirilebilirler. Yüksek karbonlu çelikler çok sert olup işlenmesi zordur. Genellikle takım ve kalıp üretimine elverişlidir. Çeliğin bünyesinde karbonun haricinde çeşitli alaşım elementlerinden belirli oranlarda katarak daha yüksek dayanımlara; ısıya ve soğuğa, korozyona daha dayanıklı yapılar elde edilebilir. Örneğin belirli bir karbon bileşiminde çelik göz önüne alındığında katılan alaşım elementlerinden kromun çeliğe sertlik, nikel ve manganezin ise tokluk kazandırdığı bilinmektedir. Kromun çeliğe sertlik ve aşınma dayanımı kazandırdığı söylenirken şüphesiz % 2 C ve % 12 Cr'lu takım çeliği göz önünde tutulmuştur. Çünkü bu çelik sertleştirme işleminden sonra gerçekten sert ve aşınmaya

dayanıklı bir yapıdadır. Bununla beraber eğer %0.10 C ve % 12 Cr' lu çelik seçilirse elde edilen sertlik çok yüksek olmaz. Aynı şekilde manganez % 12–14 oranında katıldığında çeliğe tokluk kazandırır (Hadfield çeliği). % 1 ile % 5 oranında kullanıldığında çeliğin özelliklerine değişken bir etki gösterir. Bu durumda çeliğin tokluğu ya azalır ya da artar. Alaşım elementleri çeliğin farklı bir içyapıya ulaşmasını sağlayarak pratikte istenilen çekme mukavemeti, akma sınırı, çentik darbe sünekliği gibi mekanik özellikler ile kaynak edilebilme kabiliyeti, sertleşme kabiliyeti gibi işlenebilme özelliklerinin iyileştirilmesinde etkili olur. İçyapı genellikle bir ısıtıl işlem sonucunda elde edilir. Bunun sonucu olarak alaşımlı çeliklerin hemen hemen tamamının ısıtıl işleminden sonra kullanıldığını söylemek mümkündür. Alaşım elementlerinin en önemli özelliği belli bir fazın oluşumunu geliştirmek veya onu kararlı hale getirmektir. Bu özelliği veren alaşım elementleri;

- a) Ostenit oluşturun
- b) Ferrit oluşturun
- c) Nitrür oluşturun alaşım elementleri olarak sınıflandırılabilir.

2.6.1. Ostenit oluşturun elementler

Mangan, nikel, kobalt, azot ve çinko bu gruba ait olan elementlerdir. Bu elementler yüksek oranlarda bulunurlarsa, ostenit alanını genişleterek oda sıcaklığına ve daha aşağılara indirirler. Böylece oda sıcaklığında bile kübik yüzey merkezli kristal kafesine sahip olan ostenitik çelikler meydana gelir. Büyük oranlarda Ni ve Mn, çeliği oda sıcaklığında bile ostenitik halde tutar. Buna en tipik örnek olarak bileşimi %1 C, % 13 Mn ve % 1.2 Cr olan Hadfield çeliği verilebilir. Bu çelikte Mn ile C ostenitin kararlı hale gelmesinde önemli rol oynarlar. Diğer bir örnek % 18 Cr, % 8 Ni ostenitik paslanmaz çeliklerdir. Ostenitik çeliklerin kendine özgü özellikleri vardır. Bunlar (www.key-to-steel.com) :

- En iyi şekil değiştirebilme kabiliyeti: Kübik yüzey merkezli kristal kafesi nedeniyle düşük sıcaklıklarda (-180 °C) sünekliklerini kaybetmezler.
- Düşük akma sınırı ve daha yüksek çekme mukavemetine sahiptirler
- Manyetik değildirler ve dönüşüme uğramazlar. Bu nedenle sertleştirme ve normalizasyon tavı uygulamak mümkün değildir.
- Korozyona dayanıklıdır.

2.6.1.1. Ostenitik yapı

Yaklaşık olarak % 1.2 C ve % 12 Mn içeren X120Mn12 sert mangan çelikleri bu yapıya sahiptir. Su verilmiş durumda üretimden çıktıkları için tamamen ostenitik, yani sünek, fakat sert olmayan bir yapıya sahiptirler. Çelik böylece kuvvetli olarak soğuk sertleştirilir. Merkez ise

değişmez ve sünek kalır. Sürtünme şeklindeki aşınmalara karşı uygun değildir. Sadece basma şeklindeki bölgesel darbelerin çeliği akma sınırına kadar etkilediği durumlar için bu çelik kullanılır. Böyle etkilere maruz kalan yapı parçaları olarak tren yolu makasları ve sert maddeler için çeneli ve darbeli kırıcılar sayılabilir. Soğuk sertleştirilmiş tabaka zamanla aşınmasına rağmen devamlı olarak kendini yeniler.

2.6.2. Ferrit oluşturan elementler

Bu grubun en önemli elementleri krom (Cr), silisyum (Si), molibden (Mo), vanadyum (V), titanyum (Ti) ve alüminyum (Al)' dur. Bu alaşım elementlerinin büyük bir kısmı kübik hacim merkezli sistemde kristalleşir. Eğer yüksek oranlarda bulunurlarsa demiri de kübik merkezli olarak kalmaya zorlarlar. Bu çelikler katılaşma sırasında dönüşmeye uğramadan soğudukları için ferritik çelikler olarak adlandırılırlar. Sadece düşük krom oranlarına sahip çelikler soğuma sırasında kübik yüzey merkezli olabilirler. Ostenit alanının altında tekrar kübik hacim merkezli hale dönerek ferritik olurlar. Ferritik çeliğe bir örnek olarak transformatör saçlarının malzemesi verilebilir. Bu malzeme % 2-4 Si içeren düşük karbonlu bir çeliktir (Yıldırım 1984). Ferritik çeliklerin kendine özgü özellikleri vardır. Bunlar:

- Manyetiklerdir, kısmen kendilerine özgü manyetik özelliklere sahiptirler.
- Isıya dayanıklıdır, kısmen yüksek sıcaklığa dayanabilirler
- Korozyona dayanıklıdır. Ancak bunun için saf ferritik olmaları gerekir.
- Soğuk şekil değiştirmeleri zordur, soğukta gevrek bir yapıya sahiptirler.
- Dönüşmeye uğramazlar, sertleştirme veya normalizasyon işlemlerinin uygulanması mümkün değildir.

Krom ve karbon miktarına bağlı olarak oluşturulan denge diyagramında çelikler beş bölgeye ayrılmıştır:

Bölge 1: Düşük karbonlu, korozyona dayanıklı yüksek krom miktarında yüksek sıcaklığa dayanıklı, dönüşüm yapmayan ferritik çeliklerdir.

Kullanım alanları: X 8 Cr 17 malzeme numarası 4016 olan çelik, mutfak aletlerinin, dükkanlarda kullanılan bağlantı ve kaplamaların yapıldığı korozyona dayanıklı çeliklerdir. X 10 Cr Al 24, malzeme numarası 4762 olan çelik, 1200°C 'ye kadar yüksek sıcaklıklara dayanıklı çeliklerdir. Alevle doğrudan temasta olan fırın ve kazan parçalarının imalinde kullanılır.

Bölge 2: Daha yüksek karbon miktarlarına sahip olduklarından ıslah edilebilen ve sertleştirilebilen korozyona dayanıklı çeliklerdir.

Kullanım alanları: X 40 Cr 13, malzeme numarası 4034 olan bu çelikler, suni reçine pres kalıpları, her çeşit bıçaklar ve hadde merdanelerine ait yatakların yapımında kullanılan çeliklerdir (www.key-to-steel.com).

Bölge 3: Yüksek aşınma ve kesme (makaslama) mukavemetine sahip olan sertleştirme ile kendini çok az çeken çeliklerdir. İç yapı ledeburittir.

Kullanım alanları: X 120 Cr 12, malzeme numarası 2080 olan çelik, hareketli kesme ve delme aletlerinde kullanılan soğuk işlem çelikleridir.

Bölge 4: Düşük krom miktarlı sementasyon ve ıslah çelikleridir. Normalizasyon işlemine tabi tutulmuş durumdaki iç yapı ferritik-perlitiktir. Cr burada daha kalın kesitlerde ıslah işlemini malzemenin bütününde gerçekleştirir.

Kullanım alanları: 41 Cr 4 malzeme numarası 7035 olan bu çelikler, DIN 17200' e göre ıslah çeliğidir.

Bölge 5: Perlit üstü yapıda olan düşük alaşımlı takım çelikleridir. Sertleştirme sonrası krom karbürler martenzitik ana kütle içerisine yerleşerek çeliğe yeterli derecede aşınma mukavemeti kazandırır.

Kullanım alanları: 100 Cr 6, malzeme numarası 3505 olan bu çelikler, ölçü aletleri, spiral matkaplar (deliciler), raybalar ve hadde yataklarının yapımında kullanılır.

2.6.2.1. Karbürler

Krom gibi ferrit oluşturan elementler aynı zamanda karbür yapıcıdır. Karbür yapıcıların çoğunluğu da demire bağlı olarak ferrit oluşturuca özelliktedirler. Karbür oluşturan elementlerin karbona olan afiniteleri sırayla aşağıdaki gibidir ve soldan sağa artar:

Mn, Cr, W, Mo, V, Ti, Nb, Ta, Zr

Bu elementler takım çelikleri için çok önemlidir çünkü sert karbürler oluşturup talaş kaldırmaya ve aşınmaya karşı dirençleri yükseltir (www.key-to-steel.com).

2.6.2.2. Nitrür oluşturuclar

Tüm karbon oluşturuclar aynı zamanda nitrür yapıcı elementlerdir. Azot, çeliğin yüzeyine nitrüleme yoluyla sokulabilir. Farklı alaşım elementlerinin sert nitrürler oluşturarak veya çökelme sertleşmesi yoluyla çeliğin sertliğini arttırma eğilimleri incelendiğinde; Cr, Ti, Mo, Al ve V gibi nitrür oluşturuca elementlerin sertlikte artışa neden olduğu gözlenmiştir. Buna karşılık Ni gibi nitrür oluşturmayan elementlerin sertlikte önemli bir artışa neden olmadığı görülmüştür (www.key-to-steel.com).

2.6.3. Birden fazla elementin çeliğe etkisi

Alaşımlı çeliklerin büyük bir kısmı sadece bir tek alaşım elementi değil, iki veya daha fazlasını içerirler. Çelikte karbon alaşım elementi olarak kabul edilmez. Si ve Mn da her çelikte

bulunduğu için miktarları ancak % 0.5 Si ve % 0.8 Mn' ı geçerse alaşım elementi sayılırlar. Birden fazla elementin içyapıya etkisi zannedildiği kadar kolay açıklanamaz. Buna örnek olarak krom-nikel alaşımlarını incelendiğinde bu iki metalin etkilerinin birbirinin tersi olduğu görülür. Şöyle ki: Krom karbür oluşturur. Ostenit bölgesini daraltır ve kapalı duruma getirir. Ferritik çelikleri oluşturur. Nikelin bilinen bir karbürü yoktur. Demir ve sementit içinde erir ve katı eriyik oluşturur. Ostenit bölgesini genişletir ve ostenitik çelikleri oluşturur. Her iki elementin çelikte bulunması zannedildiği gibi etkileri ortadan kaldırmaz. Aksine nikel kromun korozyon direncini artırır ve ona plastik deformasyon yeteneği kazandırır. Örnek verilecek olursa; X 12 Cr Ni 18 8, malzeme numarası 4300 olan çeliktir ve bu çelik 1912 yılında Krupp tarafından patent bürosuna bildirilmiştir ve bugün bu çelik birçok firma tarafından çeşitli ticari isimler altında üretilmektedir.

2.7. Alaşım Elementlerinin Genel Etkileri

2.7.1. Ferritin sertliğine etkileri

Ferrit içinde katı eriyik oluşturan tüm alaşım elementleri ferritin sertliğine etki ederler. Çeliklerde en çok bulunan alaşım elementlerinden Si ve Mn ferritin sertliğine en fazla etkide bulunan iki elementtir. Krom ise en az etkiyi gösterir. Bu nedenle Cr soğuk işlem görecektir. Çeliklerde kullanılan en uygun alaşım elementidir.

2.7.2. Tane büyümesine etkileri

Tane büyümesini sınırlandırılmasında en önemli element vanadyumdur. Vanadyumun çelik içinde çok düşük oranlarda (% 0.1) kullanımı bile sertleştirme işlemi sırasında tane büyümesini durdurmak için yeterlidir. Bunun nedeni vanadyumun sertleştirme sıcaklıklarında homojen dağılmış karbürler ve nitrürler şeklinde bulunmasıdır. Bu tür karbürleri veya nitrürleri katı eriyik içinde çözündürmek için yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekir. Bu nedenle alışlagelmiş sertleşme sıcaklıklarında vanadyum bileşikleri tane büyümesi için bir engel teşkil ederler. Eğer sıcaklık normalinden daha yüksek değere çıkartılırsa vanadyum bileşikleri çözündürülebilir. Ancak bu durumda çeliğin tane boyutunun büyümesi söz konusu olabilir. Böyle bir durumda, başta çeliğin darbe tokluğunda olmak üzere, çeliğin mekanik özelliklerinde düşme görülür. Ti ve Nb da vanadyuma benzer etkiler gösteren iki elementtir. Yüksek hız çeliklerinde ve diğer alaşımlı takım çeliklerinde W, Mo çift karbürleri de VC ve VN' e benzer şekilde tane büyümesini engeller. Yüzey sertleştirmede kullanılan ince taneli çeliklerin imalinde istenilen sertleştirme etkisi ergimiş metale alüminyum ilavesi ile sağlanır. Bunun için uygulanan pratik yöntem, önce oksijen miktarını belli bir seviyeye indirmek ve sonra çeliğe azot miktarına

bağlı olarak alüminyum ilave etmektir. Çelik soğuk iken alüminyumnitrür (AlN) partiküllerinin dağılımı sağlanır ve çeliğin normal sertleştirme sıcaklığında tane büyümesi bu partiküller tarafından engellenir.

2.7.3. Ötektoid noktasına etkileri

Ostenit oluşturu elementler A_1 sıcaklığını düşürücü, ferrit oluşturu elementler ise yükseltici etki gösterirler. Örneğin % 12 Cr ve % 0.4 C içeren ötektoid bileşiminde bir krom çeliği için ötektoid karbon sıcaklığından daha yüksek ostenitleme sıcaklığı gerekirken % 3 Ni içeren çelik 700 °C' nin altında ostenitik hale geçer. Bu hususların A_1 sıcaklığı civarında kullanılan çelikler için büyük önemi vardır. Ötektoid nokta, % 0.83 C oranında ve 723 °C sıcaklıkta oluşur. Örneğin % 5 Cr' lu çeliğin ötektoid noktası % 0.5 C içeriğindedir. Tüm alaşım elementleri bu noktanın karbon konsantrasyonunu düşürür (Yıldırım ve diğ., 2001).

2.7.4. Martenzitin oluştuğu sıcaklığa (M_s) etkisi

Kobalt dışındaki tüm alaşım elementleri M_s (martenzit dönüşümünün başladığı sıcaklık) ve M_f (martenzit dönüşümünün bittiği sıcaklık) değerlerini düşürürler. % 0.5' den daha yüksek karbon içeren çeliklerin büyük bir çoğunluğunun M_f sıcaklığı oda sıcaklığının altındadır. Bu durum, pratik olarak, çeliklerin bünyelerinde sertleştirme sonrası bir miktar dönüşmemiş ostenit bulundurdıkları anlamına gelir. Aşağıda verilen bağıntıda her bir alaşım elementinin % konsantrasyonunu kullanarak M_s sıcaklığı belirlenebilir. Bu bağıntı tüm alaşım elementlerinin ostenit içerisinde çözünmeleri söz konusu olduğunda geçerlidir.

$$M_s = 561 - 474C - 33Mn - 17Ni - 17Cr - 21Mo$$

Yüksek ve orta alaşımlı çelikler için M_s için aşağıdaki bağıntıyı önermektedir:

$$M_s (°C) = 550 - 350C - 40Mn - 20Cr - 10Mo - 17Ni - 8W - 35V - 10Cu + 15Co + 30Al$$

Tüm alaşım elementlerinin arasından M_s sıcaklığına en fazla etki eden karbondur.

2.7.5. İzotermal dönüşüm süresinde perlit ve beynit dönüşümüne etkileri

Kobalt dışındaki bütün alaşım elementleri ferrit ve sementit oluşumunu geciktirirler. TTT diyagramlarında eğrileri sola doğru kaydırırlar. Alaşım elementlerinin dönüşümlere etkilerini formüle edecek bir kuralı saptamak oldukça zordur. Ancak bazı elementlerin diğerlerine oranla beynitik dönüşümleri daha fazla etkiledikleri, diğerlerinin de bu konuda ters davrandıkları kesin olarak tespit edilmiştir. Bazı elementler belirli bir orandan fazla kullanıldıklarında dönüşümleri kesin olmamakla beraber arttırabilirler. Ancak bunların ilave

miktarları mevcut diğer alaşım elementleriyle sınırlandırılır. Yüzey sertleştirme işlemi uygulanan çelikler ve takım çelikleri için perlit-beynit dönüşümünün başlaması için geçen süre, karbon miktarı % 1' i aştığından azalır. Takım çelikleri ve yapı çeliklerinde silisyum konsantrasyonu % 1.5 ve daha fazla olduğunda perlit dönüşümü hızlanır. Sade karbonlu çelikler için C miktarında % 0.30' dan % 1' e kademeli bir artış, ihmal edilebilir bir etki sağlar. Daha büyük etkiler ancak alaşım elementlerinin kombinasyonu ile sağlanır.

2.7.6. Kaynak kabiliyetine etkisi

Bir çeliğin ergitme kaynağına uygun olması, büyük ölçüde içerdiği karbon miktarına bağlıdır. Ayrıca alaşım elementleri de mevcut ise kaynak dikişinin soğuması sırasında havanın ve parçanın soğuk kısımlarının etkisi ile sertleşme, yani kaynak bölgesinde kısmen martenzit oluşur. Bundan dolayı gevrekleşen malzeme, soğuma sırasında oluşan kendini çekme sonucu çatlar. Bileşimdeki alaşım elementlerinin miktarı, aynı şekilde etki eden eşdeğer karbon miktarı şeklinde hesaplanır. Bu hesaplama için deneysel yollarla bulunmuş karbon eşdeğeri formüllerinden yararlanılır. Örneğin:

$$C_{es} = C + Mn/6 + Cr/5 + Ni/15 + Mo/7$$

Karbon eşdeğeri, sade karbonlu çeliklerdeki karbona karşılık gelen miktar olarak düşünülebilir. Bu değere göre çelikler aşağıdaki gibi sınıflandırılır:

- $C_{es} < \% 0.45$ ise iyi kaynak edilir,
- $C_{es} < \% 0.6$ ise şartlı kaynak edilir,
- $C_{es} > \% 0.6$ ise zor kaynak edilir.

Şartlı kaynak edilebilmenin anlamı, malzemenin ancak ön ısıtma veya tamamlayıcı bir ısıtma işlemi gibi belirli şartlar altında kaynak edilebilmesidir. Zor kaynak edilebilir Cr-Ni-Mn alaşımlı çelikler ostenitik elektrodlarla kaynak edilebilir. Kaynak metali bu malzemedan meydana geleceğinden sertleşmez ve akma sınırı düşük olur. Soğuma sırasında oluşan kendini çekmede ise, kaynak metali bir miktar plastik değişmeye uğrayarak kendini bırakır. Böylece kaynak bölgesindeki gerilmeler tehlikeli bir büyüklüğe erişmez. Krom ve silisyum elementleri kaynak işlemi sırasında yanarlar ve yüksek sıcaklıklarda ergiyen oksitler oluştururlar. Bu oksitler kaynak dikişinin kenarlarının akarak birleşmesini önler. Aynı şekilde birlikte yanan manganın oluşan oksidi diğer oksitlerin ergime noktalarını düşürür. Böylece mangan diğer elementlerin olumsuz etkisini telafi eder (Yıldırım, 1984).

2.7.7. Sertleşme kabiliyetine etkisi

Alaşımli çeliklerin sertleşme derinlikleri, alaşımsız çeliklerinkinden fazladır. Alaşımli çeliklere daha fazla su verilir. Sertliğin Rockwell birimi olarak derecesini karbon miktarı tayin eder ve bu değer $HRC = 65-66'$ dan daha yüksek olamaz.

2.7.7.1. Alaşım elementlerinin sertleşme derinliğine etkisi

Jominy alın sertleştirme deneyi ile elde edilen uçtan su verme eğrileri ile alaşım elementlerinin sertleşme derinliğine etkisi çok iyi takip edilebilmektedir. Örnek olarak % 0.6 C' lu C 60 çeliği yüksek sertliğe sahip olmasına rağmen sertleşme derinliği düşüktür. % 0.3 C, % 2.5 Cr ve % 0.2 Mo, % 0.1 V içeren alaşımlı çeliğin (30 Cr Mo V 9) sertliği daha düşük olmasına rağmen sertlik uçtan uzaklaştıkça önemsiz miktarda azalır. Yani sertleşme derinliği bu çelikte daha fazladır. Bir diğer çelik türü; 42 Cr Mo 4 özellikleri bakımından bu iki çeliğin arasında kalır. Ancak % 1 Cr ve % 0.2 Mo içermektedir. Bu sebepten dolayı, daha yüksek alaşımlı olan 30 Cr Mo V 9' a göre sertleşme derinliği daha düşüktür. Fakat karbon miktarı daha yüksek olduğundan yüzey sertliği daha fazladır (Yıldırım, 1984).

2.7.8. Alaşım elementlerinin ostenit dönüşüm hızına etkisi

Demir-karbon denge diyagramının ötektoid sıcaklığı ($723^{\circ}C$) altında ostenit perlit dönüşür. Dönüşüm sıcaklığı ve hızı ile ilgili daha kesin değerlerin verilmesi, demir karbon diyagramı yardımıyla mümkün değildir, çünkü bu denge diyagramı diğer bütün diyagramlar gibi normal atmosferik ortam ve yavaş soğuma için geçerlidir. Ostenitin hızlı soğuma sırasındaki dönüşümü, zaman sıcaklık dönüşüm diyagramından (TTT diyagramından) takip edilebilir. Üretilen çeliklerin büyük bir kısmının TTT diyagramları vardır. Bu tip diyagramların çizilmesi için çok geniş kapsamlı seri halde deneylerin yapılması gerekir. TTT diyagramlarından ostenitin ne kadar zaman içerisinde ve hangi sıcaklıkta diğer yapı şekline dönüşmeye başladığı ve bu dönüşümün ne zaman tamamlandığı görülebilir. Ostenitin dönüştüğü diğer iç yapılar; ferrit, perlit, ara kademe iç yapısı beynit ve martenzittir. Ayrıca diyagramlar çeliğin bileşen miktarını yüzde oranı olarak ve oluşan iç yapının oda sıcaklığındaki sertliğini vermektedirler.

Çelik, bir demir karbon alaşımıdır. Yumuşak durumda iken basit α -demir tanelerinden (ferrit) oluşan bir matristir. Bu faz bünyesine, oda sıcaklığında karbon ve demir karbür (sementit) kabul etmez. Demir önceden tanımlanan belli bir sıcaklığa ısıtıldığı zaman ve sonra belli ortam ve hızlarda soğutulduğu zaman fiziksel iç değişimlere maruz kalır. Bu değişimler perlit, beynit ve martenzit gibi farklı mikroyapıların oluşmasına neden olur. Bu ve oluşan diğer

mikroyapılar (ve diğerleri) geniş alanda mekanik özellikler ve belirli amaçlar için kullanılacak çelik üretimini sağlarlar. Alaşım elementleri çeliklerin özelliklerindeki değişimleri etkilemek için ilave edilir.

2.8. Alaşım Elementlerinin Paslanmaz Çeliğe Etkileri

Karbon: Demirdeki karbonun varlığı çelik oluşumu için gereklidir. Karbon sementitin ve buna bağlı olarak perlitin, baynitin ve martenzitin oluşmasını sağlar. Çeliğin sertleşmesi yaklaşık % 0.35' ten daha fazla karbon ilavesiyle gerçekleşir. Aşınma direnci yaklaşık % 0.85 – 1.3 C oranlarında daha iyi duruma getirilebilir. Bu miktarın ötesinde, karbonun artması tokluğu düşürür ve gevrekliği artırır.

% 0.4 'ten az karbonlu çeliklere düşük karbonlu, % 0.4 – 0.6 C' lu çeliklere orta karbonlu ve % 0.7 – 1.5 C' lu çeliklere yüksek karbonlu çelikler denir.

Karbon çelikte tek başına en önemli elementtir.

Mangan: Mangan çeliğin mukavemetini artıran ve aynı zamanda kritik soğutma hızını düşüren bir metaldir. % 0.8–2.0 manganlı mangan ıslah çelikleri yağda sertleştirilebilirler. Böylece su vermenin sebep olduğu şoktaki azalmadan dolayı çatlamada kayda değer bir azalma olur. Mangan daha çok klasik olarak imal edilmiş çeliklerde mevcuttur.

Krom: Mangan gibi, krom da sertliği artırıcı etkiye sahiptir. Bu element çelik üzerinde bir çok olumlu etki gösterir. Krom, manganla birlikte % 5 veya daha fazla kullanıldığı zaman, kritik soğutma hızı havada sertleşen çeliğin soğuma noktasına indirgenir. Krom çeliğin aşınma direnci kadar tokluğunu da artırır. Kromun çelik üzerindeki etkilerinden en iyi bilinenlerinden biri korozyon direncine olan eğilimidir. % 11 veya daha fazla kromlu çelikler paslanmaz çelikler olarak bilinirler. Kromlu çelikler ısıtılarda daha yüksek çalışma sıcaklığı gerektirirler.

Silisyum: Silisyum çelik yapımında sıvı çeliğin üretimi esnasında oksijen giderici olarak kullanılır. Ferritin mukavemetini biraz artırır ve diğer elementlerle birlikte kullanıldığı zaman tokluğun ve çeliğin sertliğinin artmasına yardımcı olur (Tekin, 1992; Yıldırım ve diğ., 2001).

Nikel: Nikel ferritin ve böylece çeliğin mukavemetini artırır. Tokluk ve sertleştirilebilirliğini artırmak için düşük alaşımlı çeliklerde kullanılırlar. Nikel aynı zamanda ısıtılarda su verme safhası esnasında çatlama ve deformasyonun azalmasına neden olur.

Molibden: Molibden çeliğin sertliğini artırır, kritik su verme hızını yavaşlatır ve yüksek sıcaklık gerilme mukavemetini artırır.

Vanadyum: Vanadyum ısıtılarda tane büyümesinin kontrolüne yardım eder. Tane büyümesini önleyerek çeliğin tokluk ve mukavemetinin artmasına yardım eder.

Tungsten: Küçük miktarlarda kullanılan tungsten ısıtılarda serbest karbürlerle birleşir. Yüksek aşınma direnci sağlar. Kromla birlikte yüksek oranlarda kullanım, hız

eliklerinde kırmızı sertlik olarak bilinen özelliği sağlar. Yani, elik yüksek sıcaklıklardaki çalışmalarda aşınma yeteneğini kaybetmez.

Bakır: Bakırın % 0.2-0.5 miktarlarındaki ilavesi öncelikle çeliğin atmosferik korozyona karşı dirençli olmasını sağlar. Yüzey kalitesini artırır. Boyanmayı kolaylaştırır. % 0.9–1.4 Mn' ılı kazan çeliklerinin ıslahına yardımcı olur (Tekin, 1992; Yıldırım ve diğ., 2001).

Niobyum: Niobyum düşük karbon çeliklerin çentik darbe tokluğunu dşrtr ve ince tane yapısını oluşmasını sağlar. Niobyum temperleme süresini artırır ve çok kararlı karbürler oluşturduğundan çeliğin sertleşebilirliğini azaltabilir. Yani ısıtılma esnasında ostenitin içine çözünen karbon miktarının azalmasına yol açabilir.

Bor: Bor süneklik kaybı olmaksızın çeliğin sertleşme kabiliyetini önemli miktarlarda artırır. Etkinliği daha düşük karbon seviyelerinde daha dikkate değerdir. Bor ilavesi genellikle 0.0005' ten 0.003'e kadar olan çok küçük miktarlardadır. En önemli etkisi atmosferik korozyona karşı çeliğin direncinin artması ve yüzey sertliği sağlamasıdır (Tekin, 1992).

Titanyum: Bu element borla birlikte kullanıldığı zaman borun çeliğin sertleşebilirliğindeki etkinliğini artırır. Paslanmaz eliklerde tane sınırı korozyonunu önler.

Kükürt: Kolay işlenen kükürtlü çelikler dışında çelikte istenmeyen bir elementtir. Kükürt oranı arttıkça enine süneklik ve çentikli çarpma tokluğu değerleri düşer. Kükürt genellikle sülfür ve oksijen sülfür kalıntıları olarak bulunur ve kaynaklanabilirliği çok dşrtr.

Fosfor: Ferritin dayanımını en fazla artıran elementtir. Bu nedenle bu element düşük oranlarda bile bulunsa çeliğin dayanımını ve sertliğini artırıcı ancak süneklik ve çentik tokluğunu azaltıcı etkisi vardır. Fosfor eliğin yemim direncini artırır.

Kurşun: Çelikte çözünmediğinden yalnızca kurşunlu kolay işlenebilir çeliğe katılırlar. Genellikle talaşlı işlenebilirliği en çok artıran katkı oranı % 0.2–0.5 arasında bulunur.

Selenyum: Özellikle kolay talaşlı işlenebilirlik istendiği zaman katılırlar.

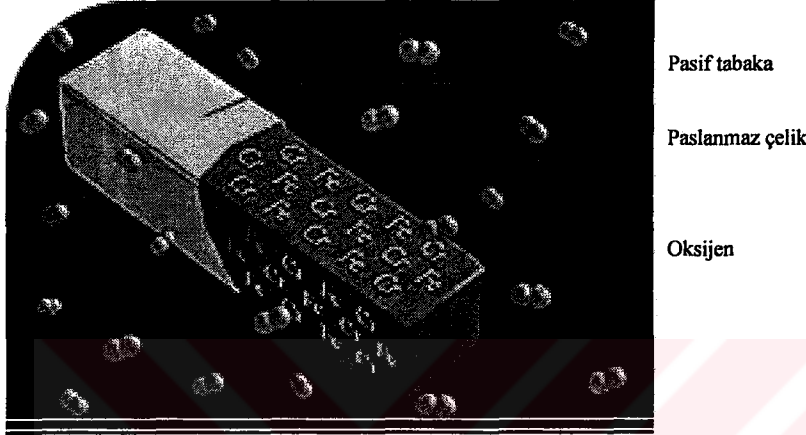
Oksijen: Oluşturduğu oksidik kalıntılarla tehlike yaratır. Mekanik zellikler ve özellikle tokluğu enine yönde tokluğu dşrtrc etkisi vardır.

Azot: Nitrrleri oluşturduğu için önemlidir. Yaşlanmanın bir sorun olmadığı uygulamalarda dayanımı ve sertliği artırıcı etki gösterir. Nitrürleme işlemiyle yüzeyde sertleştirme tümüyle nitrür oluşumundan yararlanarak yapılır. Yüksek sıcaklıklarda sertlik ve akma dayanımını artırmak amacıyla çeliğe katılır.

Hidrojen: Çeliğin içyapısında en tehlikeli ve zararlı olan elementtir. eliğe nemli hammadde ve katkı maddelerinden ya da atmosferdeki nemden girer. Çeliğin katı yapısında oluşan H₂ gazı kılcal çatlaklar yaratarak çeliğin mekanik özelliklerini bozar. Pul pul dökülmesine yol açar (Tekin, 1992).

3. PASLANMAZ ÇELİKLERİN KOROZYONU

Paslanmaz çelikler, bünyesinde var olan çok ince ve saydam yüzey film olan krom oksitin sayesinde korozyondan korunabilen demir alaşımlarıdır. Yüzey filmi oluşturmak için oksijen ve matriste en az % 11 civarında krom gereklidir. Bu yüzey filmi oda sıcaklığında kendi kendini düzeltir. Eğer bu yüzey filmi uğradığı bozulmadan hemen sonra tamir edilmezse paslanmaz çeliğin korozyonu hemen hemen bütün ortamlarda çok hızlı olacaktır.



Şekil 3.1. Paslanmaz çelikte korozyonun şematik resmi.

Paslanmaz çeliklerle ilgili esas korozyon problemleri çevre hassasiyetli çatlak ve yarık korozyonudur. Her iki işlem de klorür iyonlarının varlığı ile hızlanır. Klorür iyonları, krom oksitin hasarlı yerlerine kolayca girerler. Oldukça yüksek olan karbon içeriği (> % 0.03) paslanmaz çeliğin korozyonunda tahrik edici olabilir. Çünkü matrisin bazı kısımlarından ayrılan krom karbür parçaları krom tabakası ile birlikte oksit tabakayı oluşturmak üzere hareket eder. Kromu azalan alanlar, katodu oluşturan oksit kaplı metalin yer değiştirmesiyle anot haline gelir. Çeliğin karbon içeriği her ne kadar düşük olabilse de eklenen karbon herhangi bir sıcak işlem esnasında çelik içinde çözünebilir. Bu sıcak işlem metal yüzeyindeki yağı, boyayı veya gres yağın kömürleştirir. Karbona kaynak sağlayabilen bütün yüzey kaplamaları; çeliğe kaynak yapılmasından, dövme veya preslemek için veya genel bir ısıtılma işlemi için ısıtılmasından önce ayrılmalıdır (Trethewey ve diğ., 1992).

Paslanmaz çelik bir numune klorik bir ortama daldırılırsa; çeliğin yüzeyinde oluşan ilk koruyucu tabaka olan Cr_2O_3 aşağıdaki reaksiyona göre tepkimeye girer (Erbil, 1984)



Sülfürik asit çözeltisinde ise krom oksit tabakasının reaksiyona girdiği tepkimelerin denklem 3.3' ye benzer şekilde geliştiği söylenebilir (Erbil, 1984):



Denklem (3.3) ve (3.4) toplanırsa;



1970' lerde argon oksijen dekarburizasyon AOD işleminin başlaması ile paslanmaz çelik yapımı tamamen değişmiştir. Bu işlem karbon içeriğini % 0.03 oranında muhafaza ederken yaklaşık % 0.1 seviyesindeki özel alaşım elementi olarak çeliğe azotu vermeyi pratik hale getirir. Kükürt, bizmut, kalay gibi istenmeyen elementlerin miktarları ile üretim ve haddelemenin yol açtığı olumsuz etkiler kontrol edilir. Üretim tekniklerindeki bu ilerlemeler, mevcut çeliklerin özellikleri üzerinde, çok daha sıkı kontrollere ve gelişen korozyona karşı dirençli, yeni yüksek alaşımlı çeliklerin üretimine imkan sağlamıştır. Çoğu paslanmaz çeliklere belli ve değişik ticari isimler verilmiştir (Man ve diğ, 2003).

Başlıca beş grupta incelenen paslanmaz çelikler ve maruz kaldıkları korozyon türleri aşağıda anlatılmıştır.

3.1. Ostenitik Paslanmaz Çelikler ve Korozyon

Ostenitik paslanmaz çelikler % 16–25 Cr ve % 7–21 Ni içeren üçlü demir-krom-nikel alaşımlarıdır. Bu alaşımlar yüzey merkezli kübik yapıdadırlar. Yüksek korozyon dirençlerinden ve şekillendirilebilirliklerinden dolayı üstün bir pozisyona ve bu nedenle pek çok mühendislik uygulamaları için istenen özelliklere sahiptir. Hem yüksek sıcaklıklarda hem de çevre sıcaklığında uygulama alanı bulmuştur. Bu çelikler oda sıcaklığında ostenitik yapıya sahip olduğu için ısıl işlemle büyük oranlarda sertleştirilemezler. Buna karşın, bu alaşımların soğuk deformasyonla dayanımları artırılabilir (Erdoğan, 1998)

Ostenit içinde karbonun yüksek ergiyebilirliği sayesinde, L kalitesindeki çok düşük karbon içerikli ostenitik çelikler, özellikle deniz suyunda çatlak ve oyuklanma korozyonuna karşı dirençlidir. 1970' lerin başlarında çatlaksız yapıya sahip 316 tipi paslanmaz çeliklerin çok akıntılı deniz suyunda güvenle kullanılabildiği kanıtlanmıştır. % 4–5 molibdenli paslanmaz çeliklerin ortalama dirençleri artan bir performansa sahiptir, fakat çatlaklarda veya biyolojik

kirlenmenin söz konusu olduğu yerlerde korozyon devam eder. % 6–7 Mo' li paslanmaz çelikler çok etkili korozif ortamlarda bile çatlak korozyonuna karşı direnç göstermektedir. Molibden içeren yüksek alaşımlı çelikler gerilmeli korozyon çatlağına karşı dirençlidir (Steigerwald, 1992).

Bu eliklerde azot ostenit dengeleyici ve γ bölgesini genişletici element olarak nikelin yerine kullanılabilir. Azot ikinci fazlara ayrılmayı önler. Olması muhtemel olan bu ikinci faz, genel korozyon davranışını olumsuz yönde etkiler. Bu aynı zamanda molibden içerikli ostenitik çeliklerin oyuklanma korozyonuna karşı dirençlerinin göstergesidir. Fakat bunun tersine, gerilmeli korozyon çatlağı performansını olumsuz etkiler. Alaşımlama elementi olarak azot içeren ostenitik çelikler, gerilmeli korozyon çatlağı üzerinde azotun zararlı etkilerini karşılamak üzere daha yüksek molibden içeriklerine ihtiyaç duyar. Molibden içeren ostenitik paslanmaz çelikler, kömür alevli g istasyonlarına bağlanan baca gazları temizleyicilerinde yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Temizleyiciler, baca gazlarındaki kükürtlü bileşikleri ve sülfürik asidi etkisizleştirmek için kireç kaymağı (snmş kireç) kullanır. Baca gazları aynı zamanda klorür ve florür bileşiklerini de içerebilir. Baca gazlarını ortamındaki 316 ve 317 tipi çeliklerde oyuklanma görülmüştür. Her ne kadar ostenitik paslanmaz çeliklerin kullanımı bu tür atmosfere sahip büyük sistemlerde sermaye kaybına yolasa da bu malzemelerin uzun vadeli emniyetli performansı başlangıçta yapılan yatırımı haklı çıkarır (Davison ve diğ., 1992)

3.2. Ferritik Paslanmaz elikler ve Korozyon

Bu elikler, % 12–30 krom içeren demir krom alaşımlarıdır. Bunların yapıları hacim merkezli kübiktir. Bunlar zel amaçlı yapı çelikleri olarak kullanılır. Bu elikler özel korozyon direnci ve ısı direncinin istendiği yerlerde tercih edilen malzemelerdir. Nikel içeren paslanmaz çeliklerle aynı korozyon direncini gösterirler, fakat nikel ihtiyaç duyulmadığı için maliyetleri düşüktür. Standart ferritik paslanmaz çelikler, düşük karbonlu çeliklerden daha yüksek çekme ve akma dayanımına ve daha düşük uzamaya sahiptirler (Erdoğan, 1999).

Ostenit içinde yüksek eriyebilirliğinin tersine, ferritteki karbon ve azotun çok düşük olan eriyebilirliği yüzünden vakum oksijen altındaki dekarbürizasyon (AOD) işlematine tabi tutulan ferritik paslanmaz çelikler, karbür ve nitrür parçacıkları vasıtasıyla taneler arası korozyona uğrayarak kolayca yumuşarlar. Bu paslanmaz çelikler, karbon ve azot çok düşük seviyelerde tutulmadıkça kaynak bozulmalarının ve mukavemet azalmasının her ikisine de maruz kalır. Yeni AOD işlemi ve bu işlemin oksijen vakum altındaki dekarbrizasyonu, krom ve molibden seviyelerinin yüksek olduğu bölgeleri ortaya çıkarırken karbon ve azotu kontrol eder. Titanyum ve niyobyum eklenmesi ferritik paslanmaz çelikte, tane sınırı çökmesiyle krom azalmasını önler. Yani taneler arası korozyonu önler.

Ferritik paslanmaz çelikler modern endüstride geniş kullanım alanına sahiptir. 409 tipi, motorlu araçların egsozlarına bağlanan katalitik konventörler için yapılan denemelerde başarı sağlanmıştır. 409 tipine az miktarlarda nikel, molibden ve alüminyum ilave edilmesi araba eksozlarının yapımında yumuşak çeliklere uygun bir seçenek elde edilmesini sağlar. Eğer karbon ve azot uygun olan düşük seviyelerde muhafaza edilirse, malzeme kaynak edilebilir ve kaynak bozulma yumuşaklığı olmaksızın üretilebilir. Aşınmanın çok hızlı tahrip ettiği normal kaplamalar, örneğin kanallarda, tüplerde koruyucu kalkanlarda ve vagonlarda kullanılabilir. Her ne kadar başlangıçta meydana gelen kayıplar yumuşak çeliğinkine göre daha yüksek olsa da malzemenin ömrü boyunca meydana gelen kayıplardan daha düşüktür. Yiyecek endüstrisinde, kimyasal ve rafine tesislerinde, kondensörlerde ve ısı değiştirgeçlerinde kullanılan, daha yüksek seviyede kroma sahip biraz da molibden ilave edilerek gerilmeli korozyon çatlağına ve genel korozyona karşı dirençli 444 tipi malzeme oluşturulur (Erdoğan, 2000).

Yüksek alaşımlı ferritik çelikler şiddetli korozif etkili çevreye karşı dirençlidir. Örneğin Al29 kaynar durumdaki % 10' luk sülfürik aside dayanır. Bu malzemeler kimya ve petrokimya endüstrilerinde, kostik operatörlerde ve ısı değiştirgeçlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bazı durumlarda bunlar yüksek alaşımlı ferritik çelikler olan nikel ve nikel alaşımları ile titanyum yerine de çok rahatlıkla kullanılabilirler.

1973' den beri ferritik ve ostenitik paslanmaz çeliklerin ikisi de elektrik üretim istasyonlarında deniz suyu-soğutma yoğunlaştırıcılarında giderek artan kullanıma sahiptir. Bunlar başlangıçta bakır alaşımlarının yerine kullanılmıştır. Bu tip ferritik çelikler sudaki kirlilikten dolayı sülfür saldırılarına maruz kalmıştır. Fakat son zamanlarda ilk tesis edildikleri gibi yerleştirilmeye başlanmıştır. Molibdenin kendi içinde barındırdığı krom oranı çok önemlidir. Ostenitik çeliklerde % 20~22 krom seviyesi % 6 Mo gerektirirken % 25~28 kromlu ferritik çelikler % 3 Mo gerektirir. Bu paslanmaz çelikler yüksek korozyon direnci gösterir. Durgun deniz suyu ortamında çatlak korozyonuna uğramaz ve güç istasyonu soğutma sistemlerinde ise gerilmeli korozyonun başladığı sıcaklığın altında çalıştığı için problem oluşturmaz (Erdoğan, 2000).

3.3. Martenzitik Paslanmaz Çelikler ve Korozyon

Bu tip çelikler % 12–17 krom içeren demir alaşımlarıdır. Bu çelikler daha düşük karbon ve daha yüksek kroma sahip olan çeliklerdir. Yükselen sıcaklıklarda ostenit elde etmek mümkündür. Bu osteniti martenzite dönüştürmek için hızlı bir soğutma yapılır. Çeliğin yapısı tetragonaldir. Saf karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerle aynı olan bu güçlü gevrek martenzit yüksek mukavemet ve yeterli sertliği elde etmek için temperlenebilir. Kromun ferrit dengeleyici karakterinden dolayı, toplam krom miktarı ve buna bağlı olarak korozyon dirençleri bir miktar

sınırlandırılmıştır. Son zamanlarda azot, nikel ve molibden ilaveleri ile martenzitik paslanmaz çeliğin sertliği ve korozyon direnci önemli ölçülerde artırılmıştır (Erdoğan, 1998).

3.4. Dupleks Paslanmaz Çelikler ve Korozyon

Bu malzemeler; ferritik tipin korozyon ve gerilmeli korozyon çatlağı direnci ve mukavemeti ile ostenitik tipin kaynak edilebilirliği ve dayanıklılığı özelliklerini bir arada bulundururlar. Farklı alaşım elementlerinin farklı eriyebilirliği iki farklı fazı ortaya çıkarır ve bu kaynak esnasında ortaya çıkan hızlı sıcaklık değişimlerini takip ederek korozyon direncinde değişimler oluşturur. Bu çelikler ideal şartlarda üretildikleri zaman mükemmel mukavemet ve korozyon direncine sahip olurlar. Dupleks paslanmaz çelikler gerilmeli korozyona karşı dirençlidirler. Ancak bu direnç, ferritik çeliklerinki kadar yüksek değildir. Toklukları, ferritik çeliklerden üstün, ancak ostenitik çelikler kadar iyi değildir. Buna karşın, dupleks çeliklerin dayanımı ostenitik çeliklerden yüksektir. İki faza ulaşmak amacı ile her elementin uygun konsantrasyonunu elde etmek için az miktarlarda krom ve molibden ilave edilmesi, mükemmel olan özelliklerde bir miktar kayba sebep olur. Dupleks paslanmaz çelikler gaz kaynaklarında bulunan genel korozyon ve gerilmeli korozyon şartlarına karşı iyi direnç sağlar (Erdoğan, 2000)

3.5. Çökelmeyle Sertleştirilen Paslanmaz Çelikler ve Korozyon

Bu çelikler çeşitli uygulamalar için farklı ihtiyaçlara gerek duyulduğundan dolayı üretilmiştir. Bu ihtiyaçlar kolay üretim, yüksek dayanım, nispeten iyi süneklik ve mükemmel korozyon direncidir. Krom-nikelli çelikler, yaşlanma ısıl işlemi ile sertleştirilebilirler. Bu tip çelikler ostenitik, yarı ostenitik veya martenzitik yapıdadır. Yarıostenit yapı; ostenitin martenzite dönüştürülmesinden elde edilen yapının dönüşümünden elde edilir. Bazen dönüşümü kolaylaştırmak için soğuk işlem yapılır. Malzemenin güçlendirilmesi, yaşlandırma esnasında bakır ve alüminyum gibi elementlerin ilave edilmesiyle elde edilir. Sertleştirme 480–620 °C sıcaklıkta kısa bir zamanda ve imalattan sonra yapılır. Çökelmeyle sertleşen çelik tipleri krom ve nikel içeriklerinden dolayı korozyona karşı dirençlidirler (Davison ve diğ., 1992).

3.6. Paslanmaz Çeliklerdeki Yaygın Korozyon Türleri

Bu bölümde korozif saldırıların farklı şekilleri kısaca tartışılacaktır.

3.6.1. Genel (üniform) korozyon

Paslanmaz çeliklerin üniform korozyonu, pasif filmin yüzeyden soyulmasına ve yeniden pasifleşmenin önlenmesine neden olan bir çevrede ortaya çıkar. Böyle bir olay malzeme türü

seçiminde yapılan hatayı gösterir. Sıcak sülfürik asit konsantrasyonun orta Őiddette olduğu bir ortama, düşük kromlu ferritik paslanmaz çeliğin maruz kalması buna örnektir (Davison ve diğ., 1992).

3.6.2. Galvanik korozyon

İki farklı metal, korozif bir ortamda elektriksel temasta olduğu zaman meydana gelir. Herhangi bir malzeme, yüksek korozyon dirençli bir metal olan paslanmaz elik gibi daha az soy bir metalle temas ettirildiği zaman bir katot gibi davranabilir. elik bölümlerin korozyonu, örneğin paslanmaz elik konstrksiyonundaki elik kilitler, önemli bir problem olabilir. Ancak daha büyük elik konstrüksiyon içinde, önemli olan paslanmaz çeliği korumak için faydalı bir yol olarak kullanılabilir. Paslanmaz eliğin daha soy bir metale bağlandığı durumlarda paslanmaz çeliğin aktif ve pasif durumları göz önüne alınmalıdır. Paslanmaz elik, bulunduğu ortamda pasifse daha soy bir metalle olan galvanik etkileŐiminin önemli bir korozyon meydana getirmesi pek muhtemel değildir. Eğer paslanmaz elik, aktif veya sıra dıŐı olarak pasifse daha soy bir metalle galvanik etkileŐimi yeniden pasifleŐtirilmeyen çeliğin hızlı korozyonuna destek sağlar. Paslanmaz elikler için galvanik etkileŐimin en önemli yanı, seçilen hızlandırıcıların ve malzemeye nispeten uygun korozyon direncinin gerekliliğidir (Davison ve diğ., 1992).

3.6.3. Oyuk korozyonu

Oyulma korozif saldırının olduğu yerde gerçekleşir. Bu saldırılar toplam yapıda ihmal edilebilen ağırlık kaybıyla birlikte çeliğe nüfuziyetin olmasına neden olur. Oyulma pasif filmin bölgesel süreksizliği ile ilgilidir. Bu, inkluzyon ve yüzey bozulması gibi mekanik bir etkiyle veya filmin bölgesel kimyasal bozulmasıyla olabilir. Klorür oyulmanın başlaması için en bilinen etkindir. Lokal kimyasal evre, hacimsel çevreden daha saldırgandır. Bu, oyulma korozyonunu azaltmak için paslanmaz çeliğin yüzeyi üzerindeki çok yüksek akıŐ miktarının etkisini açıklar. Yüksek akıŐ oranı, oyuktaki korozif türlerin konsantrasyonunu muhafaza eder. Oyulma başlangıcındaki dirençle ilgili pasif filmin kararlılığı, öncelikle krom ve molibden elementleri ile kontrol edilir. nemi az olan alaşımlama elementleri, çeliklerde oyuk gibi davranan inkluzyonları (rneğin sülfür) etkilemesiyle önemli etkiye sahip olurlar.

Oyulma baŐlangıcı aynı zamanda yüzey Őartlarından etkilenebilir. Bu yüzey Şartları sıcaklık ve döküntüleri de kapsar. Özel bir evre için, paslanmaz çeliğin çeŐidini bir tek sıcaklık veya dar bir sıcaklık bölgesi karakterize edebilir. Bu sıcaklık bölgesinin üzerinde oyulma baŐlayacak ve altında başlama imkanı bulamayacaktır. Böylelikle kimyasal evre ve sıcaklık kritik seviyeleri aŐmazsa oyulma saldırılarının mevzu olmayacağı türleri seçmek mümkündür.

Çalışma şartları doğru bir şekilde karakterize edilirse, laboratuvar değerlendirmelerinden mantıklı bir sonuç elde etmek söz konusudur.

Klorür, oyulma saldırılarının birincil nedeni olarak bilinir ve; her tür malzeme için, etkin olan klorür konsantrasyonu miktarı tespit edilebilir. Klorür çözeltisi konsantrasyonunun korozyon etkisi, farklı kimyasal türlerin varlığından etkilenebilir. Bu kimyasal türler, korozyonu hızlandırabilirler veya önleyebilirler. Klorür konsantrasyonu buharlaşmanın veya dökülmelerin meydana geldiği yerlerde artabilir (Davison ve diğ., 1992).

3.6.4. Çatlak korozyonu

Bu korozyon tipi, oyulma korozyonunun birkaç çeşidinden biri olarak düşünülebilir. Herhangi bir metal bağlantısının bir sonucu olan çatlak, bir conta, tıkaç veya döküntüler; oksijen geçişini kısıtlayan engeller saldırının gerçekleşmesine sebep olur. Pratikte bütün çatlakları önlemek aşırı derecede zordur. Yüksek krom ve özellikle yüksek molibdenli tipler çatlak saldırılarına karşı daha dirençlidir. Özel bir çevrede, kritik oyulma sıcaklığı ne kadarsa kritik çatlak sıcaklığı da o kadardır. Bu sıcaklık; geometriye, çatlağın tipine ve her tür malzeme için kusursuz korozyon çevresine bağlıdır. Kritik çatlak sıcaklığı, özel uygulamalar için tam dirençli malzeme türlerinin seçiminde faydalıdır (Davison ve diğ., 1992).

3.6.5. Tanelerarası korozyon

Paslanmaz çeliğin tane sınırlarında meydana gelen tercihli saldırılar sonucu oluşur. Genellikle malzemenin hassasiyetinin bir sonucudur. Taneler arası korozyon; ısı değişim, tane sınırlarında karbür ve nitrür tanelerine veya tüketilmiş bölgeye krom difüzyonunun olması için gerekli zamanı tanımsızın metaller arası bileşik fazlara sebep olduğu zaman meydana gelir. Bir tane sınırı çökeltisi, saldırı noktası değildir. Buna karşın çökeltiye bitişik düşük kromlu bölge tanelerarası korozyona hassastır. Pratikte metaller arası veya bileşik oluşturan her metal tane sınırlarında taneler arası korozyona karşı duyarlıdır. Bunun genellikle ostenitik paslanmaz çelikler için geçerli olduğu bilinmektedir. Fakat aynı zamanda ferritik ve iki fazlı paslanmaz çeliklerde de nikel temelli korozyon dirençli alaşımlardaki miktarlarda ortaya çıkar (Davison ve diğ., 1992).

Ostenitik paslanmaz çeliklerde, yaklaşık 1035 °C civarında krom karbürler tamamen çözünürler. Ancak bu çelikler bu sıcaklıklardan yavaşça soğutulurlarsa veya 425–815 °C sıcaklık bölgesinden yeniden ısıtılırlarsa krom karbürler tane sınırlarında çökelerler. Bu karbürler matristen daha fazla krom içerirler. Karbürlerin çökmesi tane sınırına bitişik matrisin kromunu tüketir. Ostenitteki krom difüzyonu oranı, çökme sıcaklığında yavaştır.

Böylece bölge aşınmaya devam eder ve alaşım taneler arası korozyona duyarlı hale gelir. Ostenitik paslanmaz çelik 425 °C' nin altına hızlı bir şekilde soğutulursa karbürler çökelmez ve çelikler taneler arası korozyona bağışık hale gelir. Ostenitik paslanmaz çelikler taneler arası korozyon hassasiyetinden, karbon oranı değiştirilerek ve alaşım elementleri ilave edilerek kaçınılabılır. Çoğu ostenitik paslanmaz çeliklerde karbon içeriği % 0.03 veya daha az olursa kaynak ve ısıt işlemlerin çoğunda korozyon hassasiyeti önlenir. Bu yöntem, 425–815 °C' de basınç altındaki uzun işlemler için etkili değildir.

Ferritik paslanmaz çeliklerde taneler arası korozyon mekanizması ostenitik paslanmaz çeliklerdekinin aynıdır. Krom bileşikler tane sınırlarında çökeler ve sınırlara bitişik tanelerde kromun azalmasına neden olur. Krom içeriğinin bu düşüşü taneler arası korozyonu tayin etmek için kullanılan oksitleyici çözeltilerde korozyon hızının artmasına neden olur. Ferritik ve martenzitik çeliklerin taneler arası korozyonu arasında bazı farklar vardır. Birincisi, ostenit içinde karbonun eriyebilirliğinin; krom nitrür çökeltilerinin büyük oranda tanelerarası korozyona sebep olmayacak kadar yeterince büyük olmasıdır. Ancak bu ferritik paslanmaz çeliklerde önemli bir etkidir. İkincisi korozyonun meydana geldiği sıcaklıktır. Ostenitik paslanmaz çeliklerin hassasiyeti 425–815 °C' de ısıtıldığında ferritik paslanmaz çeliklerin hassasiyeti ise 925 °C' de ısıtıldığında ortaya çıkar. Bu fark ferrit ve ostenitteki karbon ve azotun birbirlerine göre farklı oranlarda eriyebilirliğinden kaynaklanır (Davison ve diğ., 1992).

3.6.6. Gerilmeli korozyon çatlağı

Bu tür korozyon, saldırgan bir ortam ve sürekli gerilme ile metalin çatlamasına yol açan özel bir çevre kombinasyonunun etkisiyle ortaya çıkan bir korozyon türüdür. Gerilmeli korozyon çatlağının (SCC) ortaya çıkması için gereken gerilme küçüktür ve genellikle makroskobik uzama gerilmesinin aşağısındadır. Gerilmeler dışarıdan uygulanır, fakat artık gerilmeler gerilmeli korozyon çatlağında bozulmalarına sebep olur. Gerilmeli korozyon çatlağı, belirli kritik şartlarda ortaya çıkar. Bu şartlar elektrokimyasal, mekanik ve metalurjik faktörleri içerir. Bu faktörlerden herhangi birindeki değişim, gerilmeli korozyon çatlağının elimine edilmesi için yeterlidir. Önemli elektrokimyasal parametreler metalin potansiyeli, pH, saflık konsantrasyonu ve sıcaklığı içerir. Önemli mekanik parametreler; gerilmeler, gerilme yoğunlukları ve şekil değiştirme oranlarını içerir. Metalurjik faktörler ise mikroyapı, hacim bileşeni, deformasyon karakteri ve uzama gerilmesidir.

Paslanmaz çelikler, klorürlü ortamlarda özellikle gerilmeli korozyon çatlağına karşı duyarlıdır. Sıcaklık ve oksijen, paslanmaz çeliğin klorürlü ortamlarda gerilmeli korozyon çatlağını kötüleştirir. Ferritik ve dubleks paslanmaz çelikler ya etkilenmezler ya da çatlama etkilerine karşı dirençlidirler. Bütün ostenitik paslanmaz çelik türleri, özellikle AISI 304 ve 306

tipleri hassastır. Yüksek alaşımlı ostenitik tipler sodyum klorür çözeltilerine karşı dirençlidir, fakat magnezyum klorür çözeltilerinde hemen çatlar. Her ne kadar yerleşik olan oyulma ve çatlak korozyonu gerilmeli korozyon çatlağından önce gelse de oyuklanma ve çatlaklardaki saldırı miktarı fark edilmeyecek kadar küçüktür. Gerilmeli korozyonu, tamamen yayılmış olsa da, işlem devam ederken belirlemek zordur ve basınç altındaki ekipmanın ani hasarlı bozulmasına yol açar.

SCC' ye yolaçan çevresel şartları hafifletmek zordur. Gerilmeli korozyonu üretmek için gereken klorür seviyesi çok düşüktür. Sıcaklık, ısı değiştirgeçleri durumunda olduğu gibi çok sık rastlanılan bir işlem parametresidir. Çekme gerilmesi de kontrol edilebilen bir işlem parametresidir. Ancak fabrikasyon, kaynak veya ısıl çevrimlere bağlı artık gerilmeler, dizayn gerilmelerinden daha çok gerilmeli korozyon çatlağından sorumludurlar. Bu artık gerilmeler, gerilme giderme tavlama ile bile giderilemeyebilirler (Davison ve diğ., 1992).

3.6.7. Erozyonlu korozyon

Metal veya alaşımlarının korozyonu, koruyucu oksit tabakadan bir parça ayrıldığı zaman hızlanabilir. Saldırının bu şekli özellikle oksit tabakanın kalınlığının korozyon direncini belirlemede önemli bir etkisi olduğu zaman önemlidir. Paslanmaz çelikteki durumda; pasif filmin erozyonu, saldırının bir miktar hızlanmasına yol açabilir (Davison ve diğ., 1992).

3.6.8. Oksidasyon

Paslanmaz çelikler yüksek krom içeriklerinden dolayı oksidasyona karşı çok dirençlidir. Yüksek sıcaklık ortamında paslanmaz çeliklerin seçiminde göz önüne alınan önemli faktörler bileşimin dengesi, termal basınca göre mikro yapı ve termal periyota göre oksit skalasının sabit kalma durumudur. Yüksek sıcaklıklarda kullanılan paslanmaz çeliklerin çoğu nispeten yüksek nikel içerikli ostenitik türler olduğu için muhtemel sülfidasyon saldırılarına karşı atik olmak zorundadır (Davison ve diğ., 1992).

4. KOROZYON

Metallerin doğal düşmanı olan korozyon çok çeşitli şekillerde tanımlanır. Bunlar:

- 1- Genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu aşınması,
- 2- Bir maddenin çevresi ile verdiği tepkimelerle bozunma ya da parçalanması,
- 3- Doğrudan mekanik olmayan etkenlerle maddenin parçalanması,
- 4- Oksitli minerallerden metal elde edilmesinin ters işlemi (Üneri, 1998)

şeklindeki tanımlardır.

Teknikte kullanılan metallerin çoğu; su, kükürtlü bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bu gibi maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitler, sülfürler vb. değişik bileşikler halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal haline getirilirken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri artırılmış, entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarf edilmiştir (Erbil, 1985).

Bir metal, termodinamik bir sistem olarak düşünülürse, üretimleri sırasında verilen enerjiyle kararsız bir sistem halindedir. Çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini küçültmesi ve kararlı bir bileşik haline dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimi, üretimleri sırasında harcanan enerji ile orantılıdır. Çok enerji sarf ederek güçlükle elde edilen metaller doğal yapılarına kolayca dönerler (Erbil, 1985).

Teknikte bilinen ve kullanılan metallerin çoğu, kendi doğal bileşikleri haline kolayca dönme eğilimi gösterir. Yani korozyona uğrarlar. Metallerin çevreleriyle etkileşerek oluşturdukları bileşiklere *korozyon ürünleri* denir. Korozyon ürünleri koşullara bağlı olarak, metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir ya da yüzeyde kalabilirler. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun sürmesi demektir. Ancak ürünlerin yüzeyde kalması halinde korozyonun zamanla azalması ya da tamamen durması söz konusu olabilir. Metal yüzeyinde kalan ve sıkı bir film oluşturan ürünler, çoğunlukla oksitler, korozyonun belirli bir aşamasında sonra korozyonu önlerler. Bu tür oksitler *koruyucu metal oksitler* olarak bilinirler (Erbil, 1985).

Metalik korozyonun bilimden çok sanat olduğu söylenir. Günümüzde özel bir metal ya da alaşımın özel bir ortamda nasıl davranacağını kesin bir şekilde tahmin etmek için eldeki bilgiler yeterli değildir. Söz konusu bir ortamda özel bir metal ya da alaşımın diğerlerine tercih edilerek kullanılmasına ya da özel bir koruyucu sistemin uygulanmasına karar vermede genellikle bilimsel bilgileri uygulama yanında önceki deneyimlere ve deneye dayalı olduğu göz önüne alınmalıdır. Kuşkusuz korozyon teknolojisi korozyon bilimindeki ilerlemelerden

yararlanmaktadır, ama birçok korozyon olayları tamamen anlaşılamamıştır. Örneğin 1836' da Faraday tarafından gözlenen pasiflik olayı bu gün de tartışma konusudur, bazı alaşım/ortam sistemlerinde gerilmeli korozyon çatlağına neden olan bazı anyonların özel etkileri tam olarak aydınlatılamamıştır (Üneri, 1998).

Metalik korozyon biliminin temel ilkelerinin anlaşılmasının korozyon deneyleri için zorunlu olduğu açıktır. Sözkonusu bilgiler arttıkça amprik yaklaşımdan çok bilimsel ilkelerin uygulanması; korozyon yavaşlatıcıların seçimi, korozyona direnç gösteren alaşımların formüllendirilmesi, katodik koruma ve anodik koruma gibi amaçlar için kullanılabilir (Üneri, 1998).

4.2. Sulu Korozyonun Termodinamiği

4.2.1. Elektrot Potansiyelleri

Kimyasal termodinamiğin amacı, kimyasal dengenin ve kimyasal reaksiyonları harekete geçiren kuvvetlerin matematiksel işlemini gerçekleştirmektir. Burada hedef denklemlerle ilgili sayısal veri ve büyüklüklerin belirlenmesidir.

Kimyasal reaksiyonları harekete geçiren kuvvet; termodinamik işlemlerde, enerjinin (entalpi) etkisi ile olasılığın etkisi arasındaki denge olarak ifade edilmiştir. Olasılıkla ilgili olan termodinamik niceliğe entropi denir. Termodinamik olasılık geniş bir niceliktir ve 0~1 arasındaki bölgede matematiksel olasılık değildir.

4.2.2. Serbest enerji

Kimyasal reaksiyonu harekete geçiren kuvvet bileşenlerin yalnız kimyasal formüllerine bağlı değildir. Aynı zamanda reaktanların ve ürünlerin aktivitelerine de bağlıdır. Serbest enerji, maddenin son entalpisi ve entropisini ifade etmek için kullanılan termodinamik bir özelliktir. Sabit sıcaklıkta serbest enerji şöyle ifade edilebilir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1)$$

burada ΔG serbest enerjideki değişim, ΔH entalpi değişimi, T mutlak sıcaklık ve ΔS entropideki değişimdir.

Reaksiyonlar dengede oldukları zaman ve reaksiyonu ileri veya geri süren görüntür bir eğilim yoksa şöyle gösterilebilir (Denbigh, 1981):

$$\Delta G^0 = -R.T.\ln K_d \quad (4.2)$$

ΔG özel şartlar altındaki serbest enerjinin değişimi, R gaz sabiti ve K_d denge sabitidir. Elektrokimyasal bir pil termodinamik tersinir şartlar altında çalışabilecek şekilde oluşturulabilirse ve reaksiyon; reaktanların ve ürünlerin aktivitelerini değiştirmek için yeterince küçük değilse, potansiyel sabit kalır ve yükün sonsuz küçük geçişiyle dağılan enerji şöyle ifade edilir:

$|\Delta G| = \text{geçen yük} \times \text{potansiyel fark}$

$$|\Delta G| = n.F.|E| \quad (4.3)$$

Burada n reaksiyona giren her tip atomun elektron sayısı, F bir mol elektronun yükü, E pil potansiyelidir. Serbest enerji, reaksiyon yönünü gösteren işarete sahiptir. Kendiliğinden oluşan reaksiyonlar için potansiyel pozitif işaretli seçilmelidir. Böylece denklem şöyle olur:

$$\Delta G^0 = -n.F.E^0 \quad (4.4)$$

Denklem 4.2 ile birleşirse;

$$\ln K_d = \frac{n.F.E^0}{RT} \quad (4.5)$$

Böylece elektrokimyasal reaksiyonların denge verilerinin tahmini mümkündür (Marek, 1992).

4.2.3. Pil potansiyelleri ve elektromotor kuvvet serileri

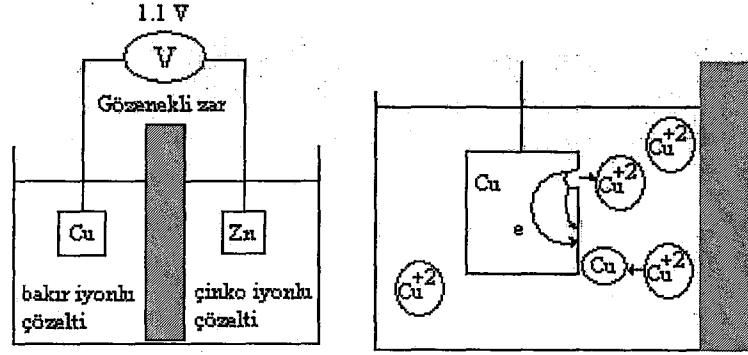
Çinko metal bir çubuk suya yerleştirilirse, bazı çinko iyonları çinkonun oksitlenmeye nispeten büyük eğilimlerinden dolayı, suya çinko iyonları geçecektir. Metalde kalan elektronlardan dolayı, pozitif yüklü çinko iyonları negatif yüklü çinko çubuğa çok yakın kalacaktır ve böylece bir çift tabaka oluşacaktır. Çözelti ve çinko arasında oluşan potansiyel çok büyük olmamakla birlikte çift tabakanın kalınlığı çok küçük olduğu için, potansiyel gradyant (mesafeyle ilgili potansiyeldeki değişim) çok yüksek olabilir.

Negatif elektrot potansiyeli çinko iyonları çözeltisindeki çinko elektrot için mevcuttur. Ancak bakır iyonları içeren bir çözeltiye bakır bir çubuk yerleştirilirse, pozitif potansiyel daha soy olan bakır çubuk ve çözelti arasında oluşur.

Eğer metal farklı tipte metal iyonları içeren bir çözeltiye daldırılırsa ilk metal çözünebilir, ikinci metal ise bu metalden gelen iyonları depolar. Buna genel bir örnek, çinko metal ve bakır iyonları arasındaki metal yer değiştirme reaksiyonudur.



İşlem tersine döndürülmeye çalışılırsa yani, çinko iyonları içeren çözeltiye bakır metali daldırılırsa, reaksiyon herhangi bir ölçülebilir miktarda gerçekleşmeyecektir. Örneğin çinko iyonları içeren çözelti başlangıçta bakır iyonları içermiyorsa, reaksiyon çok az miktarda ortaya çıkacaktır. Buna karşılık, çinko metali bakır iyonları ile neredeyse tamamen tepkimeye girer; reaksiyon yalnızca bakır iyonları konsantrasyonu çok küçük olduğu zaman duracaktır.



Şekil 4.1. Tipik bir kimyasal pil

Deneyler metallerin birçok kombinasyonu ile tekrarlanabilir. Bir metalin çözelti vasıtasıyla diğer bir iyonla yerleşebilme kabiliyeti, metallerin bir seri olarak tablo haline getirilmesi için, temel olarak alınabilir. Ortaya çıkan tablo çözeltiden gelen diğer metal iyonlarını azaltmada metalin kabiliyetini gösterir.

Elektromotor kuvvetini oluştururken tanımlanan reaksiyonlar elektrokimyasal reaksiyonlar olarak adlandırılırlar. Elektrokimyasal reaksiyonlar oksidasyon (değerlik artar) ve redüksiyon (değerlik azalır) reaksiyonlarından oluşur.

Çinko metali kullanarak bakır metalinin çöktürülmesi örneğinde üretilen elektronlar için oksidasyon reaksiyonu;



Elektronlar aşağıdaki indirgenme reaksiyonuna göre bakır iyonları tarafından tüketilir.



Yukarıdaki reaksiyonların anlaşılması için, elektrokimyasal pil, bakır sülfat içinde bakır bir elektrot ve çinko sülfat içindeki çinko bir elektrot kullanılarak oluşturulabilir. Eğer dıştan bir kablo ile devre tamamlanırsa, elektronlar çinko elektrottan (anot, çözünmüş çinko şeklinde)

bakır elektrota (katot) akacaktır. Bu, bakır metalinin çökmesine neden olacaktır. Bu tip bir düzen; bazı elektrokimyasal reaksiyonları, reaktanların ve ürünlerin fiziksel olarak ayrılması ile nasıl yer alabildiğini ve bütün işlemin iki ayrı reaksiyon şeklinde nasıl olabildiğini gösterir.

Elektrotların özel veya mutlak potansiyelleri direkt olarak ölçülememi için; yarı-pil reaksiyonları, kendi potansiyelleri 0 alınarak, referans olarak kullanılır. Hidrojen iyon reaksiyonu $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ standart referans noktası olarak kullanılır. Hidrojen gazından bir elektrot yapmak mümkün değildir. Bu yüzden standart hidrojen elektrot (SHE) potansiyeli inert elektrot kullanarak ölçülür. Tüm metallerin standart potansiyelleri, standart hidrojen elektrot potansiyeli temel alınarak tablolarda gösterilir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1’ de verilen potansiyeller, bütün iyon konsantrasyonları 1 mol, gazlar 1 atm basınçta ve katı faz saf olduğu zaman 25 °C’ deki standart hidrojen elektrota göre ölçülen özel potansiyellerdir. Bu özel elektrot potansiyelleri standart elektrot potansiyeli olarak bilinirler ve E° ile gösterilirler. Çinko için kabul edilen standart elektrot potansiyeli yapılan pilin EMK’ ti ölçülerek hesaplanır. Bu işlem çinko elektrotu bir başka metalle değiştirerek ve yarı pil reaksiyonu belirlenerek tekrarlanabilir. Konsantrasyondaki, sıcaklıktaki ve kısmi basınçtaki değişimler elektrot potansiyelini ve EMK serilerindeki özel metalin yerini değiştirecektir. Bu işlem çinko elektrota başka bir metalle değiştirilerek ve Tablo 4.1’ deki uygun reaksiyonlara göre ölçülen elektrokimyasal piller için yarıpil elektrot potansiyelleri belirlenerek tekrarlanabilir. Konsantrasyon, sıcaklık ve kısmi basınçtaki değişimler elektrot potansiyellerini ve özel metallerin EMK serisindeki pozisyonunu değiştirecektir. Özellikle elektrot potansiyelindeki değişim konsantrasyonun fonksiyonu olarak Nernst Denklemi ile verilir:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n.F} \ln \frac{(oks)}{(red)} \quad (4.9)$$

Burada E elektrot potansiyeli, E° standart elektrot potansiyeli, R gaz sabiti (1.987 cal/ Kmol) T mutlak sıcaklık (Kelvin), n yarı-pil reaksiyonunda transfer edilen elektronların mol sayısı, F Faraday sabiti (F= 23060 cal / volt değerlik) ve (oks) ve (red) oksitlenen ve redüklenen türlerin aktiviteleridir.

Elektrot potansiyelleri, yukarıda tanımlandığı gibi, daima elektrot ve standart hidrojen elektrot arasında akan akımın sıfır olduğu durumda ölçülür. Potansiyel, böylece maksimum potansiyelin tersinir bir ölçüsüdür. Örneğin Tablo 4.1’ de listelenen moleküler hidrojenin üzerindeki metaller, altındaki metallerden standart şartlar altında, daha soy ve oksidasyona karşı daha az dirençlidir. Bu eğilim termodinamik bir niceliktir, kinetik faktörler hesaba katılmaz.

Tablo 4.1. Elektromotor kuvvet serileri

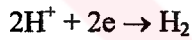
Elektrot reaksiyonları	25°C' deki standart potansiyel
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.50
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	0.987
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.854
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.800
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2$	0.789
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.521
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.337
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000 (Referans)
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}$	-0.336
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.342
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga}$	-0.530
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr}$	-1.53
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Hf}$	-1.70
$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}$	-1.80
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05

Tablo 4.1' de gösterildiği gibi EMK serilerinin kullanılmasına dikkat edilmelidir. Bu değerler çok özel şartlar (standart durum) içindir ve özel bir korozyon çevresine uygulanamaz.

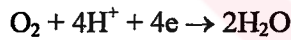
Bakır ve çinkodan oluşan elektrokimyasal pil örneğine geri dönülürse; kimyasal enerjinin çinko ve bakır elektrotlar arasında bir pilde olduğu gibi elektrik enerjisine çevrilebildiği görülür. Ancak dış devre, doğru akım (DC) güç kaynağı ile yer değişebilir. Doğal olarak gitmeye eğilimli olduğu yöne ters yönde gitmek için kuvvet elektronlarını kullanabilir. Her iki işlem korozyonla ilgili olduğu zaman faydalıdır. Çünkü metalin oksidasyonu daima katodik reaksiyona bağlı olacaktır ve korozyon reaksiyonları galvanik tip pile benzerdir.

Korozyon olayları daha çok ilk olarak tanımlanan oksidasyon ve redüksiyonun kısmi işlemleri olarak görünürler. Oksidasyon reaksiyonu (anodik reaksiyon) metalik fazın korozyonunu meydana getirir ve redüksiyon reaksiyonu (katodik reaksiyon) çevrenin etkisinin sonucudur. Birkaç farklı katodik reaksiyon, sulu sistemlerdeki metalik korozyonda bir araya gelebilirler. En genel olanları;

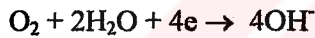
Hidrojen iyon redüksiyonu;



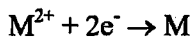
Çözünen oksijenin redüksiyonu (asit ortamı)



Çözünen oksijenin redüksiyonu (bazik ortam)



Metal iyon redüksiyonu



Hidrojen iyonunun redüksiyonu, asidik ortamlarda çok fazla karşılaşıldığı için çok geneldir ve oksijen redüksiyonu da öyledir. Çünkü hava ile temas halindeki sulu çözeltiler, çözünen oksijenin önemli miktarını içerir. Metal iyon reaksiyonu ve metal çökeltileri daha az ortak özelliğe sahiptir ve kimyasal işlemlerde daha çok karşılaşılr. Yukarıdaki reaksiyonların hepsinin ortak yönü elektron tüketmeleridir (Marek, 1992).

4.2.4. Referans elektrotlarla potansiyel ölçümler

Elektrot potansiyelinin ölçümü, korozyonun önlenmesinde önemlidir. Bu ölçüm farklı çevrelerdeki metallerin ve alaşımların korozyon oranlarının belirlenmesini ve katodik ve anodik

korumada potansiyelin kontrolünü belirler. Pek çok hatalar ve problemlerden, referans elektrotların kullanımındaki elektrokimyasal prensipler ustaca kullanılarak kaçınılabilir.

Farklı referans elektrotların da kullanılabileceği ve kullanıcıların kendi özel çalışmaları için yeni referans elektrotlar seçebileceğini söylemek gerekir. Her elektrot kendi karakteristik durgun potansiyel değerine sahiptir. Bu değer, elde edilen sonuçları diğer referanslara göre, bilinenlere çevirmede kullanılabilir. Bu; değişimler, karşılaştırmalar ve tartışmalar için çok gereklidir ve E-pH (Pourbaix) diyagramlarının kullanımını gerektirir. Seçilen elektrot bu yüzden direnç düşüşü problemi ve kendi potansiyel değerinin kararlılığı göz önüne alınarak uygun bir şekilde kullanılmalıdır (Marek, 1992).

4.2.5. Üçlü elektrot sistemi

Bir sistem durgun olduğu ve geçen akımın önemli olmadığı zamanlarda, deney elektrotunun potansiyelini ölçmek için, referans elektrot olarak yalnız farklı bir elektrotun kullanımı yeterlidir. Akım galvanik bir pilden ani bir şekilde geçiyorsa veya elektrolitik pili etkiliyorsa iki elektrottaki reaksiyonlar dengede değildir ve onlardan birinin üzerinde aşırı potansiyel birikir. Bu iki elektrot arasında ölçülen potansiyel fark iki aşırı gerilimi içerir. Bu nedenle yalnız deney elektrotunun potansiyeli bu ölçümle belirlenemez. Bu değeri belirlemek için üçüncü bir elektrot, karşı elektrot olarak kullanılmalıdır. Bu yolla akım sadece test elektrotu ve karşı elektrot arasında akar. Test ve referans elektrotlar arasına yerleştirilen yüksek empedanslı bir voltmetre, referans elektrot boyunca akan herhangi bir akıma engel olmaz. Referans elektrotlar aşırı potansiyel göstermezler. Deney elektrotunun potansiyeli ve onun elektrik akım akışı altındaki değişimleri, bağlı referans elektrota göre ölçülebilir. Çoğu referans elektrotlar akan akımla polarize edilemezler. Üçlü elektrot sistemi, laboratuvar ve alan potansiyel ölçümlerinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Marek, 1992).

4.2.6. Potansiyel-pH (Pourbaix) diyagramları

Potansiyel-pH diyagramları; çözültideki metal iyonları, oksitler ve diğer türlerin etkisinin grafiksel gösterimidir. İki tür arasındaki sınırları gösteren çizgiler, türler arasındaki denge potansiyeli değerlerini pH' ın fonksiyonu olarak verir. Bu değerler, Nernst denklemleri ile elde edilen standart kimyasal potansiyeller gibi termodinamik verilerle hesaplanabilir (denklem 4.9). Bundan dolayı potansiyel-pH diyagramları, Nernst Kanunu' nun grafiksel ifadesidir.

Bu diyagramlar potansiyelden bağımsız asit temelli reaksiyonların dengesini verir. Bu denklemler yatay eksenle pH olarak gösterilirler. Potansiyel-pH diyagramları birçok önemli bilgiyi içerir. Bu bilgiler korozyonda ve diğer pratik alanlarda kullanılır.

Metale uygulandığı zaman, potansiyel çizgi eşitliği metal ve kendi iyonları arasındaki kararlılığın baskınlıkları arasındaki sınırları verir. Metalin kararlılığına göre pH ve potansiyel şartları için, korozyon olamaz ve sistem bağımsızlık bölgesindedir. Ancak potansiyel ve pH iyonları (örneği Fe^{+2} gibi) kararlılığına göre metal kararlı olmayabilir ve Fe^{+2} ye oksitlenmeye eğilimlidir. Böylelikle sistemin korozyon bölgesinde olduğunu söylemek mümkündür.

Demir için havalandırılmamış su ortamındaki korozyon;

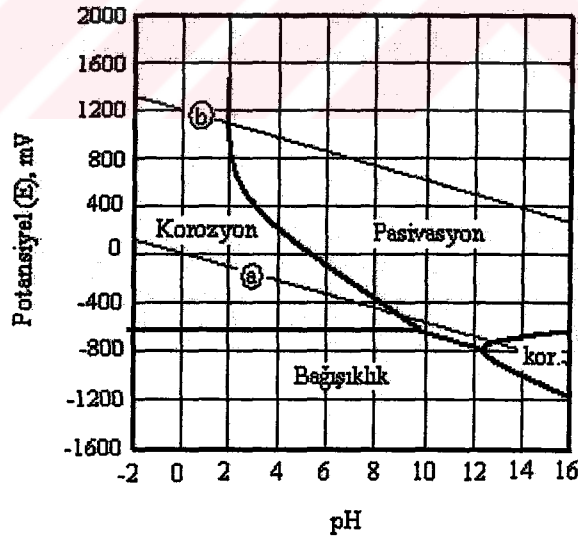


Elektrokimyasal reaksiyonu ile ifade edilir ve Fe^{+2} ve Fe türleri düşünülür. Nernst denklemi (4.9) Fe^{+2} / Fe sistemi için potansiyel dengesini hesaplamayı mümkün kılar.

$$E_d^{Fe} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln(Fe^{+2})$$

Bu denge potansiyeli kısmi E-pH diyagramında yatay eksen olarak gösterilir (Şekil 4.2).

Çizginin gösterdiği potansiyelde verilen bir konsantrasyondaki Fe ve Fe^{+} dengededir. Diğer türe transfer olmaya tam bir eğilim yoktur. Çizginin üstü, Fe^{+2} için kararlılığa sahiptir. Demir metali bu potansiyellerde kararlı olmaz ve Fe^{+2} nin denge konsantrasyonu artar; bu da metalin aktif duruma gelmesi demektir. Metal, yüzeyi oksitle kapatarak korunabilir hale geldiğinde 'metal pasive edilmiştir' denir.



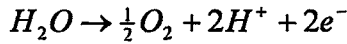
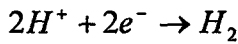
Şekil 4.2. Demirin E-pH (Pourbaix) diyagramı

Potansiyel-pH diyagramları ilk kez Pourbaix tarafından yapılmıştır ve endüstriyel elektroliz, kaplama, metallerin elektrolitik elde edilmesi, primer ve sekonder elektrik pilleri, su işlemleri ve hidrometalurji gibi alanlarda olduğu kadar korozyonda da çok faydalıdır. Şunu

vurgulamak çok önemlidir ki, bu diyagramlar reaksiyon içindeki türlerle ilgili termodinamik verilere dayanmaktadır. E-pH diyagramlarından metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını tahmin etmek mümkündür. Ancak metalin ne kadar süre dayanabileceğini tahmin etmek imkânsızdır (Marek, 1992).

4.2.7. Suyun E-pH diyagramı

Pourbaix diyagramları suda meydana gelen denge reaksiyonları için oluşturulmuştur. Bu yüzden suyun E-pH diyagramları incelenen sistemle aynı zamanda düşünülmelidir. Su aşağıdaki reaksiyona göre oksijen ve hidrojene ayrışabilir:



Bu reaksiyonda olması mümkün olan iki kimyasal denge vardır. Nernst denklemi kullanılarak bu reaksiyonların denge potansiyelleri belirlenir.

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^o + \frac{0.059}{2} \log \frac{(H^+)^2}{P_{H_2}}$$

Burada (H^+) sudaki H^+ ’ın aktivitesi ve P_{H_2} elektrotta yakın hidrojenin basıncıdır. Geleneksel olarak, $E_{H^+/H_2}^o = 0$ olduğu için denklem şöyle yazılabilir:

$$E_{H^+/H_2} = -0.059 pH - \frac{0.059}{2} \log pH_2 \quad (4.10)$$

H_2/H_2O sistemi için potansiyel dengesi pH ile azalmaktadır.

Oksijen-su reaksiyonu için potansiyel denklemi Nernst denklemi ile verilir.

$$E_{eq}^{O_2} = E_{O_2}^o - \frac{0.059}{2} \log \frac{(H_2O)}{(P_{O_2})^{1/2} (H^+)^2}$$

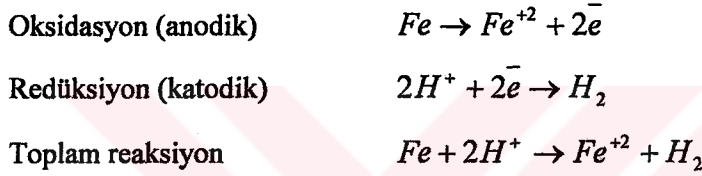
burada P_{O_2} elektrotta yakın O_2 ’nin basıncına eşittir. Aktivite genel olarak 1 kabul edilir ve O_2/H_2O için standart potansiyel 1.23 V olarak hesaplanır. Şöyle yazılır:

$$E_{eq}^{O_2} = 1.23 - 0.059 pH + \frac{0.059}{2} \log P_{O_2} \quad (4.11)$$

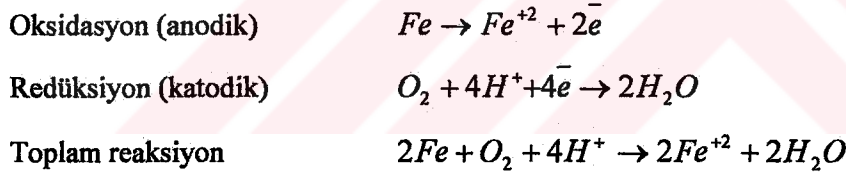
Denklem (4.11) 1atm basınç altındadır. Elektroda yakın hidrojen ve oksijenin basınçları, elektrokimyasal pillerde mevcut olan basınca neredeyse eşit ve genellikle benzerdir (Marek, 1992).

4.3. Sulu Korozyonun Kinetikleri

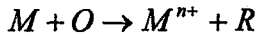
Metalin sulu korozyonu elektrokimyasal bir reaksiyondur. Metal korozyonunun olması için, bir oksidasyon reaksiyonu (genellikle metal çözünmesi veya okside şekli) ve katodik reaksiyon (proton veya oksijen indirgenmesi gibi) devam etmelidir. Örneğin demirin asit çözeltilerindeki korozyonu şöyle ifade edilebilir:



İkinci bir örnek olarak demirin çözünmüş oksijen içeren bir çözeltideki korozyon şöyledir:



Metalin çözünme reaksiyonu ($M \rightarrow M^{n+}$) O $\rightarrow$ R katodik reaksiyonu ile sürdürülür:



burada M bir metal, O oksijen veya oksitleyen diğer bir reaktif, n^+ yük sayısı ve R redüklenen türler veya redüksiyondur. Korozyon işlemi aynı yüzeyde iki farklı bölgede meydana gelen iki ayrı reaksiyon olarak yazılır. Metalin çözündüğü bölge anot ve redüksiyon reaksiyonunun olduğu bölge katot olarak bilinir.

Aşınan metal kısa-devre enerji üreten pile eşdeğerdir. Bu pilde enerji, katodik reaktifin azalması ve korozyon ürünlerinin şekillenmesi esnasında ayrılır. Kütle dengesini korumak için, katodik reaktifin tüketim miktarı, ortaya çıkan korozyon ürünleri miktarına kimyasal ve elektrokimyasal yönden eşit olmalıdır. Elektronlar anodik reaksiyonla serbest kaldığı ve katodik reaksiyonla tüketildiği için korozyon elektrokimyasal akımla ilgili olarak ifade edilir.

Elektrokimyasal terimlerdeki kütle denge şartı ifade edilerek, katodik reaksiyondaki akıma eşit ve ters işaretli olmalıdır (Shoesmith, 1992).

Eğer ölçülebilirse, bu akım korozyon işleminin hızının büyüklüğü olarak alınabilir ve böylece metal kaybı oranı belirlenebilir. i_{kor} , korozyon akımı olarak bilinen akım ve korozyona uğrayan metalin miktarı, Faraday kanunu ile ifade edilebilir:

$$i_{kor,t} = \frac{n.F.W}{M} \quad (4.12)$$

burada i_{kor} amper olarak ifade edilir, t saniye olarak zaman (akımın aktığı zaman); nF, korozyon üretmek üzere metalden bir mol dönüşmesi için gereken Coulomb sayısı; n metalin çözünme reaksiyonundaki elektron sayısı (denklem 4.12 için n = 2), F Faraday sabiti (96480 C/ mol); M metalin gram cinsinden molekül ağırlığı, W aşınmış metalin gram cinsinden ağırlığıdır.

Yukarıda anlatılanlara iki ilave daha yapılabilir. İlk olarak Cu gibi safsızlıklar bazı katodik reaksiyonlar metal korozyonunu destekler. Oksijenlendirilmiş asidik çözeltilerde, demir korozyonu, proton redüksiyonu ve oksijen redüksiyonu ile başlar. Kompleks alaşımlar karıştırıldığı zaman metal korozyon işlemi, bir çözünme prosesinin toplamından daha fazla olabilir. Korozyon akımı, denklem 4.13' te gösterildiği gibi bileşenlerin kısmi akımlarının toplamı olan akımdır.

$$I_{kor} = \sum I_a - \sum I_k \quad (4.13)$$

İkincisi, anodik ve katodik bölge alanları (A_a ve A_k) çok farklı olabilir. Böylece her ne kadar anodik ve katodik akımlar eşit olmalıysa da kendi akım yoğunluklarının aşağıdaki gibi olmasına gerek kalmaz:

$$I_a = -I_k; A_a \neq A_k$$

Böylece;

$$\frac{I_a}{A_a} \neq \frac{I_k}{A_k} \quad (4.14)$$

I/A terimi akım yoğunluğudur ve i ile gösterilecektir.

Pürüzsüz, tek bileşenli bir metal yüzeyi herhangi bir anda anodik ve katodik bölgelere ayrılacaktır. Alanlar zamanla değişecektir. Öyle ki yüzey tepkimeye girer ve böylece korozyona maruz kalır. Ancak böyle bir durum sık sık uygulanmadığı için ve yüzey pürüzlülüğünden dolayı alaşım fazları, tane sınırları, kalıntı elementleri, artık gerilmeler ve yüksek dirençli oksit filmleri; ayrık anodik ve katodik alanların kararlılığına yol açabilir. Bu koşullar altında metal

çözünmesi özel alanlarla sınırlanabilir ve korozyon daha genel fakat lokalize edilmiş olur. Her büyük akım yoğunluğunun etkisi altındaki çözünmede, küçük anot ve büyük katodun özel bir kombinasyonu az sayıdaki lokalize edilmiş alanda, metalin çözünmesini sınırlar. Böyle bir durum oyulma veya kırılma gibi olaylar esnasında görülür (Shoesmith, 1992).

Sulu korozyon karmaşık bir işlemdir. Şöyle ki; farklı biçimlerde meydana gelir ve birçok kimyasal, elektrokimyasal ve metalurjik değişkenlerden etkilenebilir. Bunlar;

- Metalin veya alaşımın kimyasal kompozisyon ve metalurjik özellikleri,
- Çevrenin kimyasal (kompozisyon) ve fiziksel (sıcaklık ve iletkenlik) özellikleri,
- Yüzey filmlerinin varlığı veya yokluğu,
- Yüzey filmlerinin, dirençlilik, kalınlık, bozulma tipi ve uyumluluğudur.

Kısmi korozyon reaksiyonunun termodinamik olasılığı, reaksiyonların E_e denge potansiyelleri relatif değerleri ile belirlenebilir. Özel metal/su sisteminin termodinamikleri potansiyel-pH veya Pourbaix diyagramlarından özetlenebilir. M metali M^{n+} şeklinde aşınıyorsa korozyon reaksiyonu olur. Öyle ise,

$$(E_e)_{M/M^{n+}} < (E_e)_{O/R} \quad \text{dir.} \quad (4.15)$$

Ancak korozyon mühendisliğinin çok önemli sorunları vardır. Korozyon reaksiyonunun hızı ne olur, önlenabilir mi veya daha düşük, kabul edilebilir hızlarda tutulabilir mi? Bu sorulara cevap vermek için ve aksiyonun ilerleyişini belirlemek için bütün korozyon olayını oluşturan her adım için bazı bilgilere sahip olmak gerekir.

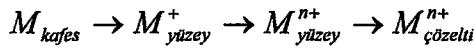
Bütün işlem bazı reaksiyonlar tarafından kontrol edilebilir. Ya anodik veya katodik elektron transfer reaksiyonları kontrol edilebilir oranda olabilir. Alternatif olarak, eğer bu reaksiyonlar hızlı ise ve katodik reaktifin konsantrasyonu düşükse, katodik alana reaktifin geçişi sınırlanabilir. Bu durum, sınırlı çözünürlüğe sahip çözünmüş oksijen tarafından sürdürülen korozyon için oldukça geneldir. Eğer metalin çözünme reaksiyonu tersinir ise – şöyle ki metalin tersine çökme reaksiyonu $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ şeklinde meydana gelir- bu yüzden anottan M^{n+} dan geçiş hızı yavaş adımlarla olabilir.

Korozyon filminin varlığı bazı komplikasyonlara sebep olur. Elektrota yakın çözünmüş metal katyonlarının konsantrasyonu; oksitlerde, hidroksitlerde ve metal tuzları çökeltilerinde bir değere ulaşırsa, o zaman korozyon, bu gözenekli döküntüler boyunca M^{n+} geçişi ile kontrol edilir. Alternatif olarak, bağdaşık yüzey filmleri katı durumdaki metal yüzeyinde ani olarak şekillenirse, çökelmenin tersine, reaksiyonlar iki ara yüzeyde (oksit/metal veya oksit çözelti alan) film oluşan alanlara M^{n+} veya O^{2-} nin iyonik geçişi, çok düşük korozyon hızlarını

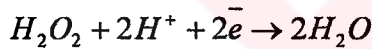
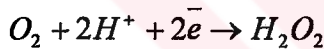
garantiler. Gözenekler ve tane sınırlarının oluşmasındaki film kusurlarının varlığı bu işlemin hızını etkileyecektir. Sonuç olarak bilinen şartlar altında yüzey filmlerinin elektrik iletkenliği ile kontrol edilen korozyon işleminin katodik süreçleri, filmin yüzey üzerinde meydana geldiği zaman ortaya çıktığını söylemek mümkündür (Shoesmith, 1992).

4.3.1. Aktivasyon kontrolü

Aktivasyon kontrolü, bölüm 4.2' de verilen anodik ve katodik reaksiyonlar ile cereyan eden korozyon işleminin kontrolünü tanımlamak için kullanılan terimdir. Bütün anodik reaksiyonlar, bir alandan M^{+n} veya hidrolize edilmiş veya karışık metal katyon türlerinin olduğu sulu çözeltideki metal kafese, bir metal atomunun geçmesinden ibarettir.



Bu adımların deneysel olarak ayrılabilmesi gerekli değildir. Benzer şekilde katodik reaksiyon, örneğin oksit redüksiyonu, şu adımlardan ibarettir.



Bütün reaksiyonlar yük transferi olarak bilinir. Ya anodik ya da katodik yük transfer reaksiyonu bütün korozyon hızını kontrol edebilir. Anodik ve katodik reaksiyonların her ikisi de elektrokimyasal metotlar kullanılarak anlaşılır. Bu metotlarda, elektroda uygulanan (veya elektrot boyunca geçen akım) elektriksel potansiyel kontrol edilir ve son akım (veya elektrot potansiyeli) ölçülür. Böylece akım-potansiyel veya anodik veya katodik reaksiyonların her ikisi için polarizasyon eğrileri belirlenebilir. Şekil 4.3. anodik polarizasyon eğrisine bir örnektir. Anodik reaksiyon için verilen bu eğri aşağıdaki Butler-Volmer denklemini tanımlar:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(\beta \frac{nF}{RT} \eta \right) - \exp \left(- (1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right\} \quad (4.16)$$

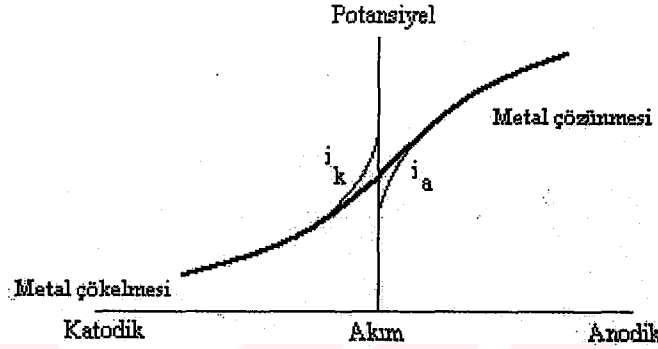
Burada R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, β 0.5' e yakın bir değerdeki simetri katsayısıdır. η ise aşırı gerilimdir ve şöyle belirlenebilir:

$$\eta = E - E_e \quad (4.17)$$

ve reaksiyonun dengeden ne kadar uzak olduğunun ölçümüdür. Denge ($E=E_e$, $\eta=0$) ölçülebilen akım akısı yoktur. Ancak denge dinamiktir. Metal çözünme hızı i_a ile $-i_k$ metal katyonlarını çökelme hızlarına eşittir.

$$i_a = -i_k = i_0 \quad (4.18)$$

burada i_0 değişim akımıdır.



Şekil 4.3. Bir metalin çözünme-çökelme işlemlerinin akım-potansiyel eğrisi

Potansiyel, denge potansiyelinden daha pozitif (anodik) yapılırsa, $i_a > |i_k|$ olur ve metal çözünmesi ilerler. Benzer şekilde katodik potansiyel için $i_a < |i_k|$ olur ve metal katyon çökelmesi ilerler. Küçük potansiyel bölgesinde, birbirine zıt iki reaksiyon, fakat etkin olan aşırı potansiyeller (η_a anodik ve η_k katodik) ihmal edilebilir ve aşırı potansiyel Tafel bölgesindedir. Denklem 4.16' daki son terim ihmal edilebilir ve metal çözünmesi akım yoğunluğu cinsinden şöyle verilebilir:

$$i_a = i_0 \exp\left(\beta \frac{nF}{RT} \eta\right) \quad (4.19)$$

logaritmler alınarak ve yeniden düzenlenerek;

$$\eta_a = b_a \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad (4.20)$$

burada b_a Tafel katsayısıdır ve şu şekildedir:

$$b_a = \frac{2.303RT}{\beta nF} \quad (4.21)$$

$b_a, \log i_a - \eta_a$ grafiğinin eğiminden elde edilir. Bu eğrideki ana parça i_0 için bir değer verir. Benzer şekilde, katodik aşırı potansiyelde, Tafel katsayısı metalik katyon çökeltileri için elde edilebilir.

$$b_c = \frac{-2.303RT}{(1 - \beta)nF} \quad (4.22)$$

Benzer bir analiz katodik işlemler için yazılabilir.

Eğer iki reaksiyon bir korozyon işlemi olarak birlikte olmak zorundaysa; metal çözünmesinden dolayı anodik akım akışı eşit büyüklükteki katodik akım ile dengeli olmalıdır. Katodik akım O' nun R' ye redüklenmesinden dolayıdır.

$$i_a = -i_k = i_{kor} \quad (4.23)$$

Burada i_{kor} korozyon akımıdır. Bu durum yalnızca tek bir potansiyelde başarılabilir, korozyon potansiyeli E_{kor} iki denge potansiyeli arasında olmalıdır.

$$(E_e)_a < E_{kor} < (E_e)_k \quad (4.24)$$

Böylece metal çözünme reaksiyonu anodik aktivasyon aşırı potansiyeli tarafından harekete geçirilir.

$$\eta_a^A = E_{kor} - (E_k)_a \quad (4.25)$$

Katodik reaksiyon katodik aktivasyon aşırı potansiyeli tarafında harekete geçirilir.

$$\eta_k^A = E_{kor} - (E_k)_k \quad (4.26)$$

Aktivasyon aşırı potansiyeli, korozyon akımını elde etmek üzere anodik ve katodik reaksiyonların nasıl kullanılması gerektiğinin bir ölçümüdür (Shoesmith, 1992).

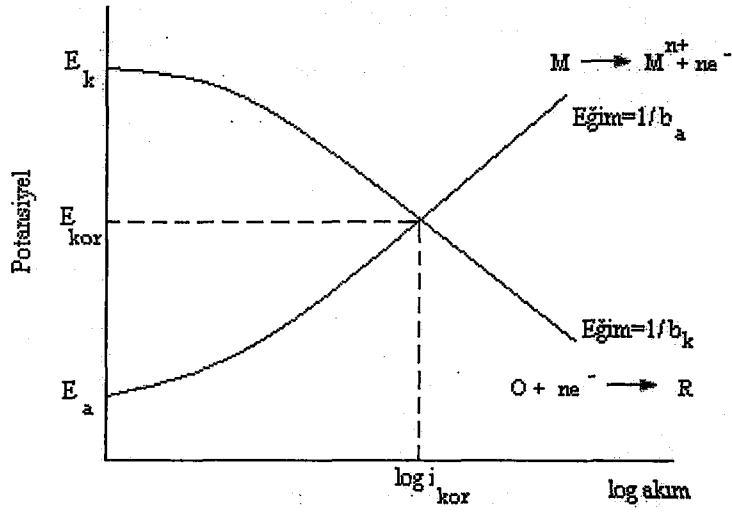
Bütün bunlara iki önemli bilgi daha eklenebilir: İlki korozyonu harekete geçiren termodinamik tahrik kuvveti, denge potansiyellerindeki farka eşittir:

$$\Delta E_{term} = (E_e)_k - (E_e)_a \quad (4.27)$$

Genelde, ΔE_{term} büyüktür ve ters reaksiyonlar ihmal edilebilir. ($M^{n+} \rightarrow M, R \rightarrow O$) Sonuç olarak, E_{kor} her iki reaksiyon için filmin varlığının sebep olduğu komplikasyonlar yok kabul edilerek Tafel bölgesinde olduğu söylenir. İkincisi; iki polarizasyon mutlaka simetrik değildir ve nadiren benzerdir. Eğrinin şekli değişen akım ve Tafel katsayısı yardımı ile belirlenebilir. η ve β denklem 4.20' den belirlenebilir. Metal çözünmesi/çökelme reaksiyonu büyük i_0 akımına sahiptir ve anodik ve katodik reaksiyonlar umulduğu gibi β' nın 0.5'e yakın olmasıyla simetriğe yakın hale gelir. i_0 ' ın büyük olmasının sonucu olarak, akım-potansiyel eğrisi diktir Büyük akımları elde etmek için yalnız küçük aşırı potansiyeller gerekir. Tersine, katodik reaksiyon için akım-potansiyel oranı i_0 ' dan dolayı yüzeyseldir ve anodik ve katodik reaksiyonlar simetrik değildir. Belirsiz simetri katsayısına dayanarak simetrideki bu eksikliği söylemekten ziyade, Tafel katsayıları değerlerini dikkate almak bu tartışma için uygundur.

İki reaksiyon aynı yüzey üzerinde farklı alanlarda meydana geldiği zaman, korozyon akımı malzemenin akım-ölçer aletlere bağlanması ile ölçülemez. Korozyon potansiyeli bir voltmetre kullanılarak uygun bir referans elektrota karşı ölçülebilir. Bu voltmetre ölçülen devreden akım geçmesine müsaade etmeyecek kadar yüksek dirençle sahip olmalıdır. E_{kor} ' un gerçek değeri denge potansiyelinden tahmin edilemez ve bundan dolayı basit termodinamik anlama sahip değildir. E_{kor} değerini iki reaksiyon için akım potansiyel ilişkisinin şeklinden belirlendiğini gösterir. Çünkü onun değeri bir reaksiyondan daha fazla sayıdaki özellikler tarafından belirlenebilir. Korozyon potansiyeli sık sık karışık potansiyeli ifade eder.

Evans diyagramlarındaki (Şekil 4.4) iki polarizasyon eğrisinin kesişme noktası korozyon akımının değerini verir. Bu durum, eğrinin şekli ne olursa olsun hız belirleme mümkün olmasa da doğrudur. Böyle diyagramlar korozyon işlemi üzerindeki farklı parametrelerin etkisini göstermek için kullanılabilir (Shoesmith, 1992).



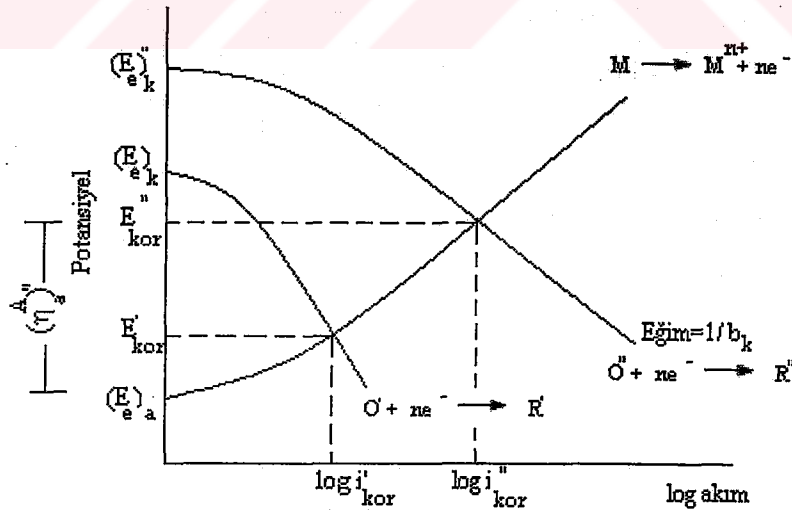
Şekil 4.4. $M+O = M^{n+} + R$ korozyon işleminin Evans Diyagramı

4.3.2. Termodinamik tahrik kuvveti

Bir çözünme işlemi için denklem 4.27' den ΔE_{term} ' in belirlenmesi hatırlanarak, aşağıdaki gibi yazılabilir (Shoesmith, 1992):

$$\Delta E'_{term} < \Delta E''_{term} \quad (4.28)$$

$$i_{kor} < i''_{kor} \quad (4.29)$$



Şekil 4.5. Farklı denge potansiyellere sahip iki katodik reaksiyona sahip metal çözünmesinin Evans Diyagramı

Burada tek indis daha küçük potansiyeller ve daha küçük akımlardaki korozyonu gösterirken çift indis daha büyük potansiyel ve akıma sahip korozyonu göstermektedir.

Sonuç olarak, denge potansiyellerdeki daha büyük fark daha büyük korozyon akımı anlamına gelir. Birinci reaksiyon için anodik aktivasyon aşırı potansiyeli ikinci $[E'_{kor} - (E_e)_a]$ reaksiyonunkinden $[E'_{kor} - (E_e)_a]$ daha azdır ve bu yüzden ikinci reaksiyon için korozyon akımı denklem 4.29' da gösterildiği gibi birinci reaksiyondan daha büyüktür.

$$(\eta_a^A)^n > (\eta_a^A)'$$
 (4.30)

4.3.2. Yük transfer reaksiyonunun kinetikleri

ΔE_{term} değeri yalnızca korozyon hızını kontrol eden bir parametre değildir. Çok farklı polarizasyon eğrilerine sahip iki katodik reaksiyon hariç, $(E_e)_k'' > (E_e)_k'$ olmasına rağmen, aktivasyon aşırı potansiyeli $(\eta_a^A)''$, $(\eta_a^A)'$ 'den daha küçüktür. Bu yüzden termodinamik tahrik kuvvetine sahip korozyon çifti en düşük korozyon akımını üretir. Bunun i_0 akımındaki değişim ve iki katodik reaksiyon için b_k Tafel katsayısı ile bağlantılı olduğunu gösterir. Bu durum daha çok çözünmüş oksijende kendi korozyonuna benzeyen asitteki metalde meydana gelir. Hatta termodinamik tahrik kuvveti çözünmüş oksijeninkinden daha büyüktür. Korozyon asit içinde hızlı bir şekilde ilerler. Bu, oksijen redüksiyonundaki kinetiklerin yavaşlığından dolayıdır ve demir üzerindeki iki işlem için kinetik karakteristikleri kıyaslanarak elde edilir. Böylece sistemlerde ölçülebilir parametre olabilir. Bu durumda değişen i_0 akımı değerleri, Tafel katsayıları (b_a , b_k) ve metal çözünme reaksiyonu için E_e denge potansiyeli bir önceki deneyden bilinmelidir. Denklem 4.10' na denklem 4.20' ye kombine edilirse;

$$E_{kor} = (E_e)_a + b_a \log\left(\frac{i_{kor}}{i_0}\right)$$
 (4.31)

veya

$$i_{kor} = i_0 \exp\left\{2.303 \frac{(E_{kor} - (E_e)_a)}{b_a}\right\}$$
 (4.32)

Karmaşık durumlar; korozyon filmleri mevcut veya korozyon üniform olmadığı zaman meydana gelir (Shoesmith, 1992).

4.3.3. Pasivasyon

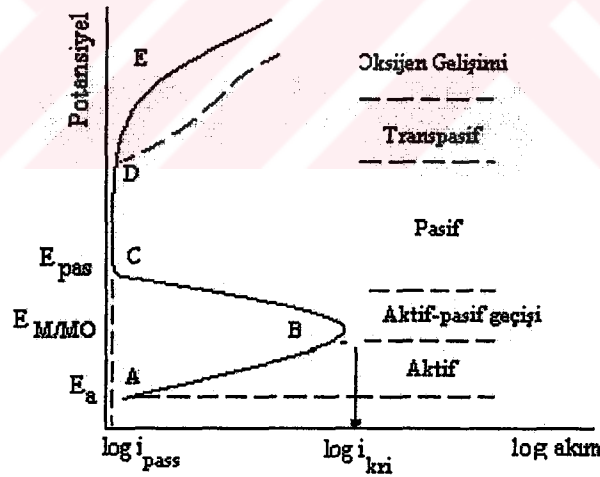
Korozyona maruz kalan metalden çökelen korozyon ürünlerinin taşınması korozyonunun hızını etkiler. Eğer korozyon ürününün yüzeyde yapılanmasına müsaade edilirse, katı oksitler ve hidroksitlerle ilgili olarak aşırı doygunluk ortaya çıkabilir, bu da film oluşum reaksiyonlarının başlamasına yol açar.

Pasivasyon, korozyon potansiyeli hüküm sürdüğü zaman (daha pozitif hale dönüşür) meydana gelebilir. Metal ve onun oksit/hidroksitleri arasındaki dengeye göre potansiyel;

$$E_{kor} > (E_{kor})_{M/MO} \quad (4.33)$$

Şeklindedir.

Özel metal/metal oksit/sulu çözelti sistemi için Pourbaix diyagramının kontrolü, bu şartların oksidin kararlı olduğu bölgedeki potansiyele doğru hareket ettiğini gösterir. Pasif şartlar altında, korozyon hızı oksit filmin özelliklerine bağlı olacaktır.



Şekil 4.6. Metal/Metal iyon sistemi için polarizasyon eğrisi

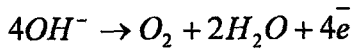
Anodik işlem için akım-potansiyel ve polarizasyon eğrileri birkaç bölgeye de bölünmektedir. AB bölgesinde, aktif bölge, metal çözünmesi, yüzey filminin varlığı ile engellenme olarak meydana gelir. i_a akımı Tafel denkleminde uygun olmalıdır ve onun $(E_e)_a$ ya geri ekstrapolasyonu $(i_0)_a$ değerini verir (Şekil 4.6). Potansiyel B' de, şekilde $(E_e)_{M/MO}$ ne

denk olarak gösterilmiştir. Burada Tafel denkleminde bir farklılaşma vardır ki bu daha çok potansiyel artışı olarak bilinen hale dönüşür ve sonuçta düşük değerdeki akıma dönüşmesine yol açar. Elektrodun aktif-pasif geçişine katlanmak zorunda olduğu söylenebilir ve bu C noktasında gerçekleşir ve giderek pasif hale dönüşür. B noktasındaki potansiyelin $(E)_{M/MO}$ potansiyeli olma olasılığı vardır. Termodinamik, pasivasyonun gerçekleşmesi için sadece denklem 4.33' te verilen şartın yeterli olduğu anlamına gelir. Geçişten önce aniden gerçekleşen maksimum akıma, kritik pasifleşme akım yoğunluğu denir. Bu, çekirdekleşme ve yüzey filmi gelişiminin ilerlemesine neden olan etkili yüzey konsantrasyonuna sahip metal katyonlarının oluşması için gerekli olan akım yoğunluğu olarak düşünülebilir.

Pasif değerde akım düşüşlerindeki potansiyele pasivasyon potansiyeli denir. Bu potansiyel tam pasifliğe denk gelir ve bazen Flade potansiyeli denir. Çoğu durumlarda termodinamik önemi yoktur. Altın, gümüş ve platin için $(E)_{M/MO}$ değerine yakındır. Fakat çoğu, diğer metaller için pasivasyon potansiyeli denge değerindeki potansiyelden daha pozitifdir.

$E > E_{pas}$ için, metalin pasif bölgede olduğu söylenebilir ve metal çözünmesi sabit hızda meydana gelir. Bu sabitlik için iki mümkün açıklama yapılabilir. Bunlardan ilki; pasif bölgedeki çözünme olup bu çözünme filminden geçen elektrik alanının etkisi altında, film boyunca geçen iyonik türlerin geçişi ile meydana gelir. Pasif bölge boyunca potansiyeldeki artış filmin kalınlığının ilerlemesi ile gerçekleşir. Öyle ki oksitteki elektrik alanı ve bundan dolayı çözünme akımı sabit kalır. İkincisi; akım filmin çözünme hızı ile kontrol edilir ve potansiyelden bağımsızdır. Akım çözünen filmi yerinden alacak kadar etkilidir.

E noktasından daha büyük potansiyeller için oksijenin yayılması aşağıdaki reaksiyon yoluyla oksit filmin dış yüzeyi üzerinde meydana gelebilir:



Filmi meydana getirecek bu son reaksiyon için elektriksel bir iletim olmalıdır. Bu, oluşan pasif film genel olarak ince olduğu veya yarı iletken olduğu için mümkündür.

Anodik polarizasyon eğrilerinde bir transpasiflik bölgesi olduğu düşünülür. Bu bölgede oksit film, genel olarak yüksek oksidasyon durumundaki hidrolize olmuş bir katyon gibi oksitatif olarak çözünmeye başlar. Örnek olarak krom üzerindeki pasif filmin çözünmesi verilebilir. +3 oksidasyon durumundaki kromlu Cr_2O_3 , +6 durumundaki kromata CrO_4^{2-} dönüşür.

Pasif bölgedeki akım, oksitin fiziksel (iletkenlik, kusur yapısı) ve kimyasal (oksidasyon durumu) özelliklerine çok bağlıdır. Eğer oksit mevcut değilse C ve E bölgesindeki potansiyellerde akım, çözünme bölgesinin ekstrapolasyonundan elde edilen değerle verilmiştir. Bu AB çizgisidir. Bu değerler aşırı derecede büyüktür. Pasif filmin herhangi bir şekilde bozulması tehlikeli bir durumdur ve lokalize edilmiş bölgelerdeki film bozulması, oyulma çatlama gibi lokalize korozyon proseslerinin başlangıcına yol açar. Bu prosesler metal çözünmesinin çok yüksek lokal hızları tarafından karakterize edilir ve metal yapıda çok hızlı nüfuziyete yol açabilir.

Aşağıda pasif bölge içinde korozyon potansiyelini zorlamak için gereken katodik reaksiyonun özellikleri tanımlanacaktır. Böylece pasivasyona sebep olan ve pasif çözünme akımına eşit korozyon akımını sürdüren pasivasyonun oluşması için iki şart gerçekleşmelidir:

- ◆ Katodik reaksiyon için denge potansiyeli, E_{pas} pasivasyon potansiyelinden daha büyük olmalıdır.
- ◆ Katodik reaksiyon, anodik reaksiyonu i_{kri} kritik pasivasyon akımının üstündeki bir akıma işletecek kapasitede bulunmalıdır.

Akım-potansiyel eğrilerinde üç mümkün durum görülür. İlk hat metal çözünmesi için anodik polarizasyon eğrisini gösterir. ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) ve katodik polarizasyon eğrilerini gösterir ($On + ne^- \rightarrow Rn$).

$(E_e)_a < E_{pas}$ ta katodik reaksiyon düşünülür. Çünkü korozyon potansiyeli, korozyon çifti oluşturmak üzere iki reaksiyon için $(E_e)_a$ ve $(E_e)_k$ arasında değişmelidir. $E_{kor} > E_{pas}$, pasivasyon için gereken şartlar başarılamayabilir. Böylece, korozyon potansiyeli aktif bölgede kalır metal aktif olarak aşınır.

Katodik reaksiyon için $(E_e)_k > E_{pas}$ şeklindedir. Fakat iki polarizasyon eğrisi i_{kri} ten daha küçük anodik akımda kesişir. Burada i_{kri} , film gelişimini başlatmak için yüzeydeki M^{n+} nın etkin konsantrasyonunu sağlamak için gereken minimum akım yoğunluğudur. $E_{kor} < E_{pas}$ olur ve metal öncekinden daha yüksek korozyon akımında aktif bölgede aşınır.

Katodik reaksiyon için $(E_e)_{c3} > E_{pas}$ ve $i > i_{kri}$ şartları gerekir. Böylece, $E_{kor} > E_{pas}$ olur ve metal pasif çözünme akımına eşit düşük değerlerde azalan korozyon akımı ile pasive olur.

Yumuşak oksitlenme aktiviteleri $\Delta E_{ter} = (E_e)_k - (E_e)_a$ aktif korozyona sebep olacaktır. Güçlü oksitlenme aktiviteleri (ΔE_{term} büyük) metal veya alaşımı pasif bölgenin içine zorlamak için gereklidir. Bir örnek olarak, güçlü asit içindeki çeliğin korozyonu yüksek hızdaki

aktif bölgeye ilerler, fakat çözünmüş oksijende çelik pasive olacaktır ve önemsiz bir hızda pasif olarak aşınacaktır (Shoesmith, 1992).

4.4. Metalurjik Değişkenlerin Sulu Korozyon Üzerindeki Etkileri

Metallerin ve alaşımların yapı ve bileşimleri onları korozyon ve karakteristiklerini belirlemede önemlidir. Doğrusu, yapı ve bileşimin tipi yerel korozyonun birçok şeklinde önemlidir. Bir metal veya alaşımın eşit olarak korozyona uğraması için anodik ve katodik alanlar birbirleriyle yer değiştirebilir olmalıdır. Bu yüzeydeki her alanın enerjik olarak eşdeğer olduğunu ve böylece çözünmeye karşı eşit yatkınlığa sahip olduğunu gösterir.

4.4.1. Metaller ve metal yüzeyleri

Metaller düzensiz kristal serileri olarak şekillenirler. Eğer bu kristaller veya taneler mükemmel ise metal atomları düzenli kapalı-paket düzleminde bulunurlar. Eğer bu doğru ise metalin çözünme hızı korozif çevreye maruz kalan kristalografik düzlemlere bağlıdır. Ayrıca bu mükemmel yüzeylerde, kristallerde atomik düzensizliklerin pek çok sebebi vardır. Bu kristaller yüzey üzerinde meydana gelen kusurlara yol açabilir. Daha önemli kusurların bazıları aşağıda tanımlanmaktadır (Shoesmith, 1992).

4.4.2. Yığılma hataları

Metallerdeki atomlar farklı düzenlerde yığılan kapalı paket düzlemlerini oluşturur. Metallerde bulunan en yaygın kristal yapıları hacim merkezli kübik (HMK), yüzey merkezli kübik (YMK) ve hegzagonal sıkı paket (HSP)' tir. Kristal yapılar karışırsa, atomik tabakaları yığıldığı alanda hata ortaya çıkar ve giderek bu hatalar yığılmaya başlar. Bu hatalar, kristal boyunca ve geçişlerde malzeme boyunca gelişir.

Bir kayma düzlemi, bir diğerine göre nispeten kaymış bir kristaldeki iki bölgeyi ayıran kafes düzlemdir. Böyle sürekli yer değiştirmeler plastik deformasyonun etkisi altında meydana gelir.

Dislokasyonlar, kayma bölgeleri farklı küçük kafes dislokasyonlarındaki hareketten dolayı meydana gelirler. Dislokasyonlar, neredeyse bütün gerçek kristallerde mevcut olan kusurlardır. Bir kenar dislokasyonu, bir kristaldeki yarım kenar boyunca atomun dizilmesi ile oluşur. Bir kristale kuvvet uygulanırsa, kristalin bir bölümü kayacaktır. Kayan bölgenin kenarı bir dislokasyondur.

Nokta kusurları kristalde bir veya daha çok atomun yokluğunun, farklı büyüklüklerdeki karışık atomlar ve çatlığa ait atomların varlığının sebep olduğu boşluklardır. Nokta kusurları kristalin hacmini önemli bir şekilde değiştirmektedir.

Tane sınırları; taneler arasındaki ara yüzeye denir ve birçok hatalarda ve dislokasyon yığılmalarında büyük atomik düzensizliklerin olduğu bölgedir. Bu düzensizlik, atomik diziliminin daha düzenli olduğu tane içinin tersine; impuritelerin tane sınırlarına yığılması için için enerji farklılığı açısından kolaylık sağlar.

Yüzey üzerinde varolan bu kusurların bulunduğu alanlarda yüksek enerji bölgeleri oluşur. Bu enerji alanları kimyasal aktivitenin artmasına sebep olur. Çünkü her biri en yakın komşuları tamamlanmış sayıdaki atomlarını içerir. Nispeten mükemmel bir şekilde kapalı paket düzleminde duran bir A atomu başka bir tarafa güçlü bir şekilde koordine edilir. Böylece bir adımdaki B atomuna kıyasla daha küçük kimyasal serbest enerjiye sahip olur. Bükülmüş bir alanda C atomuna benzediği zaman, A atomu daha düşük serbest enerji değişimine sahip olur. Dislokasyon veya tane sınırlarında toplanan dağınık alanların çözünmesi, atomların düzlemden çözünmesinden ortaya çıkan daha büyük enerji tarafından yönetilir.

Anodik metal çözünme alanlarının, dislokasyonlar ve tane sınırlarında bulunması daha muhtemeldir. Elektrokimyasal terimlerde;

$$(E_e)_{\text{hat}} \ll (E_e)_{\text{adid}} \ll (E_e)_{\text{düzlem}} \quad (4.34)$$

ve bu dislokasyonlar tane sınırlarında toplanmaya eğilimlidirler.

$$(E_e)_{\text{tan e}} \ll (E_e)_{\text{tan e}} \quad (4.35)$$

burada (E_e) korozyon denge potansiyelidir. Böylece termodinamik tahrik kuvveti ΔE_{term} , çözünme için katodik ve anodik denge potansiyellerinin farkıdır.

$$\Delta E_{\text{term}} = (E_e)_k - (E_e)_a \quad (4.36)$$

Bu değer, tane sınırı bölgelerinde tane içinden daha büyük olacaktır. Bu tane sınırlarının daima tercihli olarak korozyona uğrayacağı manasına gelmez, çünkü tane sınırının ilk aşınması bu bölgede artan yüzey alanı üretecektir. Düşünülen ek yüzeysel enerji, bu alanın toplam serbest enerjisini azaltacaktır. Tane sınırlarının kimyasal ve mekanik aktivasyonu, onun, taneden daha aktif olup olmayacağını belirler (Shoesmith, 1992).

4.4.4. Alaşımlar ve yüzeyleri

Saf metaller düşük mekanik mukavemete sahiptir ve nadiren mühendislik uygulamalarında kullanılırlar. Alaşımlar olarak bilinen, birkaç metalin kombinasyonu olan daha g   l  metalik malzemeler, daha sık kullanılır. Yaygın bir şekilde kullanılan alaşımlar mekanik, fiziksel, fabrikasyon ve korozyon özelliklerinin tümüne sahiptir. Bu özelliklerden belirlenen özel uygulamanın, alaşım seçimi için önemli olduğu kabul edilir.

Alaşımlar, elementlerin varlığına ve onların karşılıklı eriyebilirliklerine bağlı olarak tek veya çok fazlı olabilirler. Örneğin nikelin bakıra ilavesi yüzey merkezli kübik yapıyı değiştirmez. Nikel, önce oluşan bakır kafes içinde bir yer işgal eder ve iki metalin yerine katı bir eriyik oluşturur. Buna karşılık alaşım elementi öncelikli oluşan kafeste dokular arası bir alan kaplar ve dokular arası katı eriyik oluşur. Bazen alaşım elementi atomların arasına yerleşir. Elementin atom yarıçapının kafesi oluşturan metale göre çok küçüktür. Böyle alaşımlara demirin ferrit fazı örnek olarak verilebilir.

Bir elementin diğer bir elementte büyük miktarda    nmesi çoğunlukla imkansızdır. Bu olmaya başladığı zaman iki veya daha fazla faz oluşur. Hakim faz birincil faz veya matris olarak bilinir. Diğeri daha küçük faz veya   keltidir. Çökeltiler çoğunlukla alaşımda mevcut, metalik olmayan elementleri içerir. Eğer bu çökeltiler matris içerisinde    nmezse kalıntı elementlere benzer şekilde dislokasyonlarda yoğunlaşırlar. Bu onların daha çok tane sınırlarında bulunması anlamına gelir (Shoosmith, 1992).

4.4.5. Faz diyagramları

Sıcaklık ve bileşimin bir fonksiyonu olarak verilen diyagramlara faz diyagramları denir. Bunlar, alaşım içindeki denge şartlarını verirler. Her sıcaklık ve bileşimdeki kararlı ve bazen yarı kararlı fazlar diyagramda gösterilir. Diyagramı iki metalik bileşen içeriyorsa ikili faz diyagramları denir.   l  ve dörtlü diyagramlar genellikle daha kompleks sistemler için gereklidir.

4.4.6. Demir ve  elikler

Bu bölümde sade demir-karbon ve paslanmaz  elik alaşımlarının olası faz ve yapıları ele alınıp değerlendirilecektir.

Demir: Demirin 668  C' deki Curie manyetik dönüşüm sıcaklığı dışında üç farklı faz modifikasyonu ve allotropu vardır. Bunlar; hacim merkezli (KHM) ferrit (α -demir), yüzey merkezli ostenit (γ -demir) ve yine hacim merkezli fakat normal ferritin tane boyutlarından daha farklı δ -demiri (δ -demiri) dir.

Dökme demirler ve karbon çelikleri: Çeliğin en önemli alaşımlama elementi, demirin farklı faz modifikasyonlarında farklı çözünebilen karbondur. Bu küçük karbon atomları demir atomları arasında yer işgal ederler. Sonuç itibarıyla ostenitteki sıkı paketlenmiş yüzey merkezli kafes, hacim merkezli kübik ferritten daha rahat bir şekilde karbon atomuna yer verebilir. Karbon çelikleri % 2' den daha az karbon içerirler; dökme demirler % 2' den daha fazla % 4.3 dolaylarına kadar C içerirler. Ostenitleme sıcaklığında yeteri kadar beklenip homojenlik sağlandıktan sonra çelik malzemeler farklı hızlarda soğutulursa, soğutma sırasında hıza bağlı olarak dört faz (ferrit, ostenit, sementit ve martenzit) oluşabilir. Bu fazların nisbi oranları; çeliğin karbon içeriği soğutma hızı ve son ısı işlem tarafından belirlenir. Sementit Fe_3C bileşimli ağırlık olarak % 6.67 C içeren demir karbürüdür. Sementit, faz diyagramının ostenit bölgesinden yavaş soğutulduğu zaman ferritli bir karışım olarak şekillenebilir. Perlit olarak bilinen karışım, sade karbonlu çeliklerde ferrit tanelerinden ayrı oluşur. Birbiri ardına gelen ferrit ve sementit lameleri ayrı bir yapıya sahiptir. Ostenit dönüşümünün ürettiği beynit perlit ve martenzitin oluşumuna sebep olan ortam şartları altında şekillenen ferrit ve beynitin toplamı gibidir (Shoesmith, 1992).

Soğutma şekli, ostenit segregasyonunun hızı ile ferrit ve sementit fazlarının tane boyutunu belirler. Bu, karbon çeliklerinin alanını belirlemek için bir fırsat sağlar. Çok hızlı soğutma veya su verme sonucu martenzit oluşur. Bu şartlar altında, ferrit ve perlit üretmek üzere normal faz ayrılması meydana gelmez. Ferritteki karbonun çözünmesi ile yarı kararlı bir ortam elde edilir (Shoesmith, 1992).

% 2' den daha büyük karbon içeriğinde, sıcaklığın artırılması tek fazlı ostenit bölgesine geçiş imkanı sağlamaz. Başka bir deyişle, homojen bir katı çözelti elde edilemez. Bu bileşim bölgesinde yeralan dökme demirler, ergitip dökülerek oluşturulur. Bunlar sertlik ve korozyon direnci gerektiren yerlerde, titreşimli ortamlarda ve büyük boyutlu parçaların üretiminde kullanılır.

Paslanmaz Çelikler: Karbon çeliklerindeki ferrit ostenit ve martenzit olmak üzere üç ana faz vardır. Ek olarak, diğer iki paslanmaz çelik türleri, ferritik-östenitik (dupleks) ve çökelmeyle sertleştirilmiş özel sıcak işlemler vasıtasıyla üretilir.

Farklı fazların, mekanik ve fiziksel özellikleri ve kararlılıkları mevcut alaşım elementlerinin uygun oranlarda seçimine bağlıdır. Alaşım elementleri ikiye ayrılır:

- Ostenit dengeleyiciler: Bunlar; karbon, azot, nikel ve mangandır.
- Ferrit dengeleyiciler: Bunlar silisyum, krom, molibden, niyobyum ve titanyumdur.

Özel mühendislik uygulamaları için paslanmaz çeliklerin seçimi, en önemli olduğu düşünülen fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlıdır.

4.4.7. Korozyon direnci üzerinde alaşımlaştırmanın genel etkisi

Üretilen paslanmaz çelikler için öncelikli sebeplerden biri korozyon direncini kuvvetlendirmektir. Alaşımlama şekli, korozyon direncini birkaç farklı yolla etkiler.

Artan soyluluk: Alaşımlama, malzemenin soyluluğunu artırarak korozyon direnci üzerinde termodinamik bir etkiye gerçekten sahip olabilir.

$$[(E_e)_k - \{(E_e)_a\}_M] > [(E_e)_k - \{(E_e)_a\}_A] \quad (4.37)$$

veya

$$(\Delta E_{term})_M > (\Delta E_{term})_A \quad (4.38)$$

$$(i_{kor})_M > (i_{kor})_A \quad (4.39)$$

Burada i_{kor} akımı, M ve A indisleri ise sırasıyla metal ve alaşımlaştırma gösterir. Korozyon akımındaki azalma, anodik reaksiyon için, denge potansiyelindeki artış tarafından kontrol edilir. Katodik reaksiyon için denge potansiyeli metalden alaşıma değişebilir, fakat bu değişim anodik reaksiyon üzerindeki etkiyle kıyaslanırsa önemsizdir.

Bu intermetalik tiplerdeki soy sistemler nadirdir ve genellikle alaşımlaştırma elementinin altın, platin ve paladyum gibi soy bir metal olduğu zaman üretilir. Böyle alaşımlar için daha az soy içeren metal, örneğin Ti-2Pd alaşımlaştırma titanyum tercihli olarak çözünür. Daha ince olan bu yüzey filminin dağılımı korozyonu yeniden başlatacaktır (Shoesmith, 1992).

4.4.7.1. Koruyucu filmin oluşması

Seçilen alaşımlaştırma elementlerinin kontrol edilen miktarlarının toplamı, malzeme yüzeyi üzerinde şekillenen yüzey oksit filmlerinin kararlılığını ve koruyuculuğunu geliştirebilir. Bu yüzden demire krom eklenmesi asidik ortamdaki korozyon direnci üzerinde büyük etkiye sahiptir. Demir-krom alaşımlarının korozyon davranışı da anodik polarizasyon eğrileri çıkarılarak anlaşılabilir. Krom ilavesi, pasivasyon için kritik akımda (i_{krit}), pasivasyon potansiyelinde (E_{pas}) ve pasivasyon akımında azalmaya neden olur. Böylece gösterilen katodik reaksiyon için pasivasyon yaklaşık %12' den daha fazla krom içeren bir çelik için yalnızca üç durumda başarılabilir. Korozyona karşı geliştirilen direnç alaşımlaştırma yüzeyi üzerinde şekillenen demir-krom oksit tabakasının *krom içeriğindeki artıştan dolayıdır*. (Shoesmith, 1992).

i_{krit} , i_{pas} ve E_{pas} parametreleri % 8 Ni ilavesiyle azaltılabilir. Bu, 18–8 paslanmaz çeliğinin (Fe–18 Cr–8Ni) yaygın kullanım alanı için sebeptir (Shoesmith, 1992).

4.4.7.2. Alaşımlama problemleri

Alaşımlama problemsiz bir işlem değildir. Krom içeriği artırıldığı için, transpasif çözünmeden dolayı pozitif potansiyeldeki akım artar. Böylece çok saldırgan oksitleyici şartlar altında yüksek krom içerikli çelikler kromun oksitten (Cr^{+3} içeren) oksidatif (Cr^{+6} olarak, $HCrO_4^-$ şeklinde) çözünmesinden dolayı korozyona karşı daha iyi hale gelir.

Diğer problemler, ancak alaşıma 420–700 °C bölgesinde dikkatsiz bir şekilde ısıtılacak yapılsa başlayabilir. Krom çeliklerindeki yüksek karbon içeriği, yapıda krom karbürünün oluşmasına yol açar. Karbürler, tane sınırlarına yakın bölgelerde bu noktalardan ayrılarak tane sınırlarına yerleşirler. Bu bölge çoğunlukla daha az soydur ve tercihli olarak saldırıya uğrar. Bu çeliğin taneler arası (kristaller arası) saldırıya karşı hassaslaştığı söylenebilir. Bunun tersine işleyen bir yöntem titanyum, tantal ve niyobyum ilavesi ile alaşımlama yapmaktır. Bunlardan biri karbonu bağlayarak krom karbürün ayrışmasını engelleyecektir.

Üretim işleminden sonra yapıda kalan safsızlıklar korozyon direnci üzerinde büyük etkiye sahip olabilir. Örneğin iletken metal sülfürün oluşumundaki sülfür inklüzyonları çelikte yerel katot gibi davranır ve korozyonu çoğaltabilir. Sülfürler katodik reaksiyonu hızlandırırlar. Proton üreten reaksiyonların hızını sülfür kalıntıları artırır ve böylece daha yüksek korozyon problemine yol açar. Korozyon akımı yükselmiş olur. Korozyon lokal bir şekilde meydana gelmeye eğilimlidir ve oyulma kalıntılara yakın bölgelerde gözlenir. Az miktarda alaşım elementi içeren çökelti ve safsızlıkların varlığı bazı problemlere yol açabilir. Bu korozyon özelliği çok farklı elektrokimyasal özelliklere sahip fazların varlığından ileri gelir. Bu da korozyon direncinde lokal değişimlere yol açabilir. Aynı zamanda genel veya üniform korozyona karşı direnç sağlamak için alaşım elementlerinin ilave edilmesi, lokal veya oyuk korozyonu gibi lokal korozyon işlemlerine duyarlılığın artmasına neden olabilir (Shoesmith, 1992).

4.4.8. Isıl işlemin etkisi

Malzemelerin mekanik özelliklerinin çoğu ısıtılacak işlemlerle elde edilir. Maalesef, sertlik ve mukavemet gibi özellikler korozyon direncinin azalması pahasına gerçekleştirilir. Örneğin martenzitik çeliklerin sertlik ve mukavemeti, ferritik ve ostenitinkinden daha düşük korozyon direnci ile dengelenmiştir. Çökelmeyle sertleştirilen çelikler için elde edilen çok yüksek mukavemet, ısıtılacak işlem ve yaşlandırma çözümü esnasında oluşan ikincil partiküllerden dolayıdır.

Yukarıda tartışıldığı gibi, matristen açıkça farklı olan elektrokimyasal özelliklere sahip çöküntüler korozyon üzerinde azaltıcı bir etkiye sahiptir.

Malzemeye uygulanan soğutma işlemleri ile plastik deformasyon yolu ile malzemeye istenen şekiller verilir. Bu da korozyon direncinin azalmasına yol açar. Soğuk işlem aynı zamanda malzemeyi gerilmeli korozyon çatlağına karşı hassas yapan artık gerilmelerin oluşumunu başlatır. Korozyon direncinde artışın sağlanması tanede yeniden kristalleşmenin meydana geldiği bir sıcaklıkta yapılacak yaşlandırma işlemi ile başarılabilir. Kısmi yaşlandırma, malzemenin toplam mukavemeti üzerinde büyük bir etkisi olmaksızın gerilmelere yol açabilir.

Kaynak; korozyon açısından sorun yaratan bir işlemdir. Çünkü kaynak malzemenin lokal ısınması demektir. Bu da faz dönüşümlerine ve ikincil çökeltilerin oluşmasına yol açabilir. Ayrıca kaynak bölgesinde ve etrafında gerilmeler başlatabilir. Böyle değişimler elektrokimyasal özelliklerde taneler arası korozyon gibi işlemlerin başlangıcındaki kadar önemli lokal farklılıklara yol açabilir. Böylece kaynak dolgu metali, teknik olarak kolayca uygulanabildiği için, ana metaldeki elektrokimyasal özellikler mümkün olduğunca yakın olmalı ve kaynak sonrasında çeliğe gerilme giderme tavlama uygulanmalıdır (Shoesmith, 1992).

4.5. Korozyonun Çeşitleri

Korozyonu biçimlerine göre sınıflandırmak mümkündür. Her birinin biçimi çoğu kez gözle görülebilir. Başlıca korozyon çeşitleri aşağıda anlatılmıştır:

4.5.1. Genel korozyon

Korozyonun en genel türüdür. Geniş bir yüzeyde veya yüzeyin her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyi her yanda aynı biçimde aşınır. Metal giderek inceler ve zamanla işe yaramaz duruma gelir. Genel korozyona homojen dağılımlı korozyon da denir. Genel korozyona karşı korumak ya da korozyonu azaltmak için; boyama, inhibitör ve katodik koruma uygulanabilir (Üneri, 1998).

4.5.2. Galvanik ya da metal çifti korozyonu

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında genellikle bir potansiyel farkı doğar. Böyle iki metal birbirlerine bir iletkenle bağlandığı zaman ya da başka türlü birbirlerine bağlanırsa bu potansiyel farkı altında elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyona karşı direnci az olan metalin korozyonu bağlanmamış duruma oranla genellikle artar ve daha dirençli olanın korozyonu azalır. Az dirençli metal anot, daha dirençli metal katot olur. Bu tip korozyonlarda katot ya hiç korozyona uğramaz ya da çok az korozyona

uğrar. Galvanik korozyonda yerel pilden geçen akım iki metal ucu arasındaki potansiyelin büyüklüğüne bağlıdır. Bu potansiyel farkı metallerin standart elektrot potansiyellerinden hesaplanamaz (Üneri, 1998).

Galvanik korozyonun yararlı uygulamalarından bazıları şunlardır:

a- Kuru Pil: Kuru pil galvanik korozyonun denetimli yapılan türüdür. Kimyasal enerji kontrollü olarak elektriksel enerjiye dönüştürülür. Doğal korozyonda enerji denetlenemez.

b- Katodik koruma: Korunacak metale göre aktif olan bir başka metal kurban anot olarak kullanılır ve metalin korozyonu önlenir.

c- Gümüş eşyaların aşınması: Gümüş bir eşya su ve yemek sodası içeren bir kap içinde bir süre bekletilirse alüminyum kap anot olur ve katot olan gümüş yüzeyinde sülfürler iyon halinde redüklenerek çözeltiye geçer. Gümüş temizlenmiş olur. Gümüş tam parlak değildir ama gümüş ziyanı da olmamıştır. Mekanik temizlemeden üstündür.

4.5.3. Aralık korozyonu

Çoğu kez korozif ortamda metal yüzeyindeki yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Bu tip korozyonlar, genel olarak dar bölgelerdeki durgun çözeltiler ile conta yüzeyleri, yüzeydeki birikintiler, cıvata ve perçin başlarının altındaki aralıklarla ilgilidir. Bu nedenle bu tip korozyonlara aralık korozyonu bazen da birikinti korozyonu ya da conta korozyonu denir (Üneri, 1998).

4.5.4. İplik biçiminde korozyon

Metal yüzeyinde oluşan iplik biçimindeki korozyon aralık korozyonunun özel bir tipidir. Çoğu kez koruyucu filmlerin altında oluşur, bu nedenle film altı korozyonu da denir. Genellikle havada bulunan emaye, lak ya da kauçukla kaplanmış kapların kaplamaları altında saç telleri biçiminde kırmızı kahverengi iplikçikler biçiminde görülür.

İplik biçimindeki korozyon metallerin metalik özelliklerini değiştirmez: Onları parçalamaz ya da zayıflatmaz, ama yüzeyin görünüşüne etkiler. Dış görünüş birçok metal kaplarda özellikle konserve endüstrisinde önemlidir (Üneri, 1998).

4.5.5. Çukurcuk korozyonu

Korozyon sonucu bir metal yüzeyinde delikçikler çukurcuklar oluşursa bu tip korozyona çukurcuk korozyonu (pitting) ya da karıncalanma denir. Bu çukurcukların çapları küçük ya da büyük olabilir ama genellikle küçüktür. Bu çukurcuklar bazen birbirlerine uzak,

bazen de yakındırlar. Genel olarak çukurcukların çapları çukurcukların derinlikleri kadar ya da ondan daha küçüktür (Üneri, 1998).

Çukurcuk korozyonu gizlice oluşan en yıkıcı korozyon türüdür. Bir cihazın tüm yüzeyinde kütle azalması az ise de cihaz bir ya da birçok yerinden delinerek yapılan işi aksatır. Çoğu kez çukurcukları bulmak, onların küçüklükleri ve üzerlerinin korozyon ürünleri ile kapanması nedeniyle çok güç olur. Nicel olarak ölçmek ve çukurcuk korozyonu ve yayılma derecelerini belirlemek oldukça zordur. Laboratuvar testleri ile çukurcuk korozyonunu önceden tahmin etmek de güçtür. Çünkü çukurcuk korozyonu bazen uzun zaman sonra başlar. Çukurcuk korozyonu yerel ve şiddetli olması ve çoğu kez bir anda ortaya çıkması nedeniyle en kötü korozyon türüdür (Üneri, 1998).

Çukurcuklar genel olarak yerçekimi doğrultusunda büyür. Çukurcukların çoğu yatay yüzeylerde oluşur. Bu tür korozyonda, korozyonun çukurcuk içinde başlaması ve sürmesi için gerekli koşulları kendi kendine yarattığı için olayın otokatalitik olarak yürüdüğünden söz edilir. Çoğu kez klorür iyonları içeren ortamlarda görülür (Üneri, 1998)

Çukur korozyonu pasif metal yüzeylerinde pasif tabakanın yer yer bozulduğu noktalarda görülür. Metal yüzeyinde çukur korozyonunun olabilmesi için metalin çukur potansiyeli ya da pasiflik bozulma potansiyeli denilen belirli bir potansiyele sahip olması gerekir. Çukur korozyonu Cl^- içeren çözeltiler içinde paslanmaz çelik üzerinde görülen genel bir korozyon türüdür. Ticari çeliklerde çukurlar genel olarak sülfütlü ortamlarda gelişir (Erbil, 1998)

4.5.6. Taneler arası korozyon

Bir metal ya da alaşım korozyona uğruyorsa yüzeyin her yanında aşınma genellikle aynı olur. Çünkü tane sınırlarının korozyona yatkınlığı metalin diğer kısımlarından genellikle birazcık daha büyüktür. Ama bazı koşullar altında tanelerin ara yüzeyleri tepkimelere çok yatkın olurlar. Bunun sonucu taneler arası korozyon olur. Tane içlerinde korozyon daha az olmak üzere tanelerin sınırlarındaki ya da buna bitişik yerlerdeki yerel aşınmalara taneler arası korozyon denir. Alaşım parçalanır ya da dayanım gücünü yitirir (Üneri, 1998).

Taneler arası korozyonun en belirgin özelliği kütle azalmasının çok küçük olmasına karşın korozyon hızının tane sınırları bölgelerinde çok yüksek oluşudur. Korozyon tane sınırlarında alaşımın tüm kesiti boyunca ilerler. Yapının dış görünümü ve ölçülerinde bir değişiklik görülmez, alaşım tane sınırları boyunca korozyona uğradığı bölgede mekanik mukavemetini yitirir (Üneri, 1998)

Taneler arası korozyon % 0.08–0.10 civarında karbon içeren 18/8 ostenitik paslanmaz çelik için önemlidir. Ortam olarak asitli çözeltiler ve deniz suyu gibi klorürlü çözeltiler taneler arası korozyon için elverişlidir. Taneler arası korozyon için duyarlı hale gelmenin sebebi taneler

taneler arasındaki krom karbür çökelmeleridir. Cr miktarı karbür halinde çökelme nedeniyle azalacağından çeliğin pasifleşme özelliği zayıflar ve bu bölgeler diğer bölgelere göre daha aktif olur. Taneler arası korozyonu önlemek için oluşan krom karbürü yok etmek ya da hiç oluşmamasını sağlamak gerekir. (Erbil, 1985)

4.5.7. Grafitik korozyon

Özellikle aşırı korozif olmayan ortamlarda gri dökme demir bazen seçimli aşınmaya uğrar. Dökme demir grafitleşmiş gibi görünür ve kolayca kesilebilir. Bu olaya dış görünüşe bakılarak grafitleşme denilmiştir. Bu yanlış bir adlandırmadır, çünkü grafit başlangıçta zaten dökme demir içinde vardır. Bu korozyonda gerçek olay gri dökme demir ya da çelikte demirin seçimli olarak aşınması ve grafitin bir ağ yapısında geriye kalmasıdır. Grafit demire karşı katodiktir ve böylece çok iyi bir pil kurulmuş olur. Bu pilde demir çözünür, geriye grafit, boşluklar ve pastan oluşan gözenekli bir kütle kalır. Dökme demir metalik özelliğini direncini yitirir. Cihazın boyutlarında bir değişme olmaz, farkedilmeden tehlikeli durum genişleyebilir. Genellikle metal yüzeyi paslı görünür ama bütünü ile direncini yitirir. Direncini yitirme derecesi aşınmanın derinliğine bağlıdır. Grafitik korozyon genellikle yavaş ilerler. Eğer dökme demir kendisini hızla korozyona uğratan bir ortam içinde bulunuyorsa metal yüzeyinden bütünü ile uzaklaşır ve az ya da çok genel korozyon olur.

4.5.8. Metaller içinde hidrojen difüzyonu

Hidrojen çıkışıyla bir metalin korozyona uğradığı düşünülürse ara kademe olarak metalde absorbe olan hidrojen atomları desorbe olarak kimyasal ya da elektrokimyasal olarak hidrojen molekülü oluştururlar, çözelti içine difüzlenirler ve hidrojen kabarcıkları olarak dışarı çıkarlar.

Gözle bu olay dışında yüzeyde absorbe olan bu hidrojen atomları metalin içine doğru difüze olabilirler. Metal içinde absorblanmış hidrojen derişim düşüşü olur. Bu düşüş hidrojenin metal içine difüzyonunu kolaylaştırır (Üneri, 1998).

4.5.9. Gerilmeli korozyon çatlağı

Korozif ortamda bulunan makine parçaları ve metal yapıların çoğu mekanik gerilim altındadır. Bir metalin hidrojen çıkışı ile korozyona uğradığı ve aynı zamanda gerilim altında olduğu düşünülürse metalin içine giren hidrojenin gerilimin aşırı olduğu bölgelerde bir çatlama yaptığı ve korozif çökeltinin bu çatlaklarda metale etkidiği düşünülebilir. Metal yüzeyinde bir çatlak meydana gelince içi, metalin yüzeyinden tamamen farklı davranabilir. Örneğin metalin

yüzeyi oksitle kaplı iken çatlak içinde metal yüzeyinde oksit bulunmaz. Metal çözünmesi daha çok çatlak içinde, hidrojen çıkışı metal yüzeyinde olur (Üneri, 1998).

Gerilmeli korozyon çatlaması, dış ya da iç gerilim kuvvetleri ile yerel korozyonların ortak etkisi sonucudur. Basma kuvveti ise gerilmeli korozyon çatlaması üzerine inhibitör etkisi yapar. Çatlağı gerilmeli korozyon çatlaması saf metallere çok seyrek görülür, bir kısmında hiç olmaz ama alaşımlarda çok sık karşılaşılır. Alaşımlarda mikro korozyon hücrelerinde yerel korozyon şansı daha büyüktür. Gerilmeli korozyon çatlağı (GKÇ) bazen tane sınırları ya da kaymış düzlemlerde metaller arası çökelmelerle ilgilidir.

GKÇ' nin elektrokimyasal yapısı gerek çatlamanın başlaması gerekse çatlağın gelişip büyümesi açısından, metallerin katodik polarizasyonu yardımı ile açıklanabilmektedir. Katodik polarizasyon GKÇ' nin olmasını ve hem de başlamış çatlamaları önlemektedir (Üneri, 1998).

GKÇ' nda çukurcuk korozyonu ve aralık korozyonu gibi çoğu kez oksit kaplı pasif yüzeylerde olur. Oksit filmi nedeniyle yerel hücrelerin çoğu pasifleşmiş görünürler. Ancak birkaç yerel hücrede aşınma çokça olabilir. Çukurcuk korozyonunda olduğu gibi birinci adım klorür iyonu gibi etkin iyonların etkisidir. Bu başlayan aşınmanın daha sonra çukurcuk korozyonu veya GKÇ olarak ilerleyeceği diğer etkenlere bağlıdır. Özellikle gerilim kuvvetinin büyüklüğü ve korozyon potansiyeli önemlidir. Çukurcuk korozyonunda olduğu gibi GKÇ nin olması için bir kritik potansiyel aşılmalıdır (Üneri, 1998)

4.5.10. Hidrojen gevrekleşmesi

Hidrojen hasarları hidrojenle ilgili olarak hasara uğradığını anlatmak için kullanılan bir terimdir. Hidrojen atomlarının metal içine difüzyonu, kaymış düzlem ve boşluklarda bu atomların hidrojen molekülü halinde birleşmeleri sonucudur. Kabarcık içinde oluşan basınçla metal deformasyona uğrar ya da parçalanır. Çelikten karbonun uzaklaşması çoğu kez, yüksek sıcaklıkta nemli hidrojen etkisiyle ortaya çıkar, çeliğin çekme mukavemeti azalır (Üneri, 1998). Yüksek sıcaklıkta hidrojenle alaşımın herhangi bir bileşeni arasındaki karşılıklı ilgiyi gösterir. Hidrojen kabartması ve hidrojen gevretmesiyle kırılma petrol işlemleri, kimyasal işlemler, inhibitörlü asitle temizleme işlemi, kaynak işlemi ya da korozyon sırasında olabilir. Hidrojen kabarması veya hidrojen gevretmesiyle kırılma mekanik hasarlarla sonuçlandığından bunlar önlenemezse çok büyük zararlar karşılaşılabılır (Üneri, 1998).

Hidrojen gevretmesiyle metal ya da alaşımın bozulma, kırılma mekanizması, hidrojen kabarması gibi olayların ortaya çıktığı iyi bilinmektedir. Başlangıç nedeni her ikisinde de hidrojenin metal yapısı içine girmesidir. Titan ve diğer hidrür oluşturan metaller içinde çözünen hidrojen parçalanır, hidrür bileşikleri oluşturmak üzere tepkimeye girer. Demir, çelik gibi diğer

malzemelerde çözülmüş hidrojen atomları ile metal arasındaki karşılıklı etkiler iyi bilinmemektedir (Üneri, 1998)

Hidrojen gevretmesi korozyon reaksiyonunun ilerlemesi sırasında oluşan atomik hidrojenin metal içine yayınmasından ileri gelir. En küçük atomik yapıda oluşan hidrojen her türlü metal ve alaşım içine kolayca yayınır. Örgü içindeki boşluklarda, kusurlu örgü aralarında, kaymış düzlem aralıklarında vb. biriken atomik hidrojen orada moleküler hale geçer ve çevresine basınç uygulamaya başlar. Metal içinde önceden var olan kalıcı gerilimlerle birlikte metali kırılgan hale getirir. Kalıcı gerilimlerin çokluğu oranında daha az atomik hidrojenin aynı işleri yapacağı açıktır. Örgü aralarındaki H_2 birikimini yaptığı basınçla metalin kırılması ya da gazın dışarı çıkmasını sağlamak üzere yüzeyi kabartarak aşındırması olarak izah edilebilir (Erbil, 1998).

4.5.11. Yorulmalı korozyon

Korozyonlu yorulma korozif bir ortamda yorulma direncinin düşmesi olarak tanımlanır. Yorulma dönemli olarak yinelenen gerilim altında bir metalin kırılma eğilimi olarak tanımlanır. Yorulma kırılması genellikle akma noktasının altındaki gerilme düzleminde bu gerilmenin dönemli olarak pek çok kez uygulanmasından sonra olur. Yorulma olayında en belirgin görünüş metal yüzeyinin geniş bir kısmının parlak düz bir yüzey olarak kalması, küçük bir kısmının pürüzlü ve kristalleşmiş gibi görünmesidir. Şimdiye kadar yapılan araştırmalar yorulma çatlağının gelişmesi sırasında dönemli olarak sık sık uygulanan gerilimin metal yüzeyine çekiçleme ya da darbeleme gibi etkidiğini göstermiştir. Metaldeki çatlağın genişlemesiyle metal ara kesit yüzeyi küçülür. Bu küçülme öyle bir noktaya gelir ki uygulanan gerilimle metal kırılır. Metalin kırılan yüzeyinin görünüşü pürüzlüdür (Üneri, 1998).

Yorulmalı korozyon katodik koruma ya da inhibitörle önlenabilir. Çelikler için özellikle içinde titan bulunanlarda yüzeyin azotlama ile sertleştirilmesi de önemli koruma sağlar. Yorulma limitine kadar uygulanan gerilim altındaki periyodik hareketler yorulmalı korozyona neden olmazlar (Üneri, 1998)

4.5.12. Sürtünme korozyonu

Birbirlerine değen ve bir yük altında bulunan iki malzeme arasında titreme ve sürtünme hareketi ile oluşan korozyona sürtünme korozyonu (fretting corrosion) denir. Bu korozyonun olduğu metal yüzeyinde korozyon ürünleri ile çevrilmiş çukurcuk ve oluklar görülür. Sürtünme korozyonu makine kısımlarında, civatalı parçalarda vb. görülür. Sürtünme korozyonu erozyon korozyonunun özel bir hali olarak kabul edilir, yalnız sulu ortamlardan çok havada olur (Üneri, 1998).

Sürtünme korozyonu çok zarar vericidir, çünkü metal parçalanır ve oksit parçacıkları oluşur, aşınma sonucu birbirleriyle birleşmeler gevşer, ayrıca sürtünme, yorulma kırılmalarına neden oluşturur, çünkü sürtünme sonucu oluşan çukurcuklar sürtünmeyi artırır (Üneri, 1998)

Sürtünme korozyonu yapabilecek bağıl hareket çok küçüktür. 10^{-8} cm gibi küçük bir yer değiştirme sürtünme hasarı doğurabilir. Sürtünme korozyonu için yenilenen bağıl hareket gereklidir (Üneri, 1998).

Gerçekte sürtünme oksiti mi parçalamakta ve açılan yüzeyde tekrar oksit oluşmakta yoksa sürtünmelerle metal parçalanmakta ve bu parçacıklar mı oksit haline dönüşmekte olduğu tam olarak bilinmemekle birlikte önce elektrokimyasal oksit oluşumunun sonra mekanik parçalanmanın olduğuna inanılmaktadır. Bu tür korozyonda oksijen gereklidir ancak nemin olma zorunluluğu yoktur. Demirli malzemelerin sürtünme korozyonu ile oluşan karakteristik oksiti Fe_2O_3 tür. Hidroksitin oluştuğu saptanmamıştır. Zaten hidroksitler oksitlere oranla daha yumuşak olup sürtünme sırasında daha esnek davranırlar ve parçalanmaları daha zordur (Erbil, 1998).

4.5.13. Erozyon korozyonu

Bir metal ile korozyif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma ya da parçalanma hızının artmasına erozyon korozyonu denir. Genellikle bu hareket oldukça hızlıdır ve mekanik yıpranma ya da aşınma etkisi söz konusudur. Metal yüzeyinden metal iyon olarak çözünerek uzaklaşır. Bazı durumlarda hareket korozyonu azaltır, özellikle yerel korozyon durgun koşullarda oluyorsa bu söz konusu olur. Erozyon korozyonunun görünüşü kendine özgüdür: Dalgalar, yuvarlar delikler, oluklar gibi çeşitli şekilde olanları vardır (Üneri, 1998).

Bu korozyon türü türbülanslı akım etkisi altında yürüten bir olaydır. Bir miktar mekanik etki olmakla birlikte daha çok elektrokimyasal korozyon ürünlerinin sürüklenmesi sonucu sürekli aktif kalan yüzeyde ilerler. Sıvı akımı yönü korozyonun da ilerleme yönünü belirler. Köşelerde, sivri uçlarda ve dönemeçlerde etki daha fazladır. Mekanik dayanımı yüksek olan uygun malzeme seçimi sıvı akımına uygun dizayn, keskin dönemeç, sivri uç vb. konumlardan kaçınılarak önlenir. Mekanik etki akan sıvı içerisindeki asılı parçacıklarla artırılabilir. Olabildiği ölçüde bu tür parçacıkların ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Mekanik malzeme ya da ortamın denetimi ve erozyon korozyonunun en az olacağı koşulların sağlanmaya çalışılması ancak işletme koşullarına bağlı olarak ele alınabilir (Erbil, 1985).

4.5.14 Atmosferik korozyon

Atmosferde ilerleyen elektrokimyasal korozyon çoğunlukla atmosferik korozyon olarak adlandırılır. Diğer pek çok korozyon türü içinde en çok madde ve para kaybına neden olanıdır.

Korozyon tepkimesi sonucu oluşan metal iyonları ortamda bulunan başka iyonlarla bileşik oluştururlar. Özellikle atmosferik korozyonda oluşan iyonlar hava oksijeni ile birleşerek metal oksitleri oluştururlar. Atmosferik korozyon kuru oksitlenme ve nemli korozyon olarak ikiye ayrılırlar. Kuru oksitlenme metalin hava oksijeni ile doğrudan tepkimeye girmesidir. Daha çok yüksek sıcaklıklarda önem kazanır. Nemli korozyon yoğunlaşmış ince nem tabakası içinde ilerler. Kalın bir nem tabakası içindeki korozyon sulu korozyona benzer yapıdadır (Erbil, 1998).

Atmosferik korozyon da diğer korozyon türlerinde olduğu gibi elektrokimyasal pillerin oluşmasıyla ilerler. Metalik bir yapıt üzerinde, metalin farklı noktalarının farklı fiziksel ve kimyasal yapıya sahip olması, hazırlanmaları sırasındaki kalıcı iç gerilmeler, farklı havalandırma v.b. nedenlerle oluşacak elektrokimyasal pilin anot ve katodu her zaman vardır. Metalik yapıların dizaynı sırasında yapılan kaynaklar, farklı metallerin bir arada kullanılması da anot ve katot oluşumun kolaylaştırıcı etkenlerdir. Atmosferdeki nemin yoğunlaşmasıyla oluşan iletken elektrolit içindeki metalin aktif bölgeleri pilin anodu olur ve metal o noktalardan nmeye başlar (Erbil, 1984).



5. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Guo ve arkadaşları 1998 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, 1 M HNO₃ çözeltisinde pasifleştirilen sade karbonlu çeliğinin impedanslarını farklı polarizasyon potansiyellerinde ölçmüştür. Sonuçta 0.4–1.3 V potansiyel bölgesinde yüzeydeki filmin yarı iletken bir faz olduğunu, 1.3 V' tan daha yüksek potansiyellerde yüzeyin bozulmasıyla metal benzeri bir tabakaya dönüşebildiğini bulmuşlardır.

2002 yılında yapılan bir çalışmada AISI 304 ve 316L paslanmaz çeliklerinin oda sıcaklığındaki % 5 NaCl çözeltisindeki impedans ölçümleri yapılmıştır. Negatif kapasite ve direnç elde etmişlerdir (Polo ve diğ., 2002).

304L paslanmaz çeliği üzerinde yapılan çalışmada dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelemeler yapılmıştır. Gerilmeli korozyon çatlağı konusunda araştırmalar gerçekleştirilmiştir (Darowicki ve diğ., 2003). Deneyler oda sıcaklığında ve 0.5 M NaCl çözeltisi içinde yapılmıştır. Pasif tabakanın kırılması ve gerilmeli korozyon çatlağı esnasında dinamik değişimlerin varlığından söz edilmiştir. Ayrıca dinamik EIS yönteminin gerilmeli korozyon çatlağı konusunda ileri araştırmalara fayda sağlanacağı belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada elektrolitik alüminüme çöktürmeleri ile modifiye edilebilen kaplamaların karakteristikleri üzerinde kararlı ısıtma işlemin etkileri SIMO analizleri ve X-ray difraksiyonu kullanılarak çalışılmıştır. Isıtma öncesi amorf yapıya sahip bohemit jelden oluşan bir yapı elde edilmiştir. Çalışma elektrotu 3 V potansiyelde 30 dakika doygun sülfürik asit çözeltisine tabi tutulmuştur. Sonuçta 800 °C' deki ön ısıtma işlemin üniform kaplama sağladığı ve difüzyon işlemi ile kaplama bileşenlerinin, oksidasyonu yolu ile olduğu görülmüştür. 24 saat boyunca 800 °C' deki bir ısıtma işlemin, krom difüzyonunu artırdığını ortaya koymuştur. Isıtma işlemlerden sonra kaplamanın iki tabakadan oluştuğu, dış tabakanın alüminüme ve iç tabakanın ise kromoksitten ibaret olduğunu belirlemişlerdir (Aries ve diğ., 2000).

Gonzalez ve diğ., (1996) AISI 4135 çeliğinin korozyon davranışını incelemişlerdir. Taneler arası çatlaklar olduğu zaman tane sınırı ve tane boyunun gerilmeli korozyon çatlağı davranışını kontrol ettiğini bulmuşlardır. Genel olarak mukavemet ile gerilmeli korozyon çatlağı arasında iyi bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Yüksek mukavemetteki dislokasyonlar taneler arası işlemler ile birlikte düşük gerilmeli korozyon çatlağı direncine neden olmaktadır. Çalışmalarında orta seviyedeki mukavemet değerlerinde beynitin varlığı azalarak gerilmeli korozyon çatlağı direnci artırılmıştır. Gerilmeli korozyon çatlağı direncini artıran en uygun mikroyapı yüksek temperlenmiş martenzittir. Düşük seviyedeki mukavemette ferrit ya da perlit, yüksek mukavemette martenzit yüksek gerilmeli korozyon çatlağı direncine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Vaynman ve arkadaşları (1997) yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çeliklerin gerilmeli ortamdaki korozyon direncini araştırmışlardır. Çeliklerdeki elementlerin katkı oranları ile atmosferik korozyon arasındaki temel ilişkiyi belirlemek için numuneler deniz suyu ortamına bırakılmış ve 15.5 yıl bu ortamda bırakılmıştır. İki farklı çelik veri tabanı olarak kullanılmıştır.

Jemmely ve arkadaşlarının 1999' da yaptıkları çalışmada, ferritik paslanmaz çeliği aşınmalı korozyon testine tabi tutmuşlardır. Aşındırma mekanizmaları; yassı bir tabana bağlı alüminyum pim elektrolite daldırılmış olan sabit paslanmaz çelikten oluşmaktadır. Düzenekte elektrolit PVC hücrenin içinde yer alır. Paslanmaz çelik tabaka, çalışma elektrodudur. Yapılan deneyde sürtünme kuvveti piezoelektrik kuvvet çevirici vasıtasıyla ölçülmüştür. Fe-17Cr çeliğinin 0.5 M H₂SO₄ ve NaOH çözeltisindeki akım-gerilim eğrileri elde edilmiştir. Değerler sülfürik asit için 1.2 V ve sodyum hidroksit için 1.8 V katodik potansiyelinden başlanarak 2 mV/sn' deki potansiyel alanında ölçülmüştür. Sonuçta asidik ortamlarda korozif çevrenin aşınmayı etkilediği bazik ortamlardaysa, korozif çevrenin önemi olmadığı tespit edilmiştir.

Litvanya' da yapılan bir çalışmada AISI 303 çeliğinin FeCl₃ çözeltisi içindeki korozyonu incelenmiştir. Çalışma elektrotu 10x10x0.3 mm³ boyutlarında hazırlanmıştır. Numunenin bir yüzeyi aktiftir. Diğer tarafı cila tabakası ile izole edilmiştir. Elektrot yüzeyi CaO ve MgO karışımı ile işlenmiş ve saf su ile yıkanmıştır. Bir demir mıknatıs manyetik alanı azaltmak üzere cilalı yüzeye yapıştırılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl referans elektrotu kullanılmıştır. Korozif çözelti % 11 FeCl₃ + % 3 NaCl bileşime sahiptir. Ölçümler potansiyostat ile yapılmıştır. Numuneler 2x4x0.5 mm³ boyutlarında hazırlanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sonuçta yeniden pasifleşme potansiyelinin yüksek oluşu, oyulma ve kütle kaybını azalttığı sonucuna ulaşılmıştır (Rucinskiene ve diğ., 2001).

Başka bir çalışmada 430 tipi paslanmaz çeliğin nitrik asit içindeki oyuk korozyonu AC impedans tekniği ile ölçülmüştür. Test çözeltisi % 3.5' luk NaCl' dür. Direnç katsayısının HNO₃ konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı ve geçici kararlı oyukların gelişiminin asit konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olduğunu belirlemişlerdir (Hong ve diğ., 2000).

Kaneko ve arkadaşları (2002), Fe-18Cr-xMo ferritik ve Fe-18Cr-12-15Ni-xMo ostenitik paslanmaz çelikler; 10 dakika boyunca 1100 °C' de ısıtılma tabi tutulmuş ve sonra suda soğutulmuştur. LiBr ve LiCl ile 1 M'lık çözelti için ölçülen direnç 18M Ωcm suda çözülmüştür. Levhaların Ep oyulma potansiyeli, 1 mV/sn oranında potansiyodinamik olarak ölçülmüş ve 100 µA/cm² akım yoğunluğuna ulaşan potansiyel belirlenmiştir. Sonuçta % 2 oranında molibdenli ferritik paslanmaz çelik için potansiyelin doygun bromür çözeltisi içinde klorür çözeltisinden daha büyük olduğu; % 5 molibdenlide ise bunun tersi olduğu görülmüştür. % 2 molibdenli ostenitik paslanmaz çelikteki potansiyel; klorür çözeltisine göre bromürde daha

yüksektir. % 3.8 Mo değerinde ise bu tersine bir etki tespit edilmiştir. Ayrıca % 1.5 Mo' nin üzerinde oyulma potansiyelinin sabit kaldığı tespit edilmiştir.

Kish ve arkadaşları (2003), S43000 paslanmaz çeliğinin % 90–96.4 sülfürik asit çözeltisi içinde anodik davranışını AES ve XPS teknikleri ile araştırmışlardır. Çözelti sıcaklığı 60 °C dir. Çeliğin yüzey analizlerini ve polarizasyon deneylerini yapmışlardır. Sonuçta bu malzemenin çalışılan çözelti içinde pasivasyonu kendiliğinden olmadığını katı durumdaki kromca zengin oksit ve hidroksit pasif filmlerden oluştuğunu göstermişlerdir. Aktif durumdaki korozyon hızının ise demir iyonlarının kütle transferiyle kontrol edildiğini belirlemişlerdir.

Cho ve arkadaşları (2000), Cr, Mo, W ve Ni alaşım elementlerinin ferritik paslanmaz çeliklerin 50 °C'de $MgCl_2$ çözeltisi içindeki tekrar pasifleşme (repasivasyon) özelliklerini hızlı aşındıran elektrot tekniğini kullanarak test etmişler. Alaşımların çizilen yüzeyleri üzerindeki repasivasyonun kinetik olarak iki farklı işlemde gerçekleştiğini bulmuşlardır: Bu araştırmacılar, pasif; film başlangıçta çekirdekleniyor ve $\log i(t)$ ve $q(t)$ 'nin lineer bir şekilde orantılı olduğu yerdeğişim modeline göre oluştuğunu göstermişlerdir. Klorürlü çözeltideki paslanmaz çeliklerin $\log i(t)$ ve $1/q(t)$ grafiğinden belirlenen eğimin tekrar pasifleşme hızını, çatlak korozyonuna karşı dayanımını ve pasif filmin koruyuculuğunu gösteren bir parametre olduğunu belirlemişlerdir

Kawasaki Çelik Firması tarafından yapılan bir çalışmada ferritik paslanmaz çeliğin atmosferik korozyon direnci üzerinde Mo ve Cu ilavesinin ve Cr içeriğinin artmasının etkileri atmosfere maruz deneylerle incelenmiş ve pasif filmin gelişimi, bu film analiz edilerek değerlendirilmiştir. Atmosferik korozyon direnci ve laboratuvar korozyon testleri arasındaki ilişkiden hareket edilerek, korozyon testleri ile atmosferik korozyon direnci arasında bir uyumun sağlanabileceği gösterilmiştir. Çalışma ile Mo içeren yüksek kromlu 30Cr-2Mo bileşimine sahip çeliğin kıyı bölgesi gibi aşırı korozif bir çevrede çok iyi performans gösterdiği kanıtlanmıştır (Yazawa ve diğ., 1994).

AC impedans tekniği ile ostenitik paslanmaz çeliklerin davranışları farklı NaCl konsantrasyonlarında incelenmiştir. Sonuçta çok düşük konsantrasyon değerlerinin yarı kararlı oyuklar oluşumunda yetersiz kaldığını tespit edilmiştir (Hong ve diğ., 1997).

Yapılan başka bir çalışmaya göre, çelikler 900–1100 °C sıcaklıktan oda sıcaklığına soğutulduğu zaman bu alaşımlardaki C ve N' un yüksek difüzyon hızından dolayı tane sınırlarında krom karbür ve krom nitrürler çökelirler. Bu da taneler arası korozyona neden olur. Bunun üstesinden gelmenin bir yolu daha düşük C ve N içeriğidir. Başka bir yolu ise Nb, Ti, gibi C ve N' u stabilize edici alaşım elementlerinin katılmasıdır. Bu elementler kromdan önce davranarak karbür ve nitrürleri oluşturarak tane içinde krom fakirleşmesini önlerler. Böylece taneler arası korozyon da önlenmiş olur (Neuso ve diğ., 1998).

Paslanmaz çelikler için önemli bir alaşım elementi olarak kullanılan molibdenin ise korozyon açısından istenmeyen bir faz olan σ fazının oluşumunu hızlandırdığı iyi bilinmektedir. Ancak buna rağmen molibdenin bazı çelik tiplerinde oyuk korozyonu açısından faydalı etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Vignal ve diğ., 1999).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda yüksek alaşımlı çeliklerin pasifliğe geçiş çözünme hızının klorür çözeltilerde en düşük, sülfat çözeltilerde en yüksek olduğunu bulunmuştur. Mo içeren paslanmaz çelikler, HCl çözeltisine maruz bırakıldıkları zaman, alaşımların aktif-pasif bölgelerinde farklı potansiyellerde klorür iyonlarının pasif filme dahil olduğunu gösterilmiştir. Metal fazının bileşimi aktif çözünme esnasında değişir. Böylece alaşım elementleri yüzey üzerinde korozyon hızını ve alaşımın pasivasyonunu başlatır. Paslanmaz çelikteki molibdenin faydalı etkisinin diğer bir delili de, oksit partiküllerinin asidik klorür çözeltilerinde anodize edilen yüksek alaşımlı paslanmaz çeliklerin pasivasyon işleminin ilk evresinde oluşması ve hidroksitin deprotonasyonu ile klorür filmin oksit ve hidroksit tabakasının her ikisinde de mevcut olduğudur. Molibdenin güçlü oksoklorokompleksler oluşturabileceğini ve bu suretle pasivasyon esnasında yüzeye yakın serbest Cl^- iyon konsantrasyonunun azalacağı gösterilmiştir. Yeterli miktarlarda Cr' un varlığının Mo ilavesi ile birlikte, oyuk direncinin iyileştirilmesi için şart olduğu belirtilmiştir. Mo içeren çeliklerin pasif filmin Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{6+} , Cl^- içeren kompleks oksihidroksitlerden oluştuğu bulunmuştur ve Cl^- çözeltisinde H_2SO_4 çözeltisinden daha yüksek direnç gösterdiği bulunmuştur. Pasif filmin kalınlığı Mo içeriğinin artmasıyla artmıştır. Molibdenin korozyonu nasıl etkilediği hususunda sayısız mekanizma incelenmiştir (Amer ve diğ., 2004).

Yapılan başka bir çalışmada vanadyumun güçlü bir kararlılık sağlayan element olmadığı ve ancak az bir miktar niyobyum ilavesiyle taneler arası korozyonu önlediği bulunmuştur (Paton, 1998). Başka bir çalışmada ise vanadyumlu numuneler, molibdenlilerle karşılaştırılmış ve molibdenin de tane sınırı korozyonunun önlenmesinde fazla bir etkisi olmadığı bulunmuştur (Ras ve Pistorius, 2002).

Mevcut çalışmada ise farklı oranlarda Nb, Ti, V ve Mo ilave edilmiş % 18 Cr' lu ferritik paslanmaz çelik farklı sürelerde ısıtılma tabi tutularak 0.1 M H_2SO_4 ve 0.1 M HCl ortamlarında farklı tekniklerle korozyona tabi tutulmuşlardır. Korozyon dirençleri hesaplanmıştır ve SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca Tafel eğrileri ve Nyquist diyagramları elde edilmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

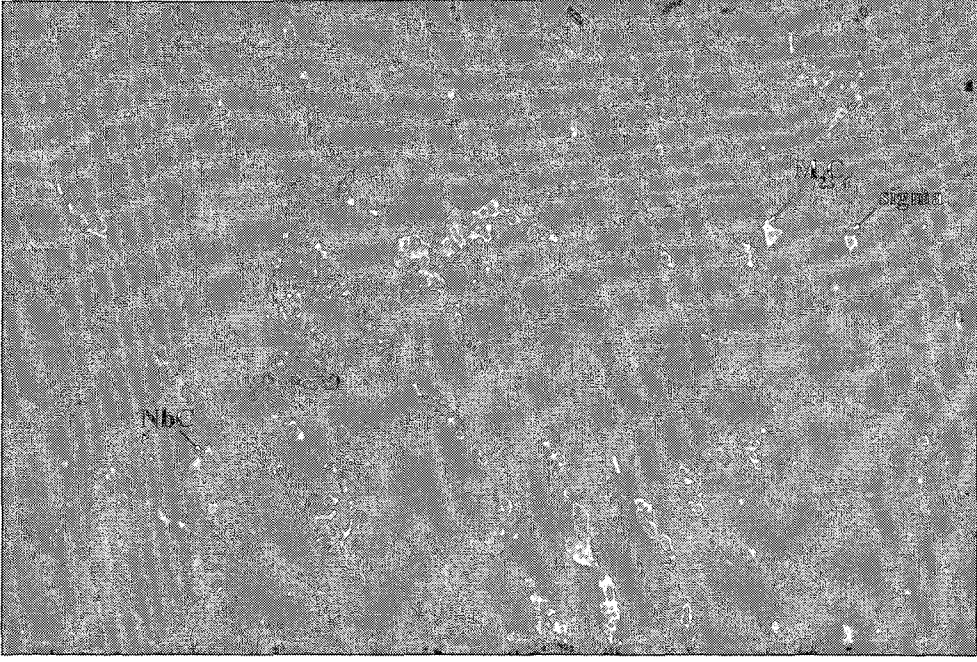
Deneyde kullanılan malzemeler hurda halindeki ferritik paslanmaz çeliklerden Tablo 6.1’ de belirtilen miktarlardaki alaşım elementleri katılarak indüksiyon ocağında ergitilmek suretiyle dökülmüşlerdir. Dökülen bu numuneler 1200 °C’ de şahmerdanda dövülerek ince çubuklar haline getirilmiştir. Daha sonra bunlardan 10x10x10 mm boyutlarında kesilerek deney numuneleri haline getirilmiştir. Bu numunelerin kimyasal analizleri Tablo 6.1 de verilmiştir. Bu numuneler korozyon testleri öncesi üç gruba ayrılmışlardır. Birinci grup numuneler ısıtılma işlemine tabi tutulmamış yani üretim şartlarında olan numunelerdir. İkinci grup numuneler 30 dakika boyunca 1100 °C’ de tavlansak suda soğutulurken, üçüncü grup numuneler ise 180 dakika boyunca 1100 °C’ de tavlansak suda soğutulmuşlardır.

Tablo 6.1 Kullanılan numunelerin kimyasal analizleri

Numune No	Alaşıım Ele.	Kimyasal Bileşim (% ağı)									
		C	Mn	Si	Cr	Nb	Ti	Mo	V	P	S
1	%1Nb	0.0826	0.109	0.246	18.06	1	-	-	-	0.020	0.010
2	%1 V	0.0578	0.162	0.328	18.24	-	-	-	1	0.020	0.010
3	%3 Nb	0.0771	0.188	0.368	17.64	3	-	-	-	0.020	0.010
4	%1 Mo	0.0357	0.126	0.278	18.05	-	-	1	-	0.020	0.010
5	%1 Ti	0.0554	0.213	0.420	18.44	-	1	-	-	0.020	0.010
6	%.5 Nb	0.045	0.081	0.215	18.15	0.5	-	-	-	0.020	0.010
7	FPÇ	0.048	0.250	0.280	18.21	-	-	-	-	0.020	0.010

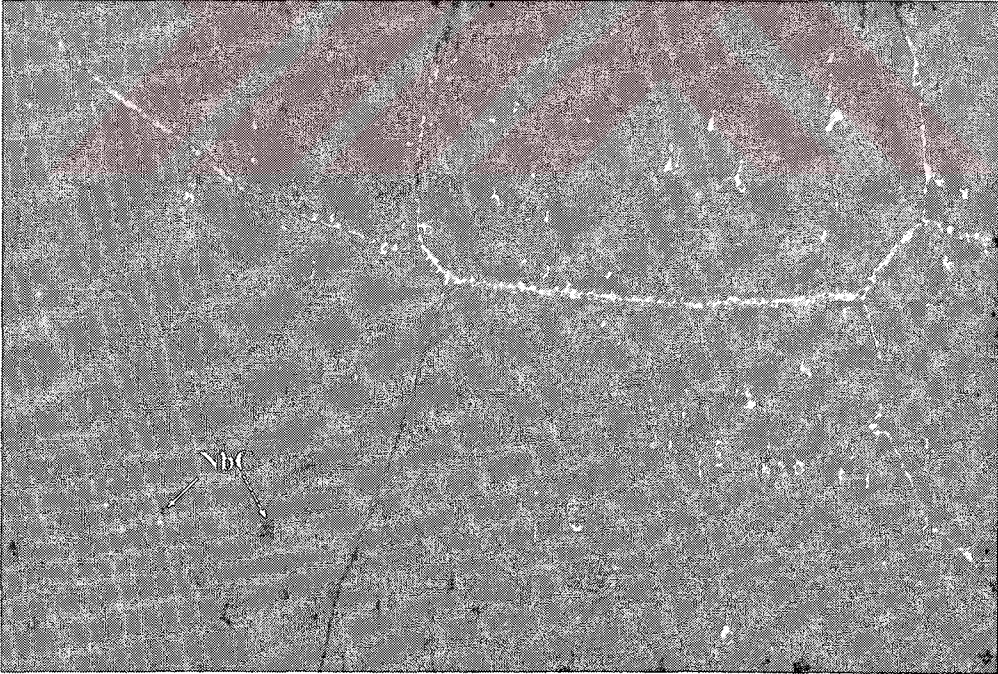
6.2. Metalografik Çalışmalar ve İnceleme Sonuçları

Korozyon testleri öncesi deney numunelerinin mikroyapılarını ve oluşan fazları belirlemek için; epoksi reçineye gömülen numuneler 60–1200 meshlik zımpara kağıdına tutularak parlatılmıştır. Daha sonra 1 µm’ lik elmas pastaya tutulmuş ve saf alkolle yıkanarak kurutulmuştur. 50 ml HNO₃ ve 50 ml su çözeltisi içinde 60 sn süreyle 1.5 V’ ta elektrolitik olarak dağlanmışır (George, 1984).



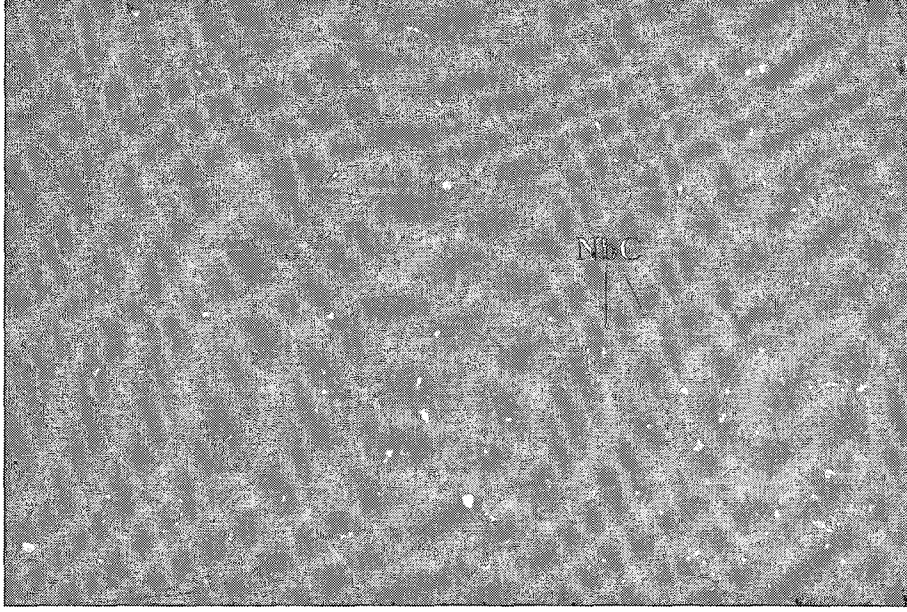
Şekil 6.1. Isıl işlem görmemiş 1 nolu numunenin optik fotoğrafı (X300)

Yapıda $M_{23}C_6$ karbürleri ve etrafında σ fazı görülmektedir. Ayrıca çok miktarda NbC karbürleri bulunmaktadır (Korkut, 1997).



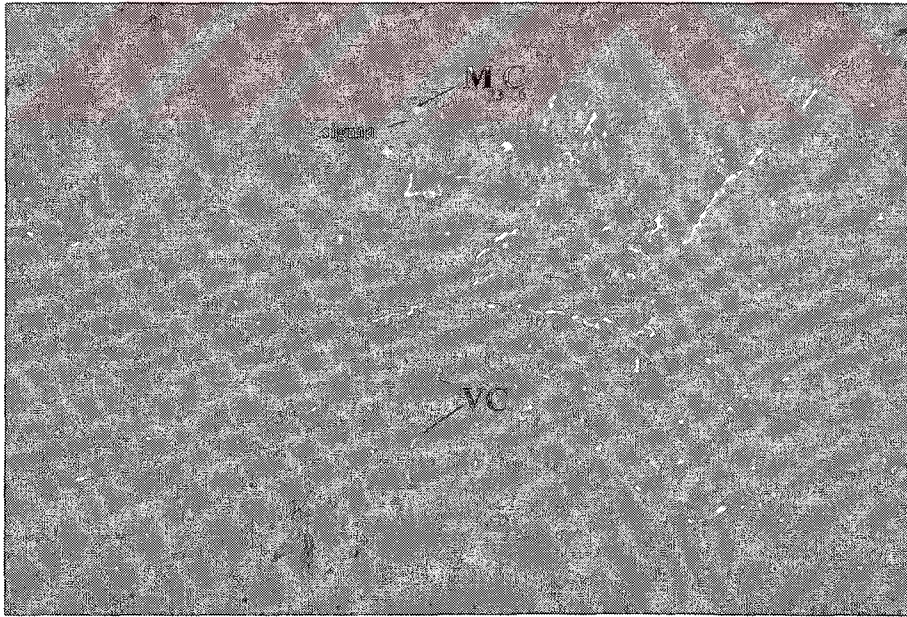
Şekil 6.2. 30 dakika ısıtıl işlem görmüş 1 nolu numunenin optik fotoğrafı (X400)

Ana yapı ferrit fazıdır. Bu numunenin tane sınırlarında krom karbürlere rastlanmamıştır. NbC' ler tespit edilmiştir. Karbür çevresinde (muhtemelen) σ fazları bulunmaktadır.



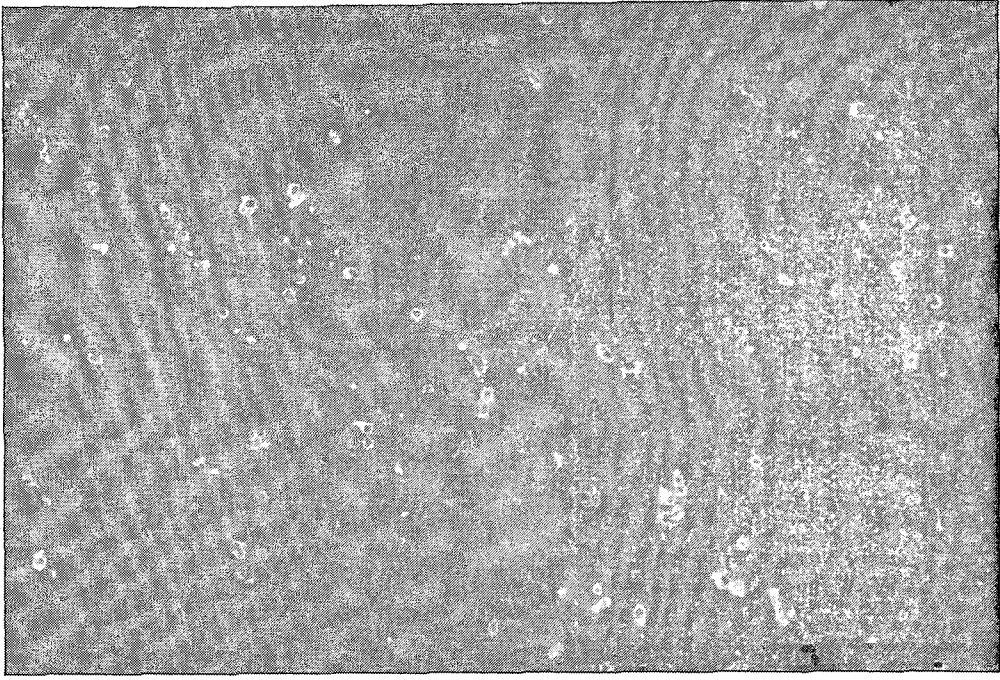
Şekil 6.3. 180 dakika ısıtılmış 1 nolu numunenin optik fotoğrafı (X400)

Alaşımın optik fotoğrafında tane içinde NbC' ler gözlenirken tane sınırı karbürlere rastlanmamıştır.



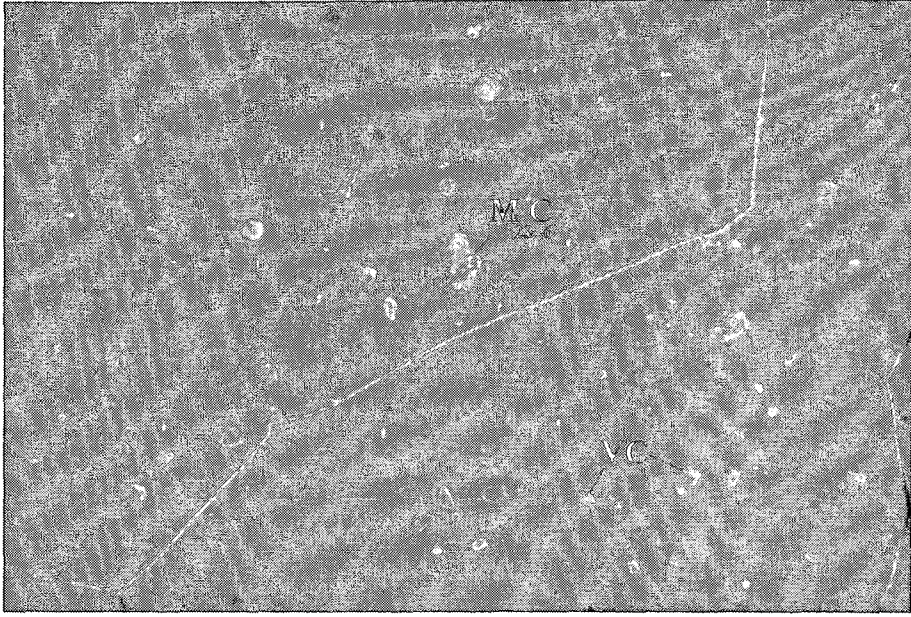
Şekil 6.4. Isıl işlem görmemiş 2 nolu numunenin optik fotoğrafı (X150)

Tane sınırlarında band şeklinde VC' ler tespit edilmiştir. Ayrıca $M_{23}C_6$ lar ve σ fazı görülmüştür (Korkut, 1997).



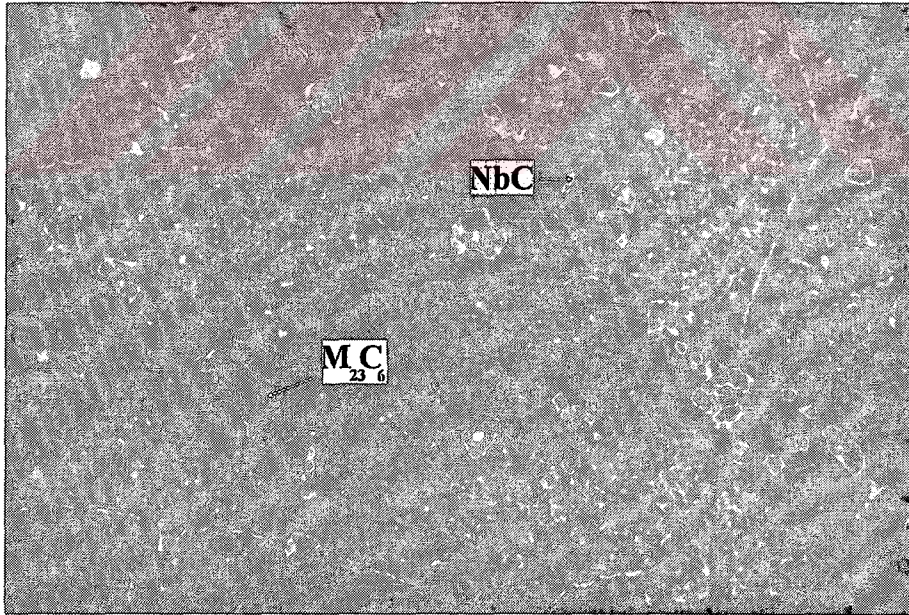
Şekil 6.5. 30 dakika ısıt işlem görmüş 2 nolu numunenin optik fotoğrafı(X300)

Tane sınırlarında band şeklinde karbürler tespit edilmiştir. Karbür çevresinde (muhtemelen) σ fazı bulunmaktadır ve $M_{23}C_6$ karbürleri büyük oranda giderilmiştir. Yapıda VC'ler bulunmaktadır. Daha önce yapılan X-ışınları çalışmalarından (Kuzucu ve diğ., 1998) bu iki faza ilave olarak σ fazının da bulunduğu gösterilmiştir. 30 ve 180 dakika homojenleştirme işlemleriyle σ fazı tamamen giderildiği, yapıda VC'lerin ve çok az miktarda $M_{23}C_6$ 'ların bulunduğu gözlenmiştir.



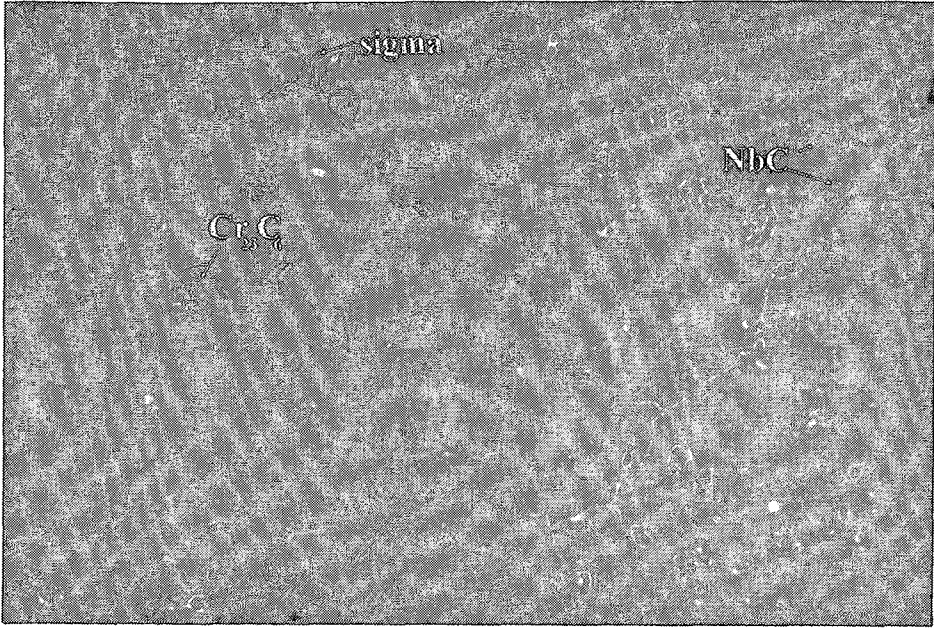
Şekil 6.6. 180 dakika ısıt işlem görmüş 2 nolu numunenin optik fotoğrafı (X150)

Tane içi karbürleri ve σ fazına rastlanmıştır. Isıl işlemin etkisiyle çözünen VC'lerden matrise dağılan vanadyumlar kalan VC'ler etrafında çökelerek bu karbürlerin büyümesine neden olmuştur.



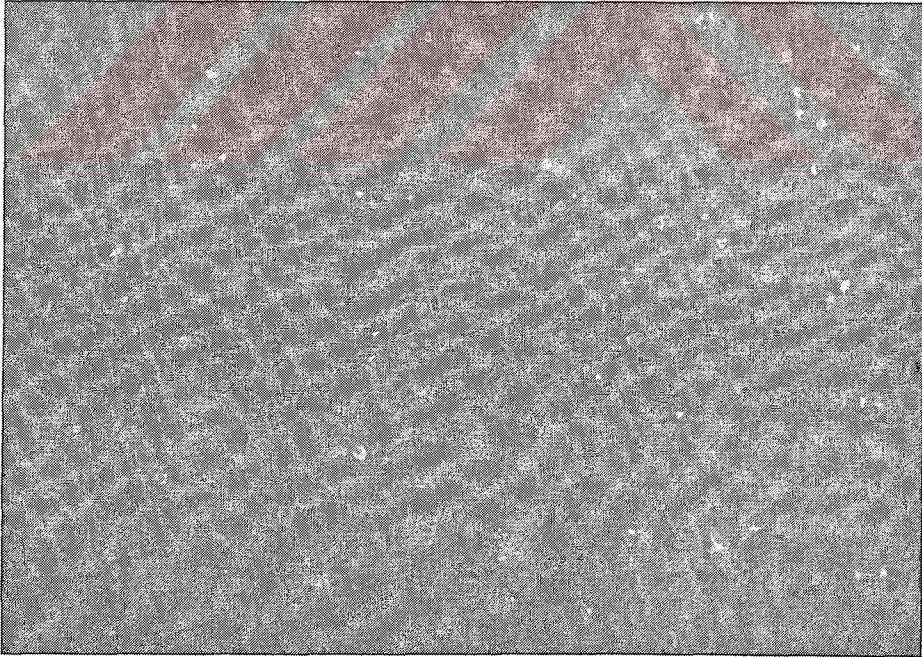
Şekil 6.7. Isıl işlem görmemiş 3 nolu numunenin optik fotoğrafı (X150)

NbC'ler matrise dağılmış şekilde görülmüştür.

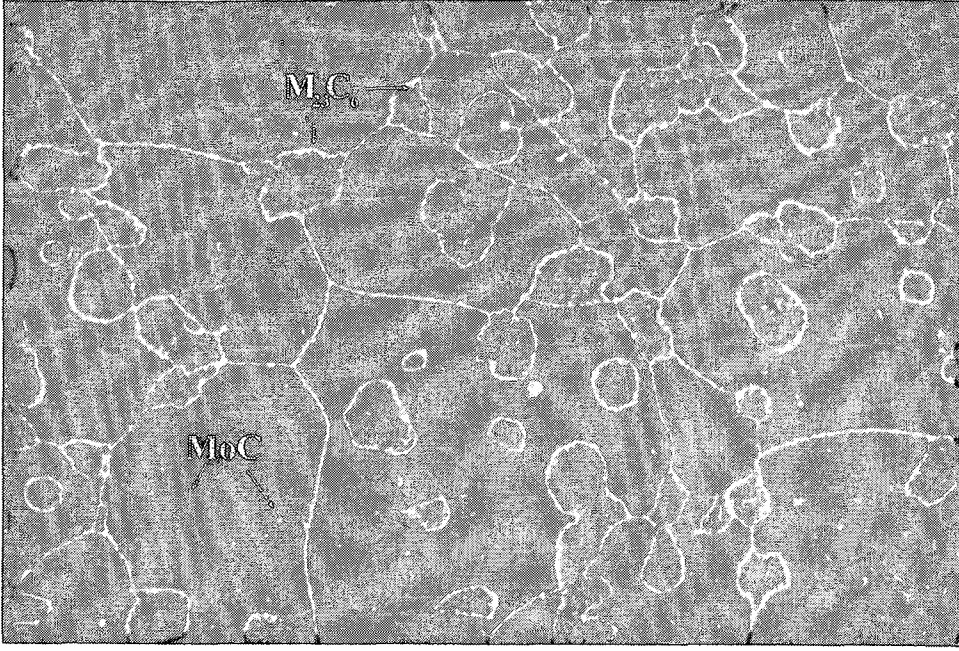


Şekil 6.8. 30 dakika ısıtıl işlem görmüş 3 nolu numunenin optik fotoğrafı (X75)

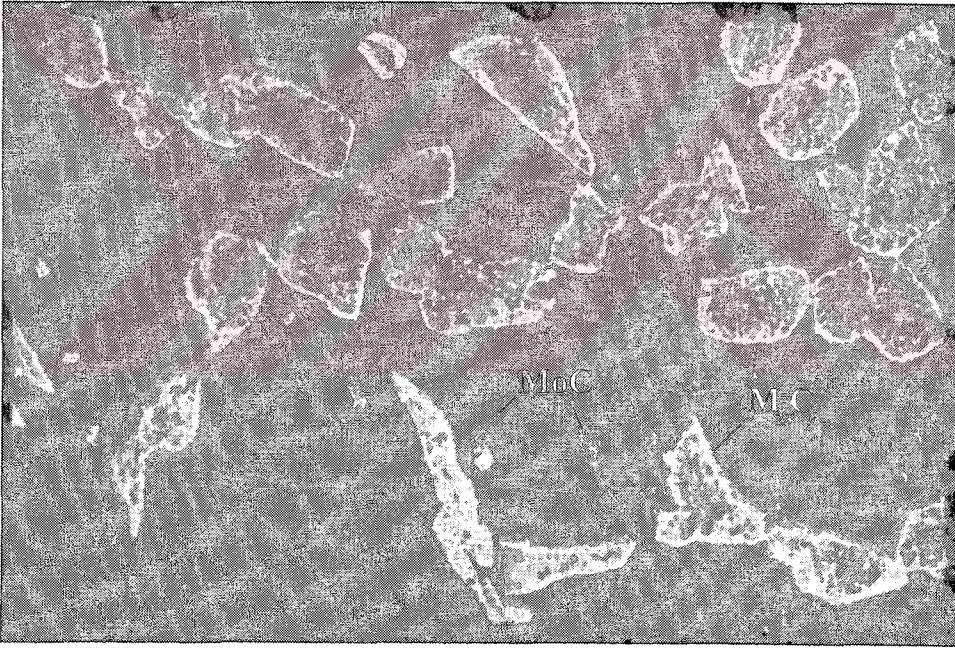
σ fazına rastlanmıştır ve bu faz korozyon için en kötü fazdır. Tane sınırlarında krom karbürler görülmemiştir. Isıl işlemle büyük oranda giderilmiş NbC' ler etrafında muhtemelen σ fazı ve tayin edilemeyen fazlar bulunmaktadır.



Şekil 6.9. 180 dakika ısıtıl işlem görmüş 3 nolu numunenin optik fotoğrafı (X400)

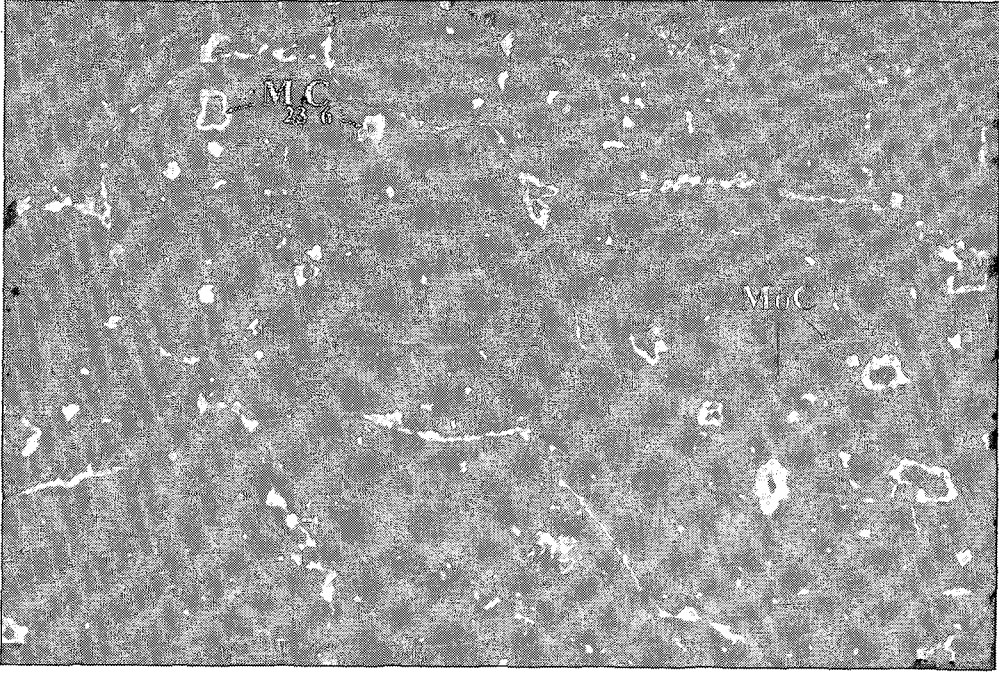


Şekil 6.10. Isıl işlem görmemiş 4 nolu numunenin optik fotoğrafı (X75)



Şekil 6.11. 30 dakika ısıl işlem görmüş 4 nolu numunenin optik fotoğrafı (X150)

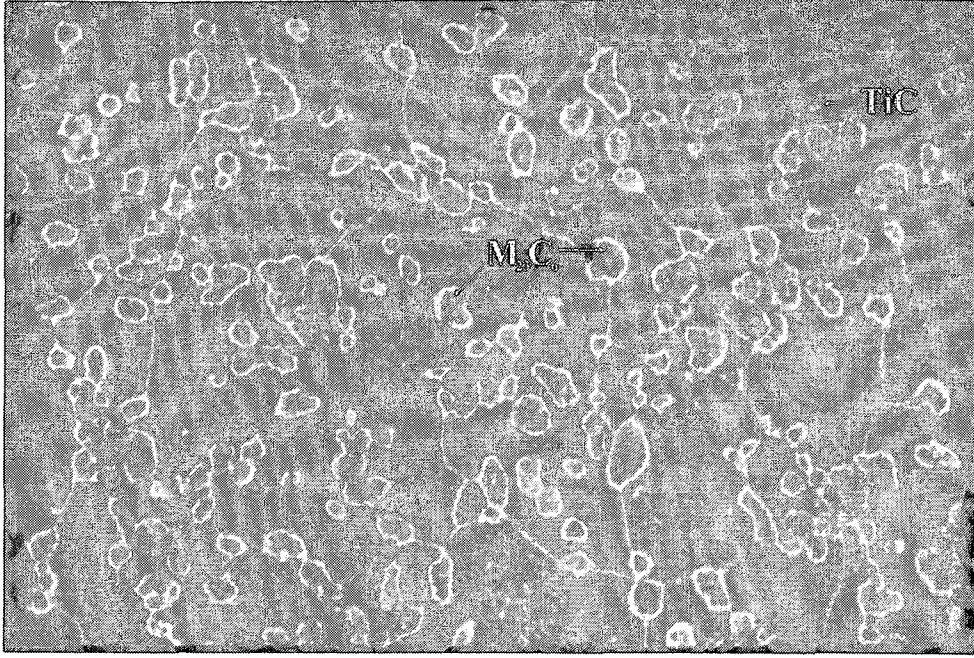
Tane sınırı karbürleri tespit edilmiştir. Büyük oranda σ fazı ve karbürler saptanmıştır.



Şekil 6.12. 180 dakika ısıtıl işlem görmüş 4 nolu numunenin optik fotoğrafı (X400)

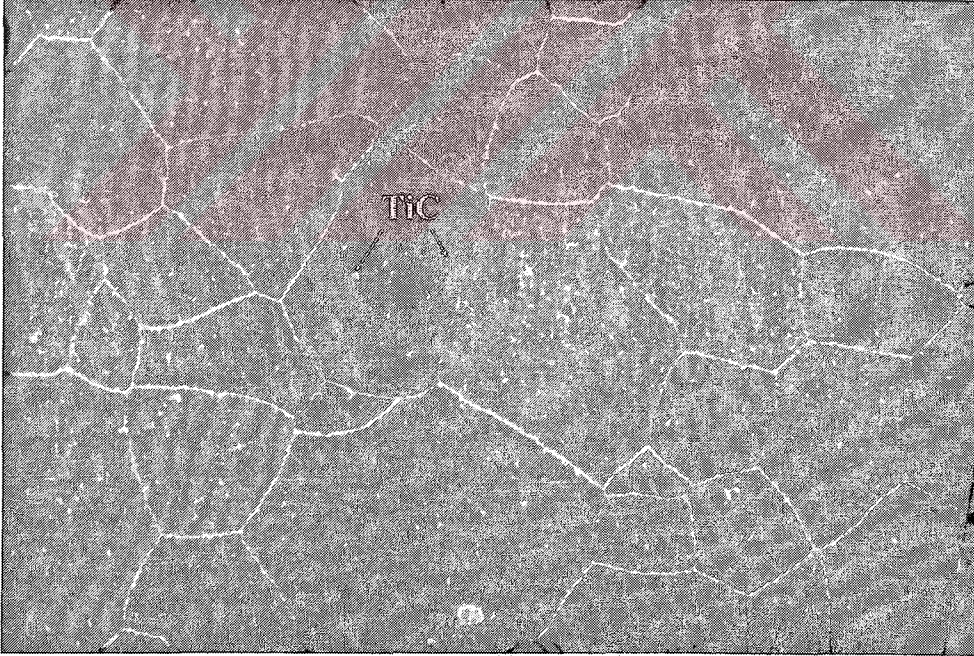
Tane sınırlarında yer yer kompleks karbürler görülmüştür. Ayrıca tane içi karbürleri de mevcuttur. Tane sınırı karbürleri muhtemelen $M_{23}C_6$ 'dır. Bazı bölgelerde tane sınırı karbürlerine rastlanmamıştır. Dolayısıyla karbür dağılımının homojen olmadığı belirlenmiştir.

S1 numunesinde $M_{23}C_6$ karbürleri, tane sınırı ve tane içinde yoğun halde bulunurken, Mo ilave edilmiş numunede (S4), $M_{23}C_6$ karbürlerini miktarını azaltmıştır. S4 numunesinde, $M_{23}C_6$ karbürlerinin yanı sıra σ fazının da bulunduğu önceki çalışmada gösterilmiştir. 1100 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem görmüş S4 numunesinde ise, $M_{23}C_6$ karbürleri kısmen, σ fazı tamamen giderilmiştir. S6 numunesinde, 180 dakika 1100 °C' de homojenleştirme ile, Şekil 6.12' de gösterildiği gibi, $M_{23}C_6$ karbürleri ve σ fazı tamamen giderilmiştir.



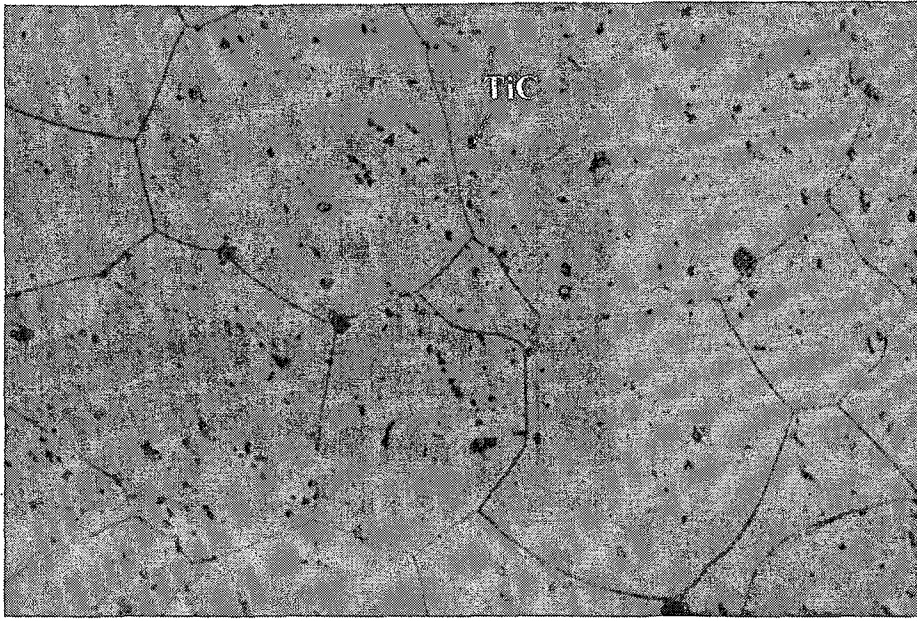
Şekil 6.13. Isıl işlem görmemiş 5 nolu numunenin optik fotoğrafı (X400)

$M_{23}C_6$ karbürleri ve tane içi ve tane sınırlarında TiC' ler tespit edilmiştir.



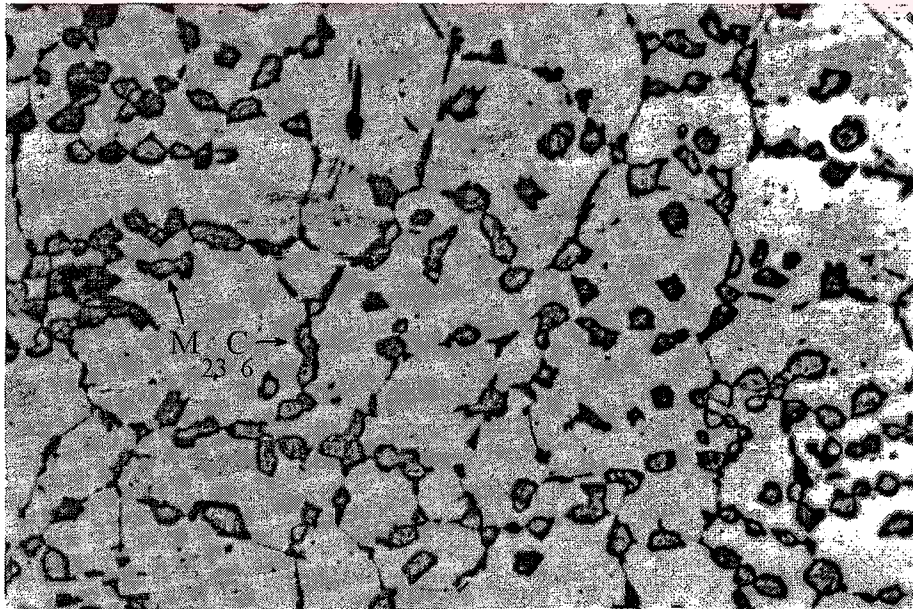
Şekil 6.14. 30 dakika ısıl işlem görmüş 5 nolu numunenin optik fotoğrafı (X300)

TiC'ler tane içinde görülmüştür (Korkut, 1997)

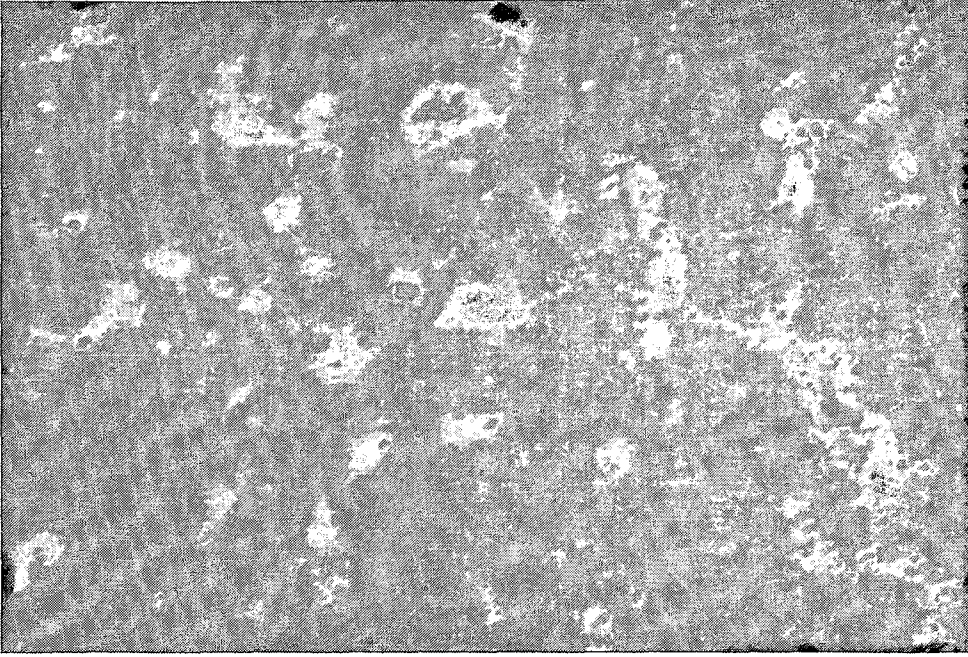


Şekil 6.15. 180 dakika ısıtma işlemi görmüş 5 nolu numunenin optik fotoğrafı (X150)

Daha önce yapılan x-ışınları incelemelerinde Ti ihtiva eden ferritik paslanmaz çeliğin yapısında α -ferrit, $M_{23}C_6$ karbürleri, σ fazı ve TiC' lerin bulunduğu tespit edilmiştir (Kuzucu ve diğ., 1998). Yine aynı çalışmada homojenleştirme işlemi ile σ fazının tamamen giderildiği, $M_{23}C_6$ karbürlerinin çözündüğü ve matriste titanyum miktarının % 0' dan 0.14' e yükseldiği tespit edilmiştir. Titanyum kuvvetli karbür yapıcı olduğundan dolayı, $M_{23}C_6$ karbürleri azaltmıştır (Kuzucu ve diğ., 1998). 180 dakika homojenleştirme işlemi ile $M_{23}C_6$ karbürleri tamamen giderilmiştir.

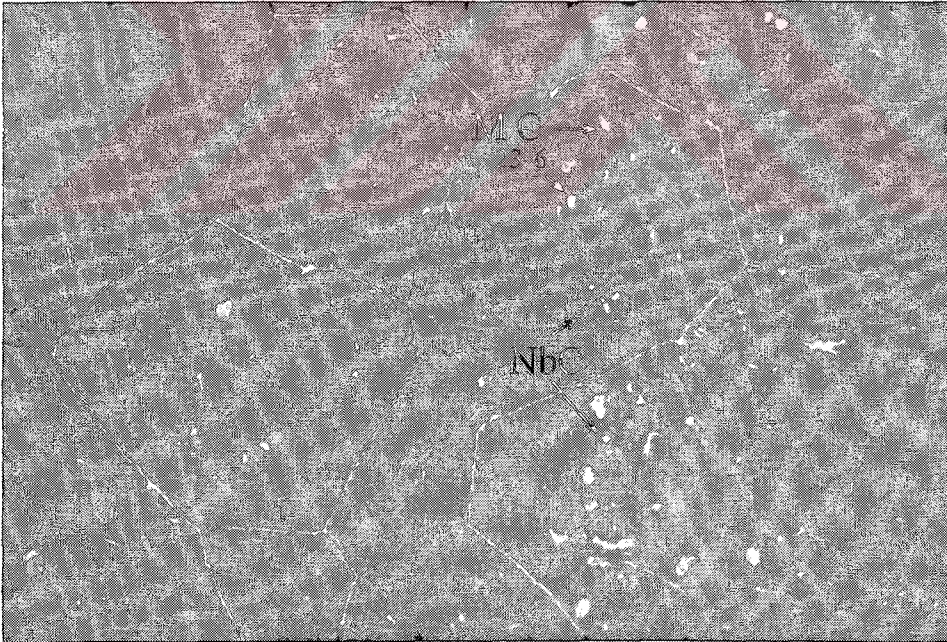


Şekil 6.16. Isıl işlem görmemiş 6 nolu numunenin optik fotoğrafı (X300)



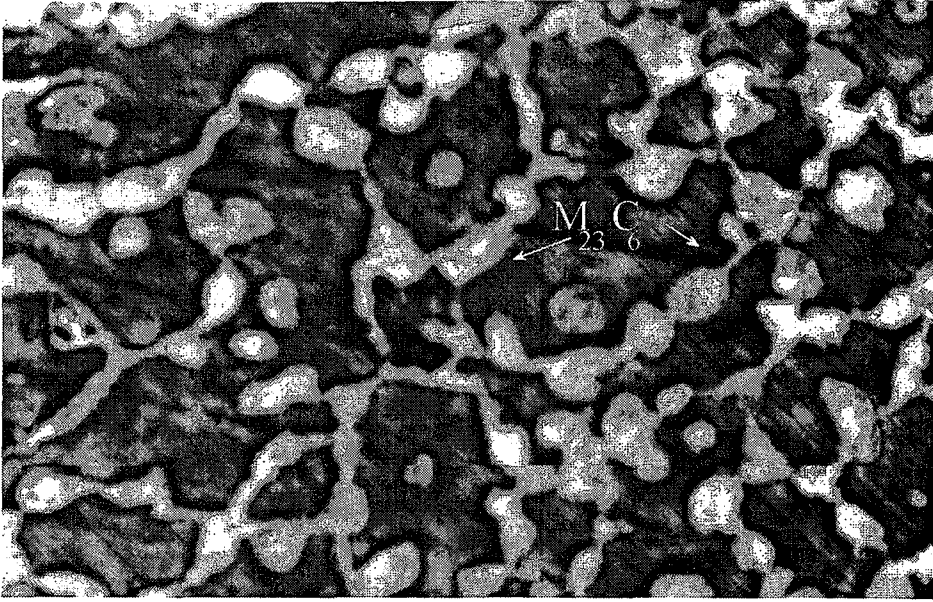
Şekil 6.17. 30 dakika ısıtıl işlem görmüş 6 nolu numunenin optik fotoğrafı (X300)

Tane sınırı karbürleri, σ fazı ve NbC' ler tespit edilmiştir. Bazı tanelerin çevresinde karbürlerin olmadığı belirlenmiştir.

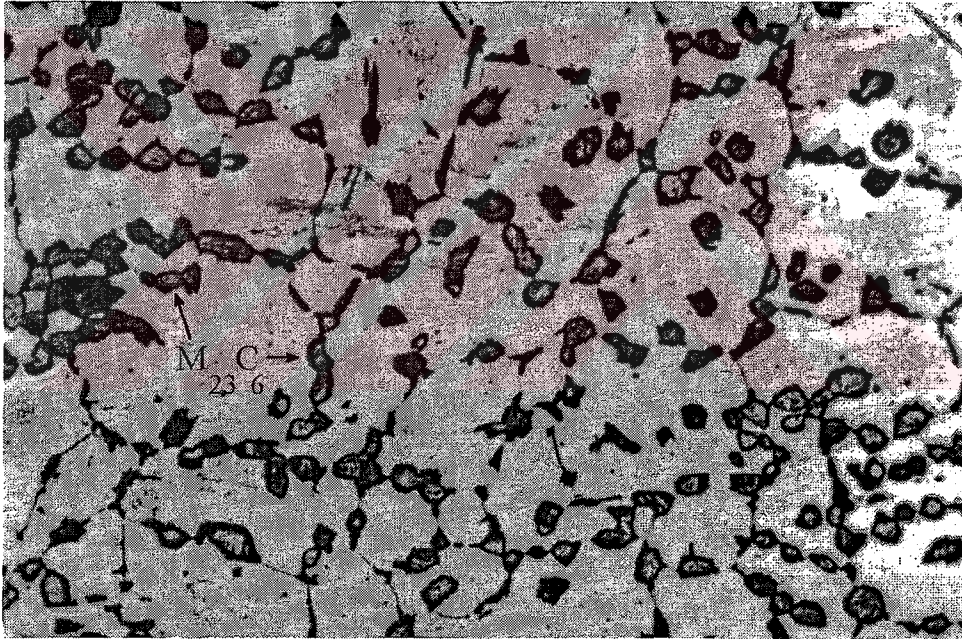


Şekil 6.18. 180 dakika ısıtıl işlem görmüş 6 nolu numunenin optik fotoğrafı (X400)

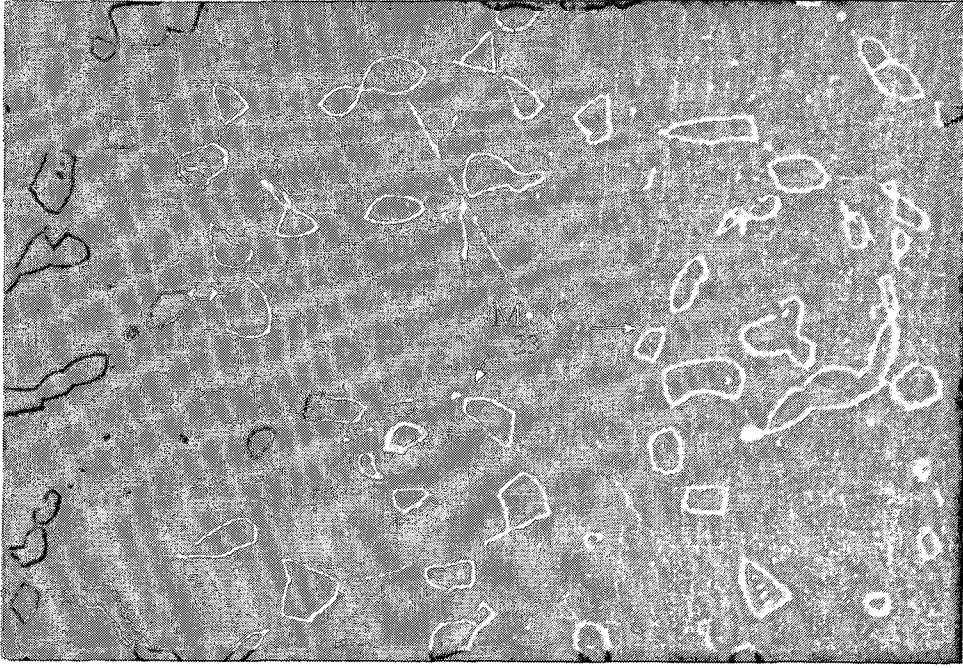
Tane içi karbürleri vardır. M_7C_6 ' lar bulunmamaktadır



Şekil 6.19. Isıl işlem görmemiş 7 nolu numunenin optik fotoğrafı (X150)



Şekil 6.20. 30 dakika ısıl işlem görmüş 7 nolu numunenin optik fotoğrafı (X75)



Şekil 6.21. 180 dakika 1100 °C' de ısıtılmış 7 nolu numunenin optik fotoğrafı (X75)

6.3. Korozyon Deneyleri

Korozyon deneyleri AC impedans tekniği, lineer polarizasyon ve kütle kaybı yöntemleri ile yapılmıştır. Korozyon olayları elektrokimyasal olaylardır. Bu yüzden korozyon hızlarının elektrokimyasal yöntemler kullanılarak ölçülmesi çok yaygındır. Ancak bu yöntemlerde dışarıdan uygulanan gerilim malzemenin yüzeyini bozduğu için doğruluğu konusunda şüpheler oluşturmaktadır. Bu yöntemlerin doğruya en yakın şekilde değerlendirilmesi için çok zor olan korozyon kinetiğinin çok iyi bilinmesi gerekir (Erbil, 1986).

Uygulanan gerilimin en düşük olduğu dolayısıyla yüzey yapısının en az bozulduğu polarizasyon direnci uygulanabilir bir yöntemdir. Polarizasyon direnci yönteminde korozyon hızı aşağıdaki denklemle verilir (Erbil, 1986):

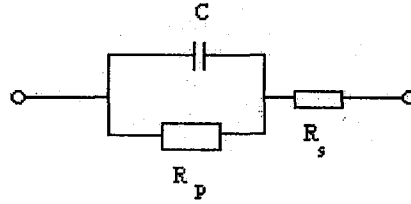
$$i_{kor} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (6.1)$$

Denklemdaki b_a ve b_c Tafel sabitleridir. Polarizasyon direnci ise;

$$R_p^{dc} = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E=E_{kor}} \quad (6.2)$$

İle tanımlanmaktadır.

AC yönteminde ise metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını pek değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuçlara ulaşılmasına imkan sağlar. Ayrıca yüksek dirence sahip ortamlarda ölçüm yapılabilmesi de yöntemin avantajlarından. Bu yöntem metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Yöntemde çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç tarafı arasındaki dirençlerden oluşan bir eşdeğer elektronik devre tasarlanarak polarizasyon direncinin belirlenmesi sağlanmaktadır. Bu elektronik eşdeğer devrenin şekli şematik olarak Şekil 6.22’ deki gibidir (Erbil, 1986):



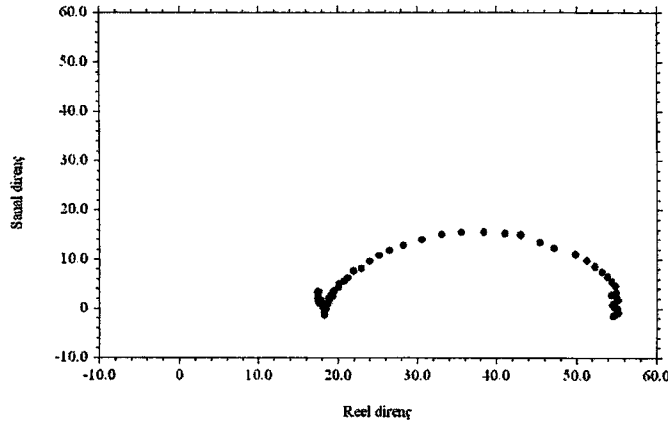
Şekil 6.22. AC İmpedans Tekniği devre şeması

Şekil 6.22’ deki devreye göre impedans (Z) aşağıdaki denklemden hesaplanabilir (Erbil, 1986):

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + JWCR_p} \quad (6.3)$$

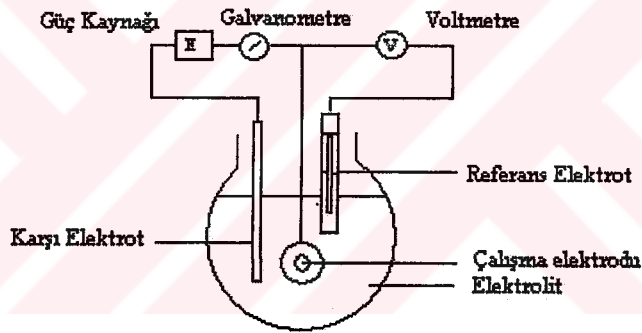
Burada R_s çözelti direnci, W alternatif akım frekansını ($W = 2\pi f$) göstermektedir ve $J = \sqrt{-1}$ ’ dir (Erbil, 1986).

AC impedans tekniği deneyleri CHI 64 marka elektrokimyasal analizör cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.23’ de deney sonuçlarından elde edilen örnek bir Nyquist diyagramı verilmiştir.



Şekil 6.23. Tipik bir Nyquist diyagramı

Korozyon ortamı olarak 0.1 M H_2SO_4 ve 0.3 M HCl kullanılmıştır. Anılan ilk iki yöntemde numuneler epoksi reçineye gömülerek 10x10 mm boyutlarındaki yüzey korozyona maruz bırakılmıştır. Deney setinin görünümü şekil 6.24’ teki gibidir.



Şekil 6.24. Korozyon deney seti

Ağırlık kaybı deneylerinde numuneler korozyon ortamına 2, 4, 6 ve 8 saat bırakılarak korozyona tabi tutulmuşlardır. Deney sonrası numuneler 10^{-5} mg hassasiyetdeki tartıda tartılarak ilk ağırlıktan çıkarılmak suretiyle kütle kaybı bulunmuştur. Korozyon hızı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:

$$mpy = \frac{534W}{DAT} \quad (6.4)$$

Burada W ağırlık kaybı (gr), D malzemenin yoğunluğu (gr/cm^3), A alan (in^2) ve T zaman (saat) dır. 1 mdd = 5.4 mpy’ dir.

Deneylerde kullanılan numuneler alaşım oldukları için her bir numunenin yoğunluğu aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\rho = \sum f_i \rho_i \quad (6.5)$$

Burada ρ_i kompoziti oluşturan i elementinin yoğunluğu f_i ise her elementin yüzde oranını göstermektedir. Buna göre hesaplanan yoğunluklar sırasıyla 7.723, 7.709, 7.768, 7.741, 7.718, 7.707 ve 7.721 gr/cm³ şeklindedir.

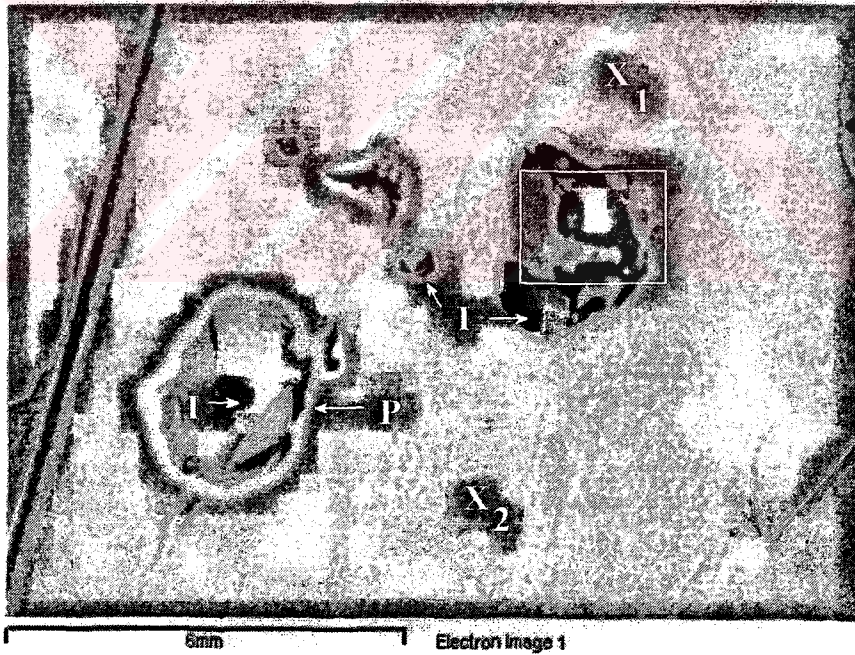
SEM incelemeleri için numuneler 60–1200 zımpara kağıdında parlatılmış elmas pastadan geirilmıştir. Daha sonra 30 ve 360 dakika boyunca korozyona tabi tutulmuştur. Çözeltiden ıkarılan numuneler saf su ile yıkanarak keten bir ped ile kurutulmuştur. SEM incelemeleri JEOL JSM–6335-F marka elektron mikroskobu ve EDS analizi ise bu mikroskoba bağlı Oxford Inca cihazından alınmıştır.

7. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA

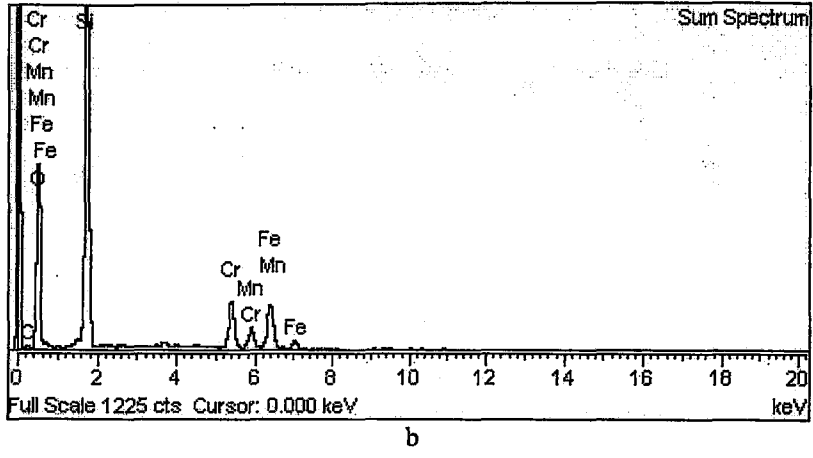
7.1.AC İmpedans Tekniği Kullanılarak Elde Edilen Sonuçlar

7.1.1. HCl çözeltisi içindeki niyobyumlu numunelerin korozyon davranışı

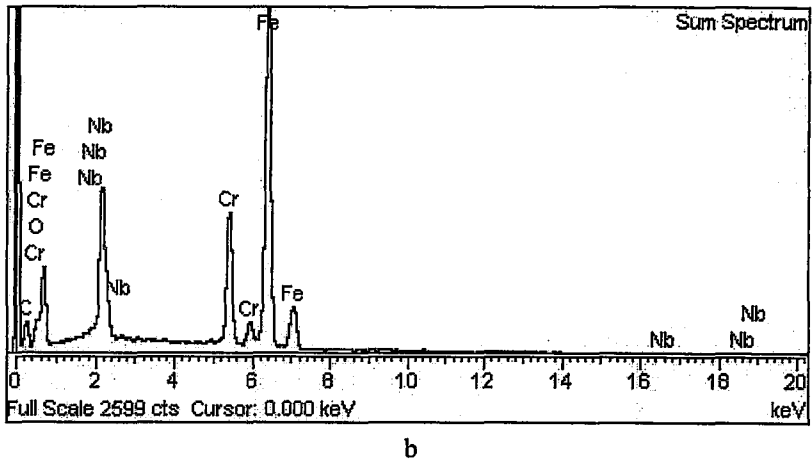
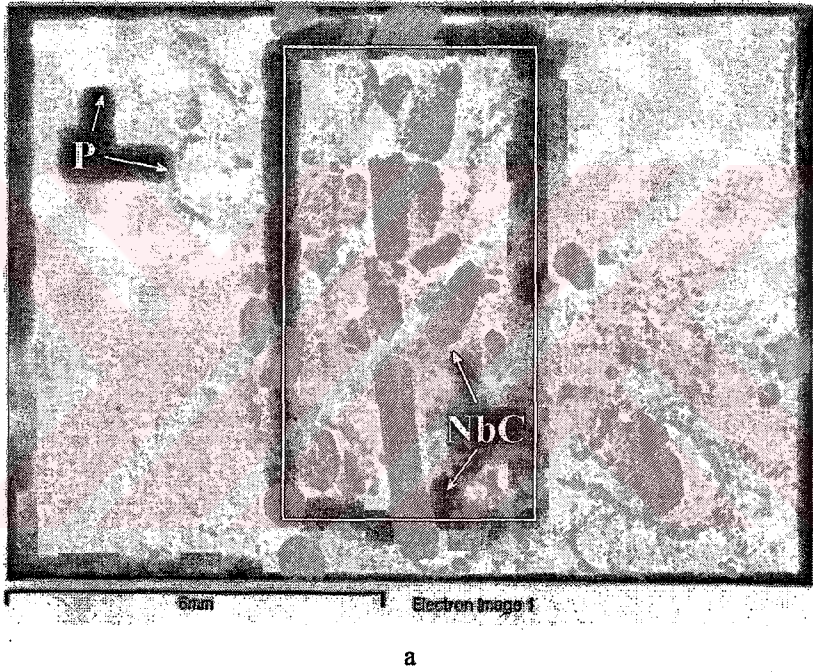
Paslanmaz çeliklerde klorür ortamlarında korozyonun genellikle oyuk korozyonu olarak gerçekleştiği yapılan literatür çalışmalarından anlaşılmaktadır (Amer ve diğ., 2004). Ayrıca, bu tür çeliklerde klorlu ortamlarda oyukların inklüzyonlar, yüzey kusurları ve çökeltilerde başladığı bildirilmiştir (Erbil,1985). Buna karşılık, çelik yüzeyinde koruyucu tabaka da oluşmaktadır. Çelik yüzeyinde oluşan koruyucu tabaka, Cl^- iyonları tarafından metal tuzlarını oluşturmak üzere bozulurlar. Bu bozulma yukarıda belirtildiği gibi süreksizliklerden başlamaktadır. Bu çalışmada kullanılan ısıtılmış işlemsiz S1 numunesinde, bu süreksizlikler tane sınırları, $M_{23}C_6$, σ fazı, alaşım segregasyonu bölgeleri ve inklüzyonlardır. Nb' lu numunelerde ise NbC ve Nb₂C karbürleri, σ fazı, inklüzyonlar ve Nb' un etkisiyle azalmış da olsa $M_{23}C_6$ karbürleridir (Hong ve diğ., 1997). Sözü edilen süreksizliklerin etkisi Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3' te görülmektedir.



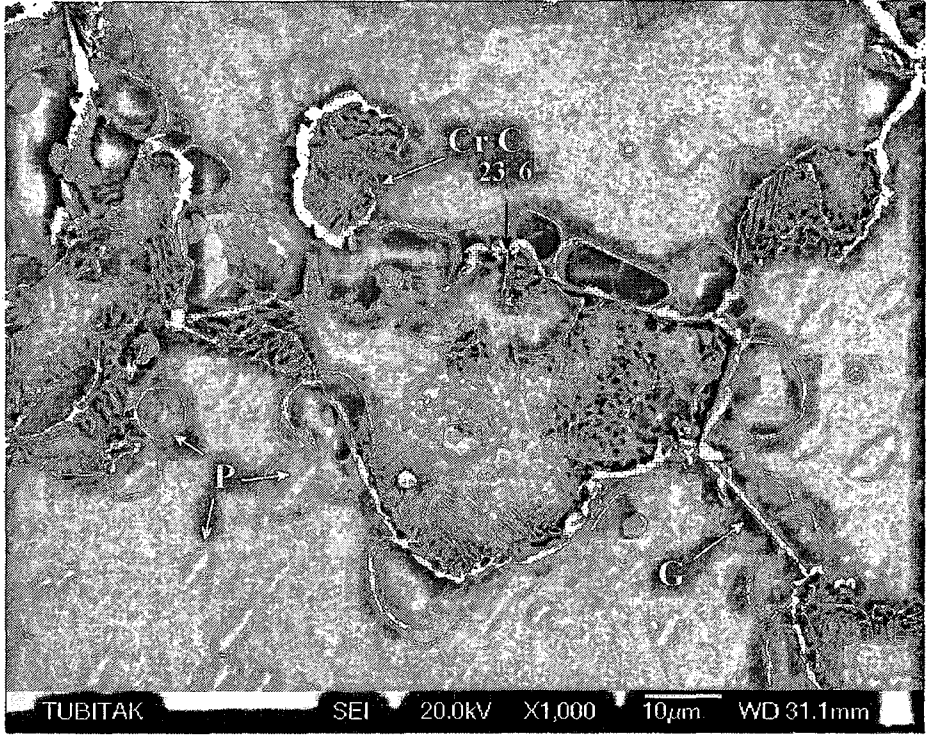
a



Şekil 7.1. 180 dakika ısıtım işlem görmüş alaşımsız numunenin a- SEM fotoğrafı b- EDS analizi (X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, P:Oyuk, I: İnkluzyonlar)

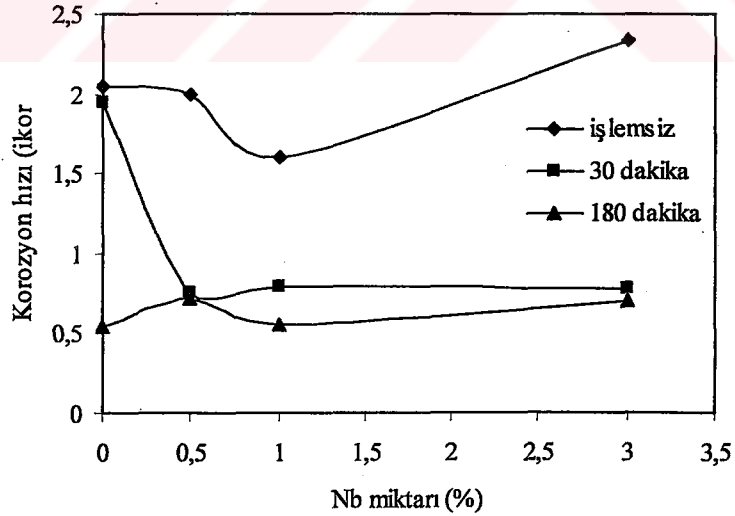


Şekil 7.2. 180 dakika ısıtım işlem görmüş % 3 niyobiyumlu numunenin a- SEM fotoğrafı b- EDS analizi



Şekil 7.3. Isıl işlemsiz alaşımsız numunenin SEM fotoğrafı (X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, P:Oyuk, I: İnkluzyonlar)

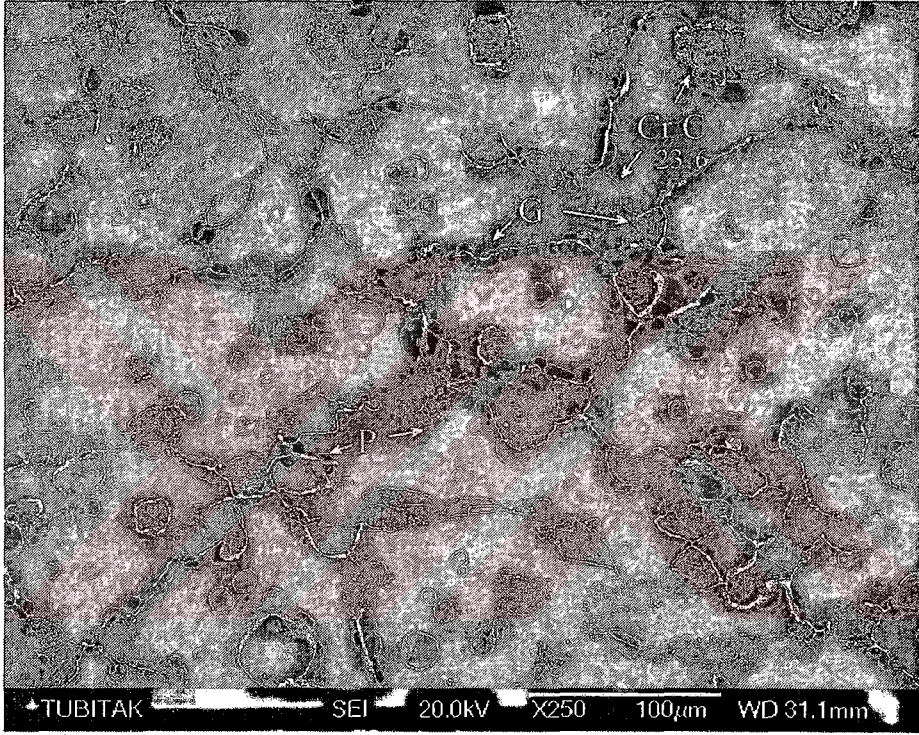
AC İmpedans teknikleri kullanılarak niyobyumlu ve niyobyumlu numunelerle yapılan deneylerin sonuçları Şekil 7.4'te verilmiştir.



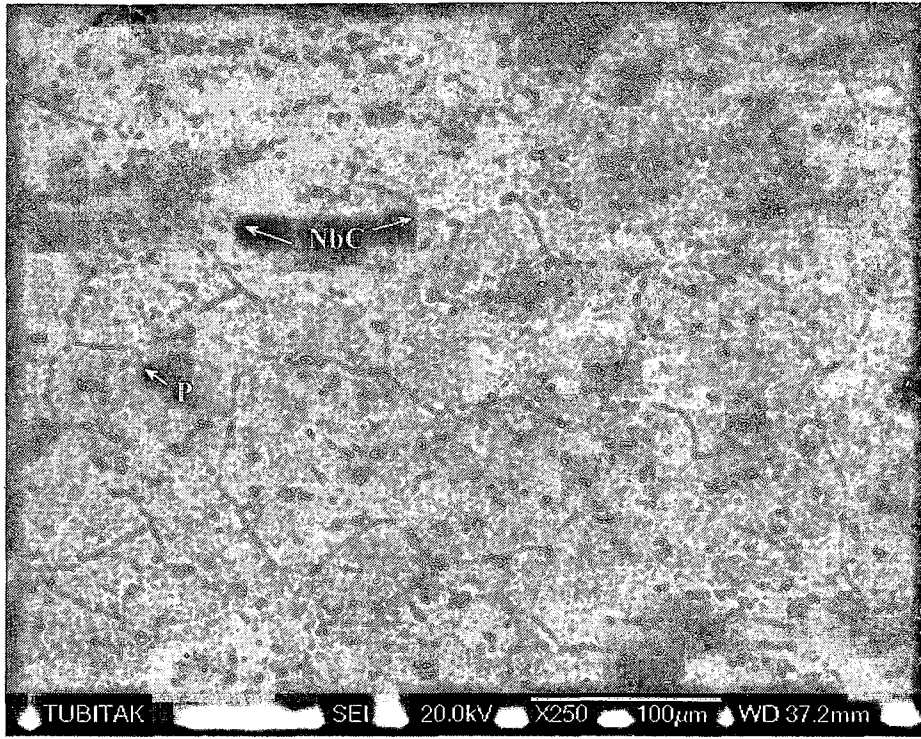
Şekil 7.4. Niyobyum miktarı ile korozyon hızı değişimi

S7 numunesinde ısıt işlemler şartlarına göre korozyon hızları karşılaştırıldığında en yüksek değerin ısıt işlemsiz numunede olduğu gözlenmiştir. 180 dakika homojenleştirilmiş numunede

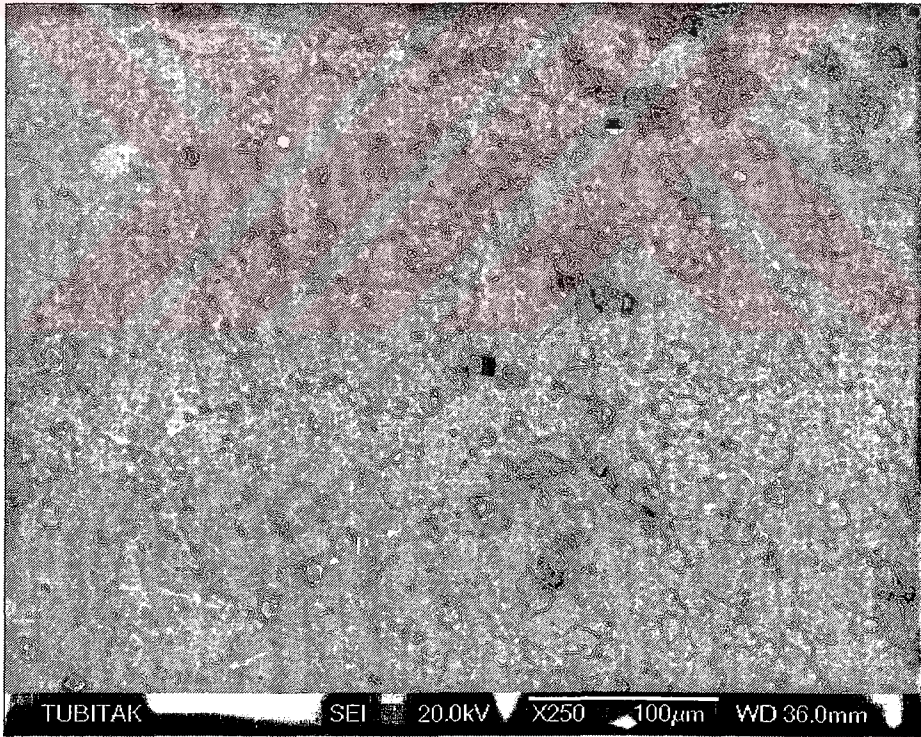
ise en düşük korozyon hızı tespit edilmiştir. 30 dakika homojenleştirilmiş numunenin korozyon hızının işlemsiz numuneyle aynı olduğu söylenebilir. Elde edilen bu sonuçlar içyapı ve iç gerginliğe göre açıklanabilir. Isıl işlemsiz S7 numunesinde, karbürlerin çevresi iç gerilimin ve enerji seviyesinin en yüksek olduğu bölgeler olduğundan ve alaşım segregasyonu bulunduğundan yüksek korozyon hızına sahiptir. Nb ilavesi ile korozyon hızı azalmakla birlikte % 3.0 Nb ihtiva eden numunenin korozyon hızında artma görülmektedir. Çünkü Nb, $M_{23}C_6$ karbürlerinin oranını azaltmakla birlikte σ fazının oranını ve NbC oranlarını artırmıştır (Hong ve diğ., 1997) Buna bağlı olarak, süreksizlik artmıştır. Bu durum karşılaştırmalı olarak Şekil 7.5' de verilmiştir. Şekil 7.5 c' de koruyucu tabakanın varlığı tespit edilmiştir.



a



b



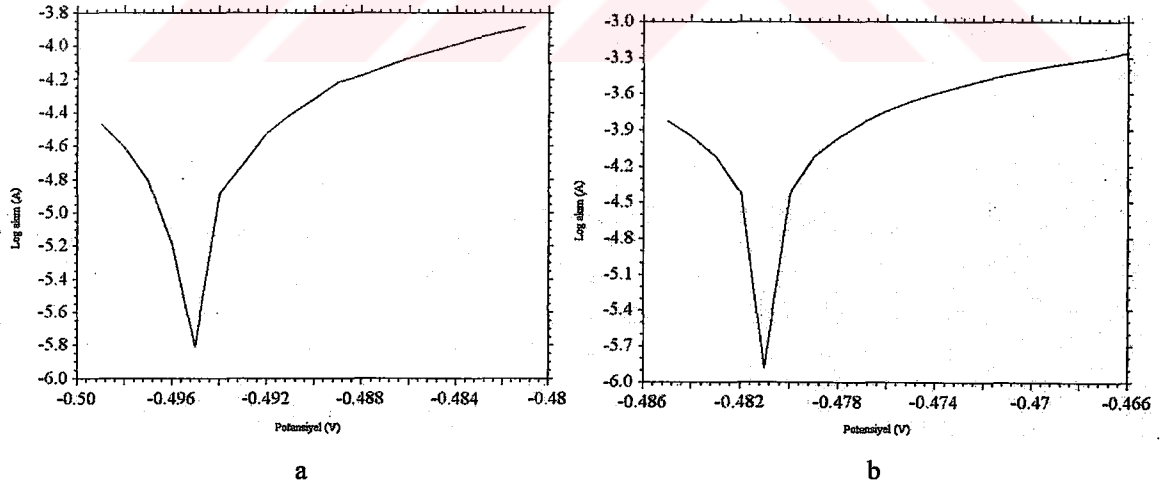
c

Şekil 7.5. a- Isıl işlemsiz 360 dakika korozyona maruz kalmış S7 numunesi b- Isıl işlemsiz 360 dakika korozyona maruz kalmış S3 numunesi c- Isıl işlemsiz korozyona maruz kalmış S6 numunesi (X:koruyucu tabaka, , P:Oyuk, I: İnkluzyonlar, G: Tane sınırı)

30 dakika homojenleştirilmiş numunede, korozyon hızının yüksek olmasının sebebi $M_{23}C_6$ karbürlerinin yeteri kadar çözünmemesine bağlanabilir. Ayrıca, 30 dakika homojenleştirilen malzeme, hızlı soğutulduğundan, uzamış olan matris büzülecektir. Bu büzülme, yapıdaki çözülmeyen karbürlere baskı yapacak, fakat kıramayacaktır. Bu yüzden burada iç gerilimler oluşacaktır. $M_{23}C_6$ ' ların çentik etkisi sebebiyle gerilmeler yoğunlaşacaktır. Oluşan bu iç gerilmeler korozyonu artıracaktır (Erbil, 1985). Bundan dolayı korozyon hızı yüksektir. Nb elementinin ilavesi ile korozyon hızı büyük oranda düşmüştür. Nb elementi $M_{23}C_6$ karbürlerini azalttığından dolayı homojenleştirme sonunda bu oran düşmüş bu yüzden de korozyon hızı azalmıştır.

180 dakika homojenleştirme işlemi görmüş numunelerde, Nb' lu ve Nb' suz numunelerin korozyon davranışı arasında büyük fark gözlenmemiştir. 180 dakika homojenleştirme ile korozyon hızını olumsuz etkileyen $M_{23}C_6$ karbürleri, σ fazı ve alaşım segregasyonu ve Nb_2C gibi korozyonu artırıcı sebepler ortadan kalkmıştır (Peters, 2002). Dolayısıyla Nb elementinin korozyon hızını azaltıcı yönde etkilediği şartlar bulunmadığından dolayı korozyon hızında değişim görülmemiştir.

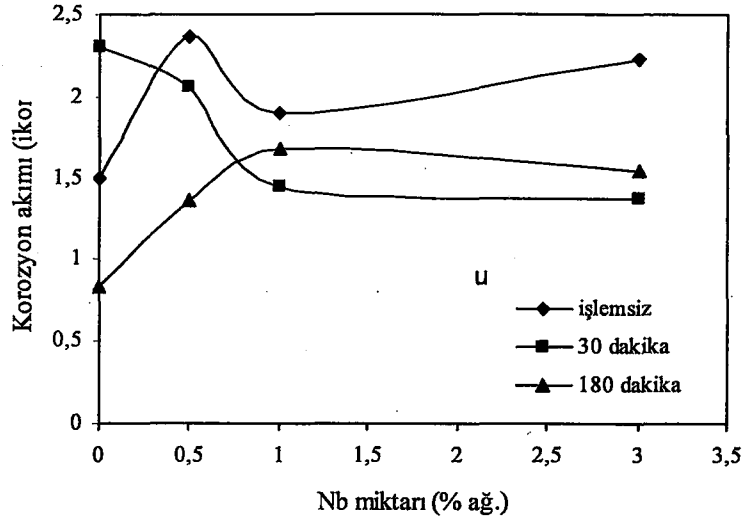
AC impedans tekniği ile elde edilen deney sonuçlarından en yüksek ve en düşük korozyon hızını veren iki numuneye ait Tafel eğrileri Şekil 7.6 a, b' de sırası ile verilmiştir. Bu şekle göre, 180 dakika ısıtılmış işlem görmüş S7 numunesi daha yüksek potansiyelde polarize olduğundan korozyon direnci ısıtılmış işlemsiz S3 numunesine göre daha yüksektir. Ayrıca, anodik polarizasyon eğrisi üzerindeki kırıklar koruyucu tabakanın yüzeyden koptuğunu göstermektedir.



Şekil 7.6. a- 180 dakika ısıtılmış işlem görmüş S7 numunesi b- Isıtılmış işlemsiz S3 numunesi

7.1.2. H₂SO₄ çözeltisi içindeki niyobyumlu numunelerin korozyon davranışı

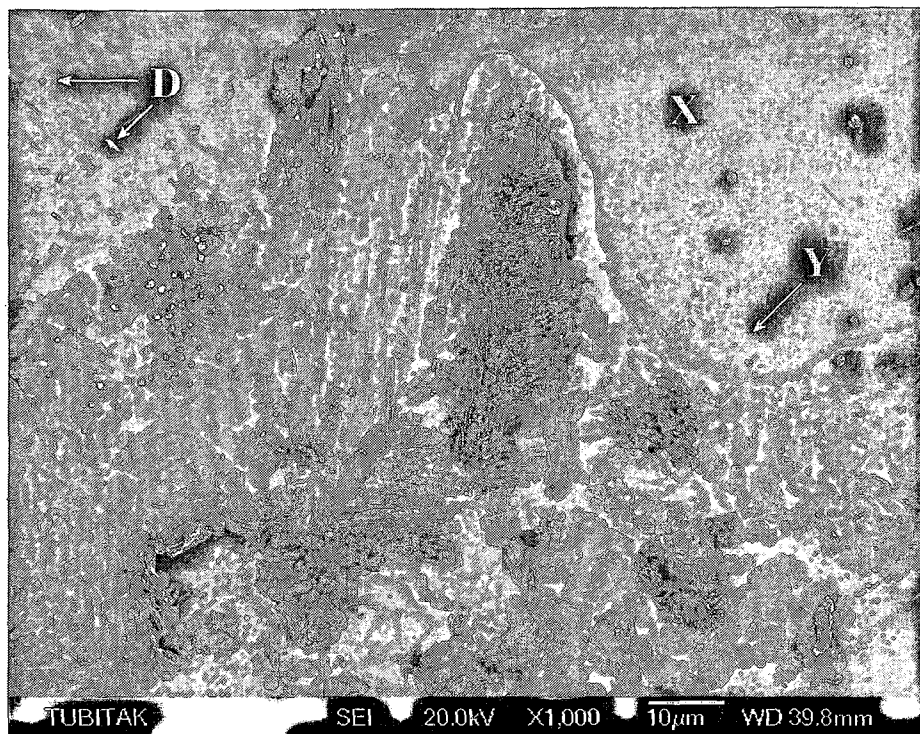
AC İmpedans tekniği ile elde edilen korozyon deney sonuçlarından elde edilen korozyon akımı Nb miktarı ilişkisi Şekil 7.7' de verilmiştir.



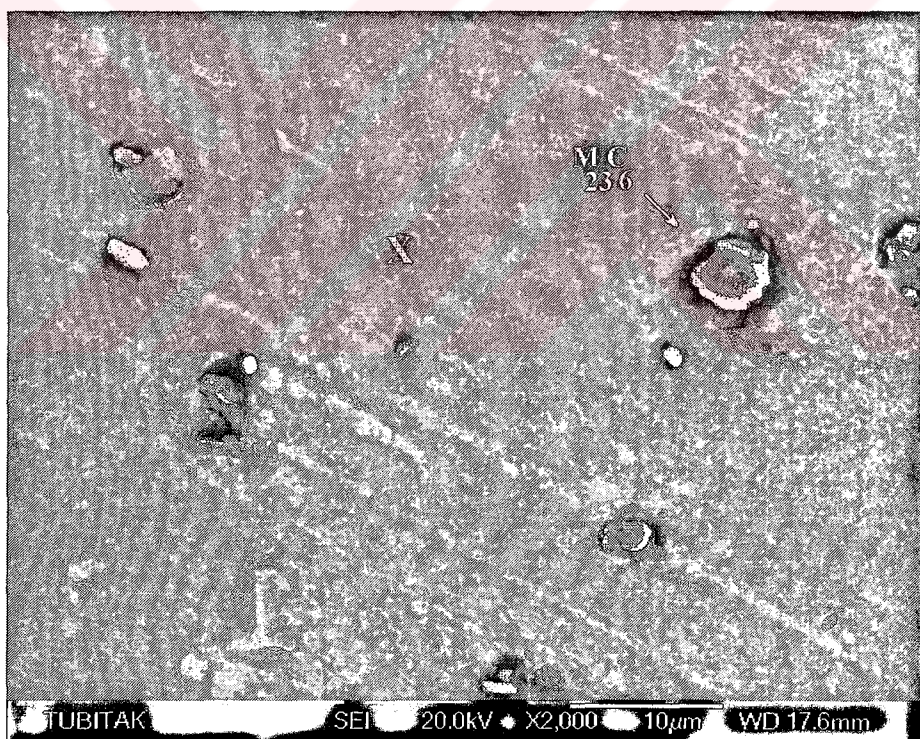
Şekil 7.7 Numunelerin niyobyum miktarına göre korozyon akımları

Şekilden görüleceği gibi, Nb katkısız numunelerin korozyon hızları karşılaştırıldığında, en düşük korozyon hızının 180 dakika homojenleştirilen numunede elde edilmiş ve en yüksek korozyon hızının da, 30 dakika homojenleştirilmiş numunede gözlenmiştir. Isıl işlem yapılmamış S7 numunesinin korozyon hızı ise her iki numunenin korozyon hızları arasında bulunmuştur.

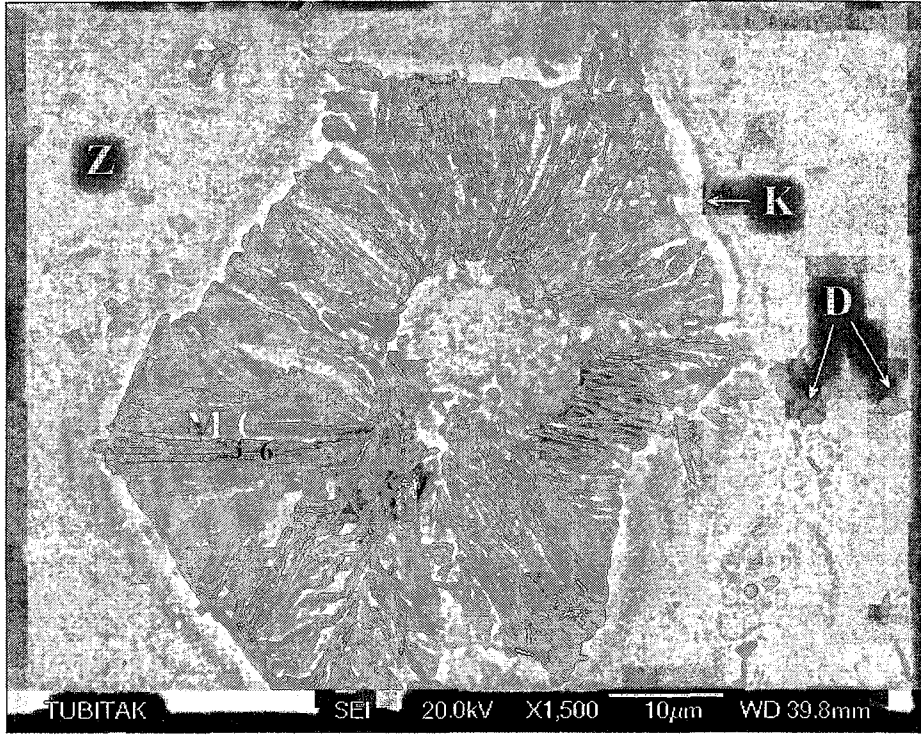
Isıl işlem yapılmamış S7 numunesinde, tane sınırı çökeltilerinden ve tane sınırından hızla ilerleyen korozyon, numunede büyük ağırlık kaybına sebep olmaktadır. Bu numunede korozyon, Şekil 7.8 a ve c' den görüleceği gibi, tane sınırı çökeltilerinden, çökelti parçacıklarının kopması şeklinde ilerlemektedir. Tane sınırında ise, alaşım segregasyonu sebebiyle korozyon gözlenmektedir. Özellikle, M₂₃C₆' lar, korozyonu, numunelerin iç kısmına doğru ilerlettiğinden dolayı, yüzeyde oluşan koruyucu tabakanın etkisi azalmaktadır. Bu durum Şekil 7.8. a, b, ' de verilmiştir.



a



b



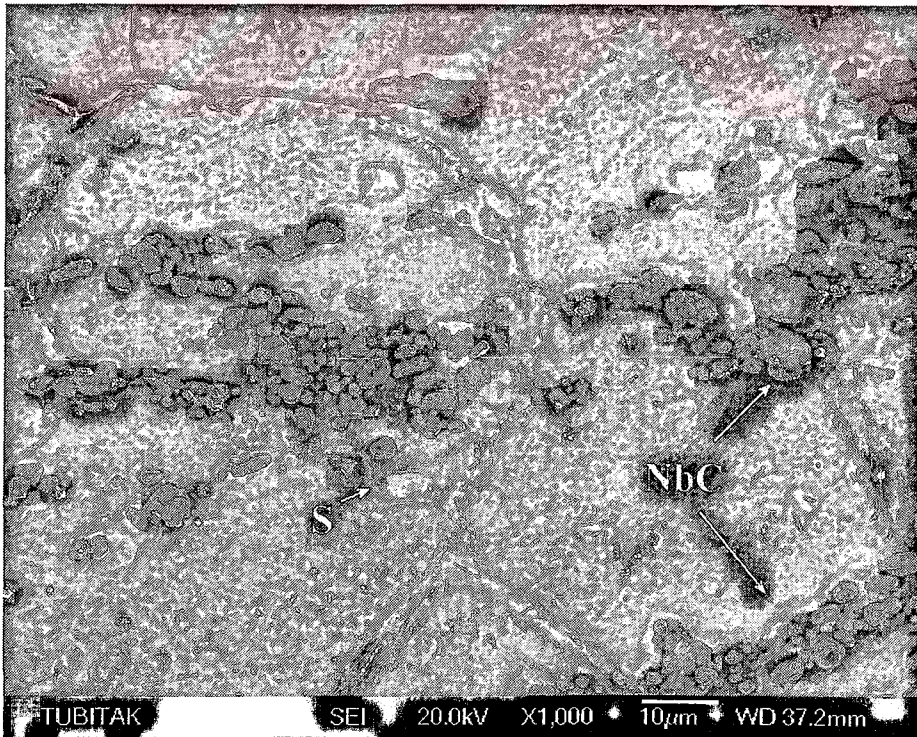
Şekil 7.8. a-Isıl işlemsiz 360 dakika korozyona maruz 7 nolu numune b 180 dakika ısıtılmış 30 dakika korozyona maruz kalmış 7 nolu numune c. Isıl işlemsiz 360 dakika korozyona maruz 7 nolu numune (X: koruyucu tabaka, D:Döküntüler, K: Tane sınırı korozyon,)

Nb ilave edilmemiş numunelerde, en iyi sonucun 180 dakika homojenleştirilmiş numunede elde edilmesinin sebebi, Şekil 7.8 c' de görüldüğü gibi, uygulanan homojenleştirme işleminin $M_{23}C_6$ karbürlerini büyük oranda azaltmasıdır. Bunun yanı sıra; yapıda σ fazı tamamen giderilmiştir. Alaşım segregasyonu diğer numunelere göre çok daha azalmıştır. Koruyucu tabaka daha etkilidir. Şekil 7.8. b' de görüldüğü gibi, ısıtılma işleminden sonra kalan çökeltiler etrafında, sınırlı bölgede korozyon etkili olmuştur.

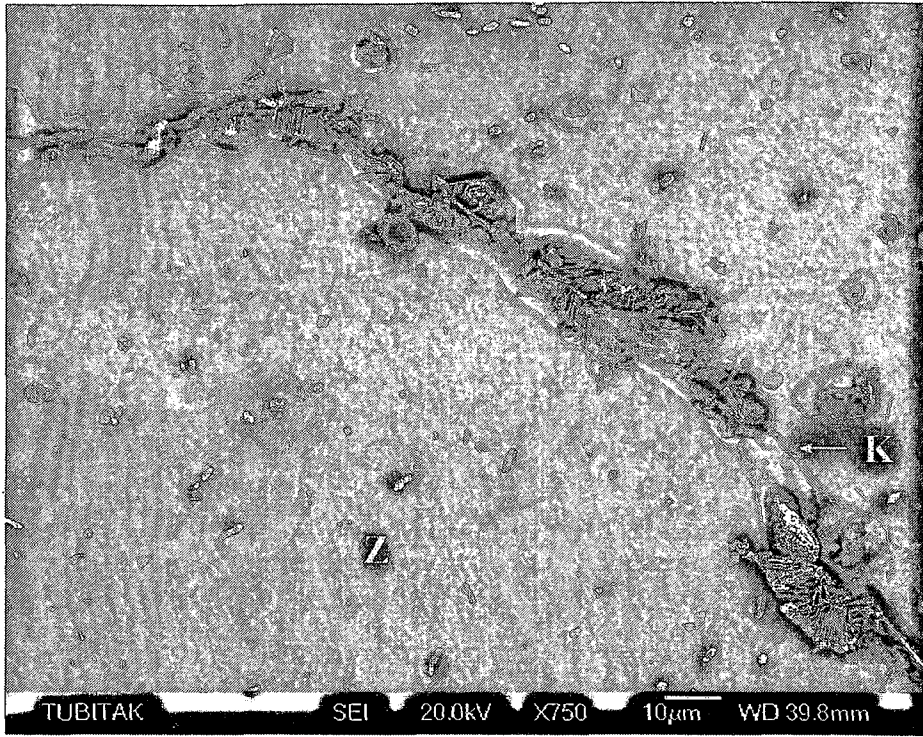
Bu numunelerde en yüksek korozyon hızı 30 dakika homojenleştirilmiş numunede gözlenmesi iki sebebe bağlanabilir: Birinci sebep, bu numunelerde, σ fazı ve $M_{23}C_6$ karbürlerinin bir kısmı çözülmüştür. Bu yolla matrise geçen alaşım elementlerinin tane içinde homojen olarak dağılabilmesi için tavlama zamanı yeterli olmadığından, alaşım segregasyonu olacaktır. Bu durumun da korozyon hızının artmasına sebep olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, 30 dakika homojenleştirilen malzeme, hızlı soğutulduğundan, uzamış olan matris büzülecektir. Bu büzülme, yapıdaki çözülmeyen karbürlere baskı yapacak, fakat kıramayacaktır. Bu yüzden burada iç gerilmeler oluşacaktır. $M_{23}C_6$ karbürlerinin çentik etkisi sebebiyle gerilmeler yoğunlaşacaktır. Oluşan bu iç gerilmeler korozyonu artıracaktır (Erbil, 1984).

Homojenleştirme ısııl işlemi yapılmamış, Nb eklenmiş numunelerde en iyi sonuç % 1 Nb ihtiva eden numunede elde edilmiştir. En kötü sonuç ise, % 0.5 Nb' lu numunede gözlenmiştir. % 0.5 niyobyumlu numunede korozyon hızının yüksek olmasının sebebi, σ fazı, NbC ve $M_{23}C_6$ karbürleri etrafında alaşım segregasyonunun olmasına bağlanabilir. (Kuzucu ve diğ., 1997). Niyobyum miktarının % 1'e artması ile $M_{23}C_6$ karbürlerinin miktarı, % 0.5 niyobyumlu numuneye oranla daha fazla azaltılmaktadır. Bu sonuç; $M_{23}C_6$ karbürlerinin sebep olduğu alaşım segregasyonunun korozyon hızında daha etkili olduğunu göstermektedir. Niyobyum miktarının % 3' e artmasıyla korozyon hızının da arttığı görülmüştür. Bu artışın sebebi, Nb' un σ fazının oluşumunu teşvik etmesi ve bu fazın oranını artırmasına bağlanabilir (Kuzucu ve diğ., 1987).

Homojenleştirme ısııl işleminin Nb' lu numunelerde olumlu etki yaptığı Şekil 7.7' de görülmektedir. Buna karşılık, denenen bütün numuneler arasında, en iyi sonuç, 180 dakika homojenleştirilmiş (S7) numunesinde elde edilmiştir. Ancak, 180 dakika ısııl işlem görmüş numuneler kendi aralarında karşılaştırıldığında, Nb eklenmesinin korozyon hızını arttırdığı gözlenmiştir. Bu; Nb ilave edilmemiş numunede korozyonun yalnızca $M_{23}C_6$ karbürlerinin etrafında ortaya çıkarken (Şekil 7.9a), niyobyumlu numunelerde tane sınırı ve yüzeye dağılmış NbC etrafında cereyan etmesi ve NbC' lerin yüzeyden ayrılması ile izah edilebilir (Şekil 7.9b). Ayrıca, deney süresinin kısa olmasından dolayı, korozyon, $M_{23}C_6$ karbürleri tarafından malzemenin içlerine doğru fazla miktarda taşınmamıştır.



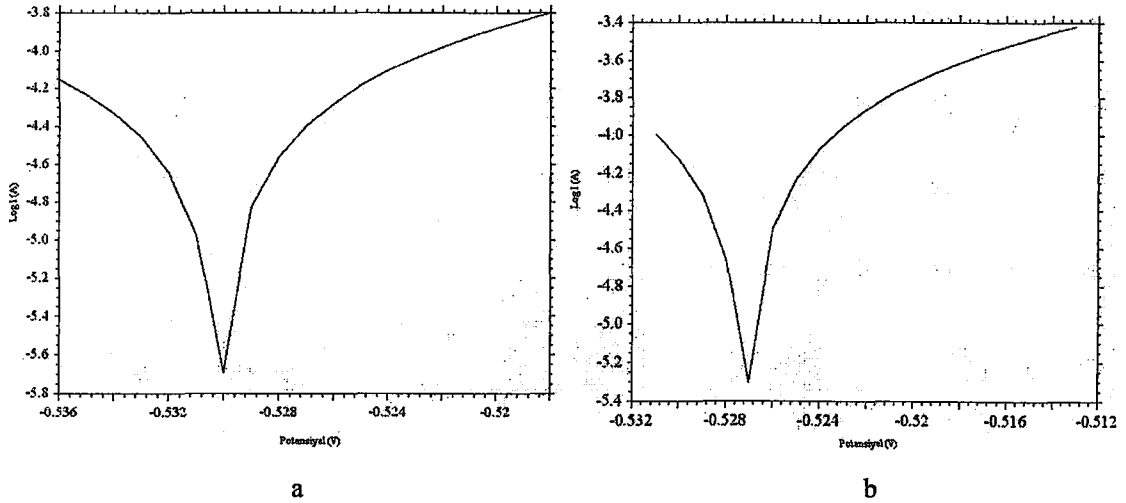
a



b

Şekil 7.9. a Isıl işlemsiz 360 dakika korozyona maruz kalmış 6 nolu numune
b Isıl işlemsiz 360 dakika korozyona maruz kalmış 7 nolu numune
(Z: Koruyucu Tabakadan geriye kalan yüzey, S: Ayrılan NbC' den geriye kalan boşluk)

AC impedans tekniği ile korozyon hızları araştırılan bütün numuneler arasında en iyi ve en kötü sonucu veren numunelere ait Tafel eğrileri Şekil 7.10 a ve b de gösterilmiştir.

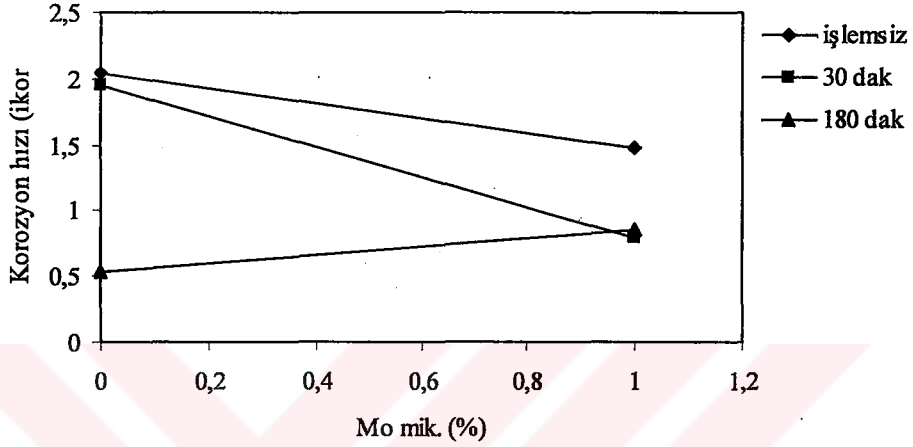


Şekil 7.10. a- 180 dakika ısıtılmış S7, b- Isıl işlemsiz S6 numunelerine ait Tafel eğrileri

Şekil 7.10 a' dan görüldüğü gibi S7 numunesinin korozyon potansiyeli 7.10 b' deki S7 numunesine ait korozyon potansiyelinden daha yüksektir. Bu da, 180 dakika ısıtılma işlemi görmüş S1 numunesinin daha yüksek potansiyelde polarize olduğu anlamına gelmektedir.

7.1.3. Klorik asit içindeki % 1 molibdenli çeliğin korozyon davranışı

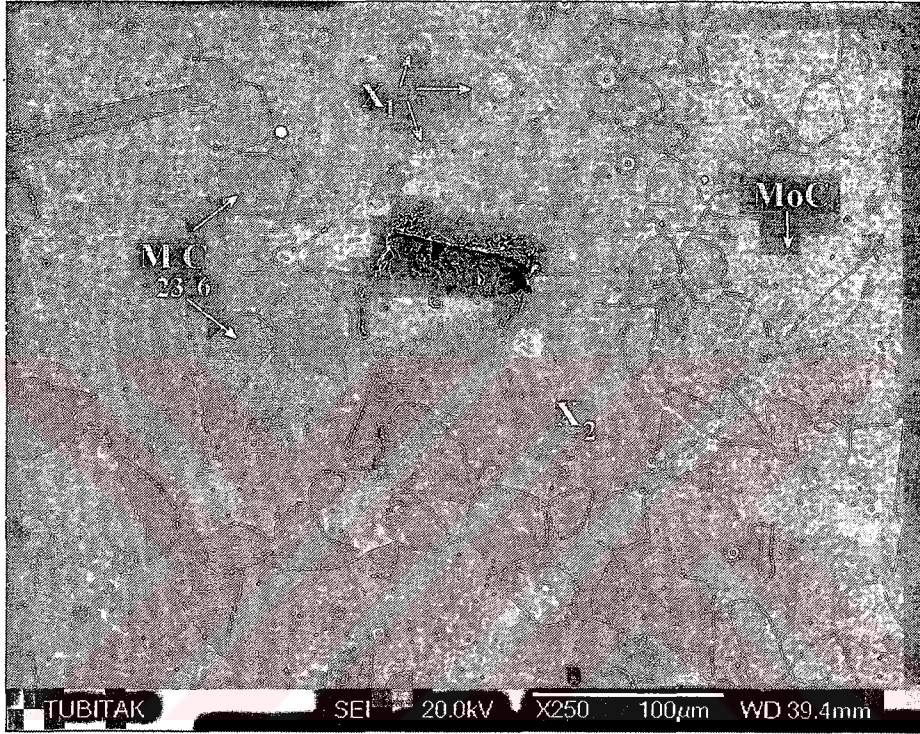
Her iki grup numunelerin hidroklorik asit içerisinde AC impedans tekniği ile elde edilen korozyon hızı-Mo miktarı ilişkisi Şekil 7.11' de verilmiştir.



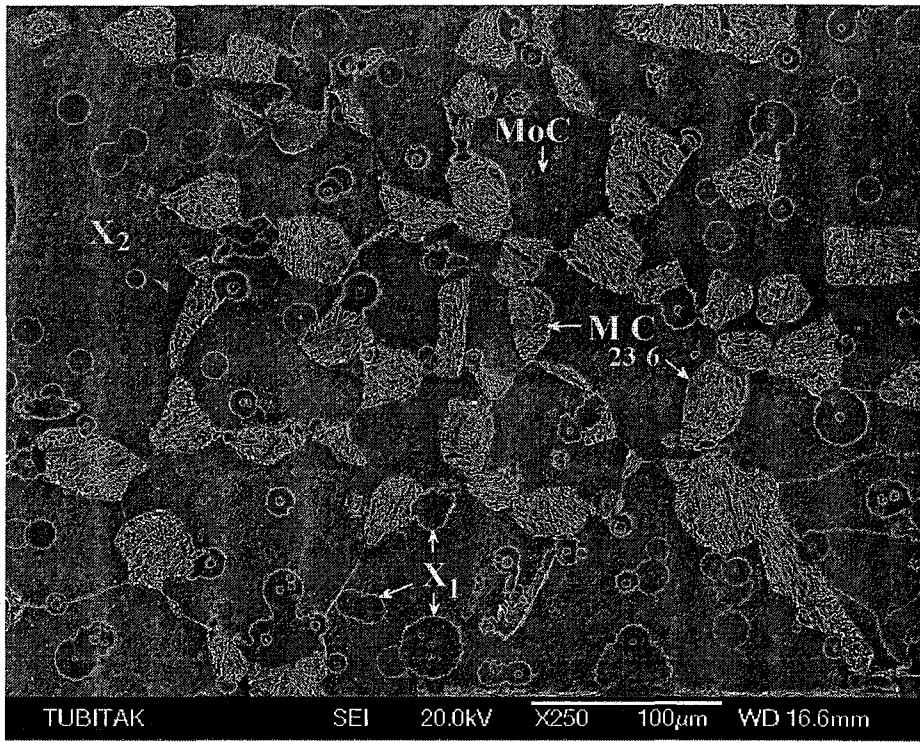
Şekil 7.11. S4 ve S7 numunelerinin Klorik asit çözeltisindeki korozyon hızları

Şekilden görüldüğü gibi en yüksek korozyon hızı, ısıtılma işlemi görmemiş S7 numunesinde gözlemlenmiştir. Yarım saatlik homojenleştirme ısıtılma işleminin S7 numunesinin korozyon hızında etkili olmadığı söylenebilir. Çünkü her iki durumda yapıda $M_{23}C_6$ karbürleri bulunmaktadır. Yukarıda anlatıldığı gibi, bu karbürler oyuk korozyonu için elverişli ortam sağlar. S4 numunesinde, 180 dakikalık homojenleştirme işlemi, korozyon hızını yaklaşık dört kat düşürmüştür. Bu düşüşün sebebi, $M_{23}C_6$ karbürlerinin çok büyük oranda çözünmesidir (Kuzucu ve diğ., 1998). Isıtılma işlemi görmemiş ve 30 dakika ısıtılma işlemi görmüş S4 numunesinde, $M_{23}C_6$ bulunmasına rağmen, korozyon hızı, Mo ilavesiyle önemli miktarda azalmıştır. Bu sonuçlara göre, Mo elementi, korozyon direnci üzerine olumlu etki yapmıştır. Bu olumlu etkinin oranı, 30 dakika homojenleştirme ile daha fazla artmıştır. Mo ilavesi ile numune yüzeyinde oluşan koruyucu tabakanın $M_{23}C_6$ karbürlerinin üzerinde de olduğu yapılan SEM çalışmalarında gözlemlenmiştir. Şekil 7.12 a' da bu durum görülmektedir. Çünkü, Mo ilavesi ile $M_{23}C_6$ karbürlerinin içerisinde Mo bulunmaktadır ve karbürün açık formülü $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$ şeklindedir. Bu karbürün deney süresince koruyucu tabaka tarafından korunması, karbürün oyuk korozyonu etkisini zayıflatmaktadır. Ancak, bu tabaka, uzun süreli deneylerde, Şekil 7.12 b' de gösterildiği gibi bozulmaktadır. Bütün yüzeyde oluşan koruyucu tabakanın oluşma ve bozulma hızı, korozyon

hızını belirlemektedir. Molibdenin olumlu etkisine, önceki çalışmalarla da açıklamalar getirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalara göre; Mo lokal korozyon esnasında, yeniden pasifleşmeye yardım ederek, aktif metalin çözünme hızını azaltmaktadır. Aktif çözünme hızının azalmasının sebebi, aktif çözünme kinetiklerinin azalması, molibdence zengin tuz tabakasının çoğalması veya tuz tabakasının çözünebilirliğinin azalmasıdır. Bu sayede oluşan korumanın metal yüzeyinden Mo absorblanmasından kaynaklandığı öne sürülmüştür (Vignal ve diğ., 1999).



a

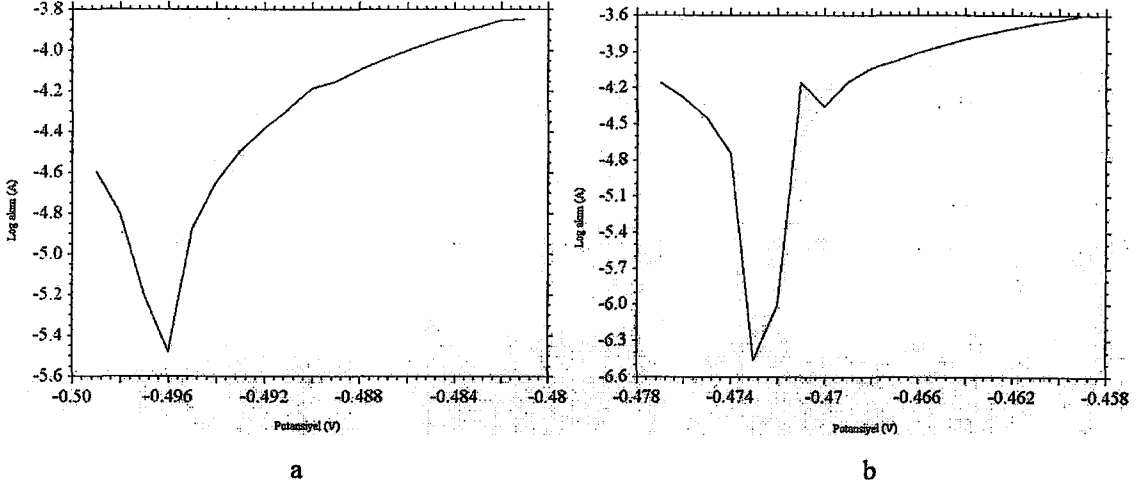


b

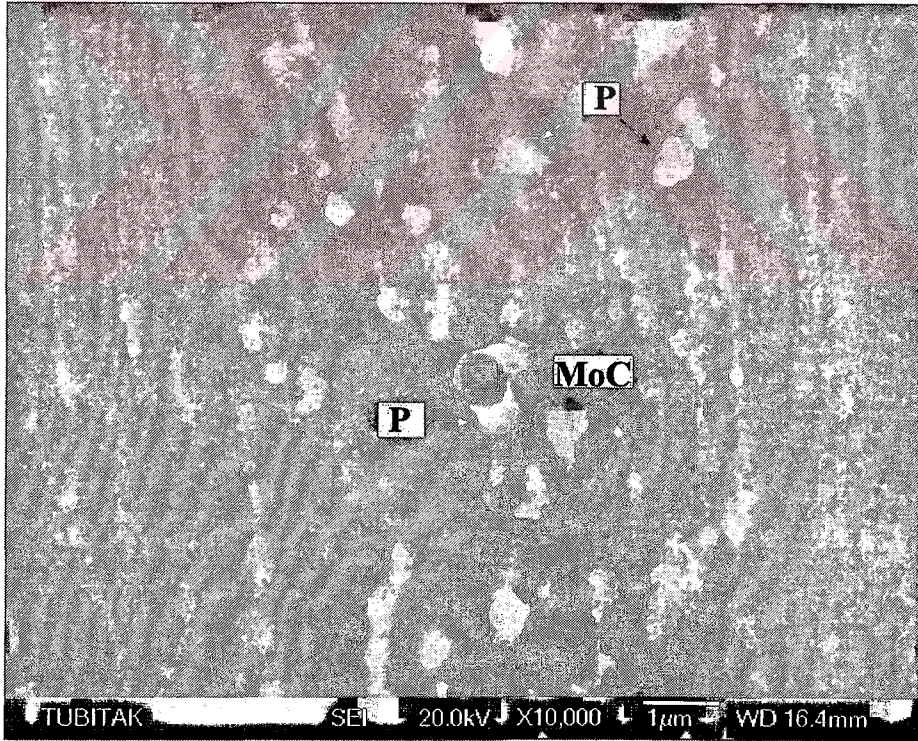
Şekil 7.12. a- 30 dakika ısıtılmış 30 dakika korozyona maruz kalmış S4 numunesi. b- 30 dakika ısıtılmış 360 dakika korozyona maruz kalmış S4 numunesinin SEM fot. (X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka)

Deney numunelerinden, homojenleştirilmemiş numunelerin matrisinde % 0.87 Mo, homojenleştirilmiş numunelerde ise, % 0.70 Mo (Kuzucu ve diğ., 1998) bulunması yukarıda belirtilen reaksiyonların gerçekleşmesine imkan sağlar. Ayrıca, Mo, homojenleştirilmemiş ve yetersiz homojenleştirilmiş numunelerde $M_{23}C_6$ karbürlerini azaltarak, oyuk korozyonu için avantaj oluşturur. 180 dakika yapılan ısıtılmış işlem sonucu alaşımsız numunenin korozyon hızında çok büyük azalmalar tespit edilmiştir. Bu; uygulanan homojenleştirme işleminin $M_{23}C_6$ karbürlerini büyük oranda azaltmasından dolayıdır. Bunun yanı sıra; yapıda σ fazı giderilmiştir. Alaşım segregasyonu diğer numunelere göre çok daha azalmıştır. Yani korozyona sebep olan düzensizlikler büyük oranda ortadan kalkmıştır. % 1 Mo ilavesi ile korozyon hızında artma gözlenmiştir. Bunun sebebi homojenleştirme sırasında korozyonu artıran $M_{23}C_6$, σ fazı çözülmüş ise de matriste bulunan Mo sebebiyle yeni MoC' ler oluşmuştur. MoC' ler Şekil 6.12' de gösterilmiştir. Matristeki molibden miktarının % 0.70' e düşmesi bunu göstermektedir (Kuzucu ve diğ., 1998). MoC' ler düzensizlikleri oluşturduklarından dolayı korozyon hızını artırmıştır (Erbil, 1985). Ayrıca Mo komplekslerinin bulunduğu yerlerden ayrılarak korozyonu tekrar başlatmış olma ihtimali vardır. Şekil 7.13' teki 180 dakika ısıtılmış S4 ve S7 numunelerinin Tafel eğrilerinden bu durum görülmektedir. Şekil 7.13 b' deki anodik

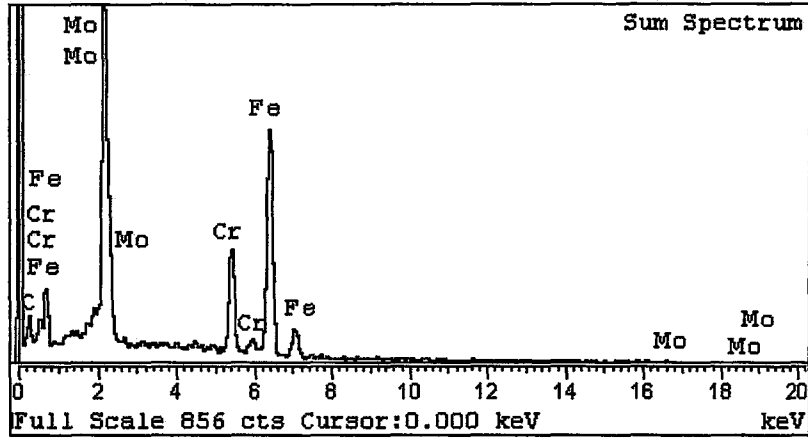
polarizasyon eğrisi üzerindeki pik bu kopmaların göstergesidir. Şekil 7.14' te MoC' ün sebep olduğu oyuk korozyonu ve EDS analizi gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre % 1 Mo içeren ferritik paslanmaz çeliğin uzun süreli homojenleştirme yapmanın korozyon davranışını olumlu yönde etkilemediği görülmüştür.



Şekil 7.13 a- 180 dakika ısıt işlem görmüş S4 b-180 dakika ısıt işlem görmüş S7



a

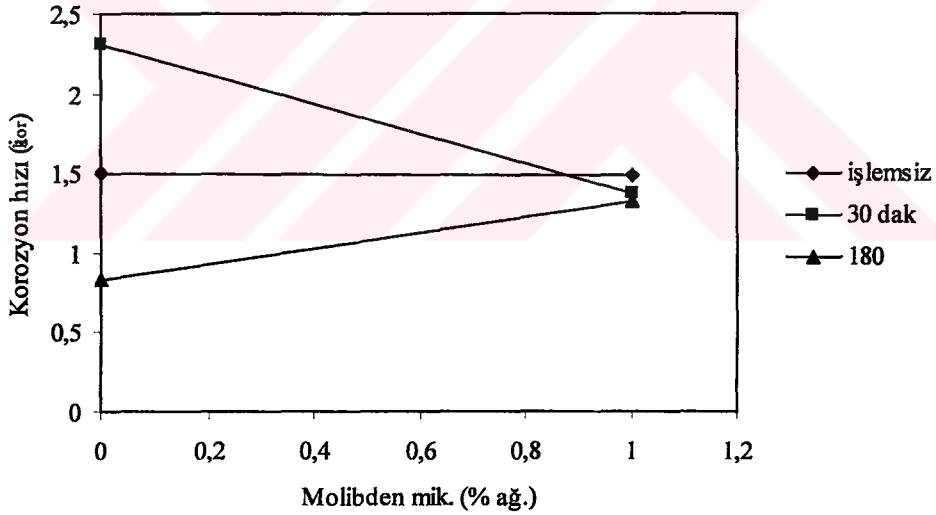


b

Şekil 7.14. a- 180 dakika ısıtılmış S4 numunesindeki oyuk korozyonu b- Oyuktan alınan EDS analizi (X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, P:Oyuk)

7.1.4. Sülfürik asit içindeki % 1 molibdenli çeliğin korozyon davranışı

S4 ve S7 numunelerin sülfürik asit içinde AC impedans tekniği ile tespit edilen korozyon hızları ise Şekil 7.15’ deki gibidir.



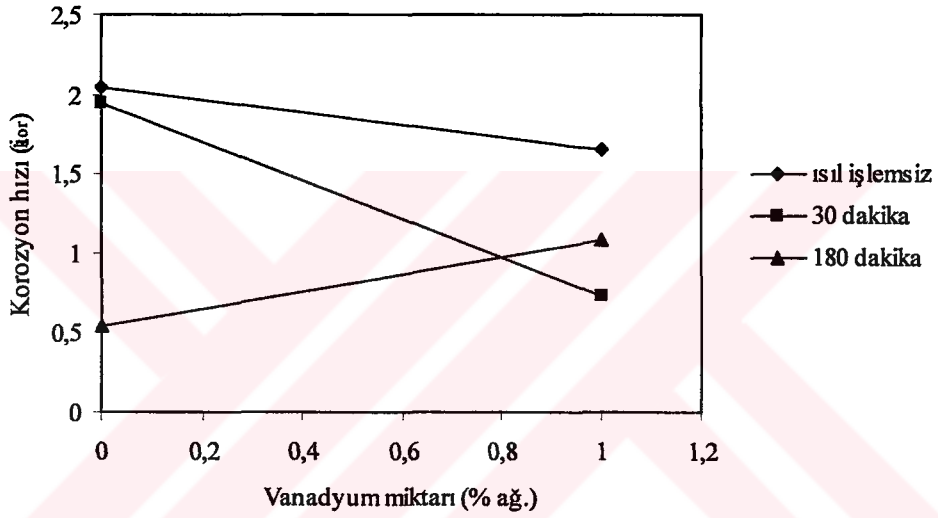
Şekil 7.15. S4 ve S7 numunelerinin sülfürik asit çözeltisindeki korozyon hızları

Bu çözelti içindeki korozyon hızlarından görüleceği gibi, Mo ilave edilmemiş numunelerde, homojenleştirme ısıtışının gerekli olduğu anlaşılmaktadır. Ancak, ısıtış işlem, % 1 Mo ihtiva eden numunelerin korozyon davranışlarında herhangi bir olumlu etki yapamamıştır. Dolayısıyla, bu çeliğe, % 1 Mo ilave edildiğinde, homojenleştirme ısıtış işlemine gerek kalmayacaktır.

S6 numunesinin her iki çözeltideki davranışları karşılaştırılacak olursa, şüphesiz klorik asit çözeltisi içinde daha dirençli olduğu görülmektedir. Bu, Cl^- iyonları ile kompleksler oluşturan molibdenin pasif filme katılarak koruma görevi üstlenmesinden kaynaklanmaktadır. Sülfürik asit ortamında ise, sülfat iyonları, yüzeydeki aktif alanları kapatmakla birlikte, çözülme hızları yüksek kompleksler oluşturdıkları için, korozyon hızı daha yüksek olmaktadır (Vignal ve diğ.,1999)

7.1.5. Klorik asit içindeki % 1 vanadyumlu numunenin korozyon davranışı

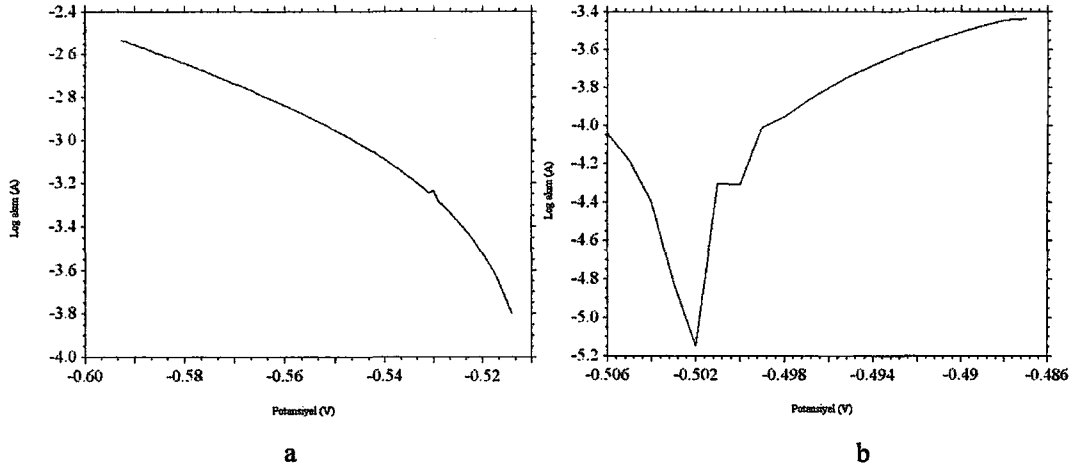
AC İmpedans teknikleri kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları Şekil 7.16' da verilmiştir.



Şekil 7.16. AC impedans tekniği ile elde edilen korozyon hızı (ikör)

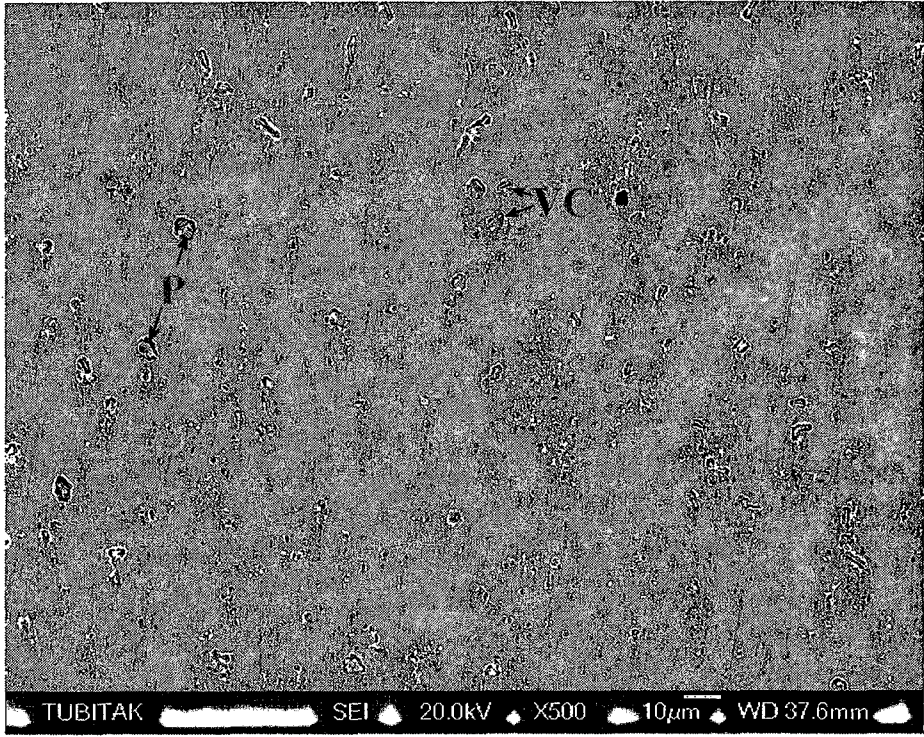
Şekilden görüldüğü gibi vanadyumsuz numuneler arasında en düşük korozyon hızı 1100°C ' de 180 dakika yapılan homojenleştirilmiş numunede belirlenmiştir. Isıtılmış ve 30 dakika ısıtılmış işlem görmüş numunelerin korozyon hızları biri birine yakındır. Bunların sebepleri yukarıda açıklanmıştır. % 1 oranında vanadyum ilave edilmiş ısıtılmış numunenin korozyon hızı az da olsa düşüktür. Bu olumlu etkinin sebebi, vanadyumun güçlü karbür yapıcı bir element olması ve M_{23}C_6 karbürlerini azaltmasıdır. Buna karşılık VC oluşturmaktadır. Bu durum Şekil 7.18 ve Şekil 7.19' da görülmektedir. Bu karbürler korozyon hızında M_{23}C_6 karbürleri gibi ileri derecede etkili olmamaktadır. Ancak vanadyum karbürlerin boyutları daha küçük olup M_{23}C_6 karbürleri gibi sürekli değildir. Ayrıca, vanadyum, Cl^- iyonları etkisiyle yüzeyde oluşan koruyucu tuz tabakasının çözülmesini engelleyerek korozyonu yavaşlatmaktadır (Ras ve diğ.,

2002). Bu; Şekil 7.17 a ve b' de görüldüğü gibi, vanadyumun çözünme kinetiklerinin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

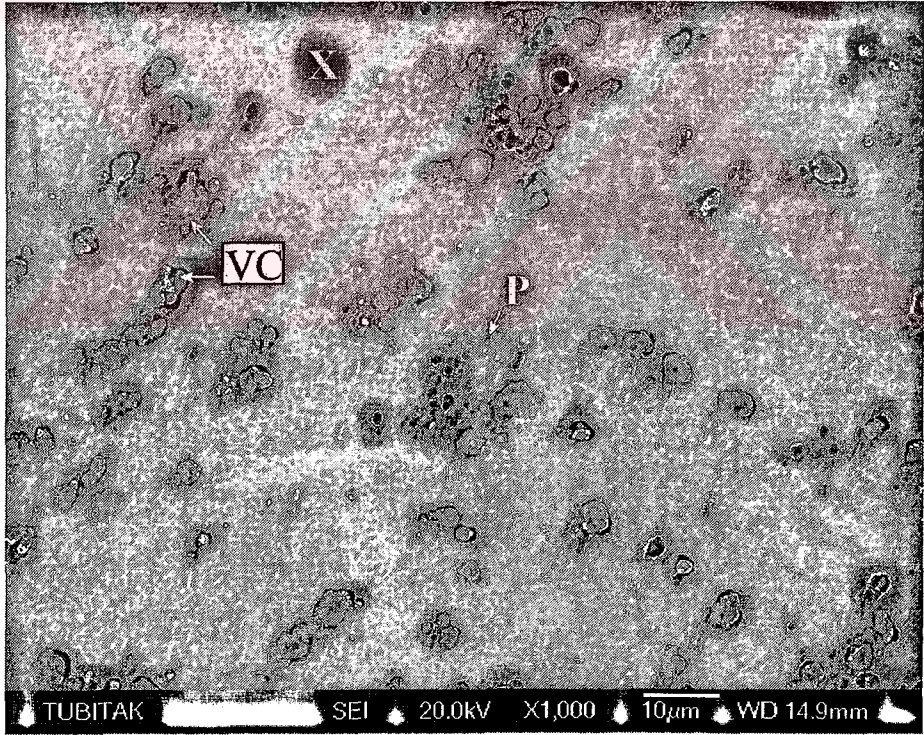


30 dakika ısıtıl işlem görmüş, vanadyumlu numunenin, korozyon hızı aynı ısıtıl işlemi görmüş, vanadyumsuz numunenin, korozyon hızından daha düşüktür. Çünkü, yukarıda belirtildiği gibi, vanadyum güçlü karbür yapıcı bir elementtir ve pasif tabakanın çözünme kinetiklerini düşürmektedir. $M_{23}C_6$ karbürlerini azaltıcı etkisi vardır. Vanadyum ve 30 dakika ısıtıl işlem korozyon hızını artıran $M_{23}C_6$ karbürlerini azaltarak, korozyon hızını düşürmüştür. Ayrıca, ısıtıl işlemin VC' lerin bir kısmının çözünmesine neden olduğu bilinmektedir. Bu sebeple, matristeki vanadyum miktarının % 0.68' den % 0.83 seviyesine çıktığı tespit edilmiştir (Kuzucu ve diğ., 1998). Dolayısı ile yapıdaki $M_{23}C_6$ ve VC oranı azalmıştır. Buna bağlı olarak, oyuk korozyonunu başlatan yapıların oranı azaltılmıştır Aynı zamanda, matriste artan V' lar yüzeyde oluşan tuz tabakasının çözünme kinetiğini düşürmektedir (Ras ve Pistorius., 2002) Ayrıca, ısıtıl işlemsiz % 1 V ihtiva eden numuneden daha düşük korozyon hızı sağlamıştır. Bu, V etkisiyle izah edilebilir.

% 1 vanadyumlu malzemeye uygulanan 180 dakika yapılan homojenleştirme ısıtıl işlemi korozyon hızını 2.5 kat artırmıştır. Çünkü, bu ısıtıl işlemle, matriste miktarı artan vanadyum, yapıda yeni VC şeklinde çökelmektedir ve mevcut vanadyum karbürleri büyötmektedir. Büyöyen karbürler oyuk korozyonunu teşvik etmektedirler. Bu durum Şekil 7.18' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden göröleceği gibi VC' ler irileşmiştir. Aynı zamanda, karbürler etrafında oyuklar gelişmekte ve Şekil 7.18' de göröldüğü gibi VC' ler yüzeyden ayrılmaktadır. Yüzeyde bulunan koruyucu tabaka da, bu karbürler etrafından bozulmaya başlamaktadırlar (Şekil 7.19).



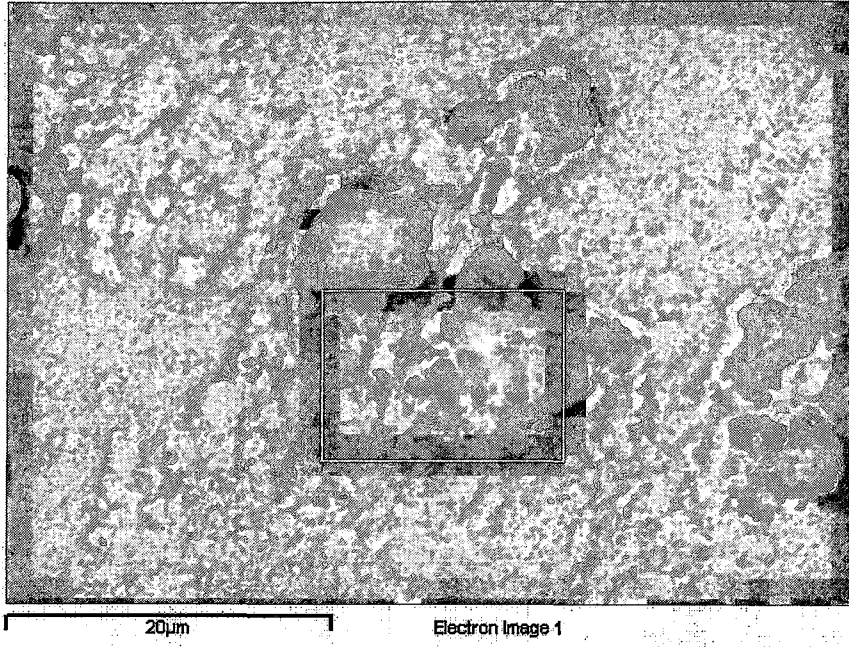
a



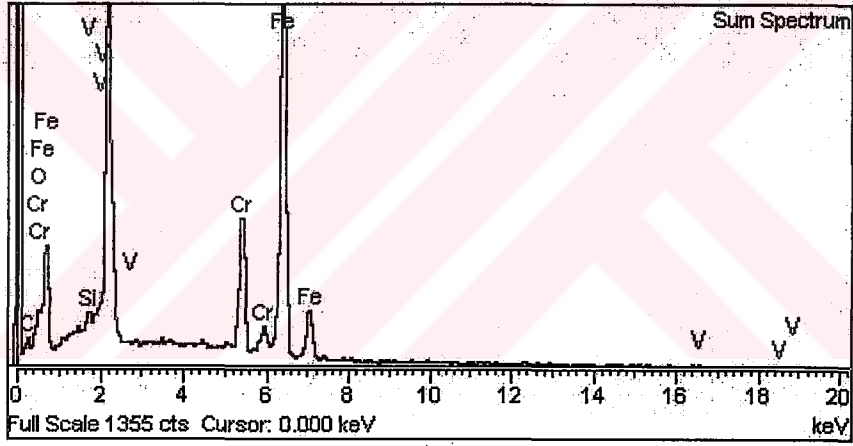
b

Şekil 7.18. a- Isıl işlemsiz S2 b- 180 dakika ısıtılmış S2 numunelerinin SEM fotoğrafları
(X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, P:Oyuk)

Ayrıca Şekil 7.19' da ısıtılmış ile irileşen VC' lerin SEM ve EDS analizleri verilmiştir.



a

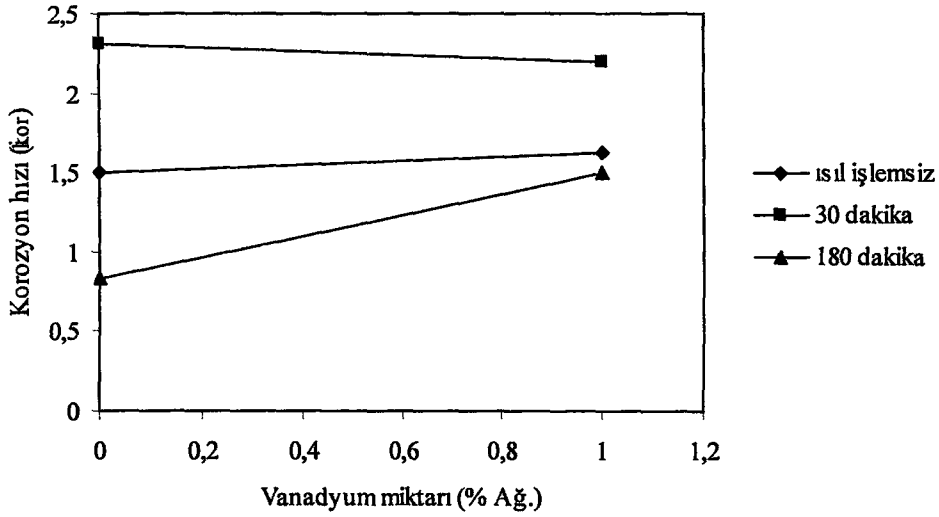


b

Şekil 7.19. 180 dakika ısıtıl işlem görmüş S2 numunesinin a-SEM fotoğrafı b-EDS analizi

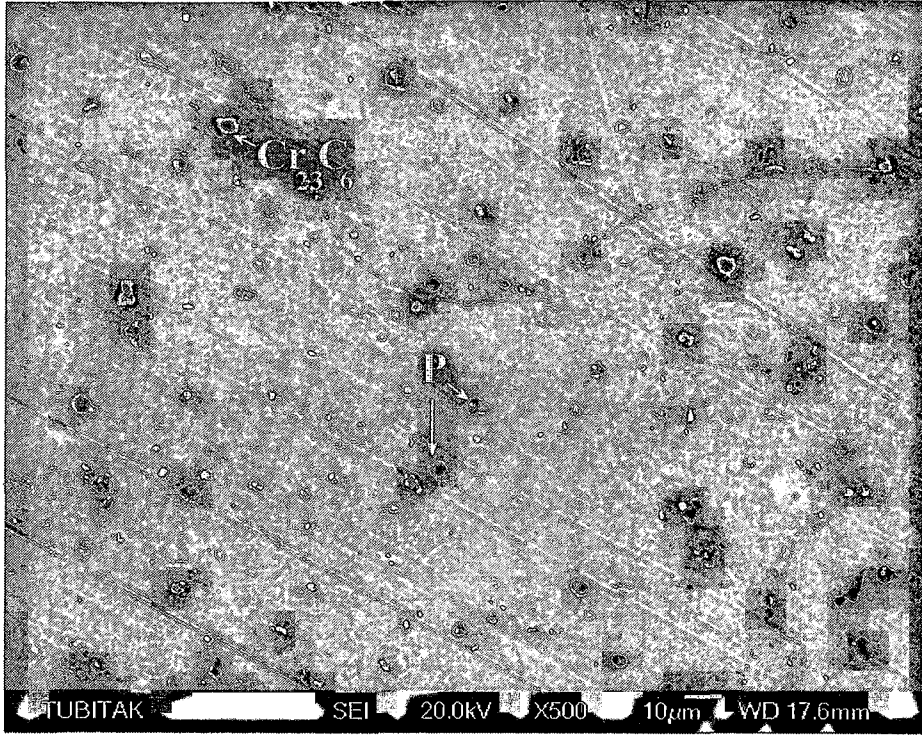
7.1.6. Sülfürik asit içindeki % 1 vanadyumlu numunenin korozyon davranışı

AC impedans tekniği ile elde edilen S2 ve S7 numunelerinin korozyon hızları Şekil 7.20’ de verilmiştir.

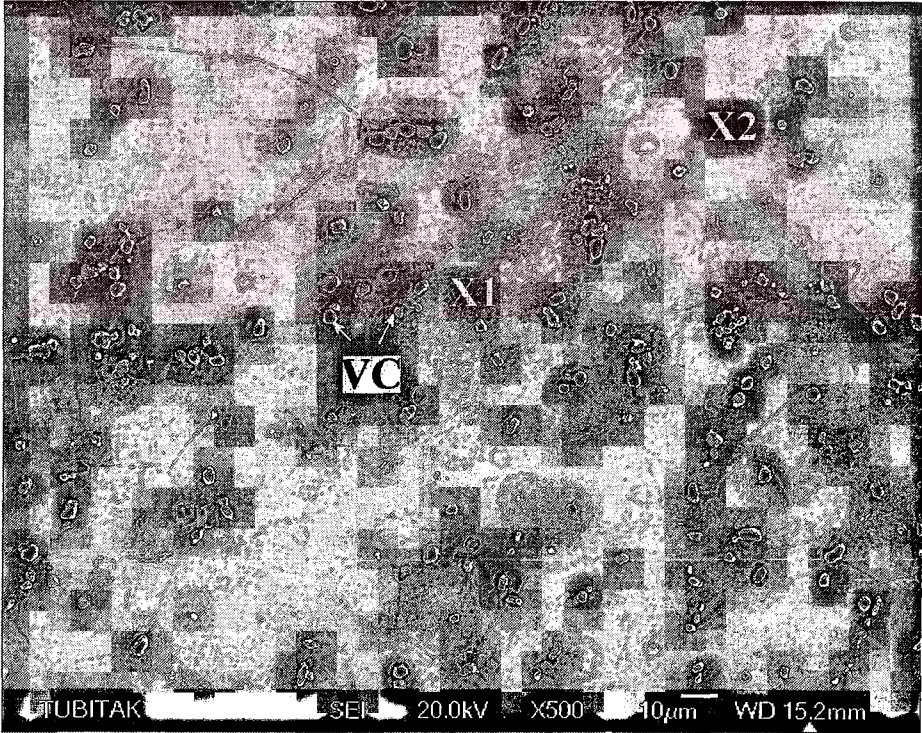


Şekil 7.20. AC impedans tekniği ile elde edilen korozyon hızı (ikor)

Vanadyumsuz numunelerden ısıtılmış olan numunenin korozyon hızı en yüksek iken 180 dakika ısıtılmış numunenin korozyon hızı en düşüktür. 30 dakika ısıtılmış numunenin korozyon hızı ise bu ikisinin arasındadır. Bu, yazarların daha önce yaptığı çalışmalarda ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır (Krauss, 1993). % 1 vanadyum ilave edilmesi ısıtılmış ve 30 dakika ısıtılmış numunenin korozyon hızında dikkate değer bir değişiklik yapmamıştır. Bunun sebebi sülfat iyonlarıdır. Vanadyumun korozyonda korumasının, Cl^- iyonlarının oluşturduğu koruyucu tuz tabakasının çözünmesini erteleme yoluyla olduğu yukarıda ifade edilmişti. Sülfürik asit çözeltisinde böyle bir tuz tabakası oluşmamaktadır ve vanadyumun olumlu etkisi olamamaktadır. 180 dakika ısıtılmış numuneye % 1 V ilave edilmesi korozyon hızını yaklaşık iki kat artırmıştır. Bu yukarıda anlatıldığı gibi çözünen VC’lerden dolayı matriste miktarı artan vanadyumların tekrar yapıda VC şeklinde çökmesinin sonucudur. Ayrıca; vanadyum, yüksek sıcaklıklarda mevcut vanadyum karbürler etrafında yaşlanmaya maruz kalmakta ve VC tanelerini büyütmektedir. Büyüyen karbürler yapıda daha büyük düzensizliklere yol açarak, korozyonu teşvik etmektedirler. Bu durum Şekil 7.21’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi, VC etrafında oyuklar bulunmaktadır. Vanadyum ilave edilmiş, 30 ve 180 dakika ısıtılmış numunelerin korozyon hızları, yaklaşık olarak aynıdır. Bu da % 1 V içeren ferritik paslanmaz çeliğe uygulanan ısıtılmanın kısa süreli olmasının yeterli olacağını göstermektedir.



a

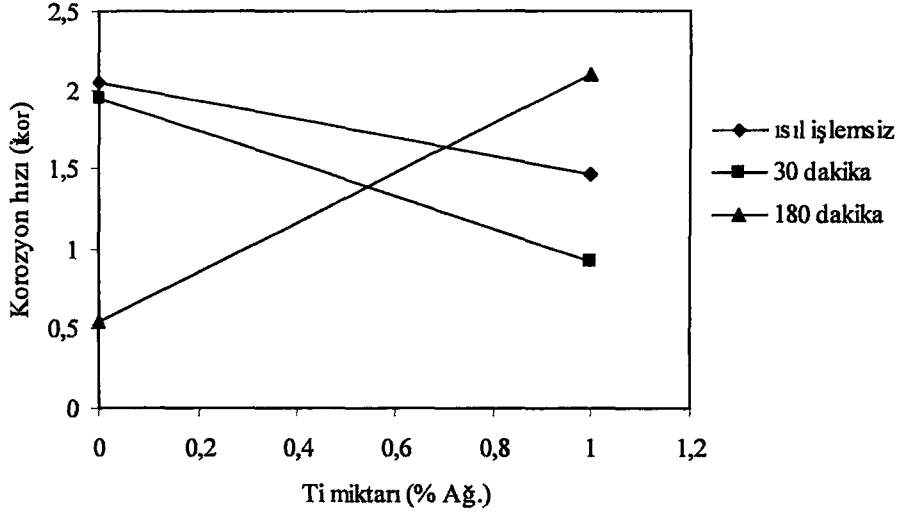


b

Şekil 7.21. 180 dakika ısıtılmış a-S7 b-S2 numunelerinin SEM fotoğrafları
(X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, P:Oyuk,)

7.1.7. Klorik asit çözeltisi içindeki % 1 titanyumlu numunenin korozyon davranışı

AC impedans teknikleri kullanılarak yapılan S5 ve S7 numunelerine ait deney sonuçları Şekil 7.22’ de verilmiştir.

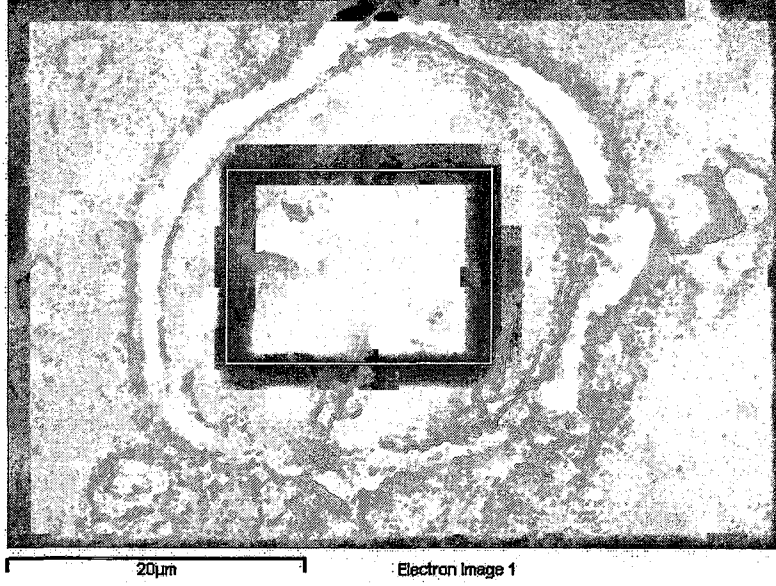


Şekil 7.22. Korozyon akımı cinsinden korozyon hızı (i_{kor})

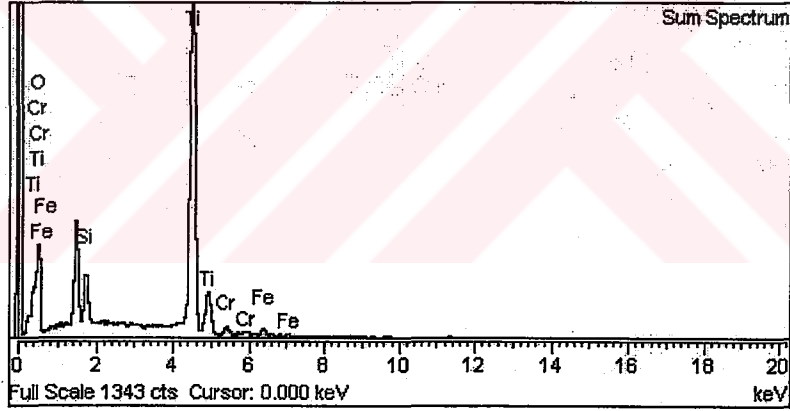
Şekil 7.22’ den görüleceği gibi, Ti ilave edilmemiş numunelerden en düşük korozyon hızı 180 dakika homojenleştirme ile elde edilmiştir. Isıtılmış ve 30 dakika homojenleştirilmiş numunelerin korozyon hızı birbirine çok yakın çıkmıştır. Bu sonuca daha önce yapılan bir çalışmada da değinilmiştir (Kuzucu ve diğ., 1998). Titanyum ilavesi ile ısıtılmış ve 30 dakika ısıtılmış işlem görmüş numunenin korozyon hızı azalırken 180 dakika homojenleştirme işlemi ile korozyon hızında büyük oranda artış görülmüştür. Homojenleştirilmemiş numunede titanyumun olumlu etkisinin sebebi $M_{23}C_6$ karbürlerinin azalması ve yapıda bulunan titanyumun ana fazda TiO_2 oluşturduğu başka araştırmacılar tarafından da (Mougin ve diğ., 2003) tespit edilmiştir. Aynı çalışmada titanyumca zengin koruyucu tabakanın varlığı da gösterilmiştir.

Yapılan bu çalışmada da Şekil 7.23’ teki EDS analizinden görüldüğü gibi; TiO_2 , koruyucu tabakada varlığı tespit edilmiştir. Bu oksit, koruyucu tabakayı güçlendirmektedir ve Fe-Cr-Ti’ lu paslanmaz çeliklerden titanyumlu koruyucu tabakanın adhezyon enerjisi yükseltmektedir (Mougin ve diğ., 2003). Bu yüzden Ti ilave edilen ısıtılmış ve 30 dakika homojenleştirilmiş numunenin korozyon hızı düşük olmasının sebebi; σ fazının giderilmesi ve $M_{23}C_6$ karbürlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Ti eklenmiş 180 dakika homojenleştirilmiş numunede ise korozyon hızının yükselmesinin sebebi TiC’ lerin çözülmesi, ancak matriste çökelmelerine bağlanabilir. Çünkü TiC çökeltileri oyuk korozyonunun başlaması için önemli etkiye sahiptir.

Şekil 7.24' te görülen Tafel eğrilerinde görüleceği gibi en düşük korozyon hızı 30 dakika homojenleştirilmiş numunede, en yüksek korozyon hızı 180 dakikada görülmüştür.

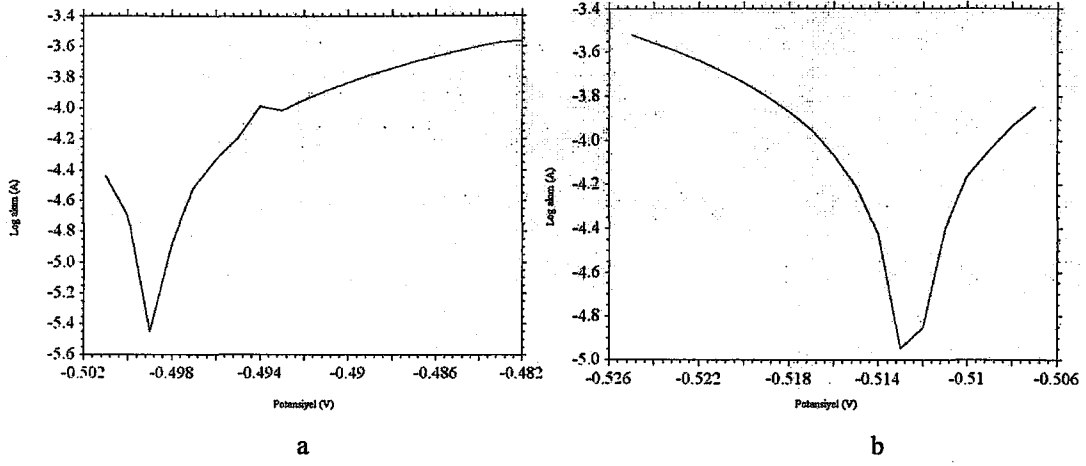


a



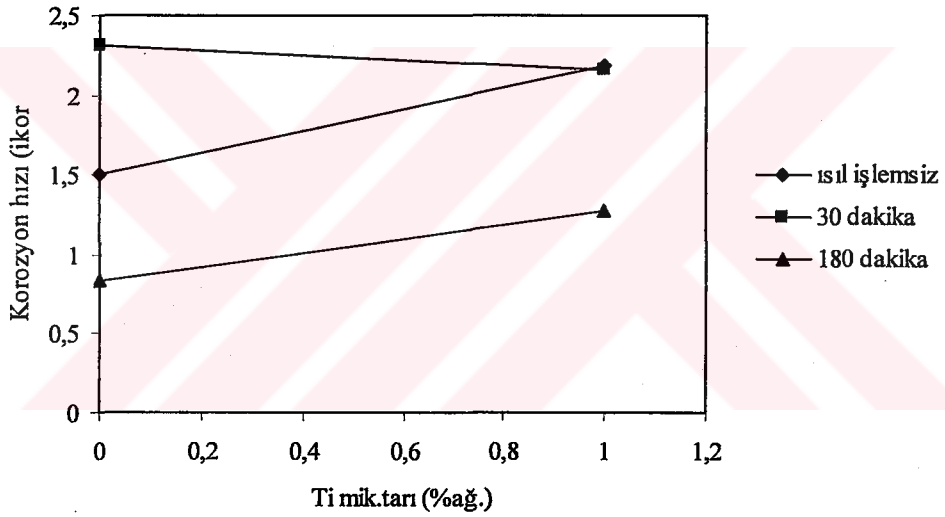
b

Şekil 7.23- 180 dakika homojenleştirilmiş S5 numunesinin SEM fotoğrafı ve EDS analizi



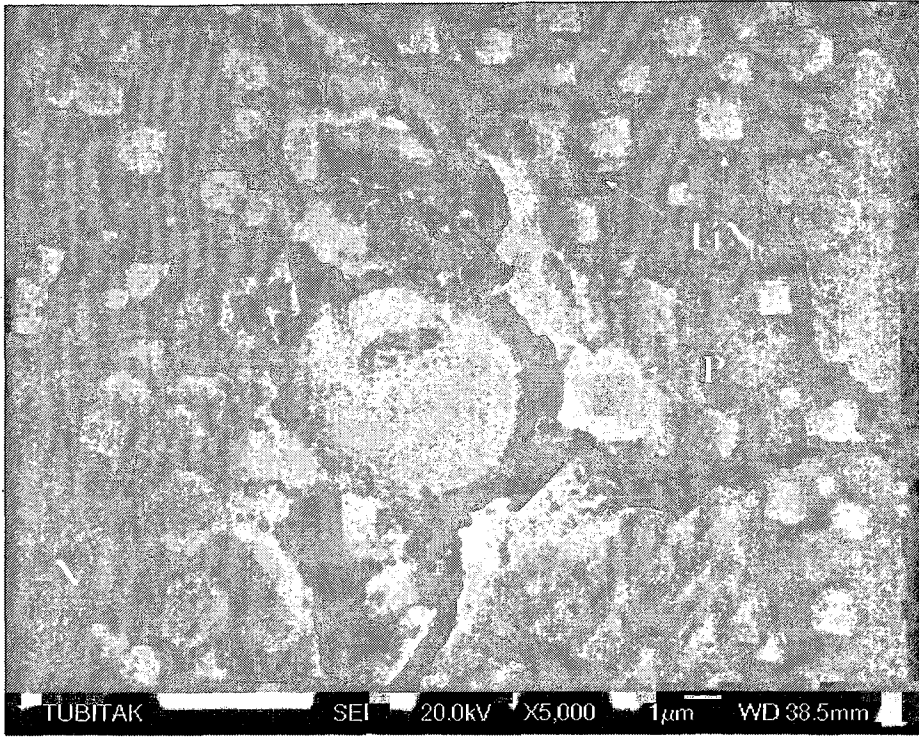
Şekil 7.24. a-30 dakika homojenleştirilmiş S5 b- 180 dakika homojenleştirilmiş S5 numunelerinin Tafel eğrileri

7.1.8. Sülfürik asit çözeltisi içindeki %1 titanyumlu numunenin korozyon davranışı



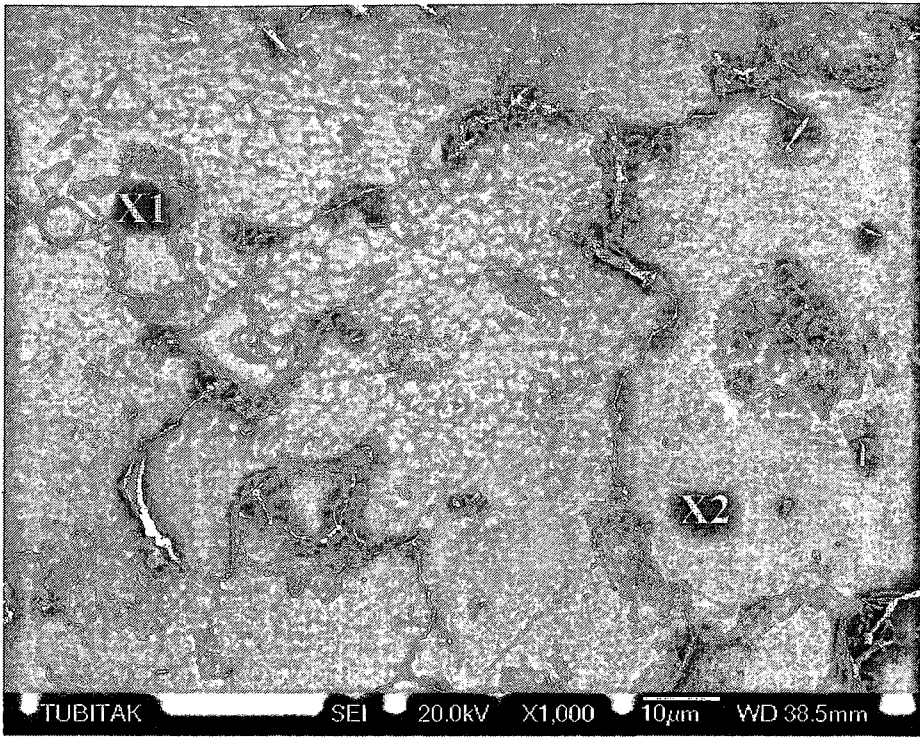
Şekil 7.25. Korozyon akımı cinsinden korozyon hızı (ikor)

Şekil 7.25' ten görüldüğü gibi titanyum ilave edilmeyen numunelerde korozyon hızı homojenleştirme süresine bağlı olarak düşmüştür. % 1 Ti ilave edilmiş numunelerde ısıtılmış numunenin korozyon direncinde çok düşük bir azalma görülmüştür. Bunun sebebi TiC' lerin $M_{23}C_6$ karbürlerinin miktarını azaltmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.13' te görüldüğü gibi titanyum $M_{23}C_6$ karbürlerinin sürekliliğini bozmakta ve miktarını azaltmaktadır. Halbuki titanyum ilave edilmemiş numunede bu karbürler tane sınırında sürekli ve yoğunurlar. Ayrıca homojenleştirilmemiş numunede σ fazı da tespit edilmiştir (Kuzucu, 1998).

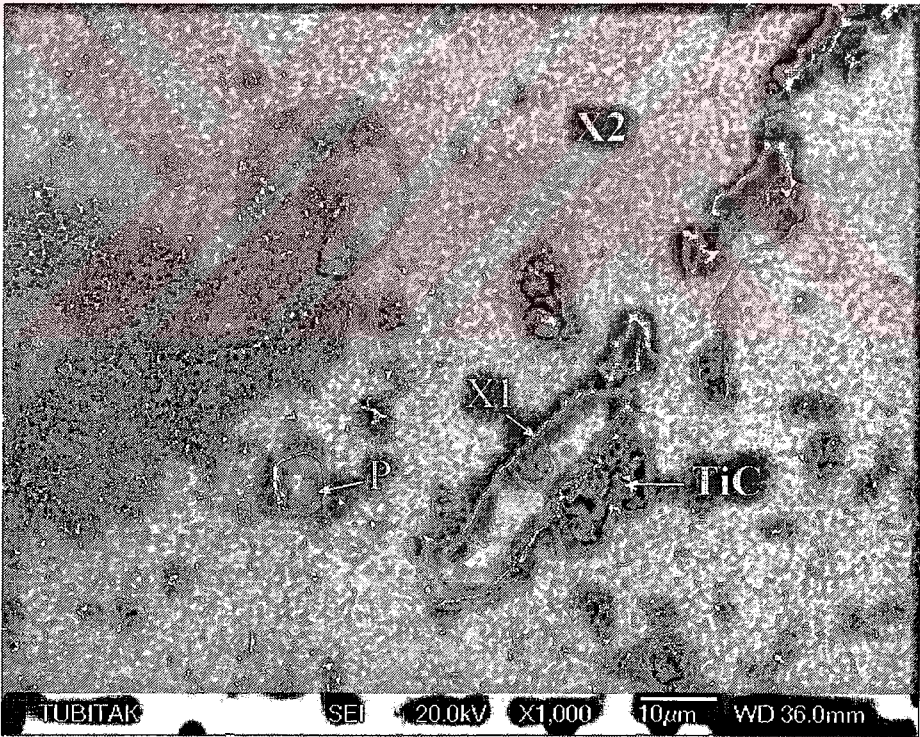


Şekil 7.26. Isıl işlemsiz S5 numunesi (P: Oyuk, TiN_6 : Kopan titanyum nitritlerden geriye kalan boşluklar)

30 dakika ve 180 dakika homojenleştirilmiş numunede korozyon hızları alaşımsız numuneye göre artmıştır. Bunun sebebi, TiC 'lerin homojenleştirme sırasında çözülerek titanyumun matrise geçmesidir. Homojenleştirilmemiş titanyumlu numunede matriste Ti gözlenmezken homojenleştirildikten sonra matriste % 0.14 oranında gözlenmiştir. Bu titanyum matriste bulunan C ve N'la titanyum karbonitürleri oluşturmaktadırlar. Bu titanyumlu numunede, her ne kadar diğer ısıtım işlem grubundaki titanyumlu numunelere göre bir avantaj olsa da, alaşımsız numuneye göre dezavantajdır ve yapıda süreksizlik olarak davrandığından dolayı bu numunenin korozyon hızı büyüktür. Özellikle Şekil 7.26' da görüldüğü gibi yüzeyde oluşan koruyucu tabaka (Nooning ve diğ., 1999) içinde bulunarak bu tabakanın çabuk parçalanmasına neden olmaktadır ve Şekil 7.27 a ve b' de gösterildiği gibi yüzeyin korumasız kalmasına sebep olmaktadır.



a



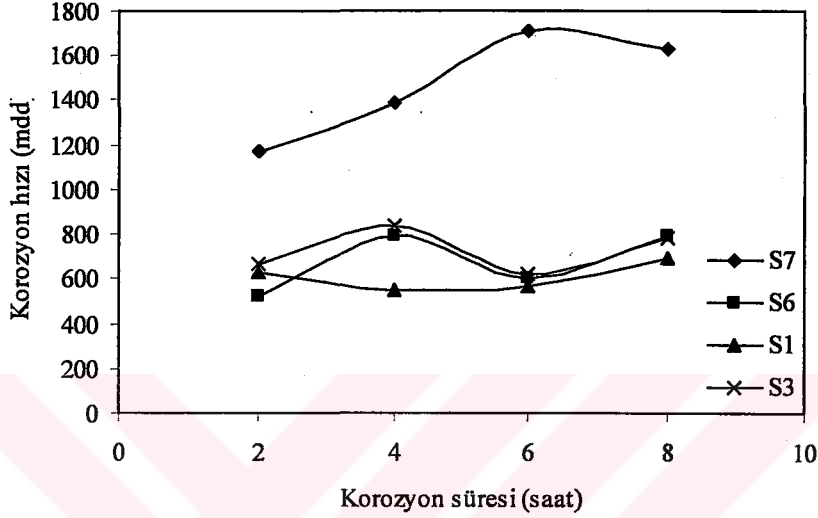
b

Şekil 7.27. a- Isıl işlemsiz b- 30 dakika ısıtılma işlemi görmüş S5 numunesi
(X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, P:Oyuk)

7.2. Kütle Kaybı Yöntemi ile Elde Edilen Deney Sonuçları

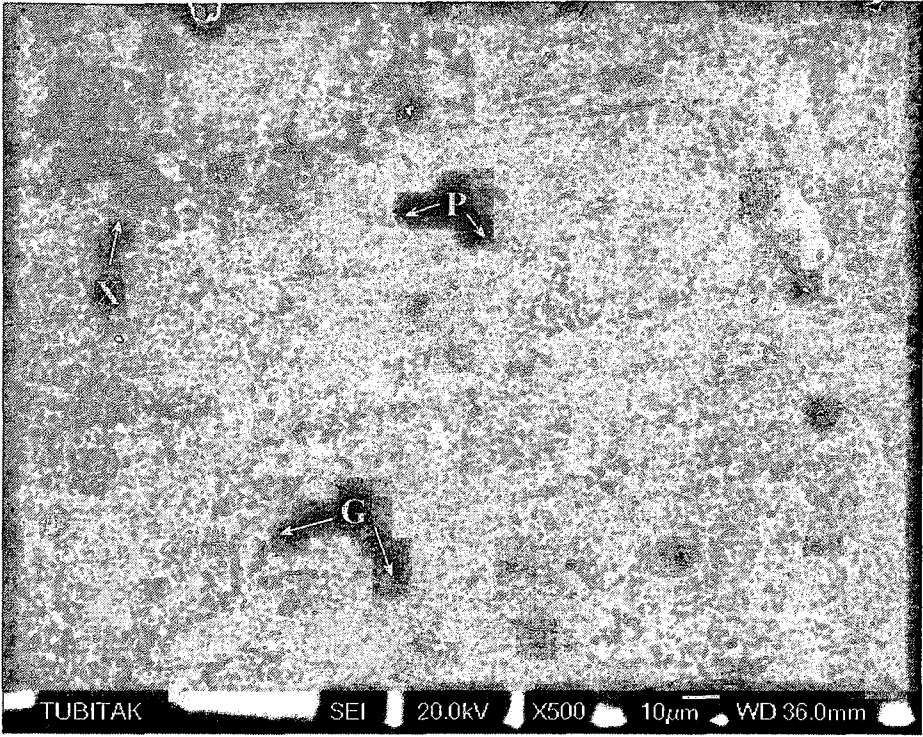
7.2.1. Niyobyumlu numunelerin HCl çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri

AC impedans tekniği ile yapılan deneyler kısa süreli olduğundan, numunelerin uzun süreli korozyon davranışlarını incelemek için kütle kaybı deneyleri yapılmış ve deney sonuçları Şekil 7.28’ de görülmektedir.

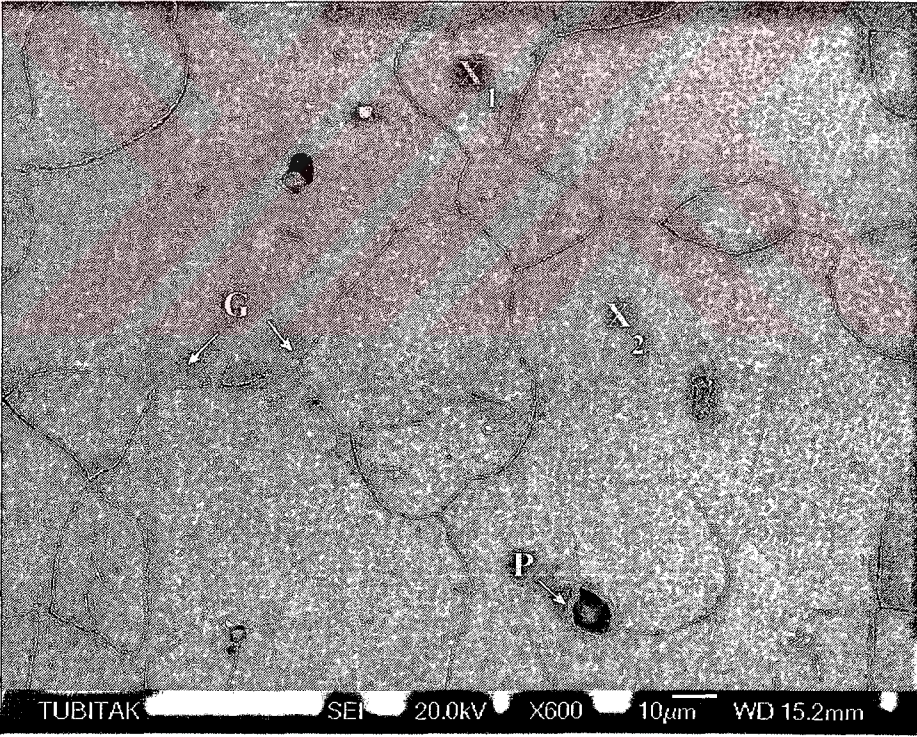


Şekil 7.28. Niyobyumlu numunelerin kütle kaybı yöntemi ile elde edilen korozyon hızları

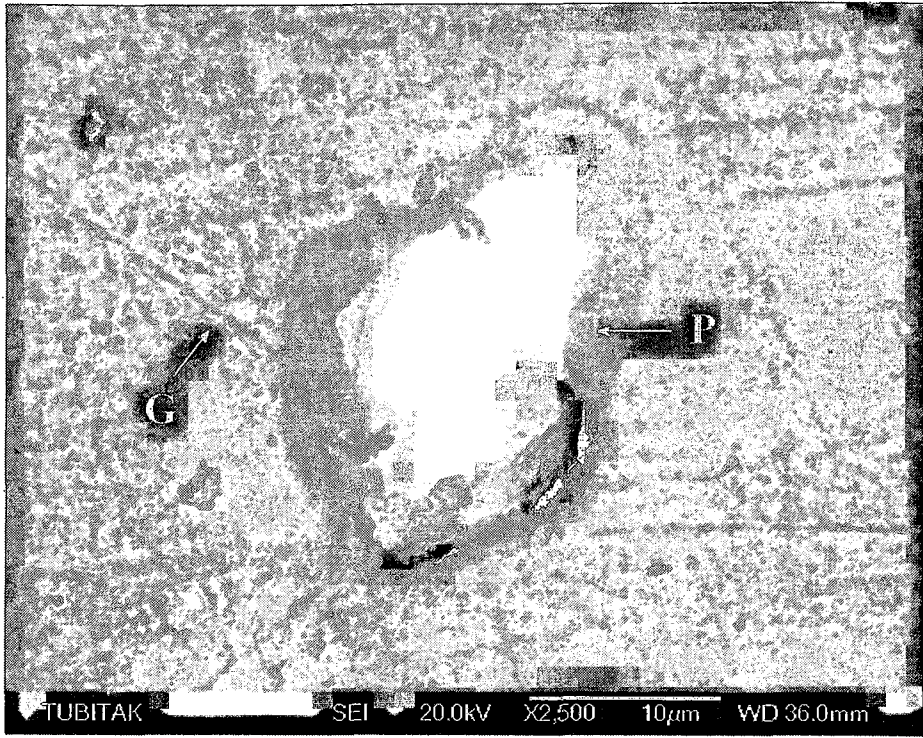
Şekilden görüleceği gibi, S7 numunesinde korozyon hızı Nb ihtiva eden numunelerin korozyon hızlarından daha yüksektir. Buna karşılık, Nb ihtiva eden numunelerin korozyon hızları yaklaşık olarak aynıdır. S7 numunesinde iki saatlik deney süresinde korozyon hızı en düşük ve altı saatlik deney süresinde en yüksek olmasına karşılık, korozyon hızının sürekli artış gösterdiği söylenebilir. Bütün bunların sebebi şöyle izah edilebilir: Niyobyumsuz numunede deneyin ilk iki saatinde oluşmakta olan koruyucu tabakanın Cl^- iyonları etkisiyle uğradığı çözünmenin hızı, oluşma hızından daha büyüktür. Bu yüzden korozyon hızı büyük değerlerden başlamaktadır. 8 saat boyunca bu mekanizma devam etmektedir. 30 ve 180 dakika süren korozyon deneyleri için, yüzeyde oluşan bu koruyucu tabaka Şekil 7.29 a ve b’ de görülmektedir. Şekle göre, korozyon, çukurcuklar şeklinde gelişmektedir. Şekil 7.29 c’ de korozyonun oluşturduğu çukur büyütülmüş olarak gösterilmektedir.



a



b



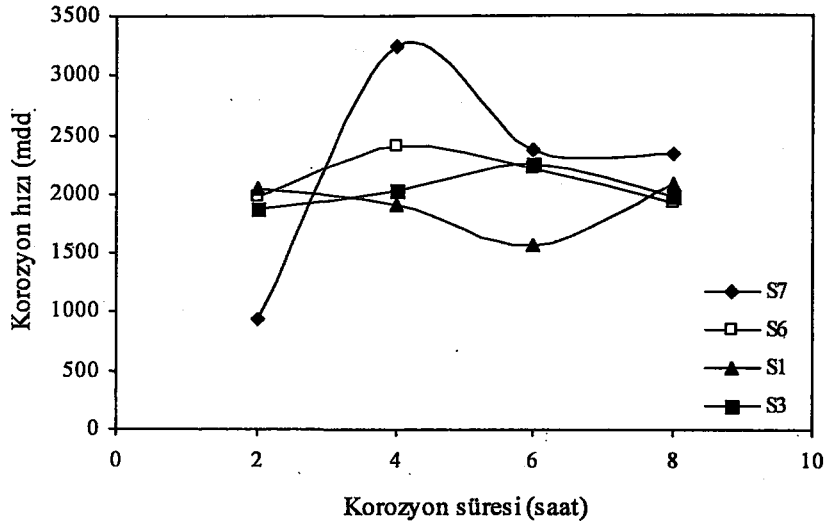
c

Şekil 7.29. a- 180 dakika ısıt işlem görmüş 30 dakika korozyona maruz kalmış TT1 HCl 30- b-180 dakika ısıt işlem görmüş 360 dakika korozyona maruz kalmış TT1 HCl 360-3 c- TT 7 HCl 30-3 (X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, P:Oyuk, G: Tane sınırı)

Nb ihtiva eden numunelerde, korozyon hızında büyük değişiklikler olmamakla beraber, S6 ve S3 numunesinin korozyon hızı-korozyon süresi ilişkisi aynı değişimi göstermektedir. S1 numunesinde ise süreye bağlı olarak korozyon hızının değişmediği söylenebilir.

7.2.2. Niyobyumlu numunelerin H_2SO_4 çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri

A.C impedans tekniği ile korozyon hızları kısa süreli deneylerle elde edildiğinden, uzun deney süresinde, numunelerin, korozyon davranışları ağırlık kaybı deneyleri ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Kütle kaybı deneyleri 180 dakika homojenleştirilmiş numunelere uygulanmıştır. Sonuçları Şekil 7.30' da verilmiştir.



Şekil 7.30. Kütle kaybı deneylerinden elde edilen korozyon hızları

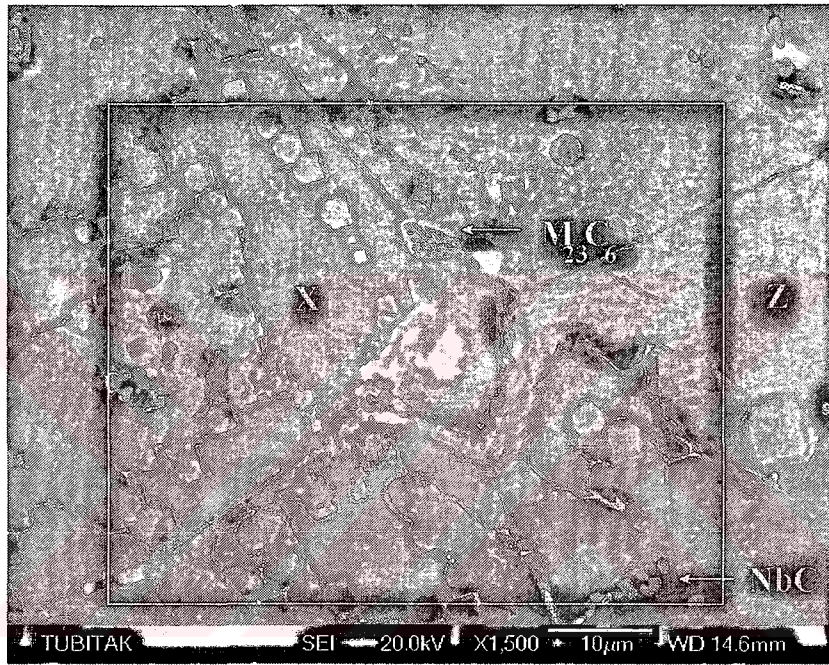
Şekilden görüleceği gibi, genel olarak, Nb ilave edilmiş numunelerde ağırlık kaybında büyük değişiklikler olmazken, Nb ilave edilmemiş S7 numunesinde büyük değişiklikler gözlenmektedir.

S7 numunesinde en düşük ağırlık kaybı 2 saatlik deney süresinde gözlenirken, dört saatlik deney süresinde, ağırlık kaybı en yüksek değere ulaşmıştır. Bunun sebebi, iki saat sonunda, yüzeyde oluşan koruyucu tabakanın parçalanmaya başlamasıdır. Ortaya çıkan yüzeyin pürüzlülüğü ve yüzey alanının büyümesi sebebiyle korozyon hızı artmaktadır. Ayrıca, S7 numunesinde korozyon, $M_{23}C_6$ karbürlerinden ve çevresinden büyük parçaların kopması ile oluşmakta ve karbürler vasıtası ile yüzey altında korozyon ilerlemektedir (Şekil 7.8 a, c ve Şekil 7.9 b). 6 ve 8 saat deney sürelerinde korozyon hızının düştüğü gözlenmiştir. Bu sürelerdeki ağırlık kaybı yaklaşık olarak aynıdır. Çünkü, ilk dört saatte hızlanan korozyondan dolayı oluşan korozyon ürünleri, yüzeyde koruyucu bir örtü oluşturmuştur. (Erbil, SEGEM)

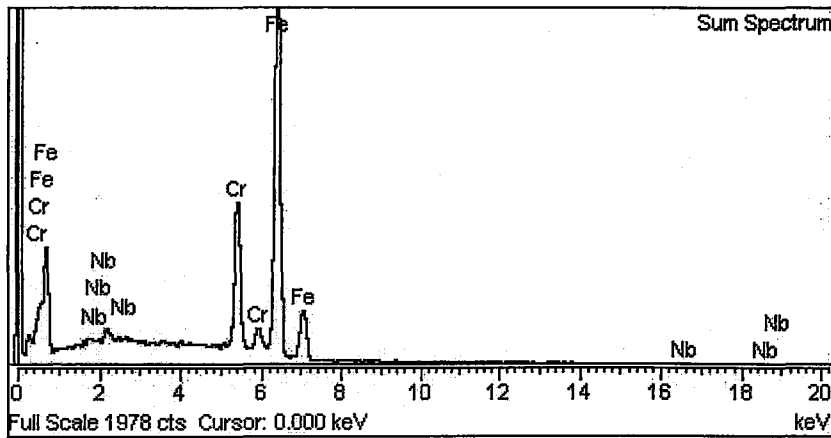
Homojenleştirilmiş, S6, S1, S3 numunelerinde korozyon hızları yaklaşık olarak aynıdır. Bu durum, adı geçen numunelerin yüzeyinde kararlı bir tabakanın olduğunu gösterir. Bu tabaka Nb tarafından oluşturulmaktadır. Çünkü sülfürik asit çözeltisindeki ferritik paslanmaz çeliğin aktif çözünmesi esnasında, yüzey üzerinde Nb' un biriktiği daha önce Seo tarafından 1986' da deneylerle doğrulanmıştır. Nb elementi, muhtemelen niyobyum oksit oluşturmaktadır. Bu oksitler yüzeyi korumaktadırlar. Niyobyumun oluşturduğu oksit tabakası, kromun oluşturduğu oksit tabakasından daha iyi bir koruma sağlamaktadır (Pourbaix, 1974).

S2, S3 ve S4 numunelerinin korozyon hızları S1 numunesi ile karşılaştırıldığında, ilk iki saatte S1 numunesinin korozyon hızının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu, S7 numunesinin 180 dakika homojenleştirme sonucunda tane sınırı karbürlerinin ve alaşım segregasyonunun büyük oranda giderilmesinden dolayıdır. Nb' lu numunelerde ise korozyon dar bölgelerde ve

NbC' lerin etrafında birçok bölgede başlamaktadır. Etrafı boşalan NbC' ler, Şekil 7.32' de görüldüğü gibi, yüzeyden ayrılmaktadır. Aynı zamanda bu karbürlerin çevresindeki pasif tabaka da parçalamaktadır. Bu yüzden, ilk iki saatte, niyobyumlu numunelerin korozyon hızı, S7 numunesinin korozyon hızından yüksektir. Ancak ilerleyen saatlerde korozyon hızında fazla bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bu durum, yüzeyde koruyucu tabakanın çözülme hızı ile bu tabakanın oluşma hızının yaklaşık aynı olduğunu gösterir. S6, S1 ve S3 numunelerinde korozyon süresince bu mekanizma devam etmektedir. NbC lerin çevresinden kopan koruyucu tabakaların ayrıldığı bölgeler, Şekil 7.31' de görülmektedir. Şekil 7.31 b' de ise EDS analizi verilmiştir.

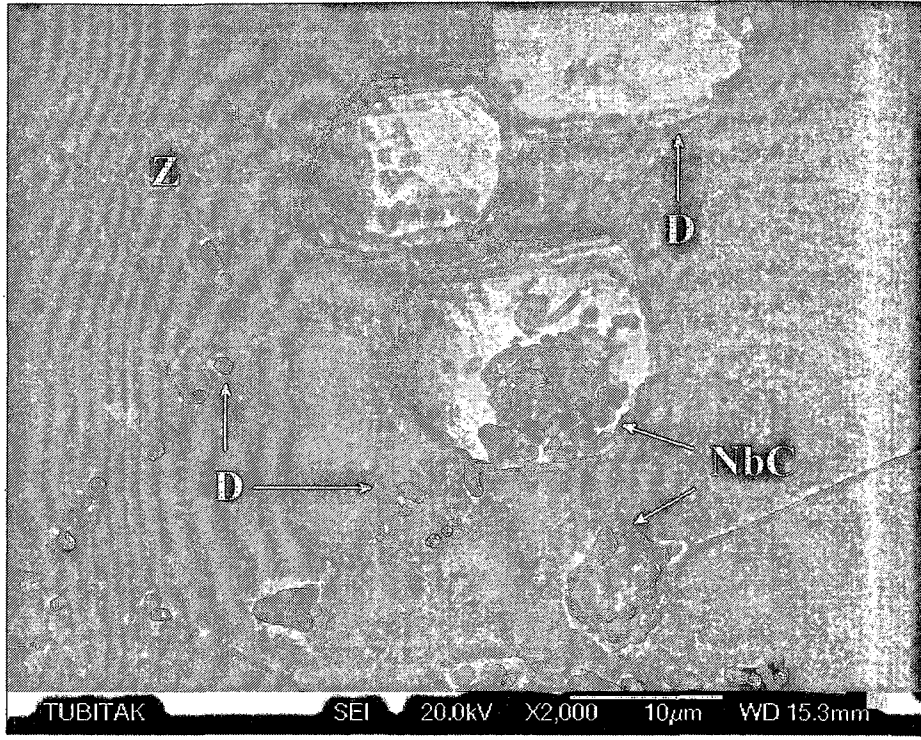


a



b

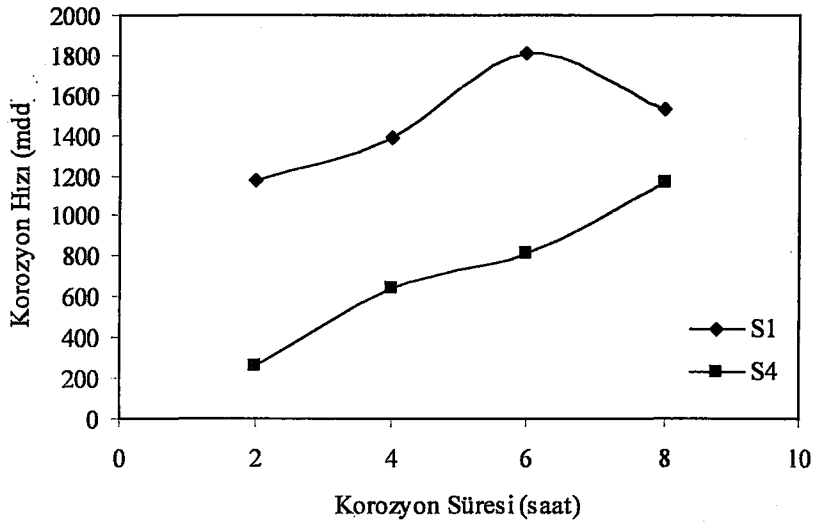
Şekil 7.31. a 180 dakika homojenleştirilmiş, 360 dakika korozyona maruz kalmış S6 numunesinin SEM fot. b EDS analizi (X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, P:Oyuk, I: İnkluzyonlar, Z: Ayrılan koruyucu tabakadan geriye kalan)



Şekil 7.32. 30 dakika ısıtılmış 360 dakika korozyona maruz kalmış S1 numunesi (X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, D: Döküntüler, I: İnkluzyonlar)

7.2.3. Molibdenli numunenin HCl çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri

S1 ve S2 numunelerinin klorik asit çözeltisinde kütle kaybı yöntemiyle elde edilen kütle kaybı-zaman grafiği Şekil 7.33' te gösterilmiştir.

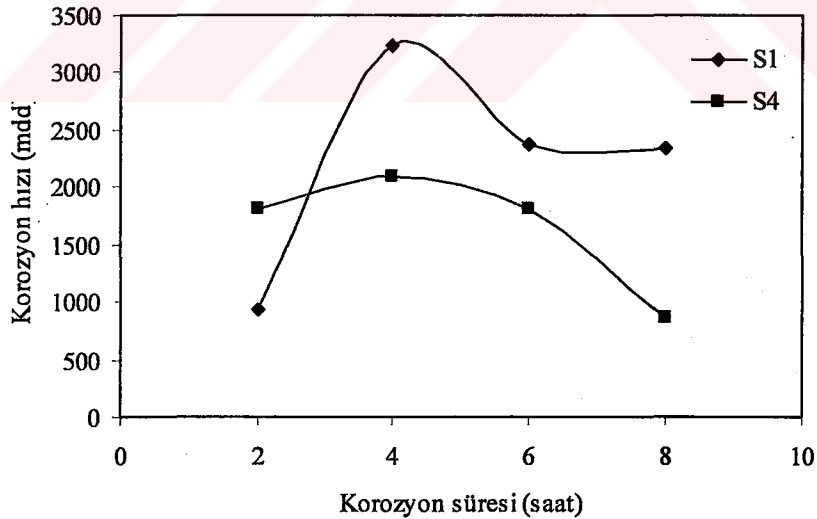


Şekil 7.33. S1 ve S2 numunelerinin HCl çözeltisindeki mdd cinsinden korozyon hızları

Şekilden görüleceği gibi klorik asit içindeki korozyon hızı S1 numunesinde daha yüksektir. Bu numunede numunesinde iki saatlik deney süresinde korozyon hızı en düşük ve altı saatlik deney süresinde en yüksek olmasına karşılık, korozyon hızının sürekli artış gösterdiği söylenebilir. Bütün bunların sebebi şöyle izah edilebilir: Molibdensiz numunede, deneyin ilk iki saatinde, oluşmakta olan koruyucu tabakanın Cl^- iyonları etkisiyle uğradığı çözünmenin hızı, oluşma hızından daha büyüktür. Bu yüzden korozyon hızı büyük değerlerden başlamaktadır. 8 saat boyunca bu mekanizma devam etmektedir. Ayrıca; molibdenin oluşturduğu kompleks yapıların oyuk korozyonunu engellemesi sayesinde (Amer ve diğ., 2004). % 1 Mo ilave edilmiş S6 numunesinin korozyon hızı deney süresince alaşımsız S3 numunesinden düşüktür. Ancak deney süresince S2 numunesinin korozyon hızı sürekli bir artış göstermektedir. Bunun sebebi iki Şekilde izah edilebilir: Birincisi sekiz saat sürdürülen deney boyunca yüzeyde oluşan koruyucu tabaka bir yandan parçalanmakta bir yandan da oluşmaktadır. Parçalanma hızı oluşma hızından yüksek olmasından dolayı korozyon hızı artmaktadır. İkinci ise Cl^- iyonları etkisiyle molibdenin oluşturduğu kompleksler zamanla yerlerinden ayrılmaya başlayarak korozyonun yeniden başlamasına sebep olmaktadır.

7.2.4. Molibdenli numunenin H_2SO_4 çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri

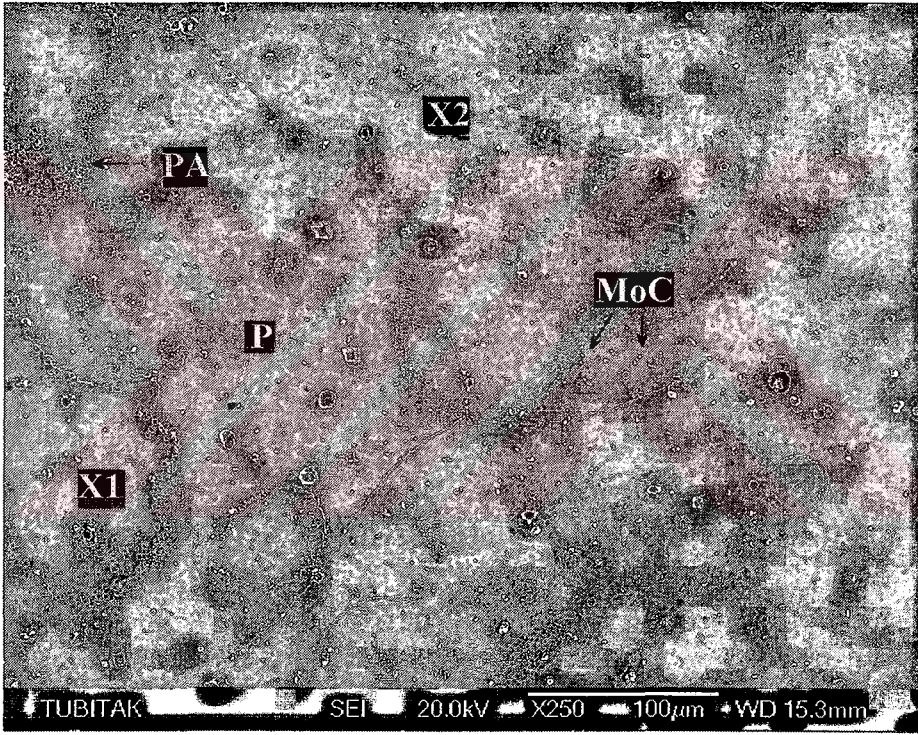
Sülfürik asit çözeltisindeki 180 dakika ısıtılmış S1 ve S2 numunelerinin korozyon hızları Şekil 7.34' te verilmiştir.



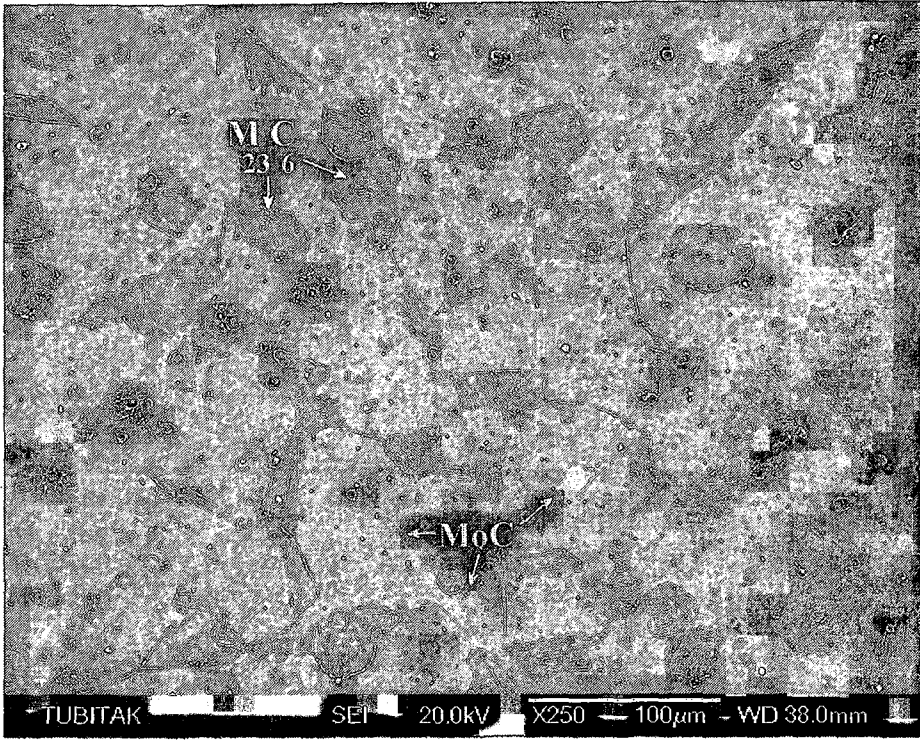
Şekil 7.34. S3 ve S6 numunelerinin H_2SO_4 çözeltisindeki mdd cinsinden korozyon hızları

Buna göre S1 numunesinde, bütün deney boyunca, korozyon hızı artma eğilimi göstermektedir. Ancak, 4 saatte maksimum değere ulaşmaktadır. İlk iki saatte en düşük korozyon hızına sahiptir. Bu durum daha önce anlatıldığı gibidir. S2 numunesi ise ilk iki saatte

S1 numunesinden daha fazla korozyon hızına sahiptir. Çünkü sülfat çözeltisindeki anodizasyon esnasında molibdenin rolü oldukça farklıdır. Bu ortamdaki Mo kompleksleri koruyucu etkisi olan tuzu oluşturma olasılığı düşüktür. Çünkü, ortamda Cl iyonları yoktur. Bu ortamda, pasif filmin içindeki SO_4^{2-} iyonu Mo kompleksleri ile bileşik yapmadığından, aktif metalle bileşik yaparak korozyon hızını artıracaktır. Diğer bir ifade ile anyon ataklarının hızı sülfat çözeltisinde daha yüksek olacaktır. 6 saatten sonra ise korozyon hızında kayda değer bir düşüş tespit edilmiştir. Bu olumlu gelişmenin sebebi, Mo elementinin, yüzeydeki korumasız alanları Mo-oksihidroksitler ve molibdatlar oluşturmak suretiyle pasifleştirmelerinden kaynaklanmaktadır. Molibdensiz alaşımda sözü edilen alanlarda stabil pasif filmin oluşması oldukça zordur (Hashimoto,1979). Molibdenin anlatılan bu etkisi sebebiyle, yapıda M_{23}C_6 bulunmasına rağmen, koruyucu tabaka daha homojen bir görünüme sahip olur. Bu, Şekil 7.35' te verilmiştir.



a

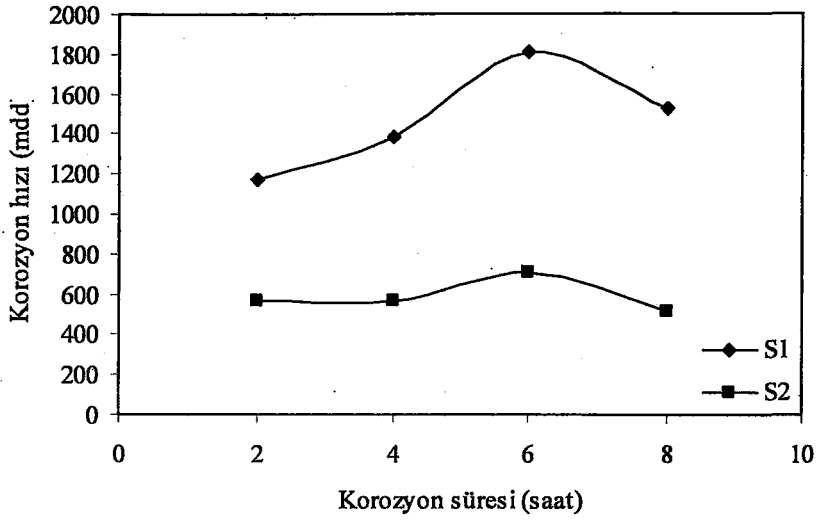


b

Şekil 7.35. a- 180 dakika ısıtılmış 360 dakika korozyona maruz kalmış S1 numunesi SEM fotoğrafı **b-** Mo ilave edilmiş, 30 dakika homojenleştirilmiş, 360 dakika korozyona maruz kalmış S2 numunesi (X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, P: Oyuk, PA: Oyuk alanları)

S6 numunesinin her iki çözeltideki davranışları karşılaştırılacak olursa, şüphesiz klorik asit çözeltisinde daha dirençli olduğu görülmektedir. Bu, Cl^- iyonları ile kompleksler oluşturan molibdenin pasif filme katılarak koruma görevi üstlenmesinden kaynaklanmaktadır. Sülfürik asit ortamında ise, sülfat iyonları, yüzeydeki aktif alanları kapatmakla birlikte, çözülme hızları yüksek kompleksler oluşturdıkları için, korozyon hızı daha yüksektir (Hashimoto, 1979).

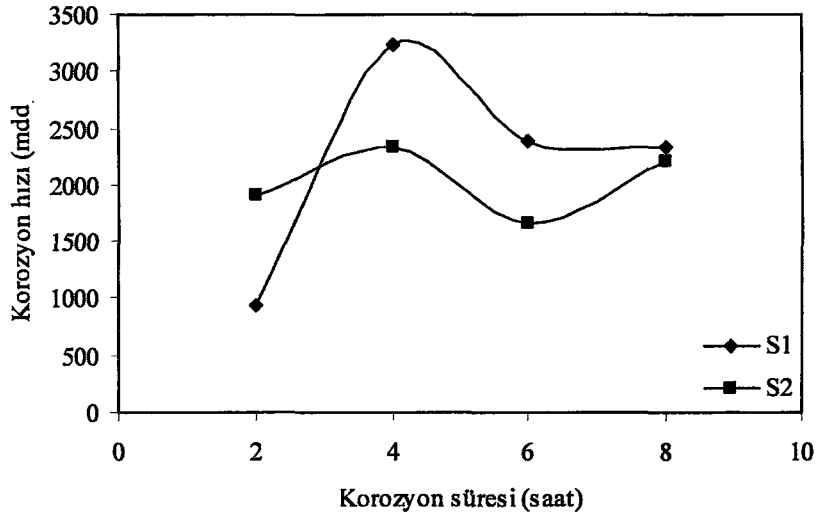
7.2.5. Vanadyumlu numunenin HCl çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri



Şekil 7.36. Kütle kaybı yöntemiyle elde edilen korozyon hızı (mdd)

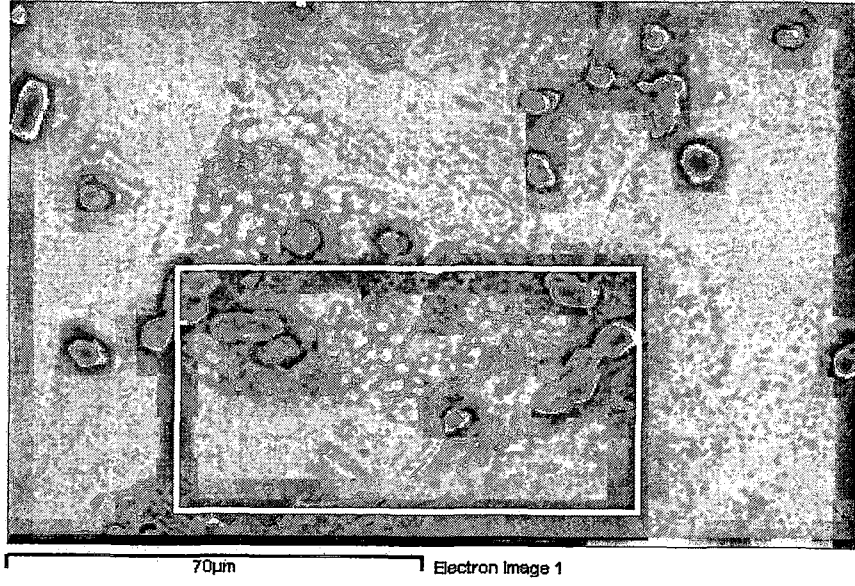
Uzun süreli kütle kaybı deneylerinin sonuçları korozyon hızı-korozyon süresi olarak Şekil 7.36' da verilmiştir. Vanadyumsuz numunenin korozyon hızı bütün deney boyunca % 1 V içeren numuneden daha yüksektir ve sürekli artma eğilimindedir. Bunun sebebi bölüm 7.2.1.' de izah edildiği gibidir. % 1 vanadyum ihtiva eden S2 numunesi ise deney süresince yaklaşık aynı korozyon hızına sahiptir ve S1 numunesinin korozyon hızından oldukça düşüktür. Çünkü; vanadyumun, daha önce yapılan uzun süreli deneylerden de bilindiği gibi, yüzeyde gelişen tuz tabakasının çözünmesini geciktirdiği anlaşılmaktadır (Ras ve diğ., 2002). Bu tuz tabakasının oluşma ve çözünme hızının yaklaşık aynı olduğu söylenebilir.

7.2.6. Vanadyumlu numunenin H₂SO₄ çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri

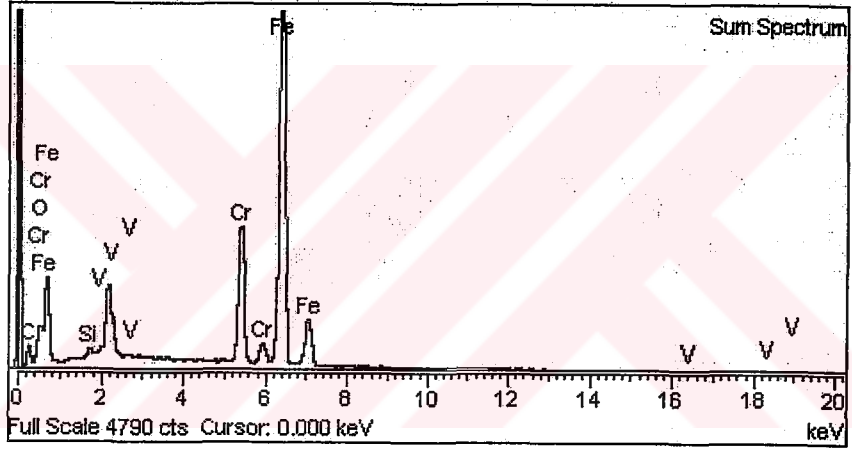


Şekil 7.37. Kütle kaybı yöntemiyle elde edilen korozyon hızı (mdd)

Kütle kaybı deney sonuçları Şekil 7.37’ de verilmiştir. Bu çözeltide klorik çözeltisine kıyasla karmaşık bir korozyon davranışı tespit edilmiştir. Vanadyumlu numune ise ilk iki saatte alaşımsız numunenin yaklaşık iki katı bir korozyon hızına sahiptir. Bu şu şekilde izah edilebilir: Vanadyum malzeme üzerinde oluşan koruyucu tuz tabakasının çözünmesini geciktirmek suretiyle korozyonu yavaşlatmaktadır. Halbuki mevcut çözeltide böyle bir tuz tabakası oluşmamıştır. Çünkü tuz tabakası oluşturabilecek klor iyonları yoktur. Oluşan tabakanın Şekil 7.38’ de verilen EDS analizinden SEM görüntüsünden anlaşılacağı gibi oksit tabakası olabileceği söylenebilir. Bu oksit tabakasının yüzeyden kolayca ayrılması, yüzeyin çözelti ile temasını yeniden sağlamaktadır. Böylece, yapılan ısıtıl işlemin de etkisiyle matriste bulunan ve yaşlanarak düzensizliklere sebep olan vanadyum, korozyonu artırmaktadır. Deney boyunca periyodik şekilde değişimler sergilemektedir. Deneyin sekizinci saatinde ise alaşımsız ve % 1 V alaşımlı numunelerin korozyon hızı neredeyse aynıdır. Bu yüzden, işletme şartları olarak sülfürik asit çözeltisi düşünüldüğünde bu şekilde alaşımlamanın gereksiz olduğu kanısına varılmıştır.



a



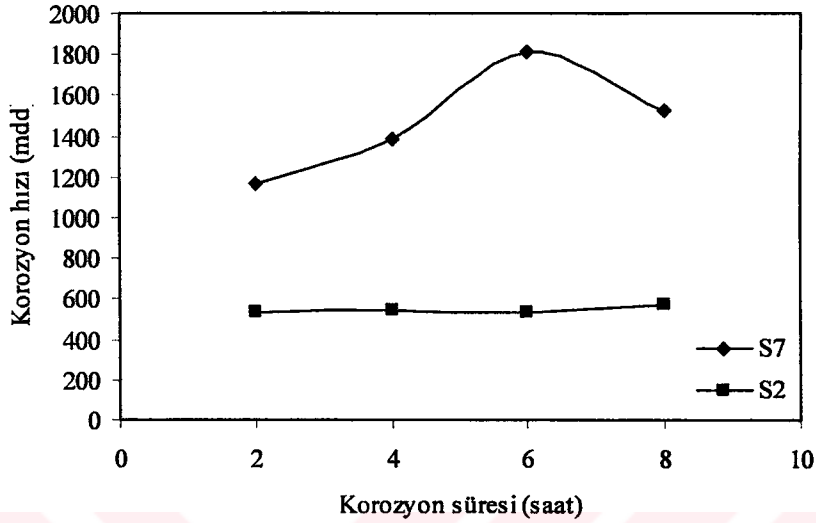
b

Şekil 7.38. Isıl işlem görmüş S2 numunesinin EDS analizi ve SEM fotoğrafı

Şekil 7.38' de ısıtıl işlem sonucu çözünmüş vanadyumların yaşlanarak büyüdüğü VC' ler ve bunların oluşturduğu oyuklar görülmektedir.

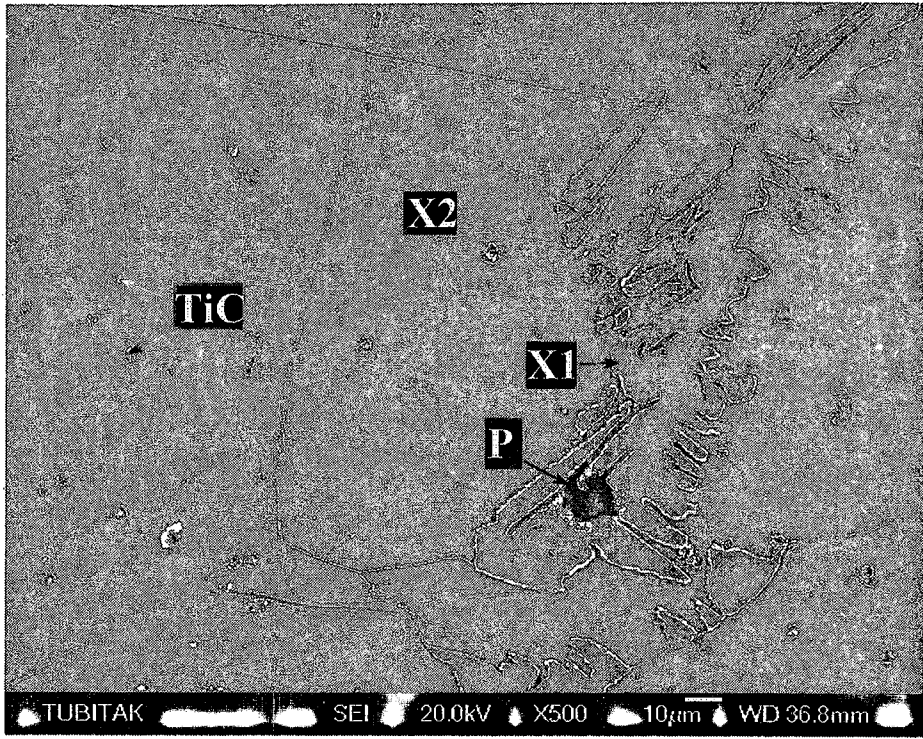
7.2.7. Titanyumlu numunenin HCl çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri

Kütle kaybı yöntemiyle elde edilen korozyon hızı-zaman ilişkisi Şekil 7.39' da verilmiştir.

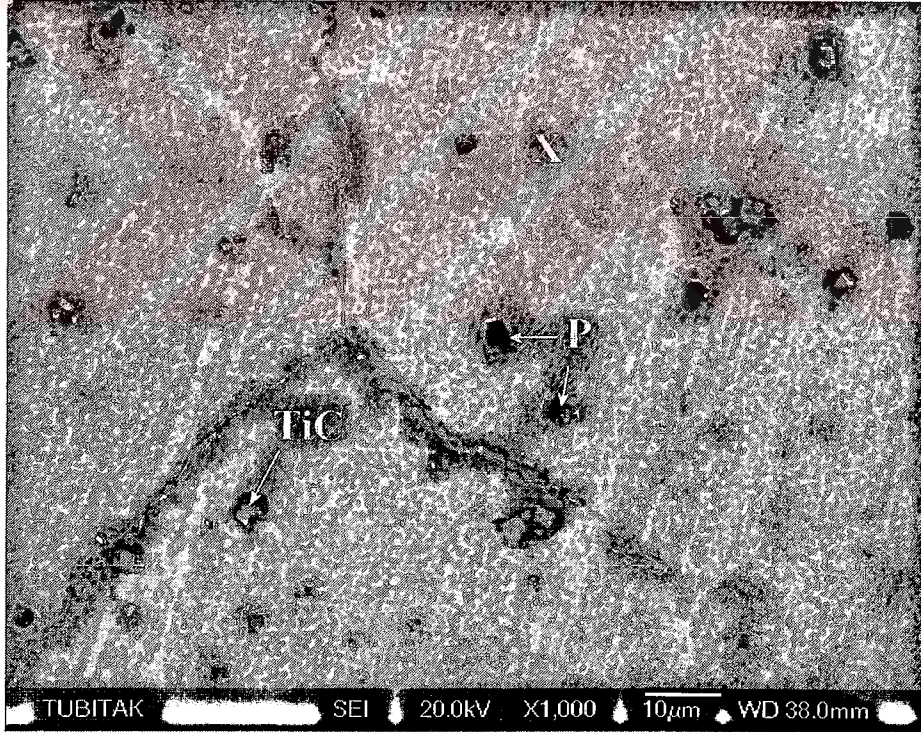


Şekil 7.39. Korozyon hızının zamanla değişimi (mdd)

Uzun süreli kütle kaybı deney sonuçlarına göre; ferritik paslanmaz çeliği titanyum ile alaşımlandırmanın korozyon direnci açısından olumlu etki yaptığı açıkça görülmektedir. Çünkü daha önce yapılan çalışmalardan da bilinmektedir ki titanyumlu koruyucu tabaka yüksek adhezyon enerjisine sahiptir. Bu da oksit tabakanın yüzeyle kuvvetli bağ yapmasını sağlamaktadır. Bu tabaka deney süresince, Şekil 7.40' ta görüldüğü gibi çözülmemekte ve yeniden oluşmaktadır. Koruyucu tabakanın bozulması, Şekil 7.40' ta görüldüğü biçimde, karbür tanelerinin çevresinden başladığı gibi, oksit tabakasının kalınlığıyla da ilgilidir. Oksit tabakasının kalınlığı arttıkça, koruma özelliği azalmaktadır (Mougin ve diğ., 2003). Elde edilen bu sonuca göre, koruyucu tabakanın oluşma ve bozulma hızlarının aynı olduğu söylenebilir. AC impedans tekniğinde bu durumun tersinin görülmesinin sebebi ise deney süresinin kısa olması ve uygulanan tekniklerin farklı olmasına bağlanabilir.



a

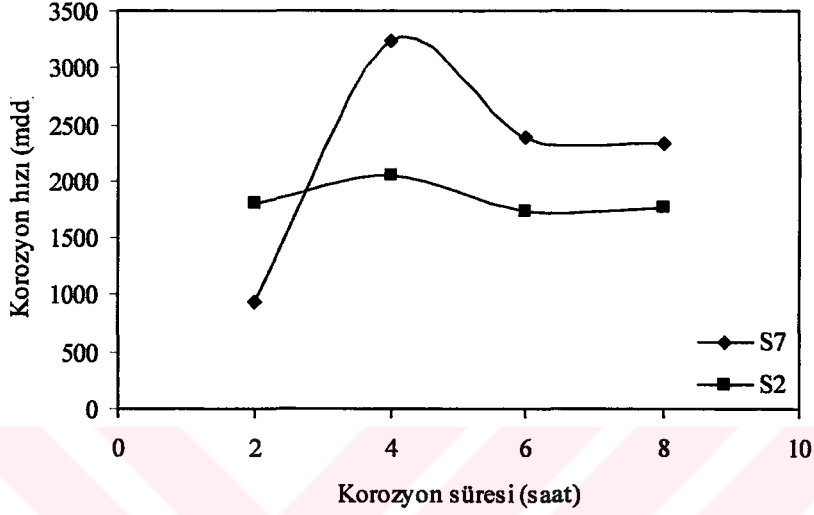


b

Şekil 7.40. a- 30 dakika ısıtıl işlem görmüş b- Isıtıl işlemsiz S5 numunesinin SEM fotoğrafları
(X1: İlk oluşan koruyucu tabaka, X2: İkincil Koruyucu Tabaka, P:Oyuk)

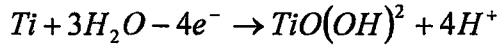
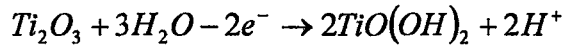
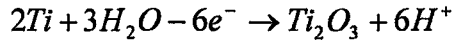
7.2.8. Titanyumlu numunenin H₂SO₄ çözeltisindeki kütle kaybı deneyleri

Uzun süreli kütle kaybı deneyleri sonuçları Şekil 7.41' de verilmiştir. Grafiğe bir bütün olarak bakıldığında titanyumlu numunenin kararlı bir korozyon davranışı gösterdiği söylenebilir.



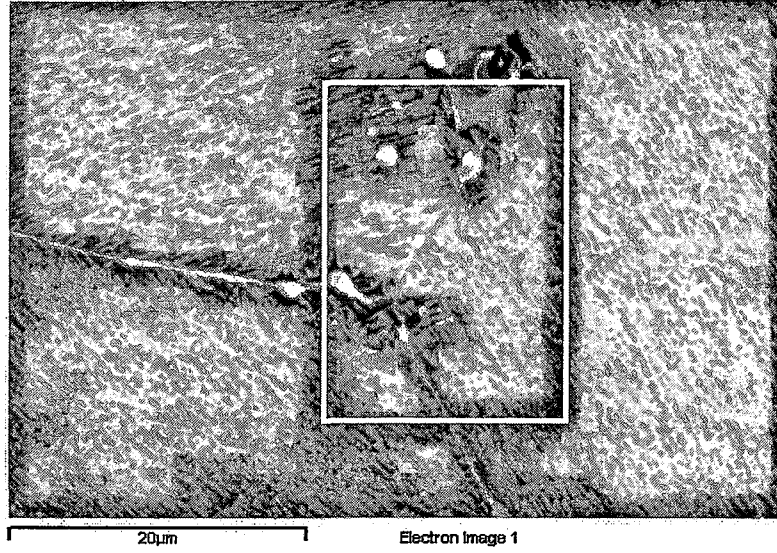
Şekil 7.41. Korozyon hızı grafiği (mdd)

Bunun sebebini şöyle izah etmek mümkündür: Titanyumun oksit film aşağıdaki reaksiyonlara göre olmaktadır (Metikos ve diğ, 2003):

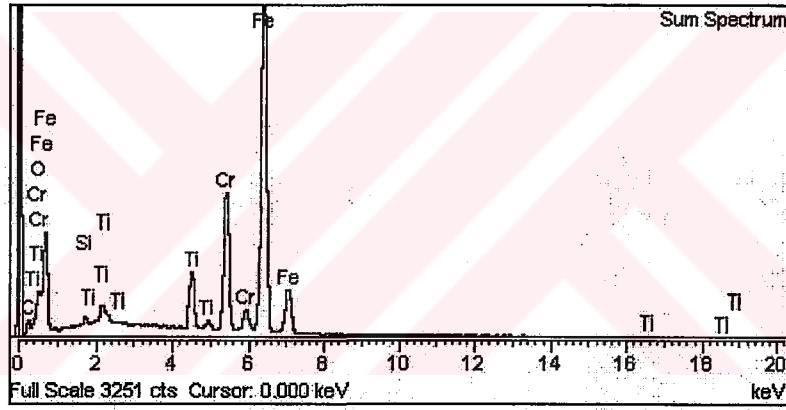


ve suyun ayrışmasıyla $Ti(OH)_2 \rightarrow TiO_2 + H_2O$

Oluşan bu TiO₂ kararlı bir oksittir ve iyi bir koruma sağlamaktadır. Şekil 7.42' de verilen 180 dakika homojenleştirilmiş 360 dakika korozyona tabi tutulmuş numunenin yüzey görüntüleri ve EDS analizi verilmiştir. EDS analizinde oksijen ve titanyumun bulunması yüzeyde titanyum oksitlerin de bulunduğuna işaret etmektedir.



a



b

Şekil 7.42. S5 numunesinin a- SEM fotoğrafı b- EDS analizi

Sonuçlara bakılırsa görülecektir ki; sülfürik asit klorik asitten daha fazla tahrip edici etkiye sahiptir. Çünkü H_2SO_4 çözeltisi içindeki Ferritik paslanmaz çeliğin pasifleşmesi kendiliğinden olmamaktadır. H_2SO_4 ' ten SO_4^{2-} iyonlarının koruyucu tuz tabakası oluşturmak üzere serbest kalması için anodik polarizasyon gerekir (Kish, 2003). Bu sebeple, daha uzun süre korozyona maruz kalan malzeme daha fazla korozyona uğrar.

8. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

AC impedans tekniği sonuçlarına göre;

- 1- Bütün numuneler arasında, ısıt işlem yapılmamış numunelerin Cl^- lü ortamlarda en kötü korozyon davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Isıt işlemli malzemenin istenmediği işletme şartlarında % 1' e kadar Nb ilavesinin faydalı olduğu söylenebilir.
- 2- Yetersiz süreli ısıt işlem yapmanın Nb' suz numune için hiç ısıt işlem yapmamaya eşdeğer olduğu, ancak, Nb içeren numunelerde ise iyi korozyon direnci sağladığı görülmüştür.
- 3- 180 dakika yapılan ısıt işlemin, hiç şüphesiz, Nb katkısına gerek duymadan malzemenin korozyon direncini iyileştirdiği anlaşılmıştır.
- 4- S1 numunesinde $M_{23}C_6$ ve σ fazının malzemenin korozyon direncini düşürdüğü gözlenmiştir. Bu yüzden korozif ortamlar için istenmeyen yapılardır. Bu yapıları gidermek için homojenleştirme ısıt işlemi yapılmalıdır. Yapılan 1100 °C homojenleştirme ısıt işlemi için 30 dakikalık süre yeterli olmamakla beraber olumsuz etki yapmıştır. 180 dakika yapılan ısıt işlem malzemede korozyon hızının artmasına sebep olan yapıları giderdiği için, bu numunelerden iyi sonuç alınmıştır. Bu sebeple saldırgan ortamlarda kullanılacak bu tip alaşımların uzun süreli homojenleştirme ısıt işlemine tabi tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır.
- 5- Genel olarak bakıldığında niyobyum ilave edilmiş numunelerde homojenleştirme ısıt işlemi korozyon direncine olumlu etki yapmıştır. Ancak en iyi sonuç % 0.5 Nb' lu numunede elde edilmiştir. Daha fazla niyobyum ilave edilmesinin anlamı yoktur. Daha düşük Nb oranları denenmelidir.
- 6- Klorik asit çözeltisinden elde edilen deney sonuçlarından göre; molibden elementinin genel olarak iyi bir etki yaptığı söylenebilir. Ancak molibden ilave edilmiş ferritik paslanmaz çeliğe uzun süreli homojenleştirme işleminin kötü etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple bu bileşime sahip ferritik paslanmaz çeliğin korozyon direncini geliştirmek için, ya % 1 Mo ilave edilmeli ya da uzun süreli ısıt işlem yapılmalıdır. Yapılan metalografik çalışmalardan; molibdenin $M_{23}C_6$ karbürlerinin yapısında bulunarak, bu karbürlerin korozyonu artıran etkisini azalttığı görülmüştür. Ayrıca bu karbür üzerinde koruyucu tabakanın oluşması da korozyonu azaltıcı ilgi çekici bir tespit olmuştur. Molibden elementinin, daha önceki çalışmalardan da destekleneceği gibi, klorlu ortamlarda oluşturduğu komplekslerle korozyona karşı direnç sağladığı görülmüştür.
- 7- Sülfürik asit çözeltisinde yapılan deney sonuçlarına göre; Mo elementinin ilave edilmesinin, ısıt işlemsiz, kısa ve uzun süreli ısıt işleme tabi tutulmuş tüm numunelerde yaklaşık aynı korozyon direnci sağladığı belirlenmiştir. Bu sebeple % 1 Mo ilave edilmiş numunelere herhangi bir ısıt işlem uygulamanın gereksiz olduğu kanısına varılmıştır. Kısa süreli AC impedans tekniğine göre elde edilen sonuçlardan, SO_4^{2-} iyonlarının başlangıçta çok aktif olduğundan, korozyon hızı yüksektir.

- 8- % 1 vanadyumlu numuneye en fazla 30 dakika ısıtıl işlem uygulanabileceği, ancak bu şartlarda alaşım elementinin faydalı olduğu görülmüştür. Sülfürik asit çözeltisi içinde elde edilen sonuçlara göre % 1 vanadyum ilavesinin gereksiz, hatta başlangıçta vanadyumsuz numuneye göre daha kötü korozyon direncine sebep olduğu görülmüştür. Her iki ortamdaki sonuçlar karşılaştırıldığında vanadyum; klorürlü ortamlarda kısa süreli tavlamaalarda olumlu etki yapmaktadır. Ancak sülfürik asit ortamında ise özellikle uzun süreli tavlamaada korozyon direncini düşürmektedir. Çünkü ısıtıl işlemin etkisiyle çözünen VC' lerden dolayı matriste miktarı artan vanadyumlar yapıda tekrar VC şeklinde çökelmiştir. Ayrıca; vanadyum, yüksek sıcaklıklarda mevcut vanadyum karbürler etrafında yaşlanmaya maruz kalmakta ve VC tanelerini büyötmektedir. Büyöyen karbürler yapıda daha büyük düzensizliklere yol açarak, korozyonu teşvik etmektedirler.
- 9- Klorik asit içindeki % 1 titanyumlu malzemeye 30 dakika uygulanan ısıtıl işlemlle en iyi korozyon direnci elde edilmiştir. Uzun süreli uygulanan ısıtıl işleml ise, korozyon direncini azaltmıştır. Çünkü TiC' lerin çözölmüş ve matriste yeniden TiC olarak çökelmiştir. TiC çökeltileri oyuk korozyonunun başlamasına neden olmuştur.
- 10- Sülfürik asit ortamında; titanyumlu alaşımlar içinde en düşük korozyon hızı 180 dakika homojenleştirilmiş numunede belirlenmiştir.

Kütle kaybı yöntemi deney sonuçlarına göre;

- 1- Klorik asit içindeki niyobyumlu numunelerde alaşım elementinin olumlu etkisi kesin bir şekilde tespit edilmiştir. Ancak niyobyumun ilave miktarının % 0.5 ile % 3 olması arasında fazla bir fark gözlenmemiştir. Bu sebeple daha düşük miktarlarda özellikle karbon miktarı ile uyumlu Nb ilavesinin etkisinin araştırılması gerektiği kanaatine varılmıştır.
- 2- Sülfürik asit içinde ise; ilk iki saatte bütün numuneler arasında korozyon direnci en yüksek olan numune S7 numunesidir. Buna rağmen deney süresince bu numunenin ağırlık kaybında büyük değişiklikler gözlenmektedir. Buna karşılık Nb ilave edilmiş numunelerde ağırlık kayıpları yaklaşık değerlerdedir. Bunun sebebi alaşım elementi olarak niyobyumun bulunmasıdır. 6 ve 8 saat deney sürelerinde bütün numunelerin korozyon davranışları birbirine yakın olmasına karşılık işletme şartlarında çalışan parçalarda niyobyum ilavesinin gerekli olduğu söylenebilir.
- 3- Niyobyumlu numuneler arasında korozyon davranışı açısından büyük bir farklılık bulunmadığına göre % 0.5' ten fazla Nb ilavesi gereksiz olacaktır. Ancak % 0.5' ten daha düşük oranlarda Nb denenmelidir.
- 4- Uzun süreli kütle kaybı deneylerine göre, Cl⁻ iyonları etkisiyle oluşan koruyucu tuz tabakasının çözönmesi geciktirdiği için vanadyumun olumlu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Sülfürik asit çözeltisi içindeki sonuçlara göre % 1 vanadyum ilavesinin gereksiz

hatta başlangıçta, vanadyumsuz numuneye göre daha kötü korozyon direncine sebep olduğu görülmüştür.

- 5- Molibden elementinin, klorlu ortamlarda oluşturduğu komplekslerle korozyona karşı direnci artırdığı görülmüştür. Sülfürik asit ortamında SO_4^{-2} iyonlarının başlangıçta çok aktif olduğundan, korozyon hızını yükseltir. Fakat süreli kütle kaybı deneylerinde, bu iyonların koruyucu molibdatları oluşturacak zamanı bulduğu ve bu sayede korumayı gerçekleştirerek korozyon direncini artırdığı görülmüştür.
- 6- Klorik asit içinde 180 dakika ısıtılma tabi tutulmuş numuneler üzerinde yapılan uzun süreli kütle kaybı deneyleri sonuçlarından, titanyumlu numunenin olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Sülfürik asit içinde ise klorür ortamdakinden daha yüksek korozyon hızına sebep olmasına rağmen alaşımsız numuneye göre titanyumlu numune avantajlı durumdadır. Uzun süreli işletme şartlarındaki çalışmalarda, Ti ilave edilmesinin gerektiği ortadadır.

Daha genel bir açıdan bakıldığında; sonuçta bu tip bir çelikte korozyon direncini en iyi etkileyen elementin molibden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca uzun süreli ısıtılmanın faydalı etkisi de tartışılmazdır.

KAYNAKLAR

Amer, M.A., Fekry, A.M., El-Taib Heikal, F., “Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions”, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 43–49.

Aries L., Roy J., Senocqy F. Ve El Hajjaji, “Effect of heat treatment on characteristic of electrolytic alumina coating on ferritic stainless steel”, *Materials and Corrosion* 51 (2000) 496–501.

Cho, Eun-Ae, Kim, Chin-Kwan, Kim, Jhon-Sick, Kwon, Hyuk-Sang. “Quantitative analysis of repassivation kinetics of ferritic stainless steel based on the high field ion conduction model”, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1933–1942.

Darowicki, K., Orlikowski, J., Arytunow, A., “Investigations of passive layer cracking by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 4189–4196.

Davison, R.M., Debold, T., Johnson, M.J., “Corrosion of Stainless Steel”, *ASM Handbook*, V13 (1992) 547–565.

Demo, J.J., Bond, A.P., *Corrosion* 31 (1975)1, 21–22

Denbigh, K., *Principles of Chemical Equilibrium*, 2nd. Ed., Cambridge Press. UK, 1981 133–186,

Dundas, H.J., Bond, A.P. “Intergranular Corrosion Stainless Alloys”, ed.

Erbil, M., “Alternatif Akım (A.C.) İmpedans Yöntemi İle Korozyon Hızı Belirlenmesi”, *Doğa* 1987.

Erbil, M., *Korozyon I*, Segem Yayınları 1985, Ankara-Türkiye

Erdoğan, M., “Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri”, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti. Cilt I Ankara 1998, 288–346

Erdoğan, M., “Mühendislik Alaşımlarının Yapı ve Özellikleri”, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti. Cilt I Ankara 2000, 193-204

George, F, McGraw Hill Book Company Series in Materials Science and Engineering, 1984.

Guo, X., Tomoe, Y., Imazumi, H., Katoh, K., The Electrochemical behavior and impedance characteristics of the passive film on carbon steel in nitric acid solutions, *Journal of Elec. Chemistry* 445 (1998) 95–103.

Gonzalez J., Guiterrez-Solana F. and Varona J.M., “The effect of microstructure, strength level and crack propagation mode on stress corrosion cracking behavior of 4135 steel”, *Metall. and Mat. Trans.*, 27A (1996) 281-290.

Hashimoto, K., Asami, K. and Teramoto, K., “An X-ray photoelectron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steel in 1 N HCl” *Corros. Sci.* 19 (1979) 3-14

Hong,T., Nagumo, M., “The effect of SO_4^{2-} concentration in NaCl solution on the early stages of pitting corrosion of type 430 stainless steel”, *Corr. Sci.*, 39 (1997) 961-967.

Hong,T., Nagumo, M., “The effect of chloride concentration early stages of pitting for type 304 stainless steel revealed by the AC impedans method”, *Corr. Sci.*, 39 (1997) 285–293.

Hong,T., Nagumo, M., Jepson, W.P., “Influence of HNO_3 treatments on the early stages of pitting of type 430 stainless steel” *Corr.Scie.* 42, (2000) 71-83

Jemmely, P., Mischler, S., Landolt, D., “ Tribocorrosion behaviour of Fe-17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions”, *Tribology Inter.* 32(1999)6 295-303.

Kaneko, M., Isaacs, H.S., “Effects of molybdenum on the pitting of ferritic and austenitic stainless steels in bromide and chloride solutions”, *Corrosion Sci.*, 44, 1825-1834, 2002.

Kish,J.R., Ives,M.B., Roda,J.R., “Anodic behaviour of stainless steel S43000 in concentrated solutions of sulphuric acid”, *Corr. Sci.* 45 (2003) 1571–1594.

Korkut, M. H., “Ferritik Paslanmaz Çeliklerin Mikroyapısı ve Aşınması üzerine Karbür Yapıcı Elementlerin Etkilerinin Araştırılması” Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü 1997.

Krauss G., Steels: Heat treatment and processing principles, 2nd edn. Materials park, Ohio USA, 377, 1990, 497

Kuzucu, V., Aksoy,M., Korkut,M.H., Yıldırım,M.M., “The effect of niobium on the microstructure of Ferritic stainless steel” Materials Science&Engineering, A230 (1997) 75-80.

Kuzucu, V., Aksoy, M., Korkut,M.H., “The effect of strong carbide-forming elements such as Mo, Ti, V and Nb elements on the microstructure of ferritic stainless steels”, J. Mat. Process. Tech. 82 (1998) 165-171.

Larsson, B, Gripenberg, H., Mellstrom,R.,: Dunlop (Ed.), G.L., “Proceedings of the Stainless Steel’ 84” Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden

Mah, C. K., “Alloying Titanium in Stainless Steel” Materials in Engineering Design, 2003.

Marek, M. I., “Thermodynamics of Aqueous Corrosion”, ASM Handbook, 13, 1992 18-28

Metikos, M. Hukovic, Kwoka, A., Piljac J., “The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution” Biomaterials 24, (2003) 3765

Mohanty, B.P., Shores, D. A.. “Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part I: Experimental studies”, Corrosion Science 46 (2004) 2893–2907

Mougin, J., Dupeux, M., Antoni, L., Galerie, A, “Adhesion of thermal oxide scales grown on ferritic stainless steels measured using the inverted blister test”, Mater. Sci. Eng. 359, 2003 44–51

Neuso, A.F., Wolyneć, S., “Effect of niobium corrosion resistance to sulfuric acid of 430 Ferritic stainless steel”, Materials Res., 1 (1988) 39-45.

Noonin, R.G., B.S., University of Pittsburgh, 1999

Paton, P., "Notch and fracture toughness studies on stainless steels containing vanadium", ISIJ 38, 1007, 1998.

Peckner, D., Bernstein, I.M., McGraw-Hill, Newyork, NY, USA, 1977.

Peters, H., Jr, The Society for Protective Coatings, 2002

Polo, J.L., Cano, E., Bastidas, J.M., "An impedans study on influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion", Journal of Elec. Chemistry, 537 (2002) 183–187

Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, Pergamon Pres, Oxford, London, Cebelcor, 1966.

Pourbaix, M., "Application of electrochemistry in corrosion science and in practice" Corr.Sci. 14 (1974)1 25-82.

Pourbaix, M., "Electrochemical corrosion in metallic biomaterials" Biomaterials 24 (1984)8 691-707

Ras, M.H., Pistorius, P.C., "Possible mechanisms fort he improvement by vanadium of the pitting corrosion resistance of 18% chromium ferritic stainless steel", Corr.Sci 44 2002 2479-2490

Robert, G., Nooning Jr., "Effect of stabilizing elements on the precipitation behavior and phase stability of type 409 ferritic stainless steels", University of Pitsburg, 1999.

Rucinskiene, A., Bikulcius, G., Gudaviciute, L., Juzeliunas, E., "Magnetic field effect on stainless steel corrosion in FeCl₃ solution", Electrochemistry Communications 4 (2002) 86-91,

Seo, M., Hultquist, G., Leygraf, C., Sato, N., Corrosion Science 26 (1986) 949-960

Shoesmith, D.W., "Kinetics of Aquous Corrosion", ASM Handbook 13 (1992) 29-44.

Shoesmith, D.W., "Effects of Metallurgical Variables on Aqueous Corrosion", ASM Handbook, 13 (1992) NewYork/USA, 45.

Steigerwald, R.F., Dundas H.J., Redmod, J.D., Davison, R.M., *Stainless Steel'77*, Climax Molybdenum Company, London, England, 1977 57-72.

Steigerwald, R.F., ASTM, Philadelphia, PA, USA, 154-178, 1978.

Steigerwald, R., "Metallurgically influenced corrosion", ASM Handbook 13 (1992) 123-135.

Takamura, A.; Shimogori, K., Arakawa, A., A., *Proceeding of 4th International Congress Metallic Corrosion*, Houston, Texas, USA 1972 466-472

Tekin, E, *Mühendisler için çelik seçimi*, TMMOB Yayınları, Yayın No: 119, Ankara 1992.

Trethewey, K.R, Paton, M., "Electrochemical impedance Behaviour of type 304L stainless steel under tensile loading", *Mat. Lett.* 58 (2004) 27-28, 3381-3384

Trethewey, K.R., Chamberlain, J., *Corrosion*, Longman Scientific&Technical, İngiltere, 1992

Truman, J.E., Crawshaw, B., *Proceeding of Conference on stainless steel for the fabricator and user* , Birmingham, England, 195-204, 1968.

Uhlig, H.H., *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley, Newyork, NY, USA, 1945-49

Uhlig, H.H., "Passivity in metals and alloys", 19 (1979)7 777-791.

Üneri, S., *Korozyon ve Önlenmesi*, Ankara, 1998

Vaynman S., Guico R.S., Fine M.E. ve Manganello S.J., "Estimation of atmospheric corrosion high-strength, low-alloy steels", *Metall. And Mat. Trans.*, 28A (1997) 1274-1281

Vignal, V., Olive, J.M., Desjardins, D. "Effect of molybdenum on passivity of stainless steel in chloride media using ex situ near field microscopy observations" *Corr. Sci.* 41 1999 869-884

Voort G.F.V. ve James H.M., in K.Mills et al. (eds) *ASM Handbook :Metallography and Microstructure 9*, Newyork/NY/USA 1992 279-296.

Yazawa, Y., Yoshioka, K., Togashi, F., “Effects of Cr, Mo and Cu on the atmospheric corrosion resistance of ferritic stainless steels in coastal environment”, Kawasaki Steel, 1994.

Yıldırım, M.M., Malzeme Bilgisi III, F. Ü. Müh. Fak Basımevi No: 63, 1984 7-25.

Yıldırım, M.M., Doğantan, Z.S., Çakan, A., Pakdil, M., “ Mühendislik Malzemeleri III”Mustafa Kemal Üni. Yayınları, No:11, MKÜ Basımevi, İskenderun, 2001, 1-56.

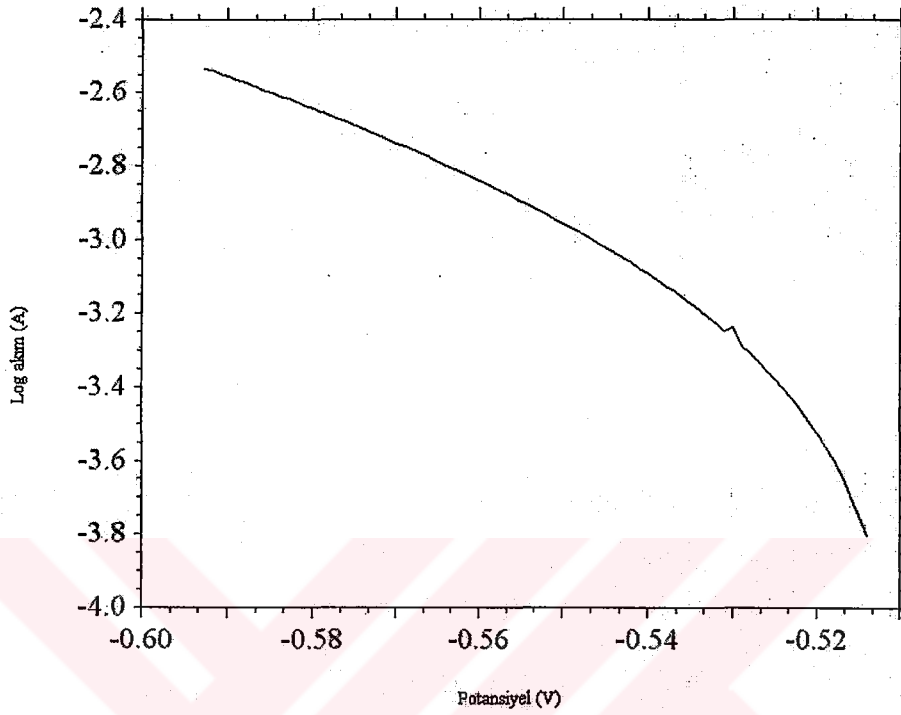
Yıldırım, M.M., Doğantan, Z.S., Çakan, A., Pakdil, M., “ Mühendislik Malzemeleri II”Mustafa Kemal Üni. Yayınları, No:10, MKÜ Basımevi, İskenderun, 2001, 87-138



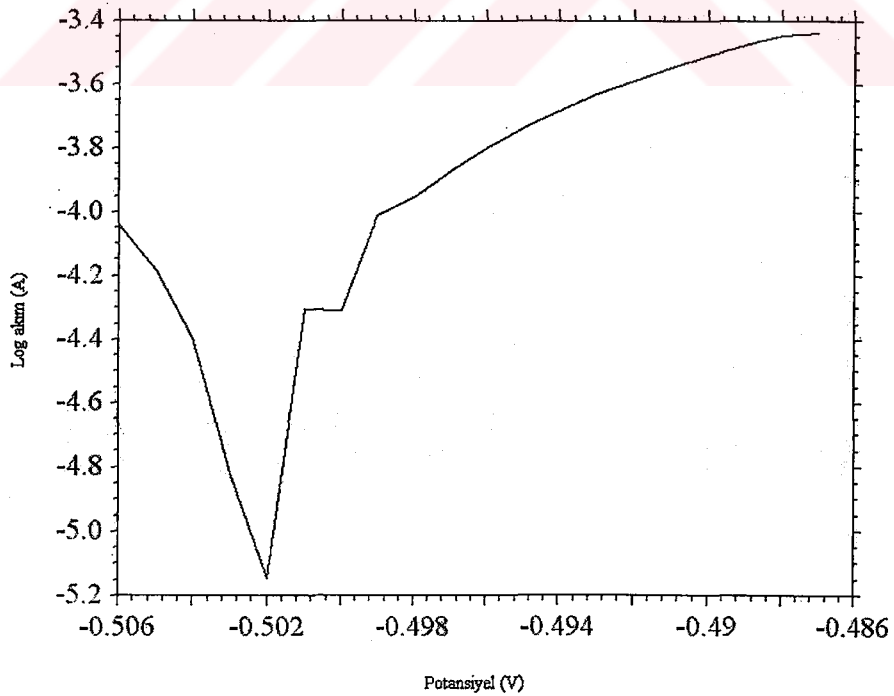
EK-1

TAFEL EĞRİLERİ

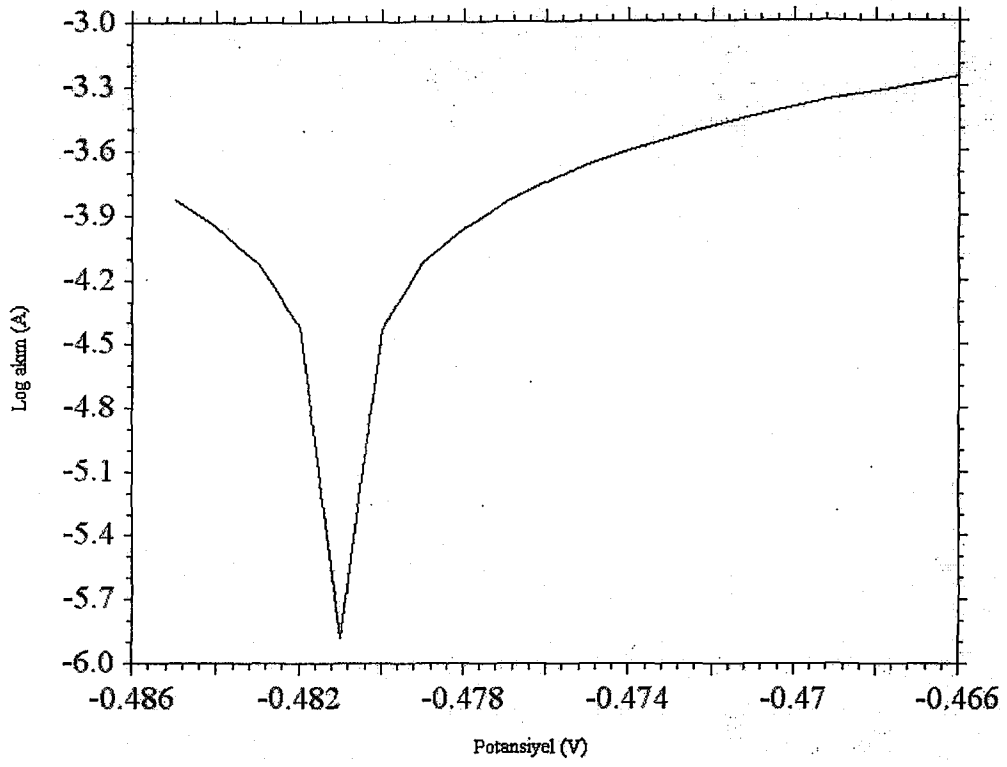
Klorik asit



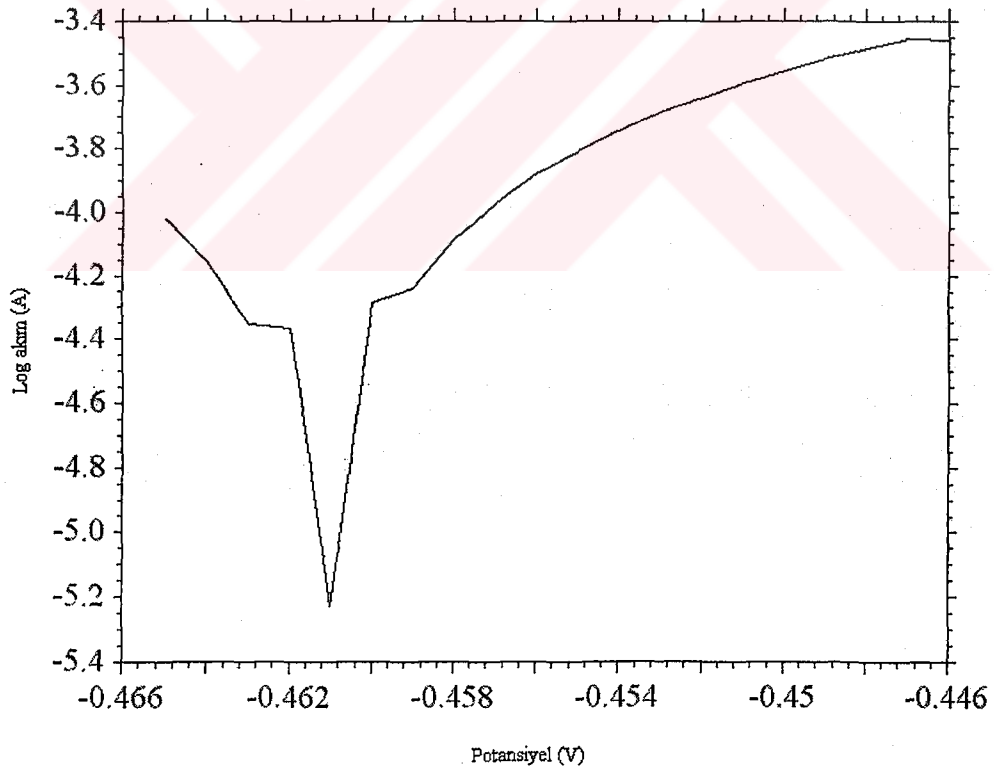
Şekil 1. Isıl işlemsiz % 1 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



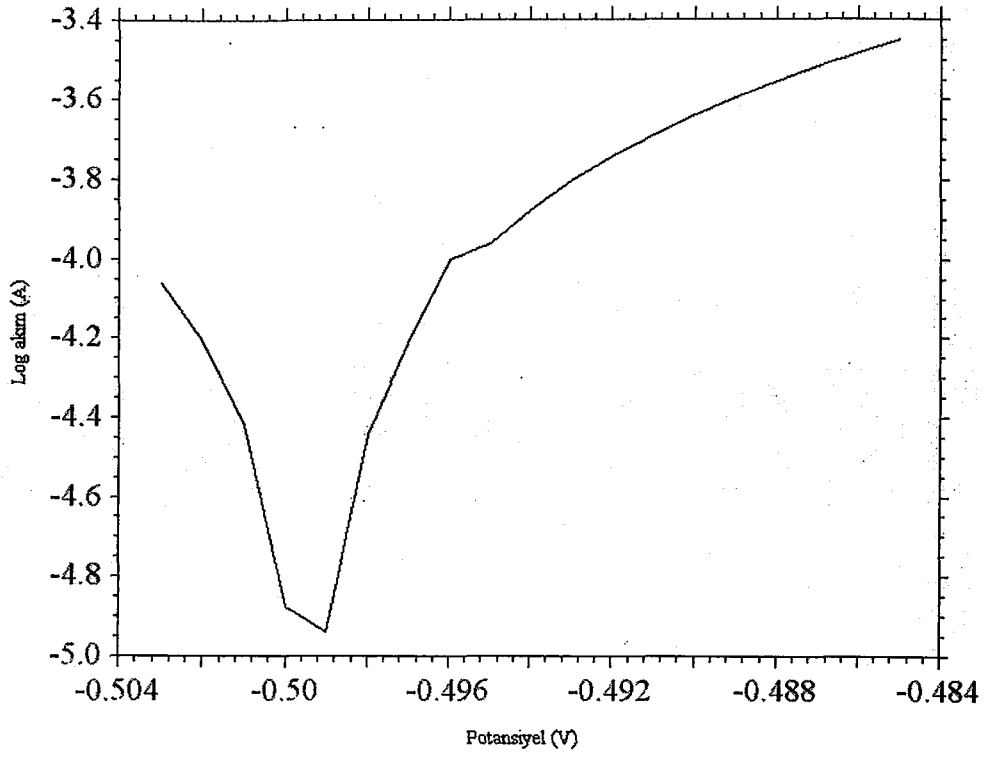
Şekil 2. Isıl işlemsiz % V' lu numunenin Tafel eğrisi



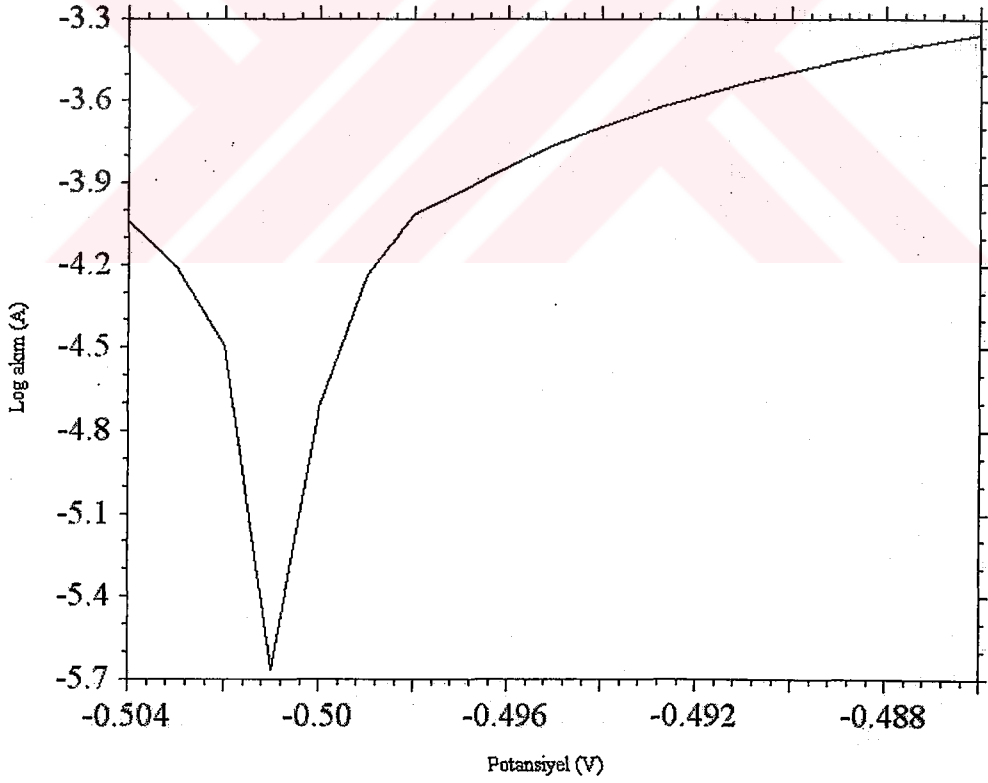
Şekil 3. Isıl işlemsiz % 3 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



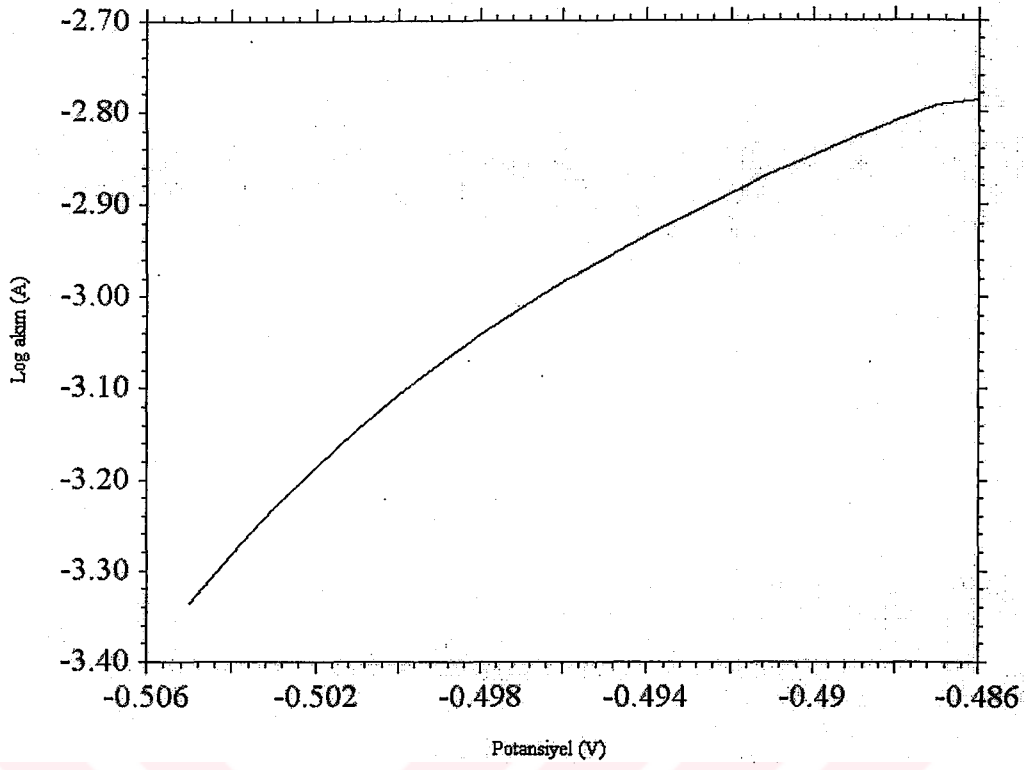
Şekil 4. Isıl işlemsiz % 1 Mo' lu numunenin Tafel eğrisi



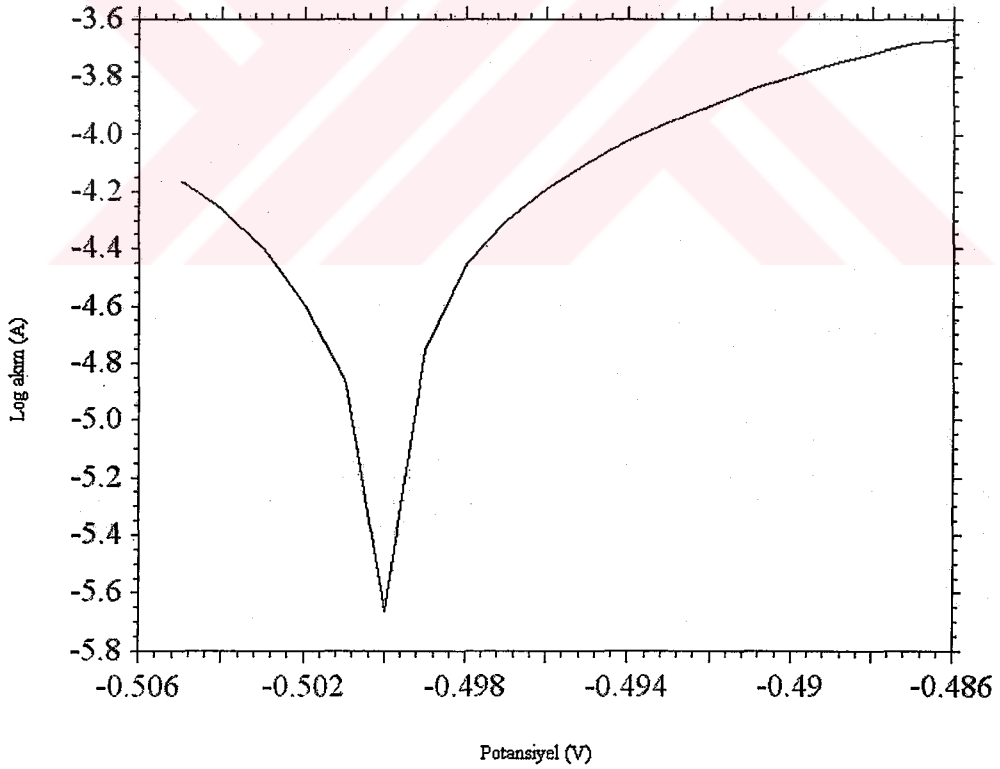
Şekil 5. Isıl işlemsiz % 1 Ti' lu numunenin Tafel eğrisi



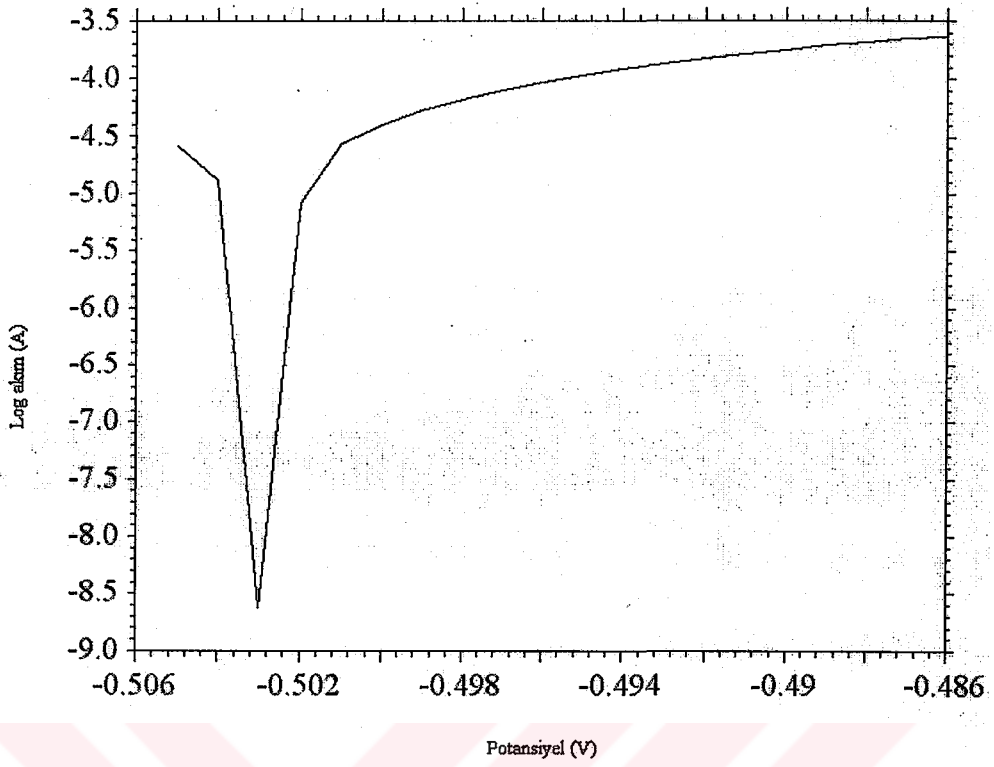
Şekil 6. Isıl işlemsiz % 0.5 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



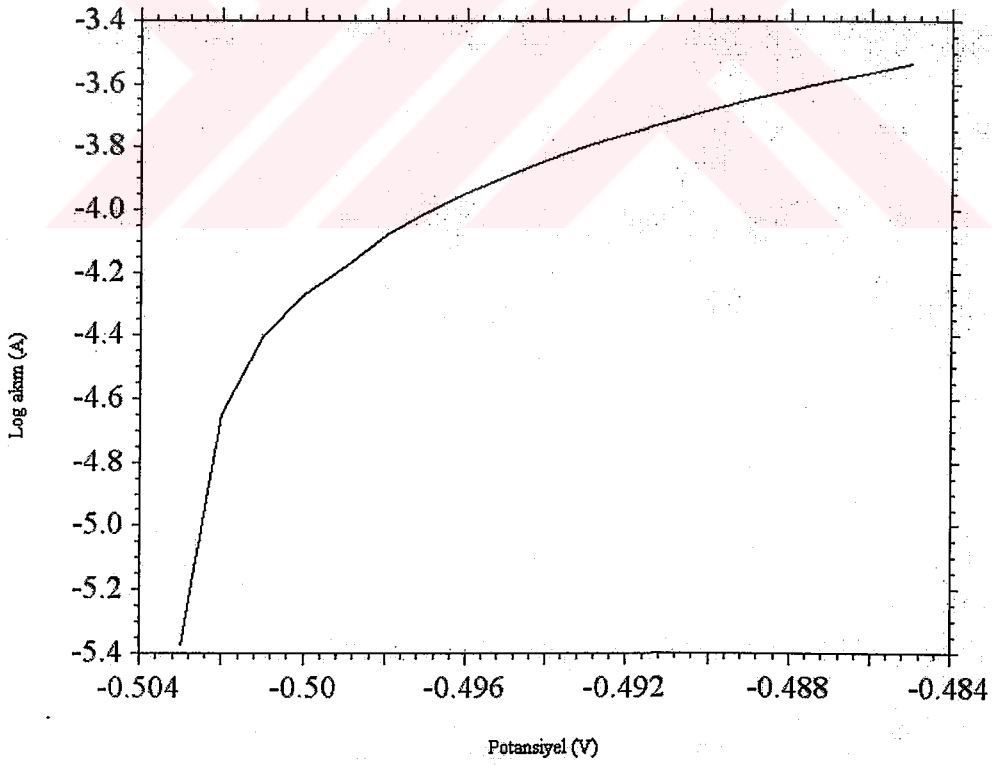
Şekil 7. Isıl işlemsiz alaşımsız numunenin Tafel eğrisi



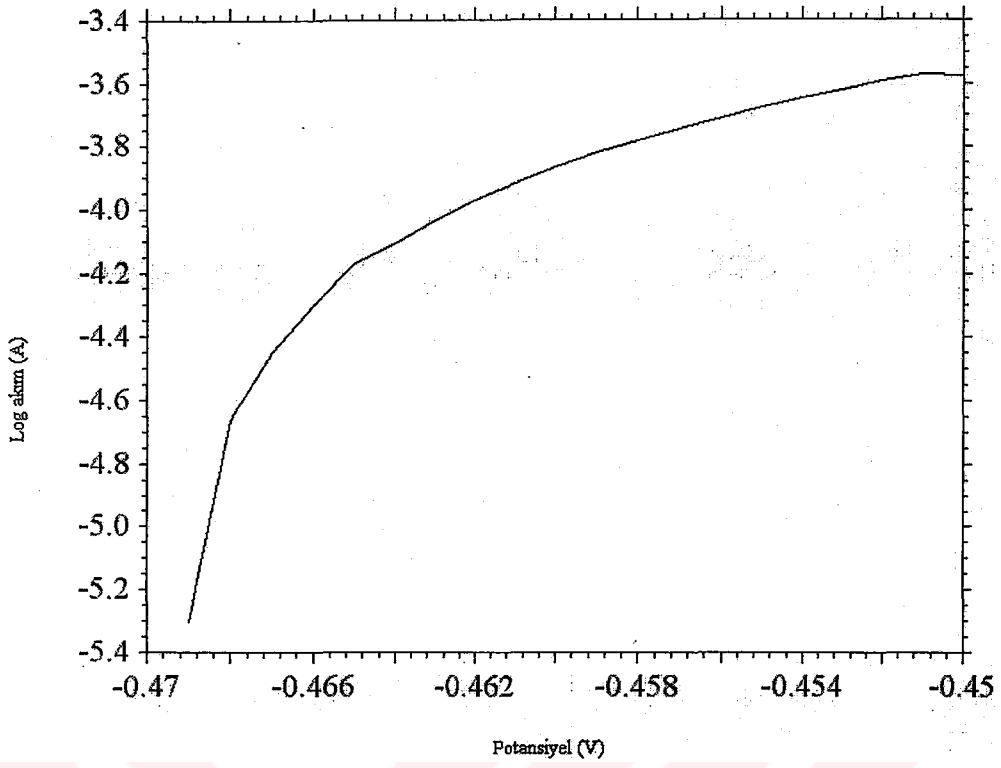
Şekil 8. 1100 °C' de 30 dakika ısıtılmış % 1 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



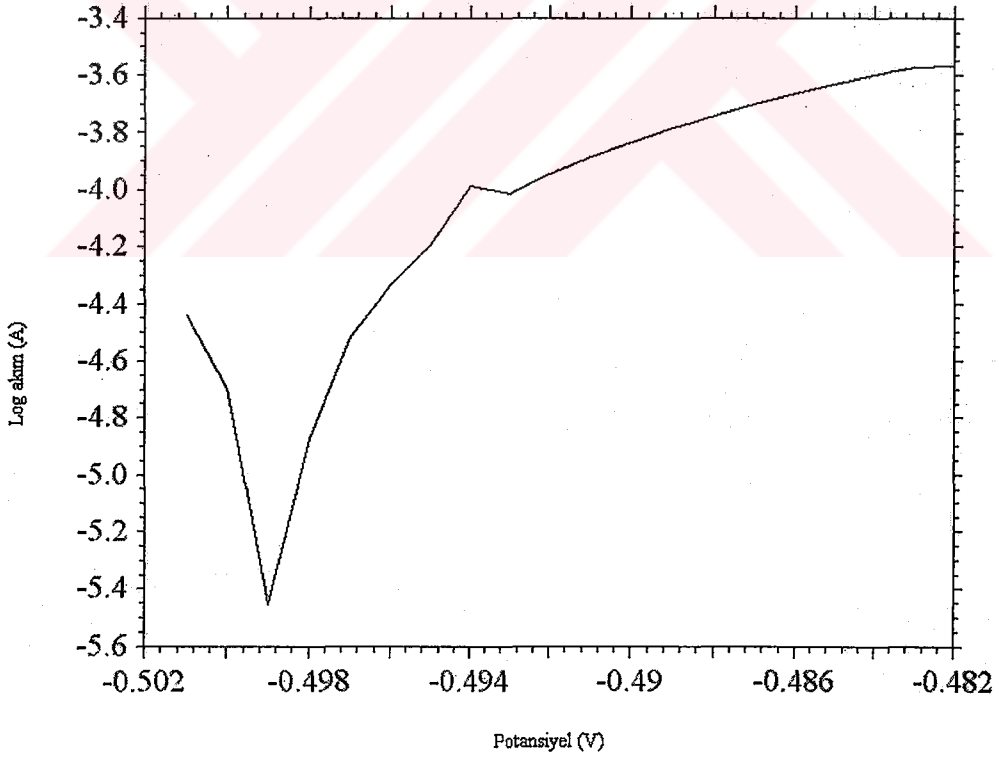
Şekil 9. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 1 V' lu numunenin Tafel eğrisi



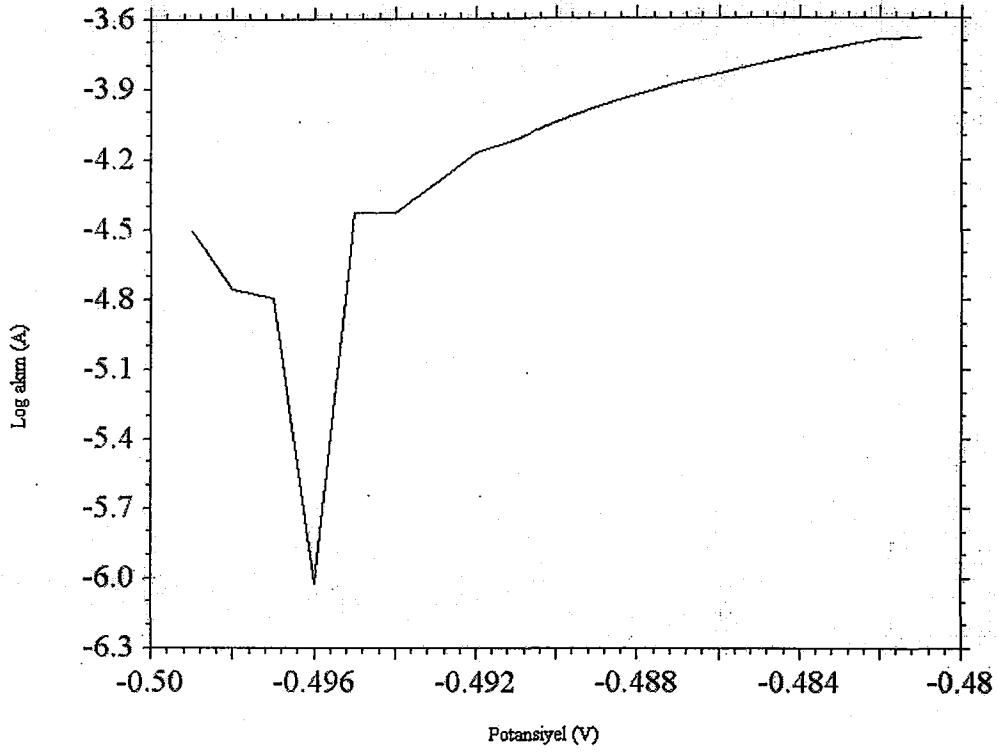
Şekil 10. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 3 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



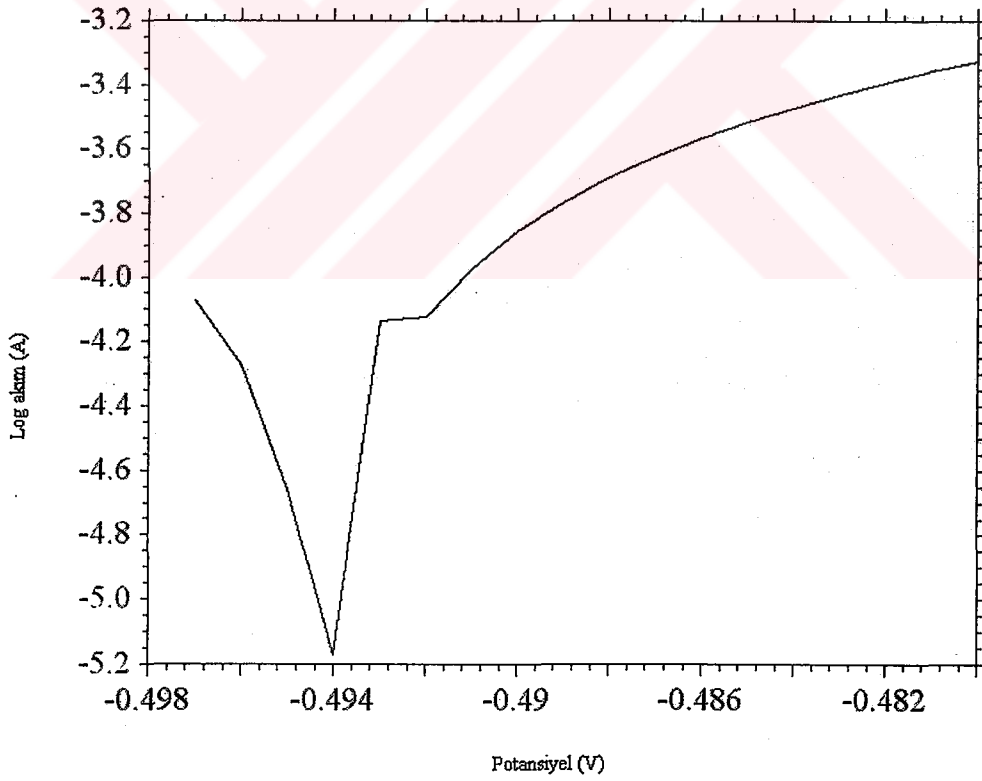
Şekil 11. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 1 Mo' li numunenin Tafel eğrisi



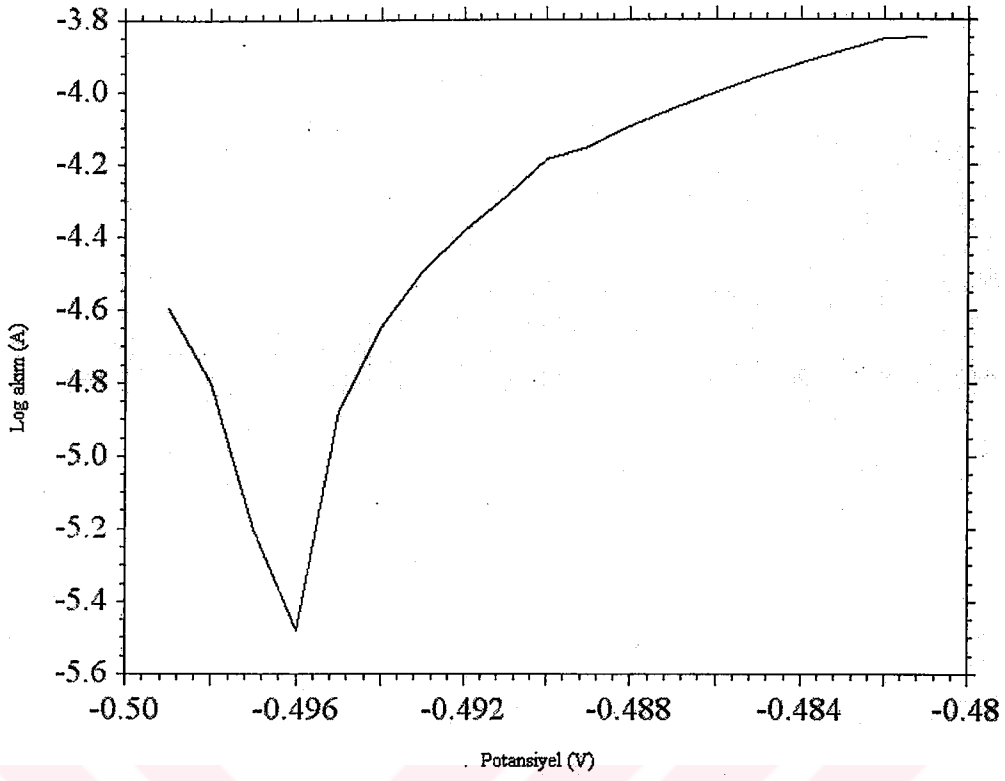
Şekil 12. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 1 Ti' lu numunenin Tafel eğrisi



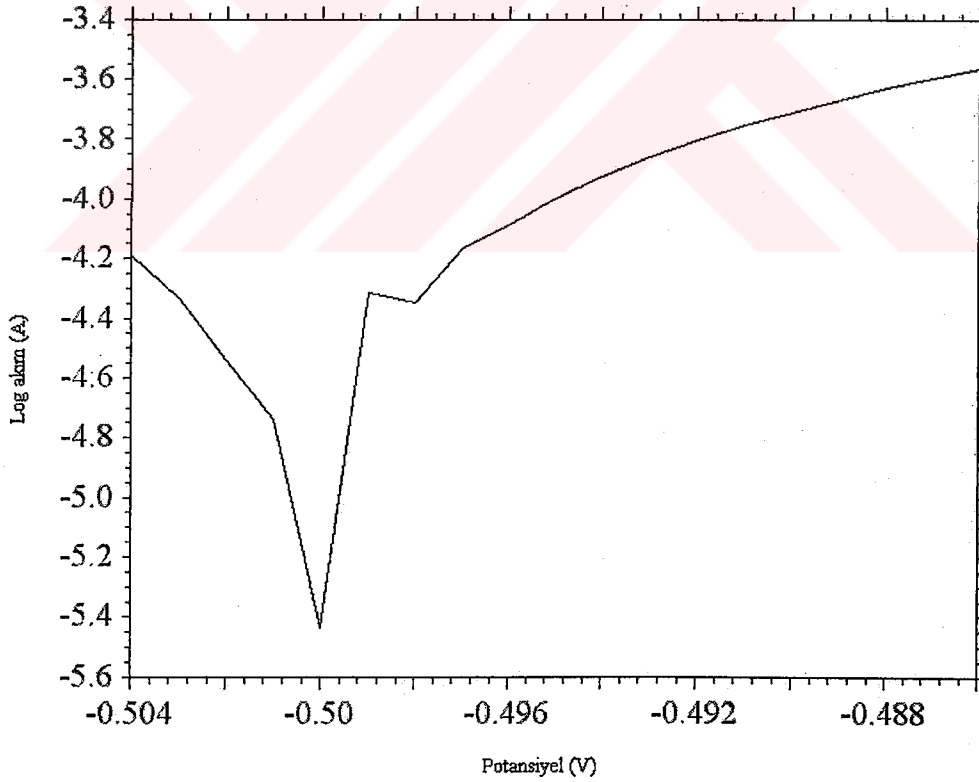
Şekil 13. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 0.5 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



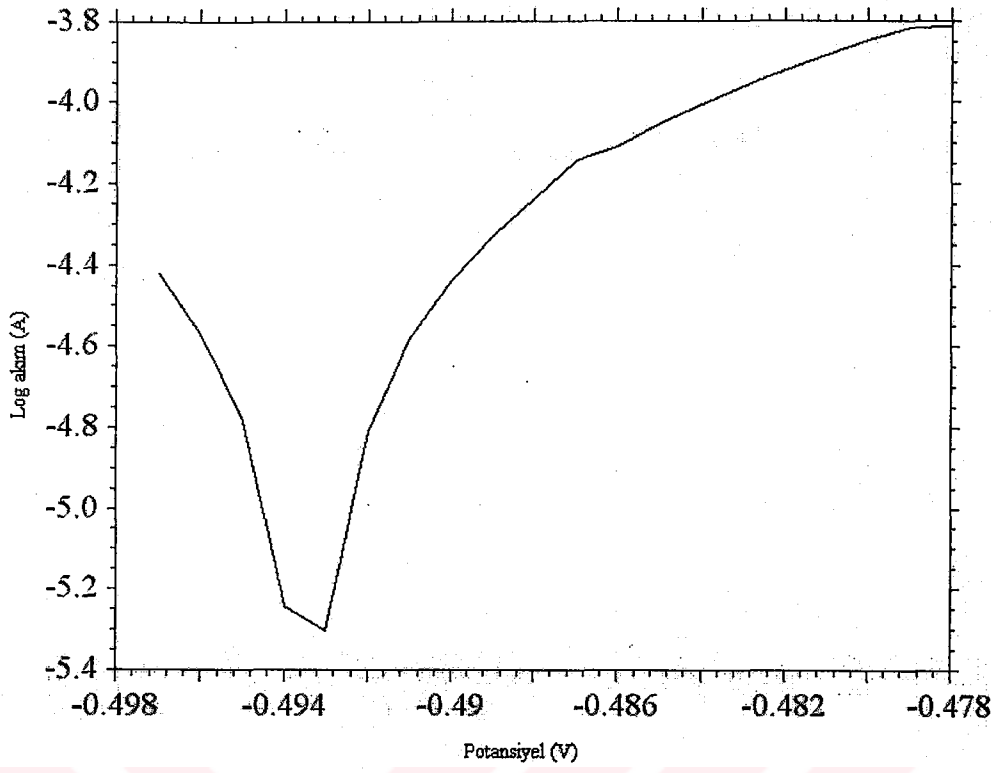
Şekil 14. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş alaşımsız numunenin Tafel eğrisi



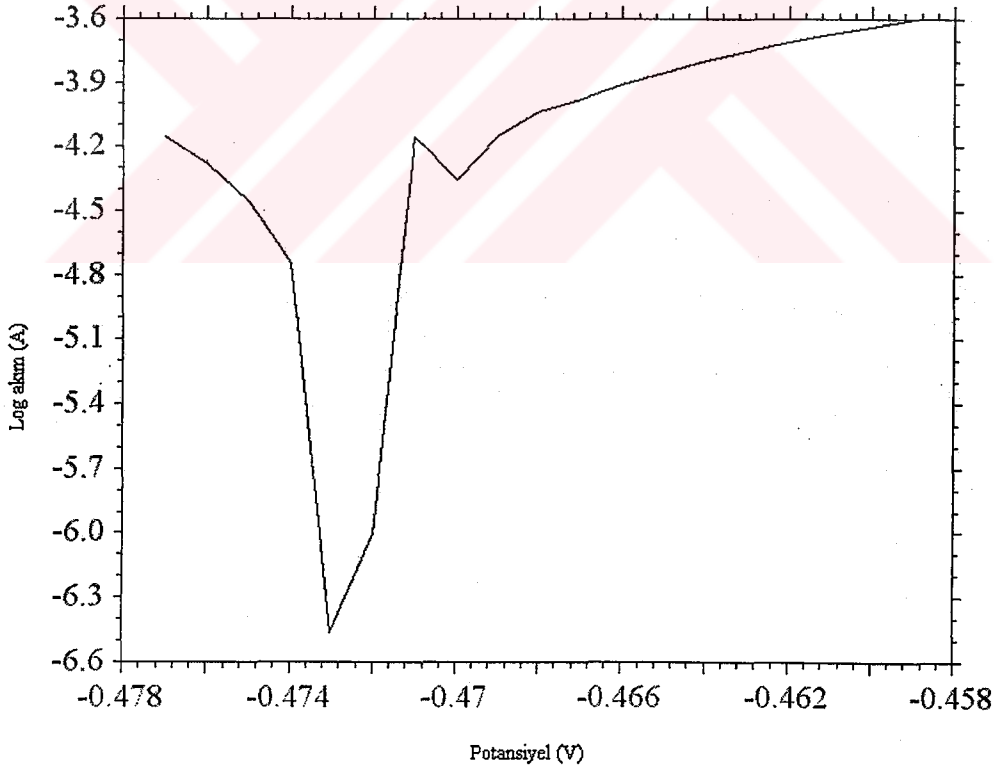
Şekil 15. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 1 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



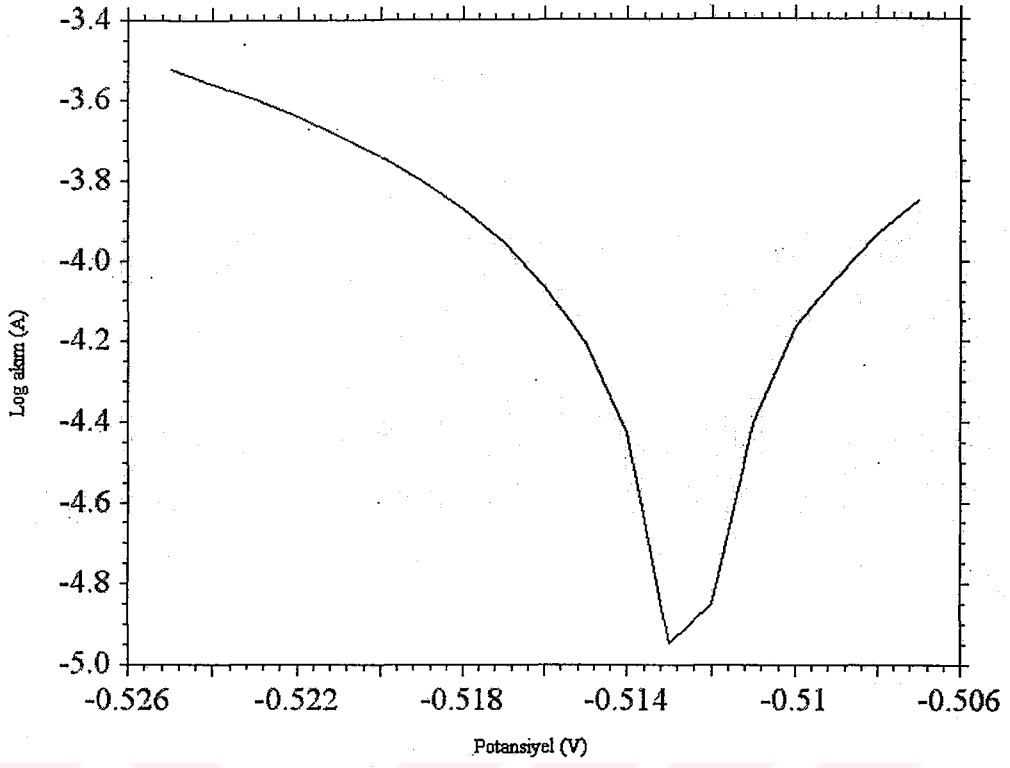
Şekil 16. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 1 V' lu numunenin Tafel eğrisi



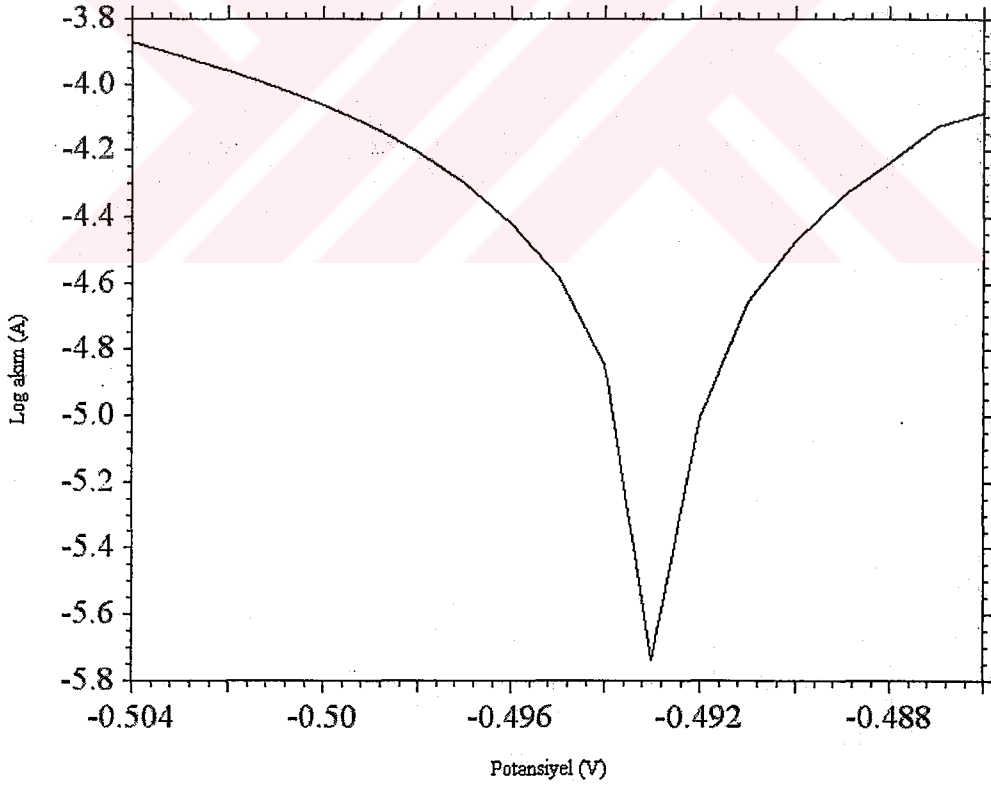
Şekil 17. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 3 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



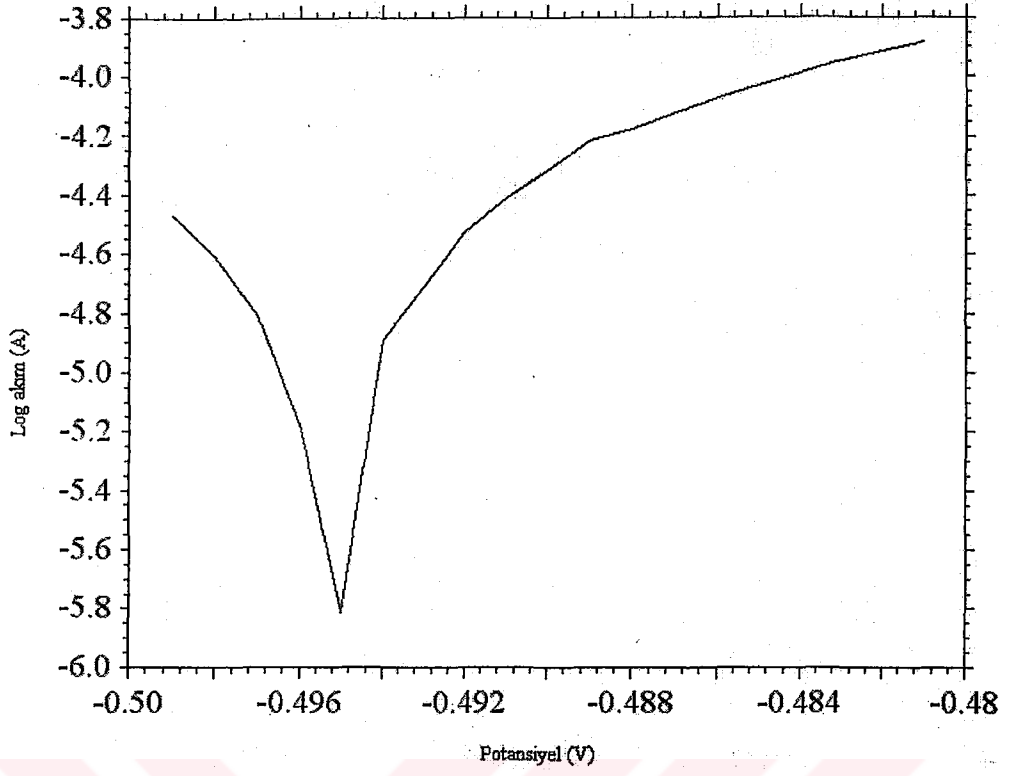
Şekil 18. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 Mo' lu numunenin Tafel eğrisi



Şekil 19. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 Ti' lu numunenin Tafel eğrisi

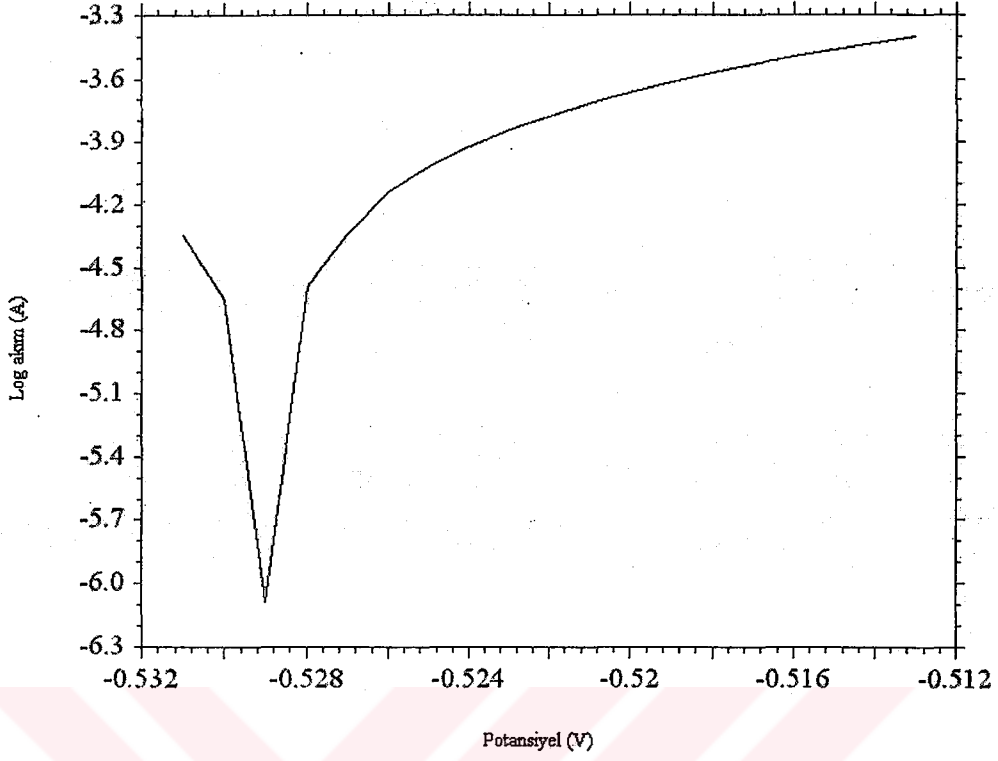


Şekil 20. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 0.5 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi

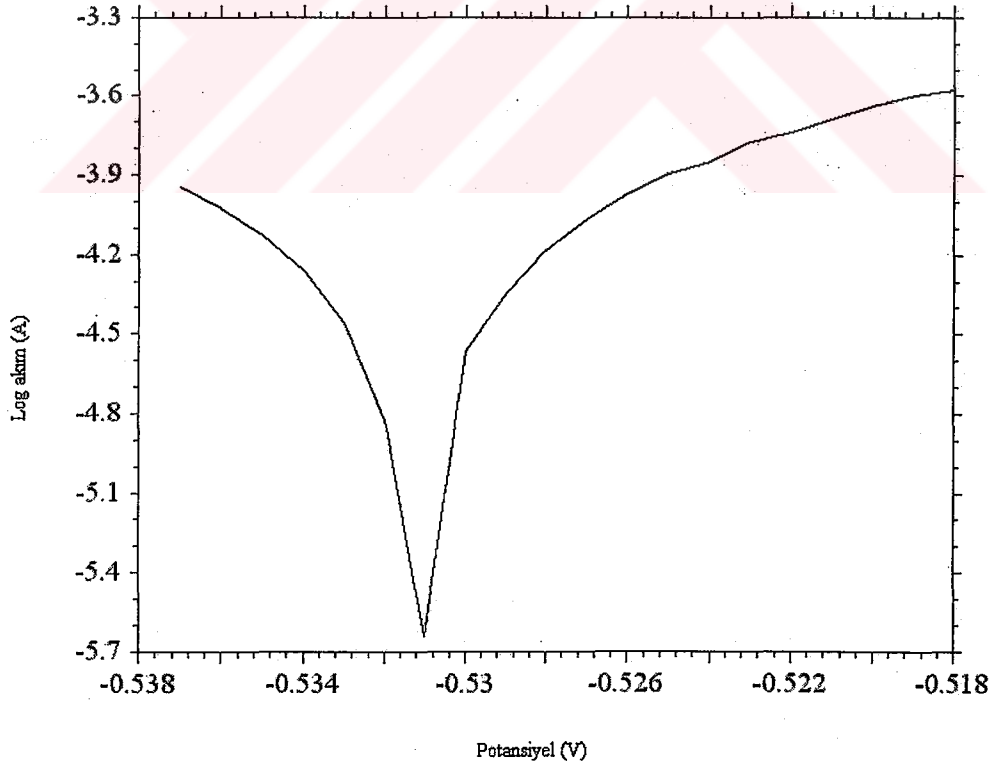


Şekil 21. 1100 °C' de 180 dakika ısıtılmış alaşımsız numunenin Tafel eğrisi

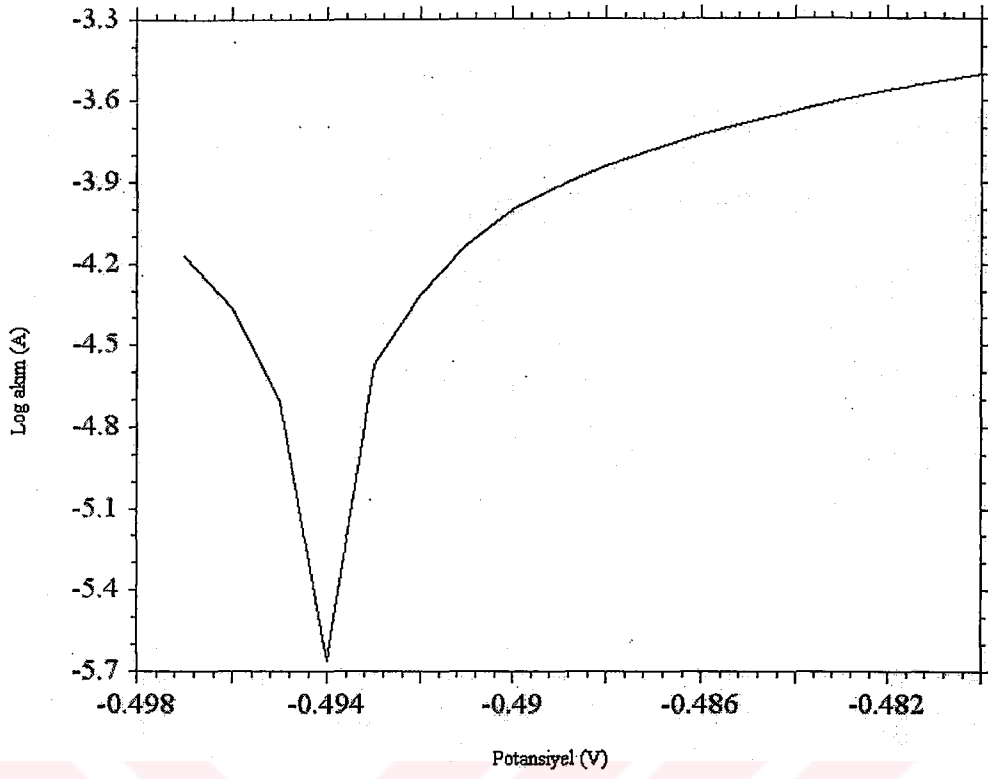
Sülfürik asit



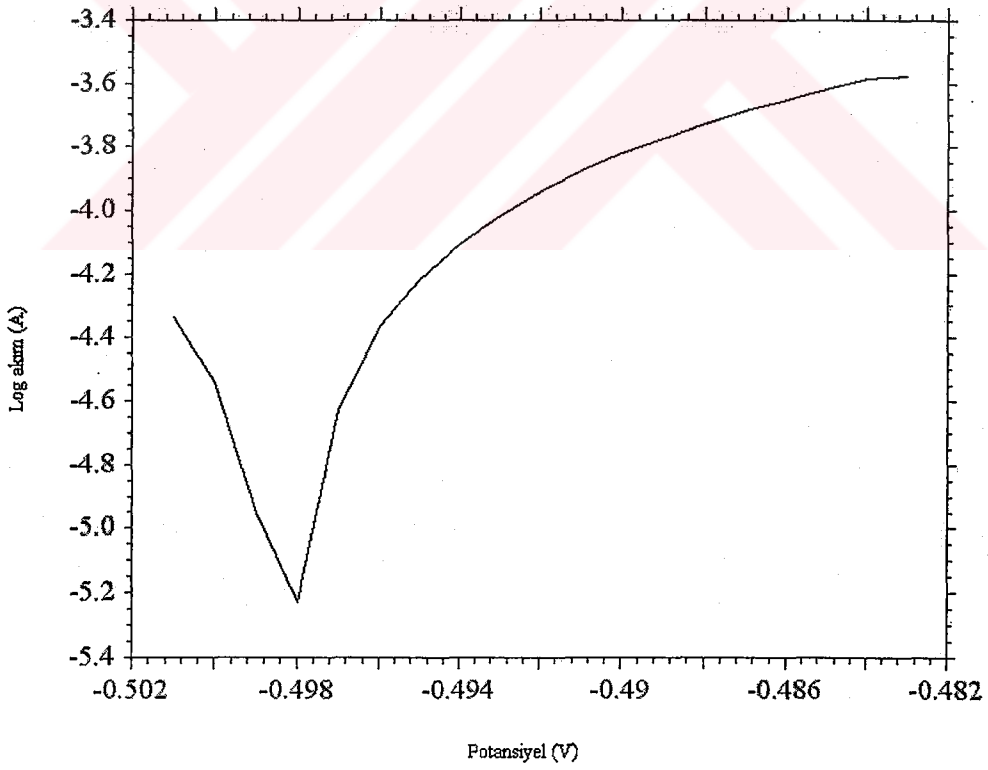
Şekil 22. Isıl işlemsiz % 1 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



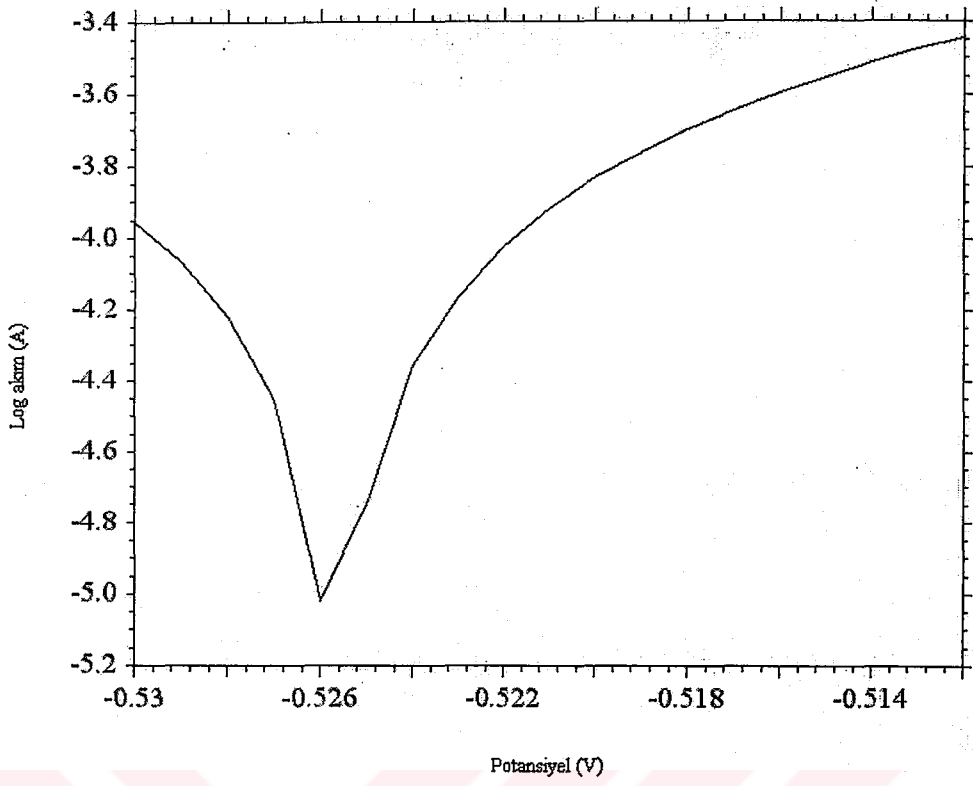
Şekil 23. Isıl işlemsiz % V' lu numunenin Tafel eğrisi



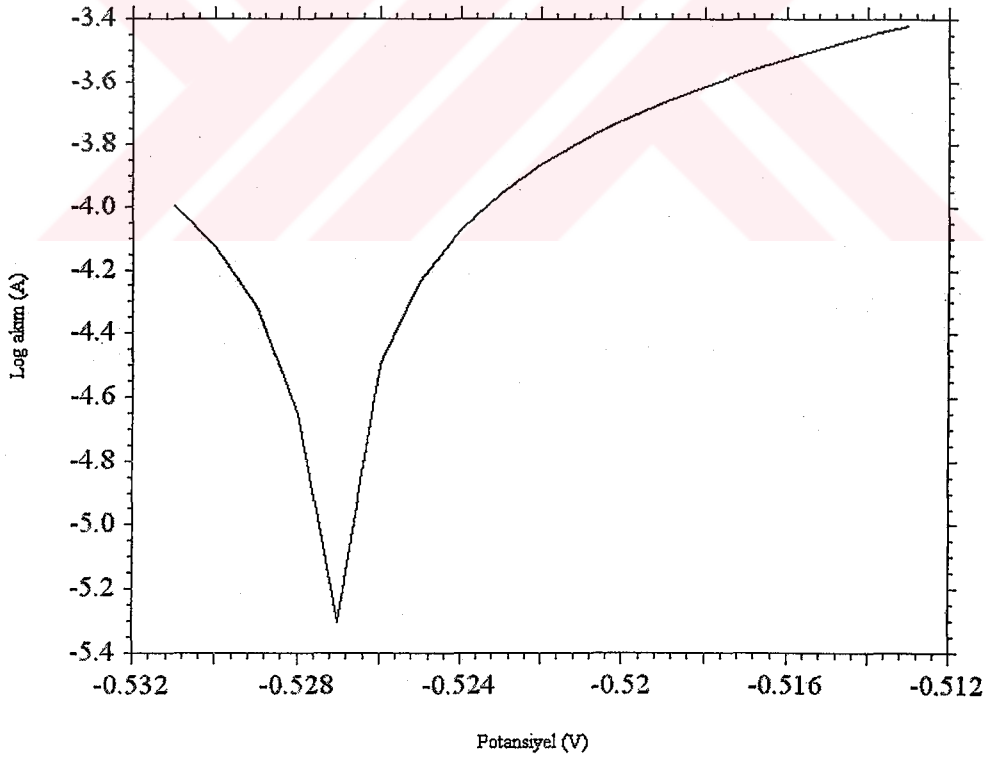
Şekil 24. Isıl işlemsiz % 3 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



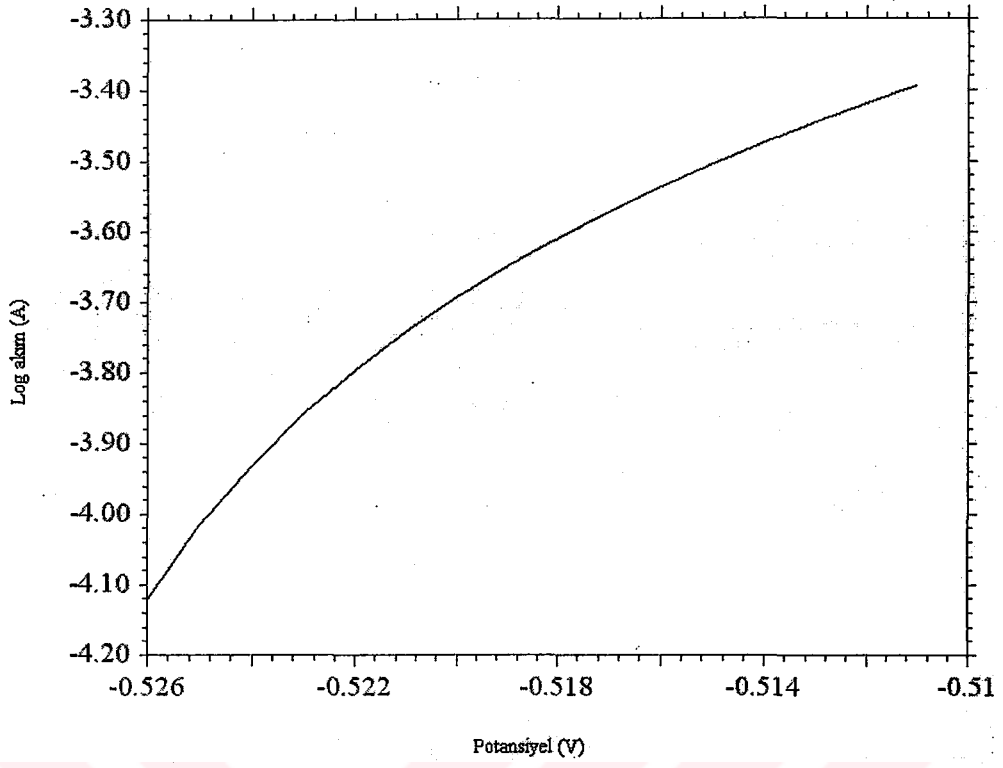
Şekil 25. Isıl işlemsiz % 1 Mo' lu numunenin Tafel eğrisi



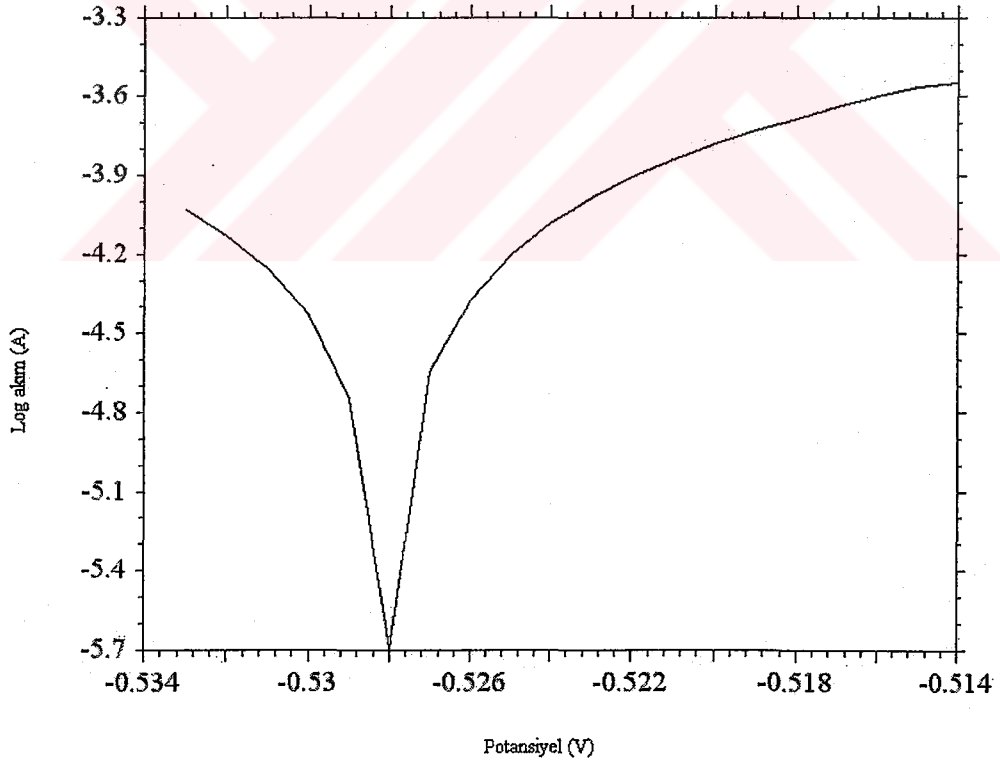
Şekil 26. Isıl işlemsiz % 1 Ti' lu numunenin Tafel eğrisi



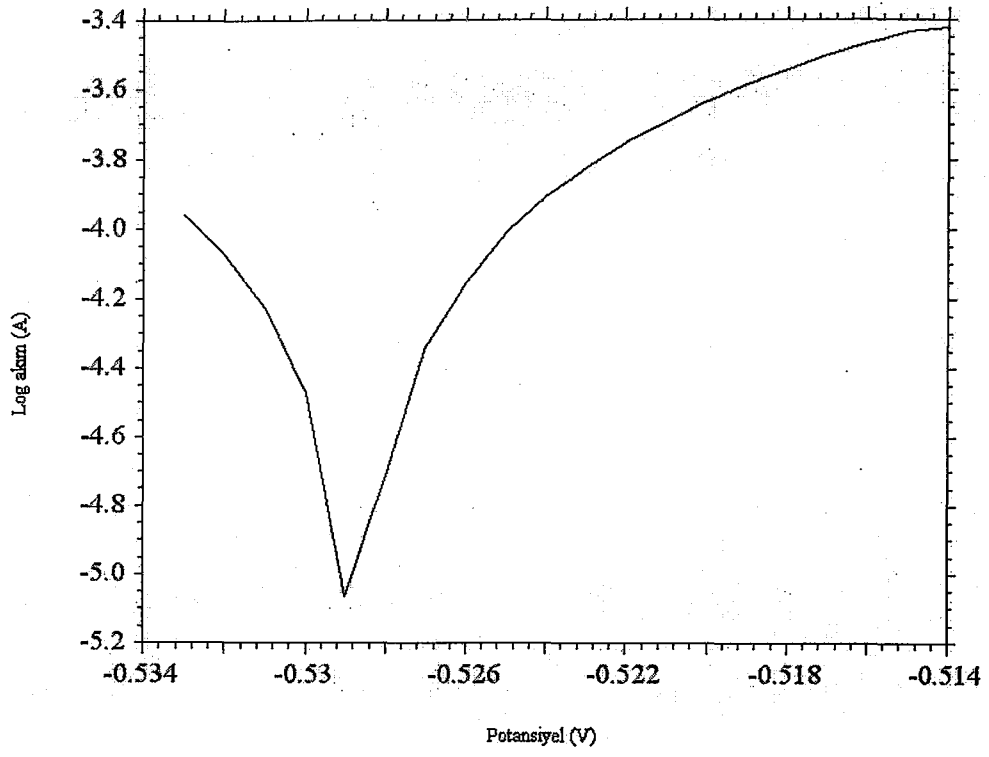
Şekil 27. Isıl işlemsiz % 0.5 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



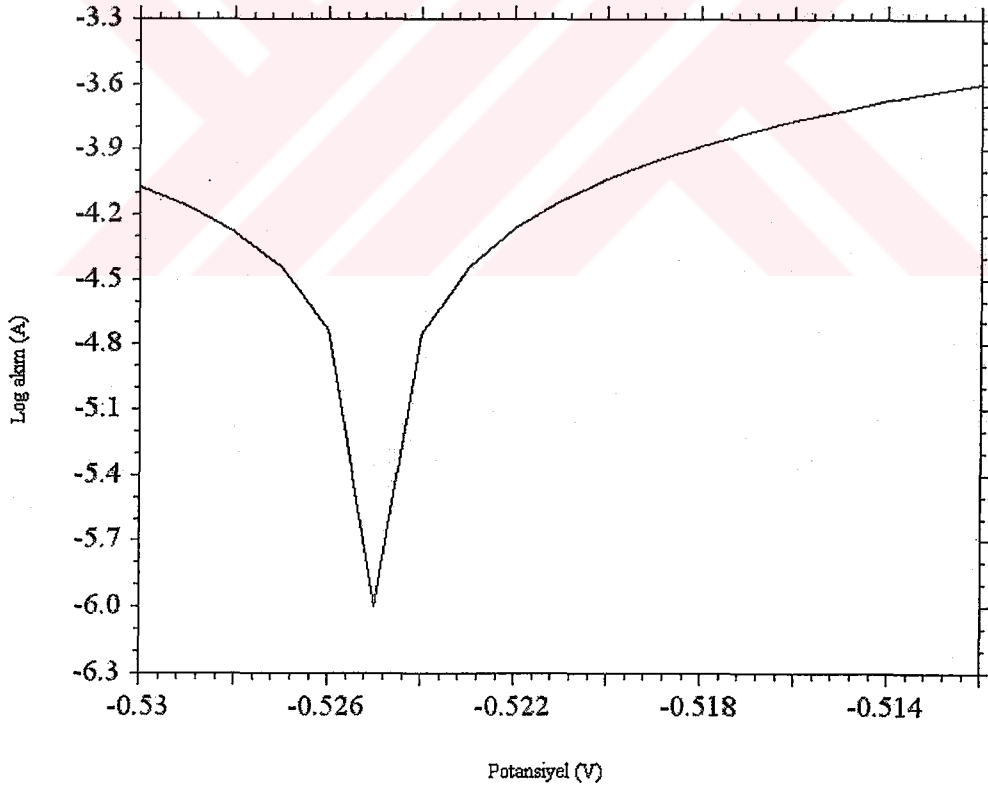
Şekil 28. Isıl işlemsiz alaşımsız numunenin Tafel eğrisi



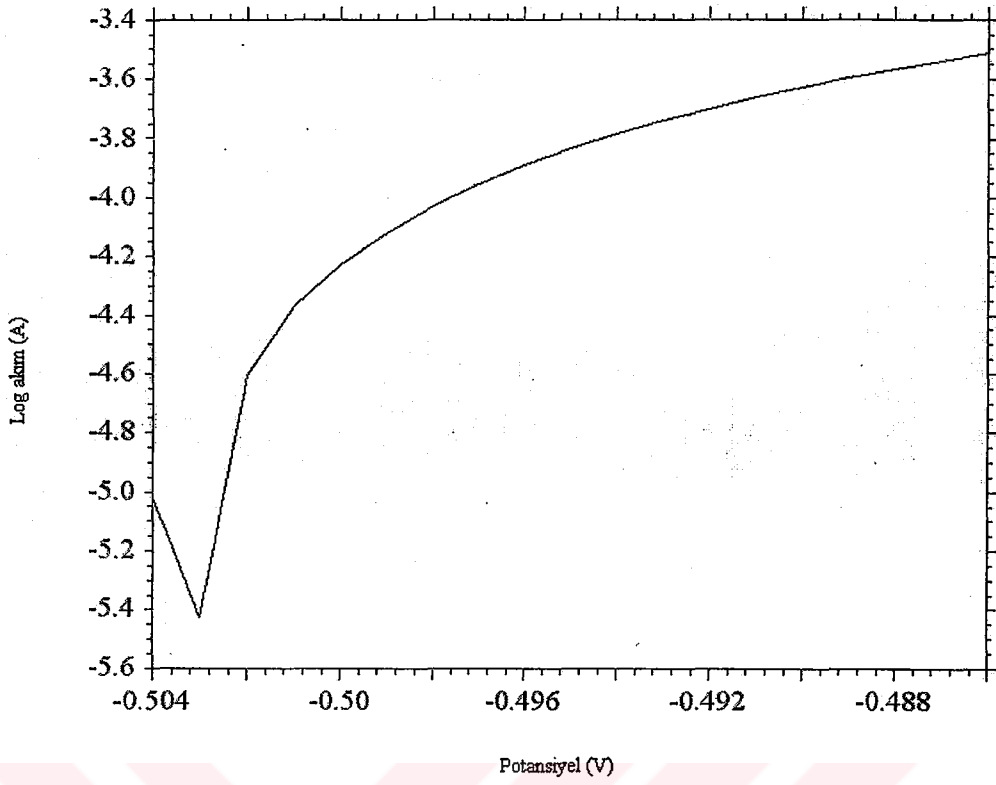
Şekil 29. 1100 °C' de 30 dakika ısıtılmış % 1 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



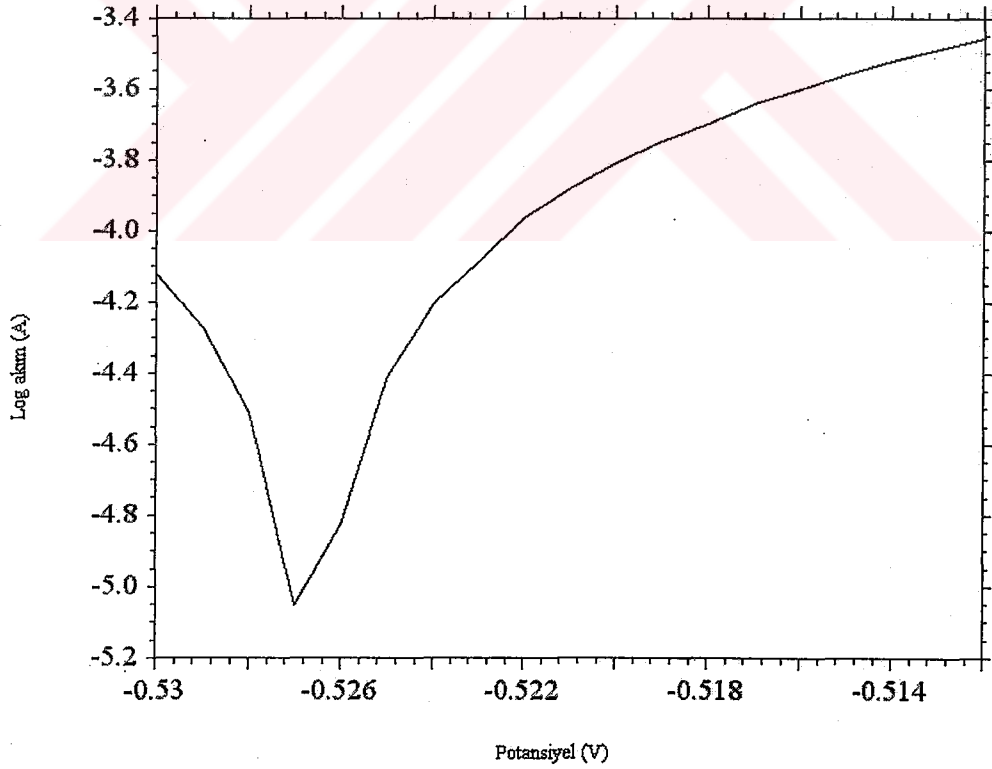
Şekil 30. 1100 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 V' lu numunenin Tafel eğrisi



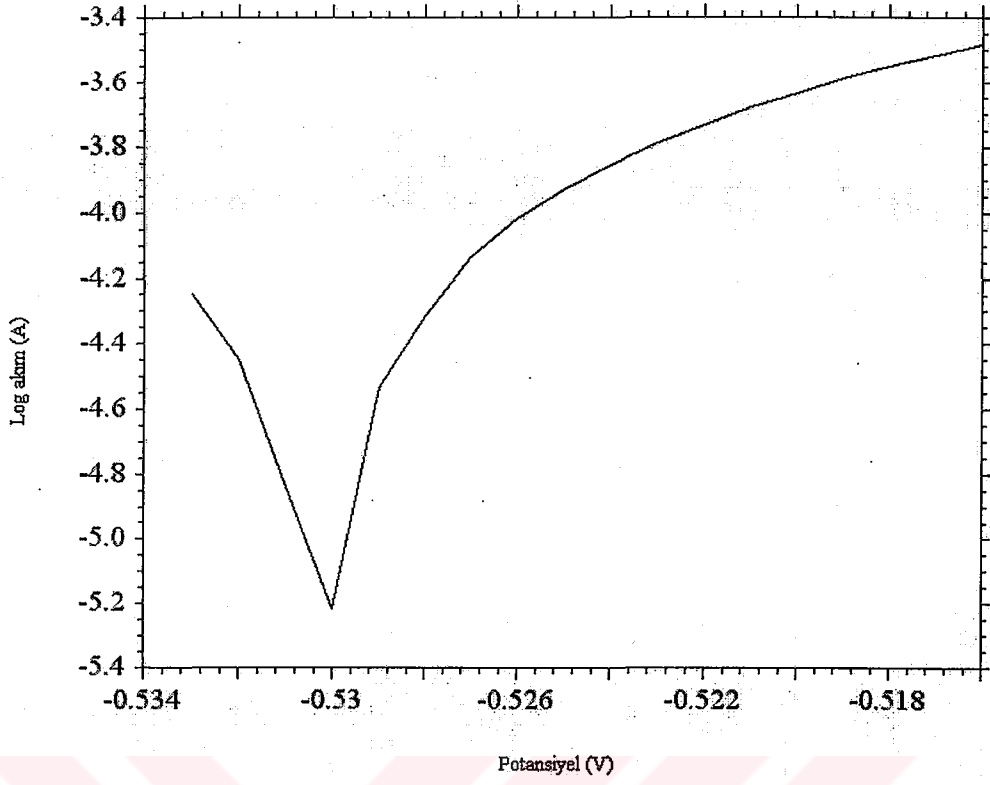
Şekil 31. 1100 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem görmüş % 3 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



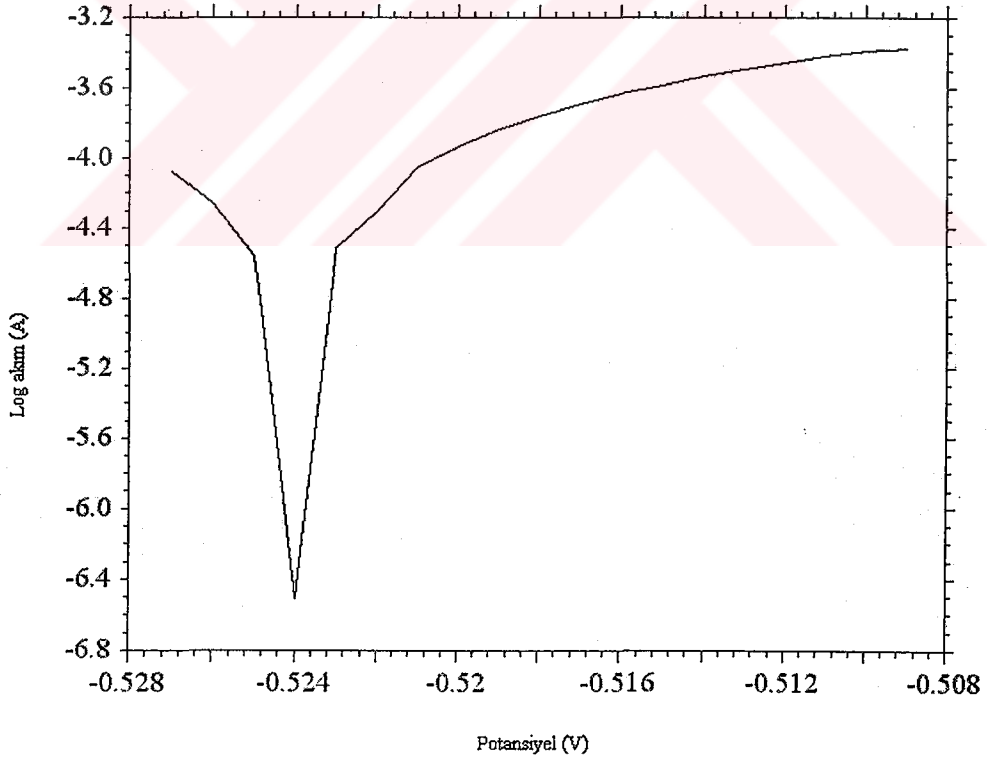
Şekil 32. 1100 °C' de 30 dakika ısıtılmış % 1 Mo' lu numunenin Tafel eğrisi



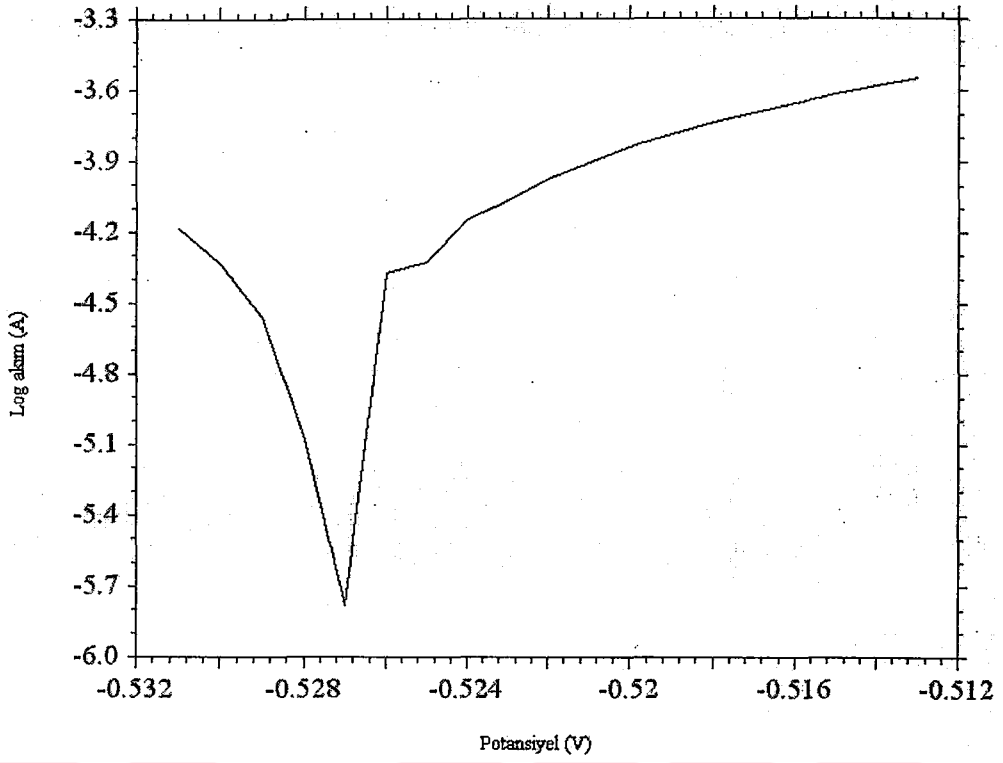
Şekil 33. 1100 °C' de 30 dakika ısıtılmış % 1 Ti' lu numunenin Tafel eğrisi



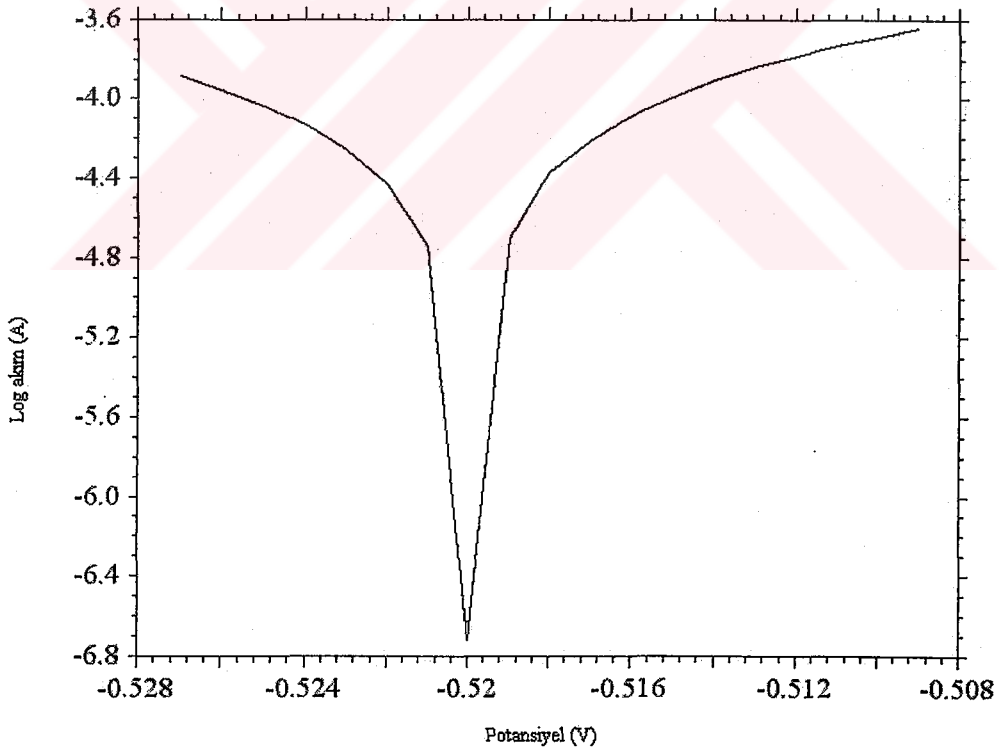
Şekil 34. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 0.5 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



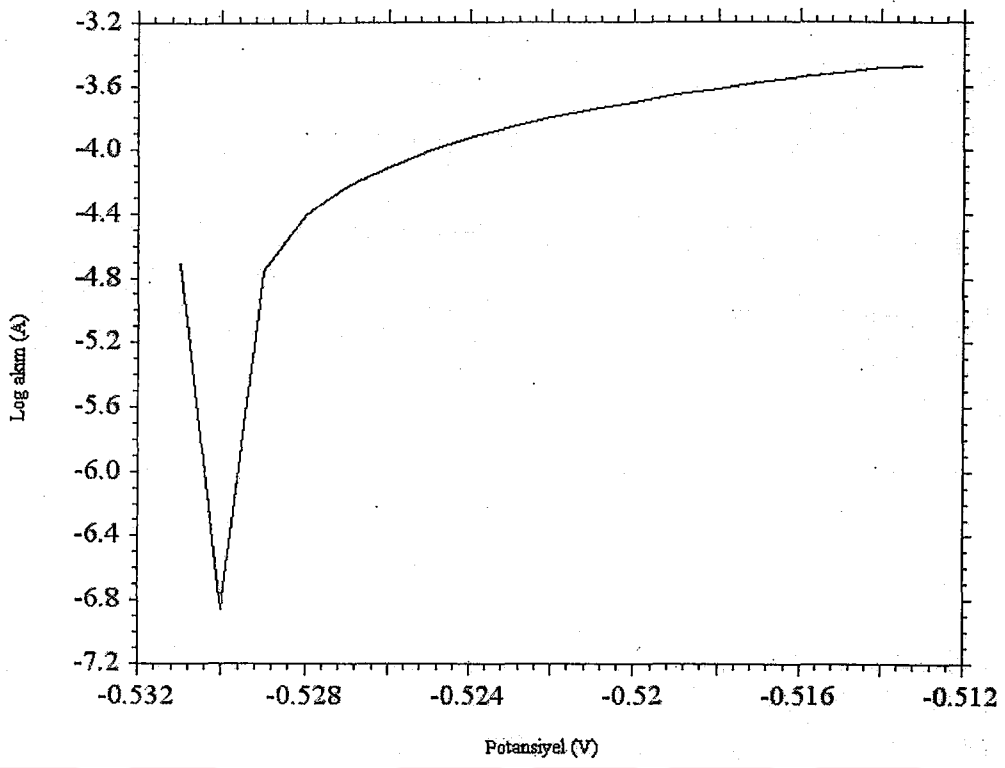
Şekil 35. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş alaşımsız numunenin Tafel eğrisi



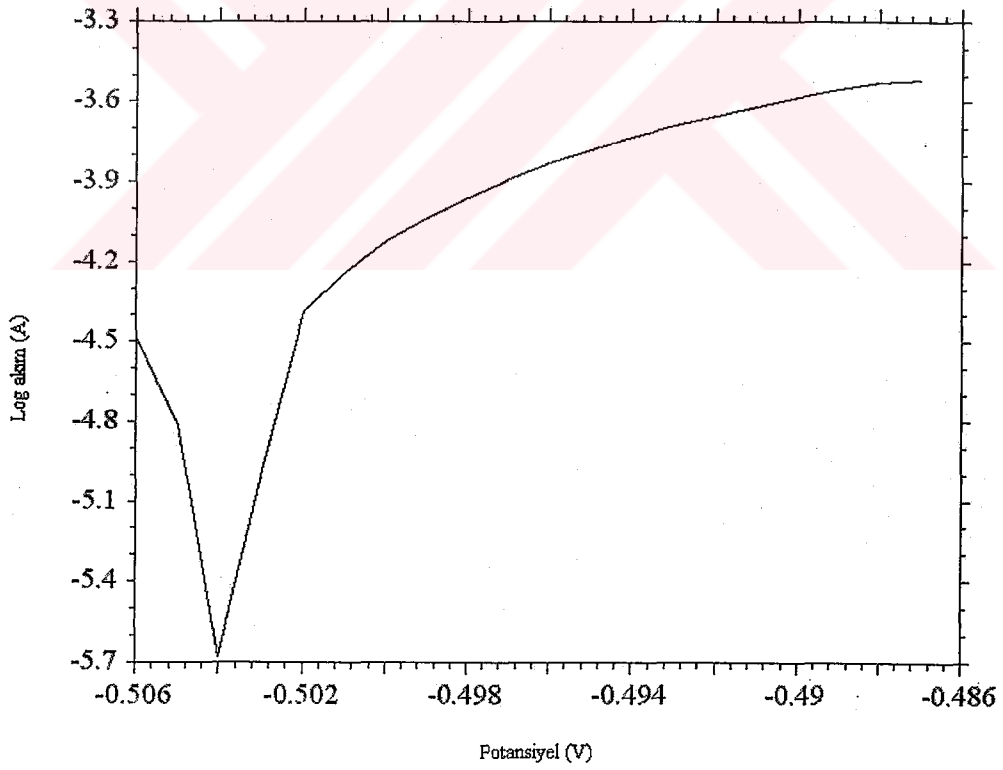
Şekil 36. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



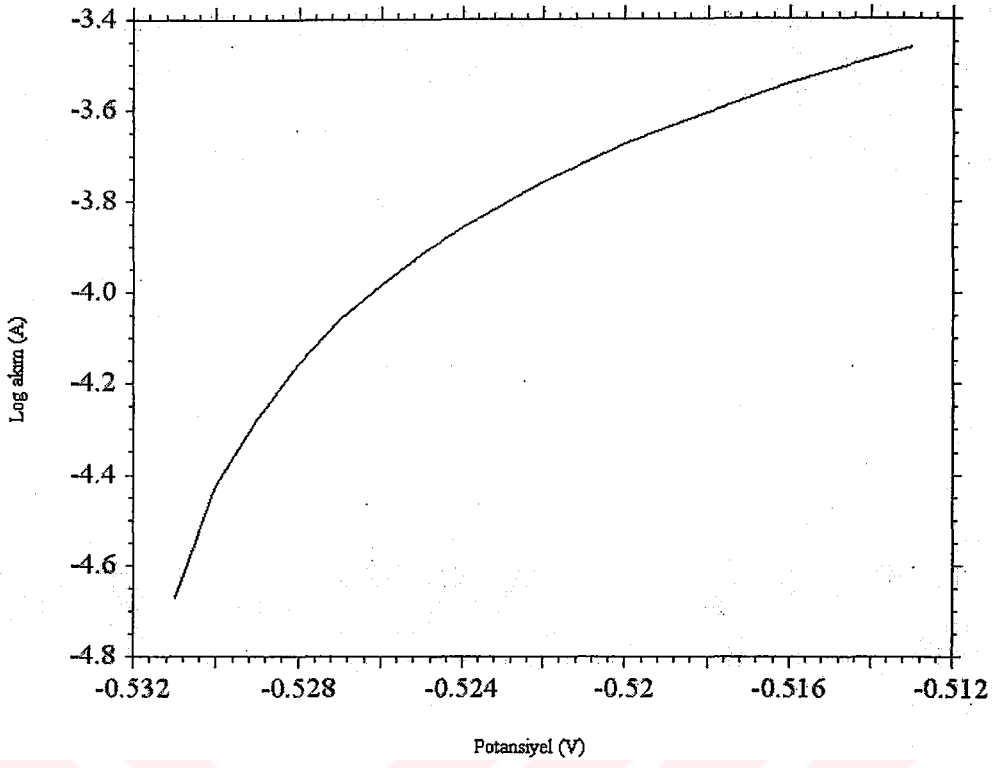
Şekil 37. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 V' lu numunenin Tafel eğrisi



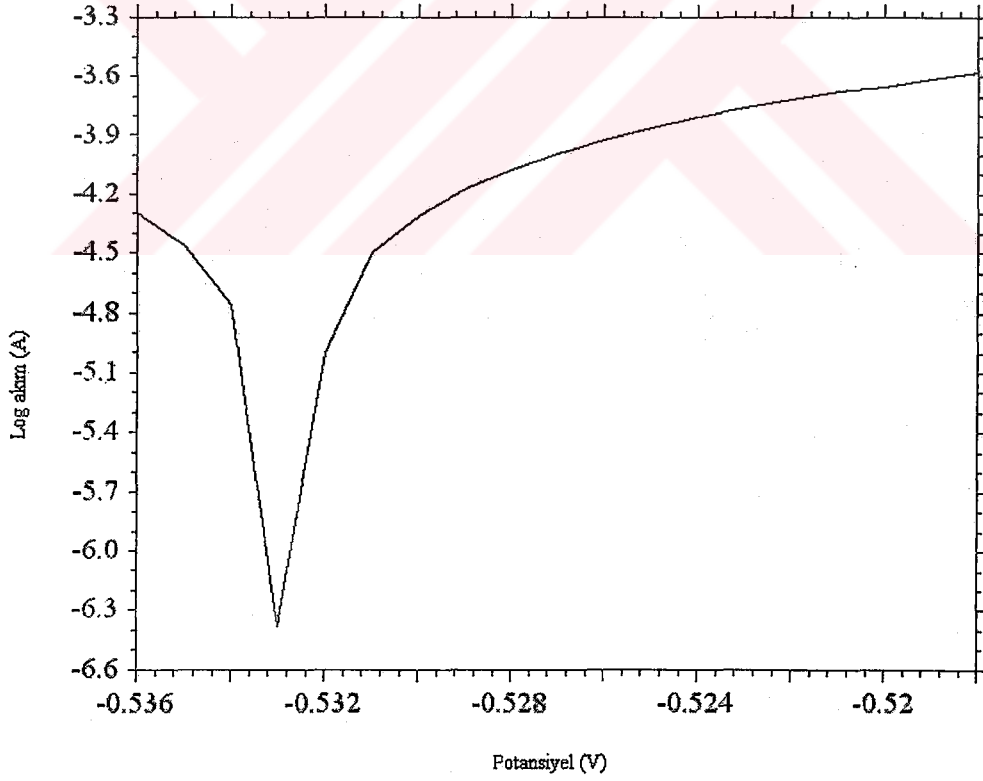
Şekil 38. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 3 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi



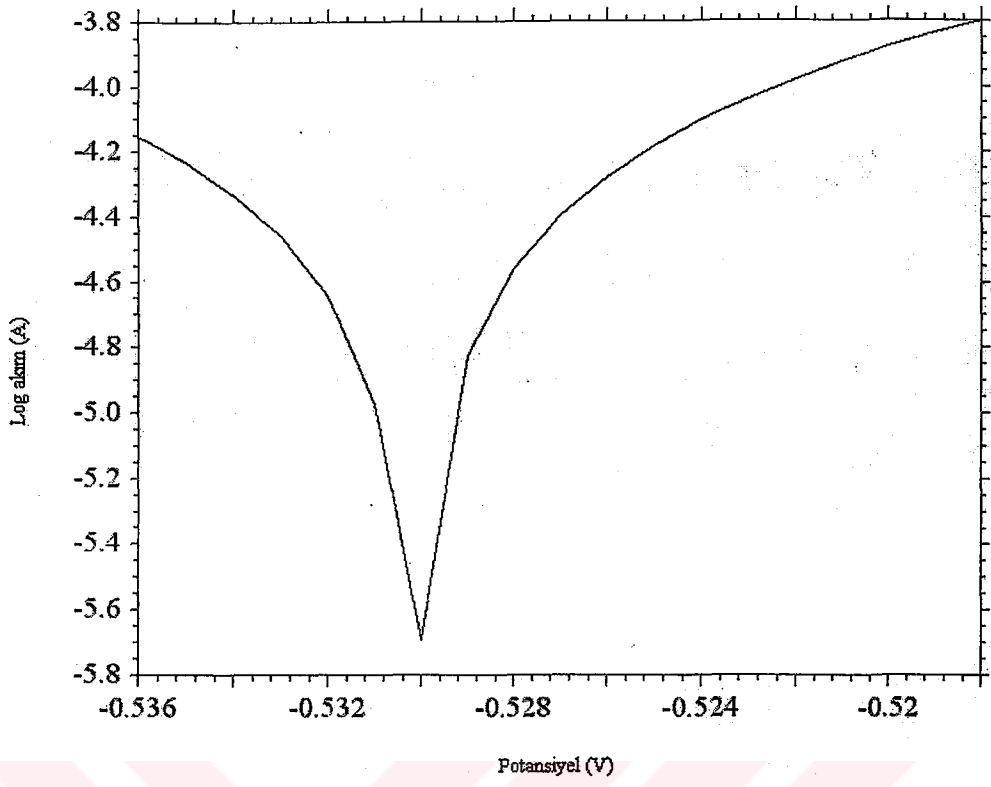
Şekil 39. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 1 Mo' lu numunenin Tafel eğrisi



Şekil 40. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 Ti' lu numunenin Tafel eğrisi



Şekil 41. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 0.5 Nb' lu numunenin Tafel eğrisi

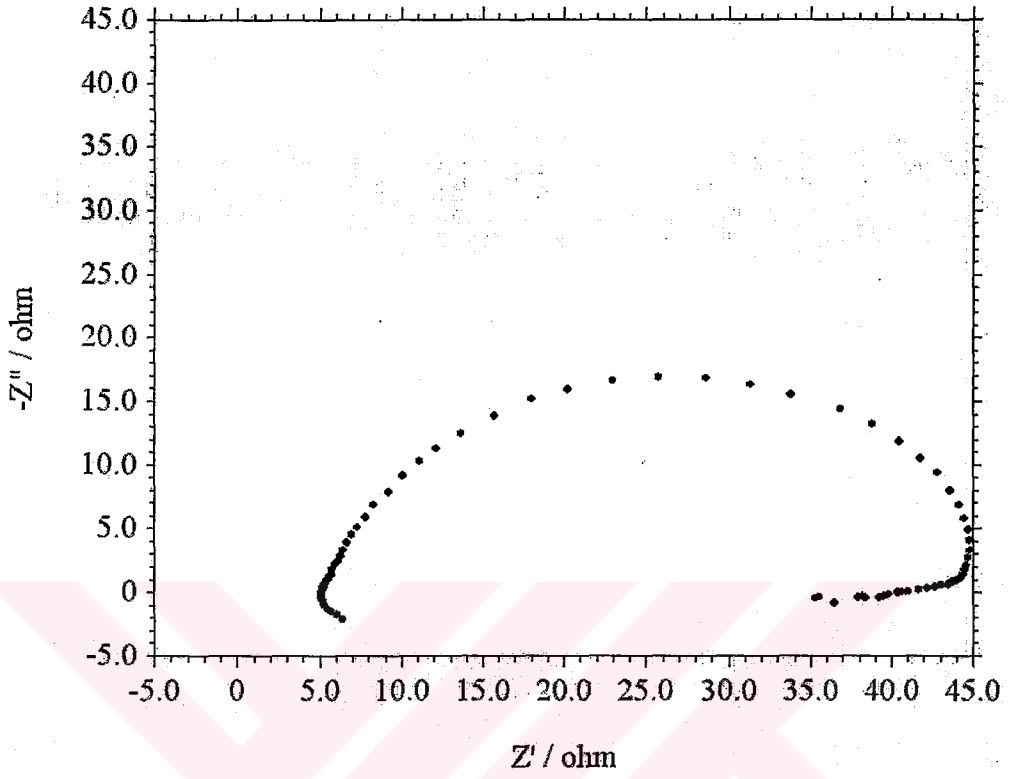


Şekil 42. 1100 °C' de 180 dakika ısıtılmış alaşımsız numunenin Tafel eğrisi

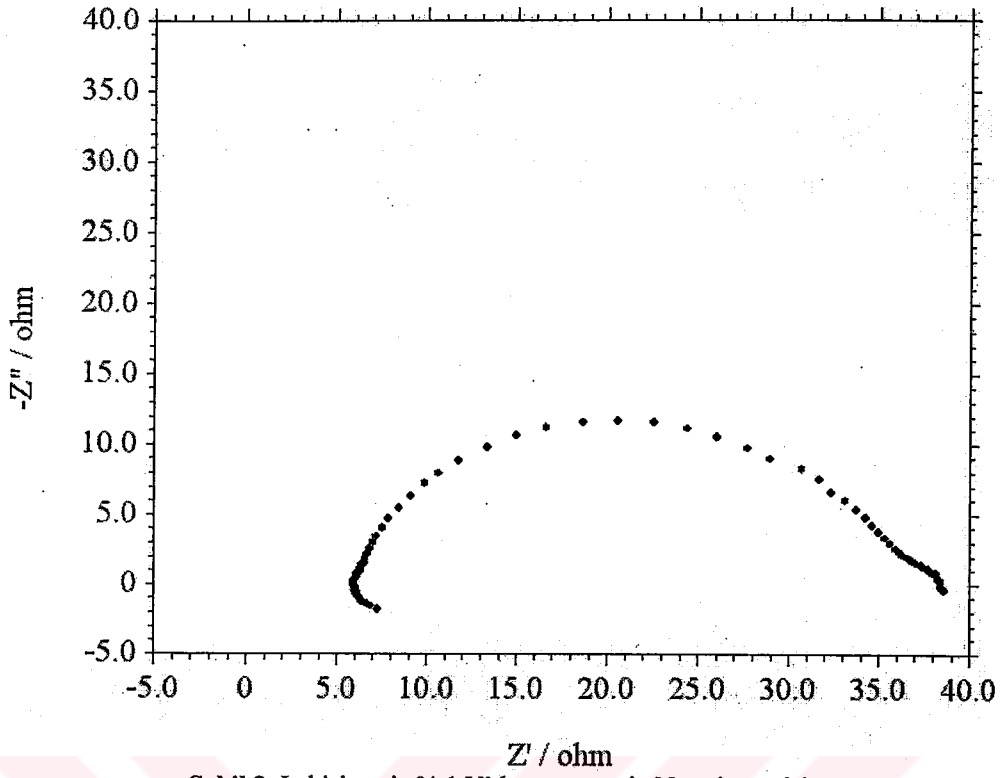
EK-2

NYQUIST DİYAGRAMLARI

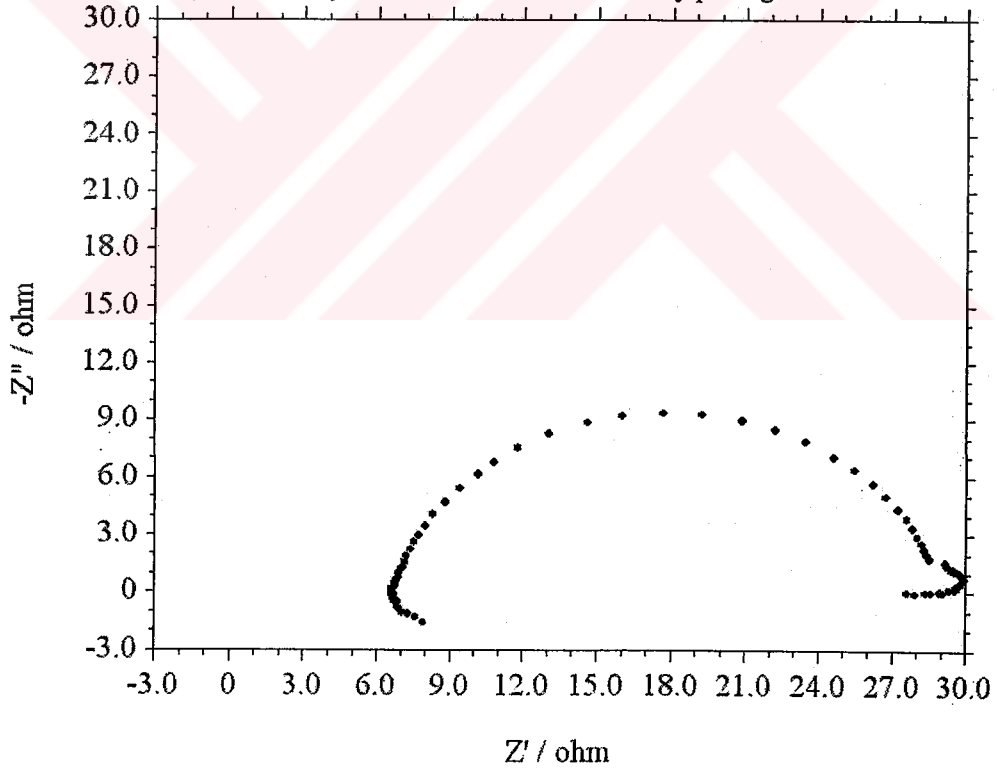
Klorik Asit



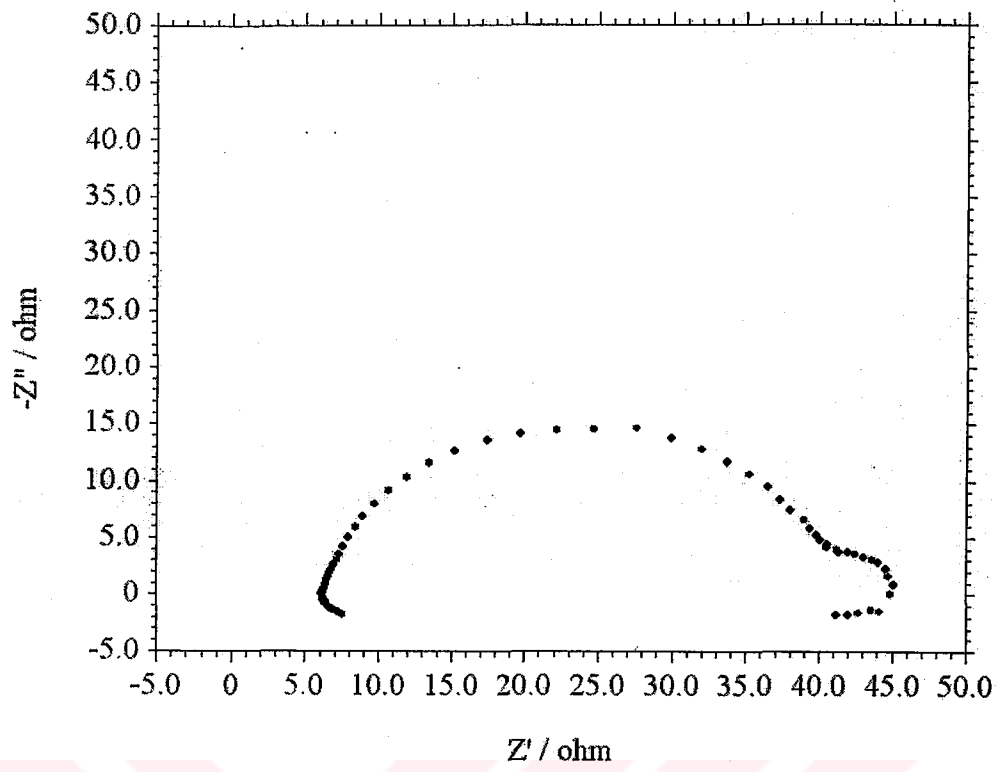
Şekil 1. Isıl işlemsiz % 1 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



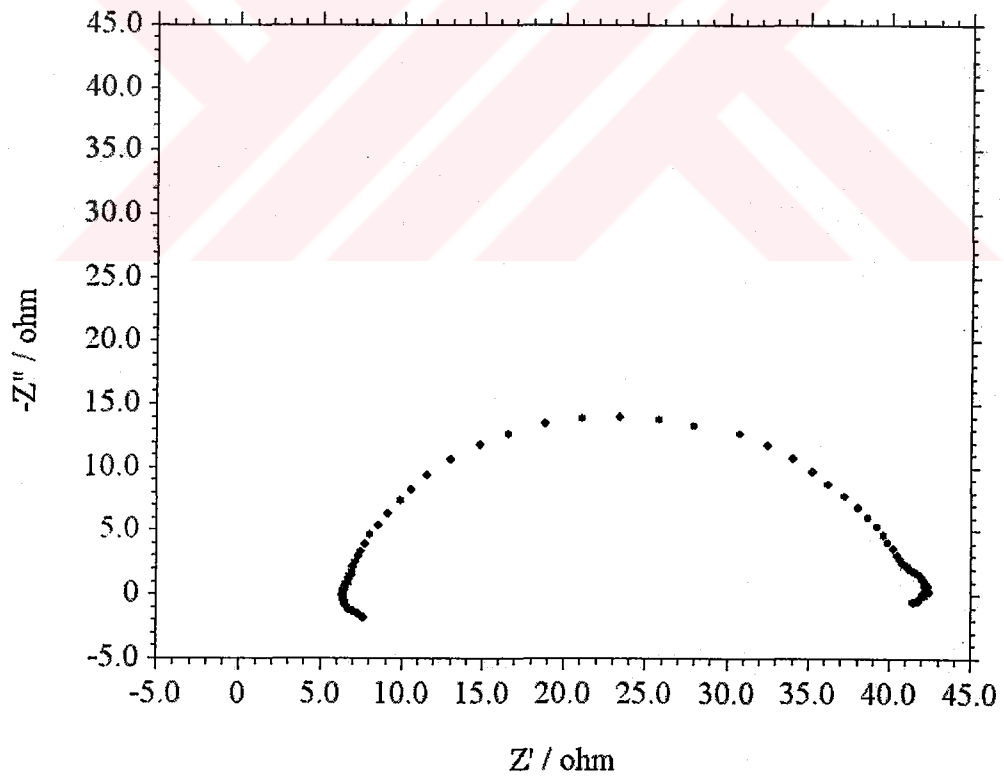
Şekil 2. Isıl işlemsiz % 1 V' lu numunenin Nyquist eğrisi



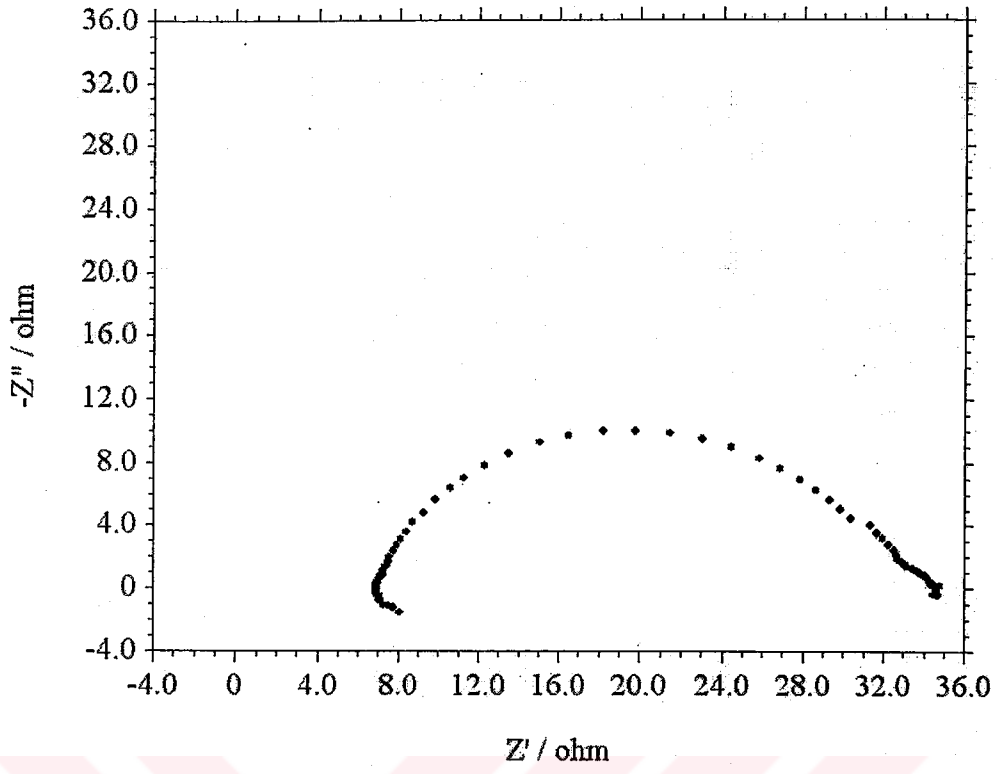
Şekil 3. Isıl işlemsiz % 3 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



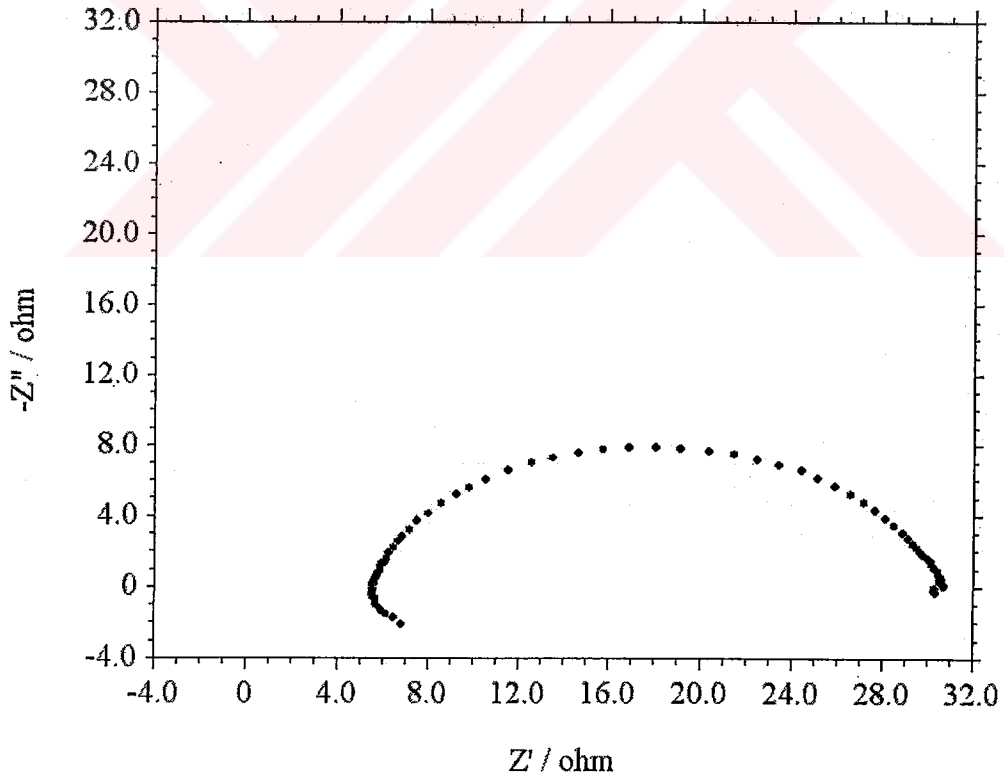
Şekil 4. Isıl işlemsiz % 1 Mo' lu numunenin Nyquist eğrisi



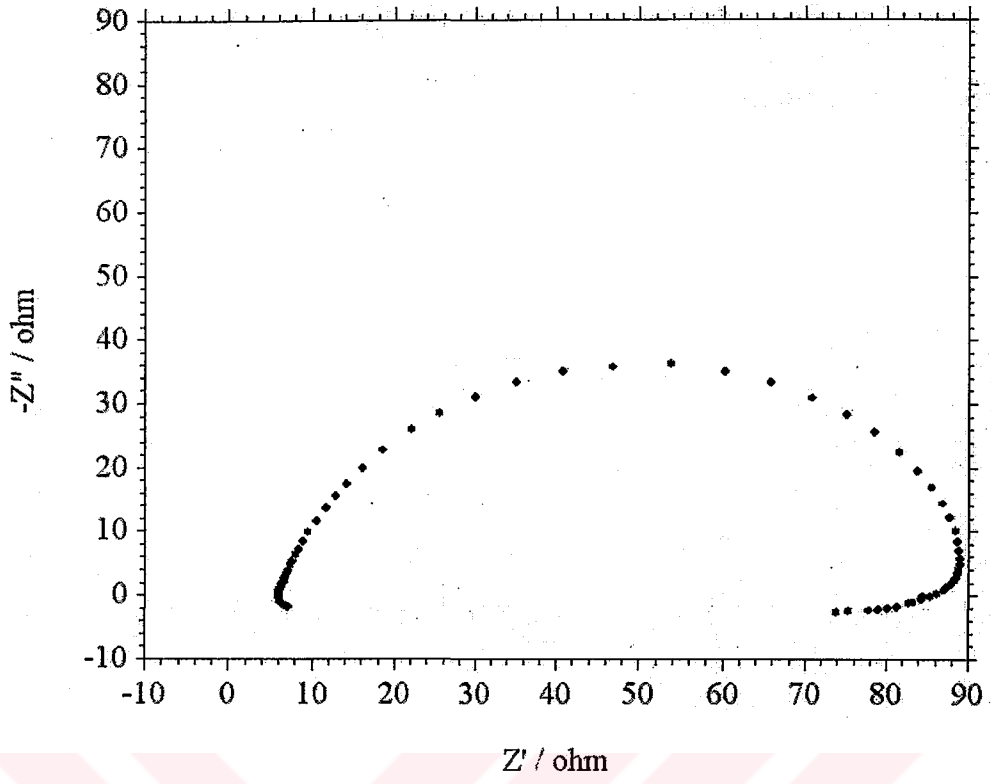
Şekil 5. Isıl işlemsiz % 1 Ti' lu numunenin Nyquist eğrisi



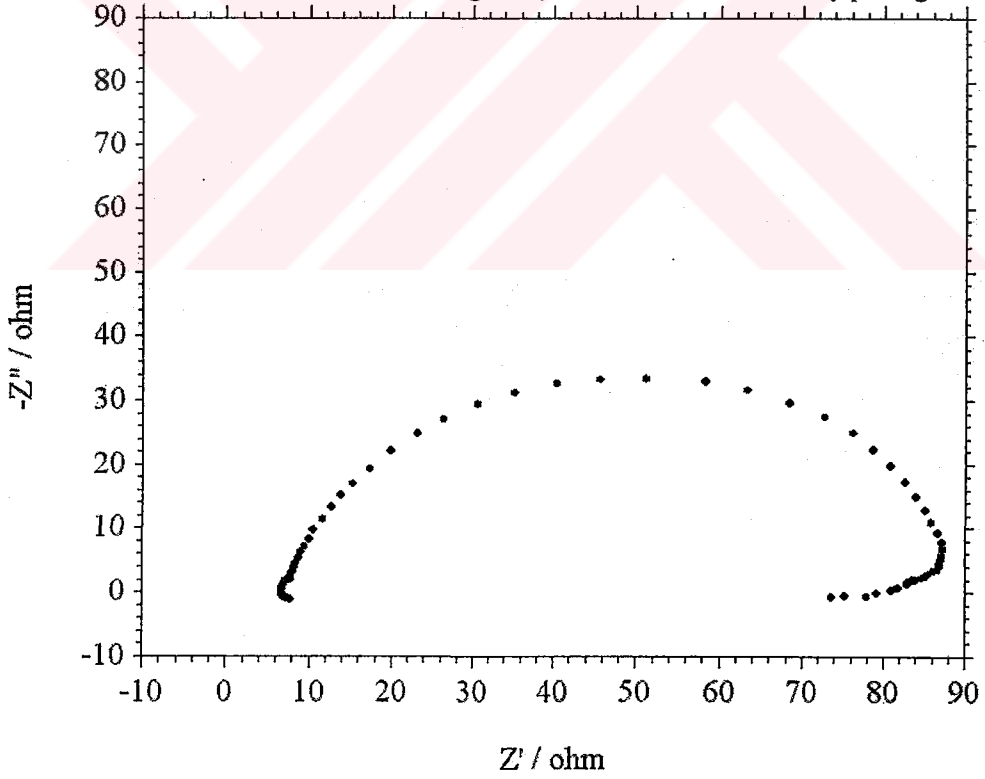
Şekil 6. Isıl işlemsiz % 0.5 Nb³ lu numunenin Nyquist eğrisi



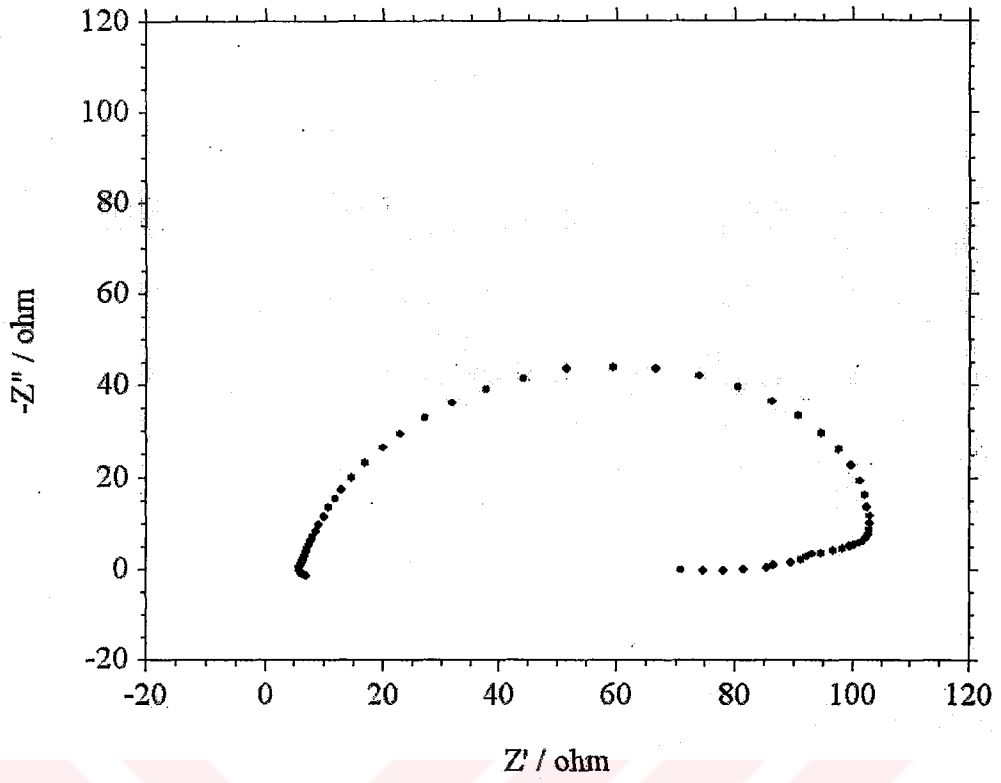
Şekil 7. Isıl işlemsiz alaşımsız numunenin Nyquist eğrisi



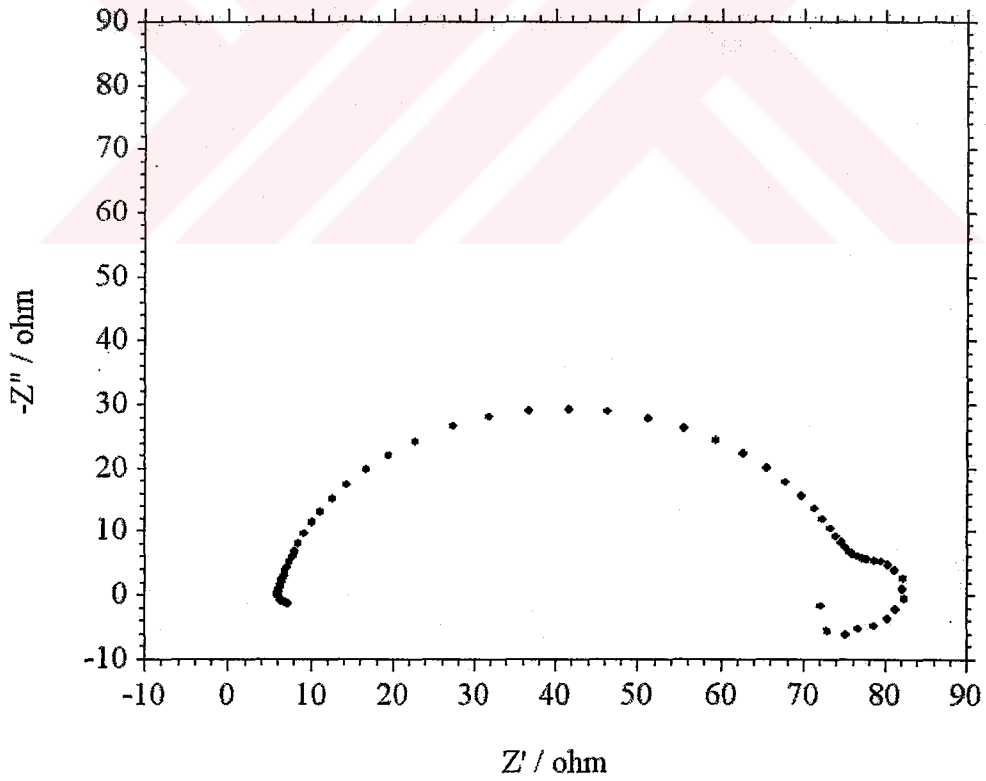
Şekil 8. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 1 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



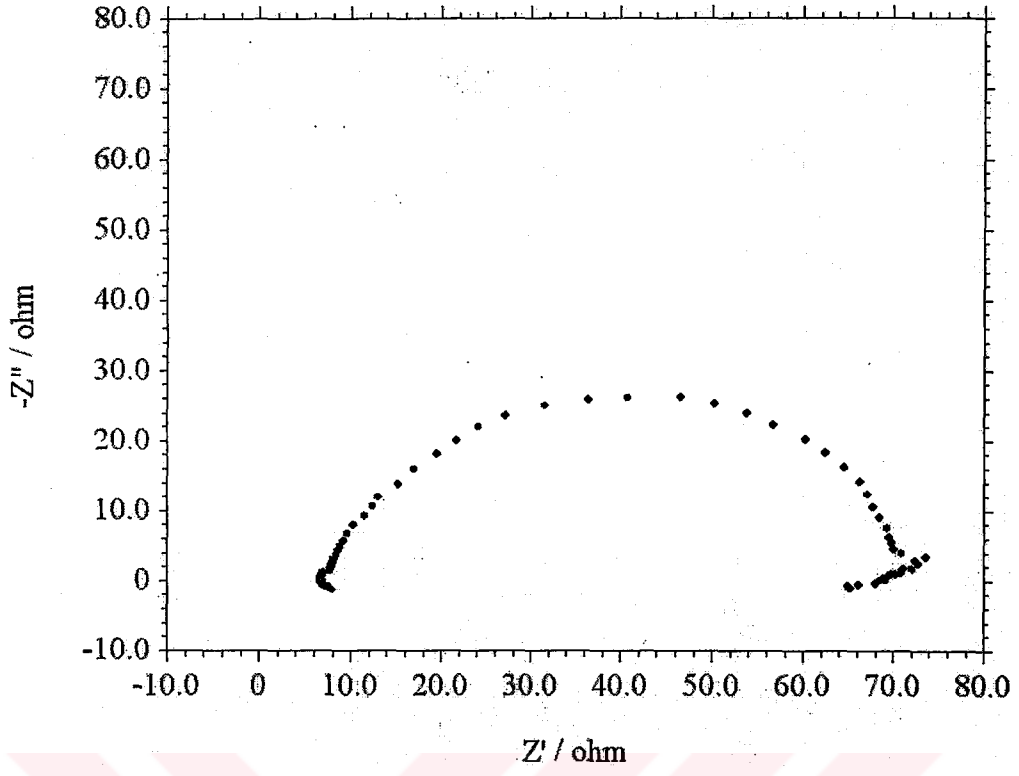
Şekil 9. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 1 V' lu numunenin Nyquist eğrisi



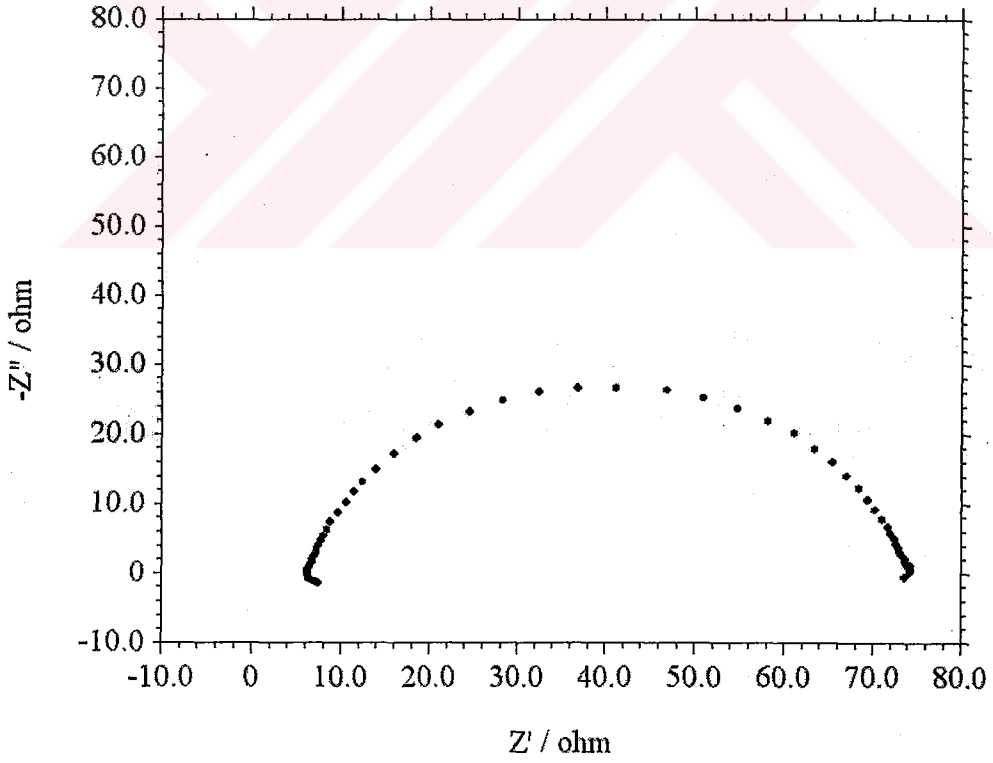
Şekil 10. 1100 °C' de 30 dakika ısıtılmış % 3 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



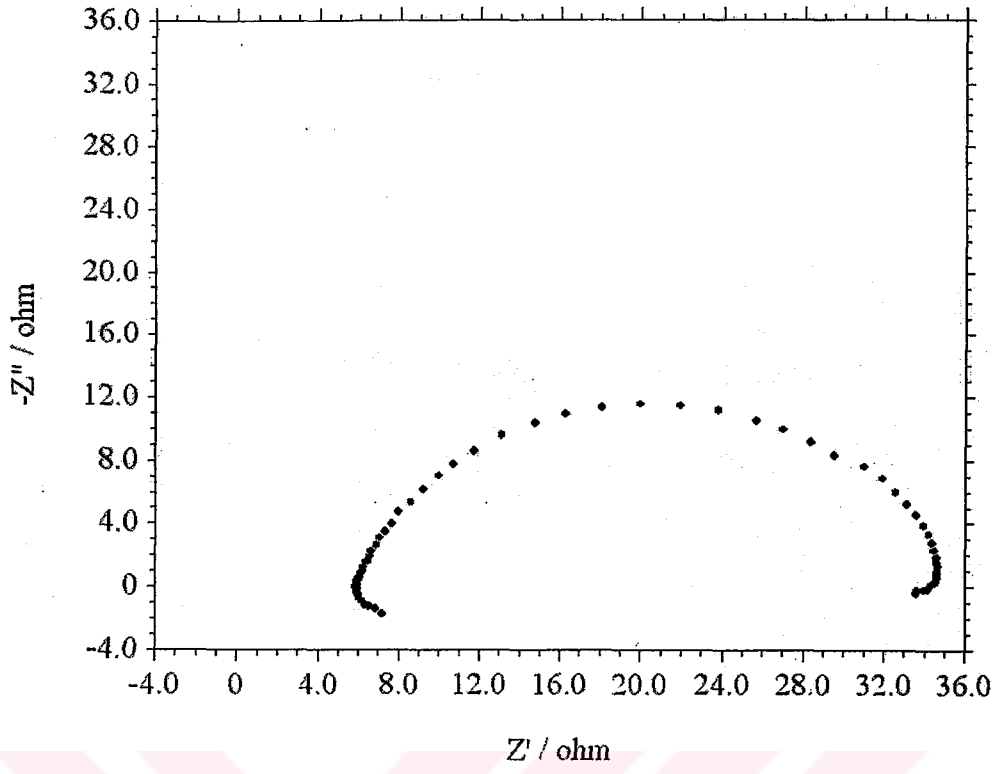
Şekil 11. 1100 °C' de 30 dakika ısıtılmış % 1 Mo' lu numunenin Nyquist eğrisi



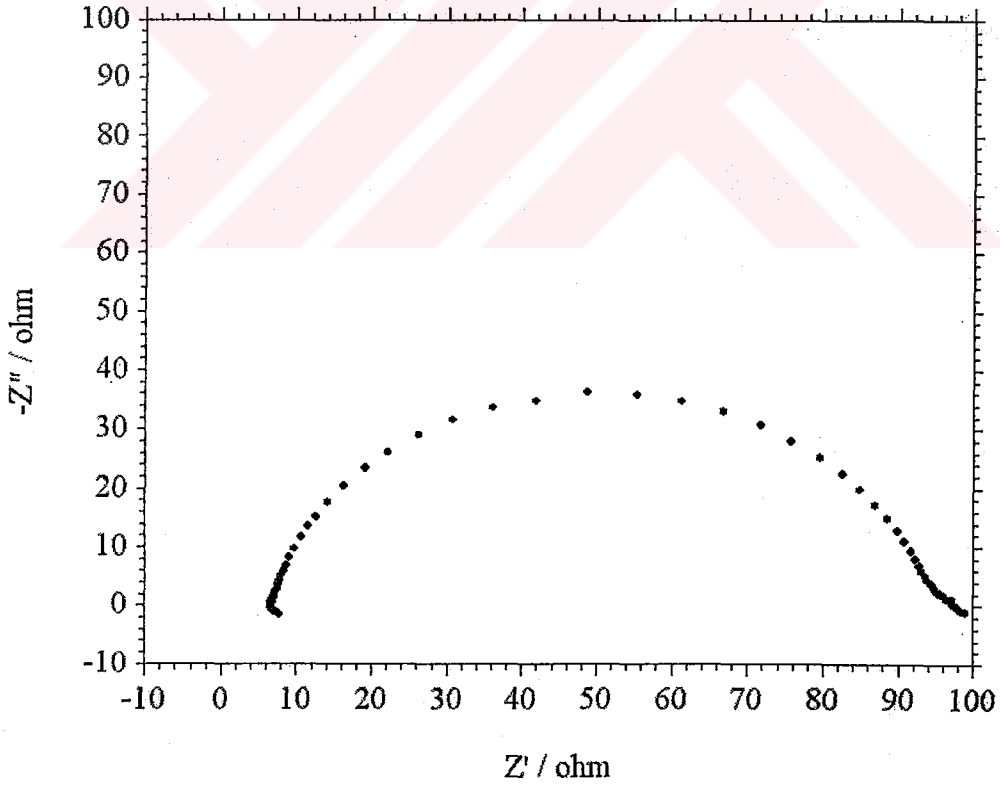
Şekil 12. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 1 Ti' lu numunenin Nyquist eğrisi



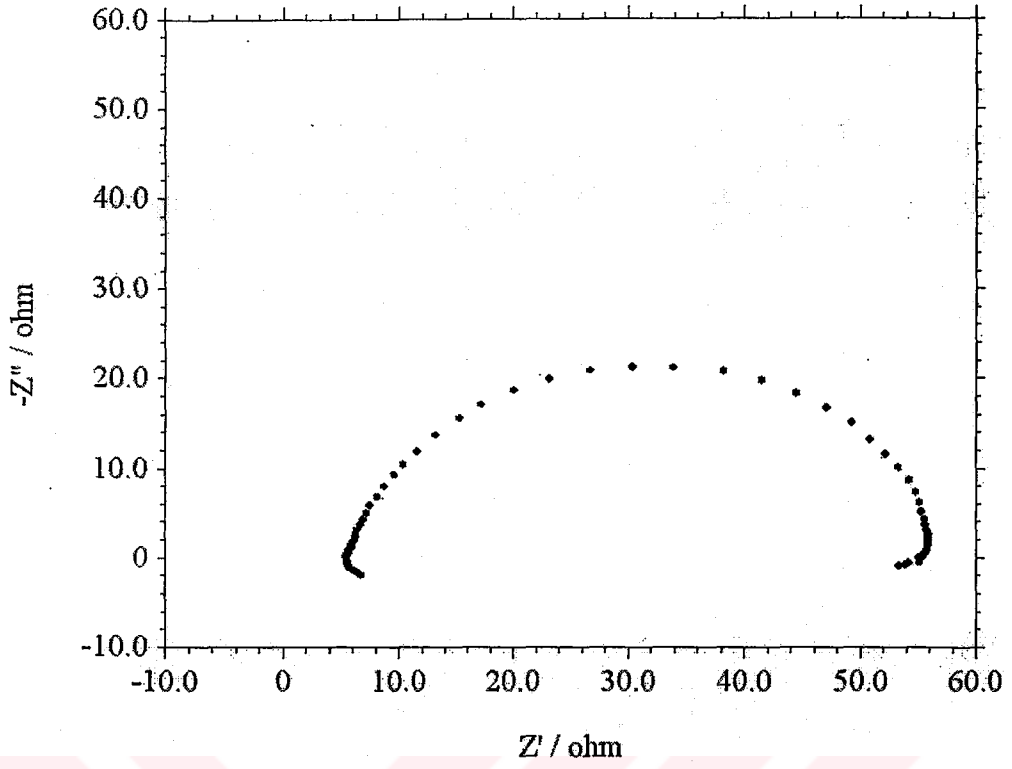
Şekil 13. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 0.5 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



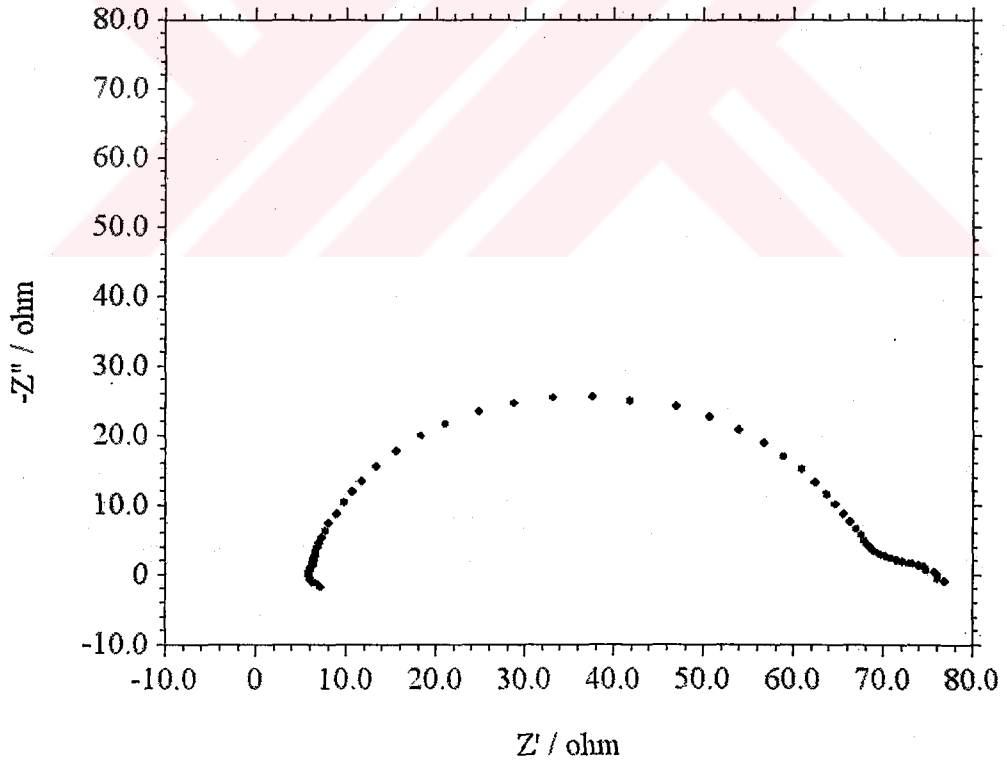
Şekil 14. 1100 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem görmüş alaşımsız numunenin Nyquist eğrisi



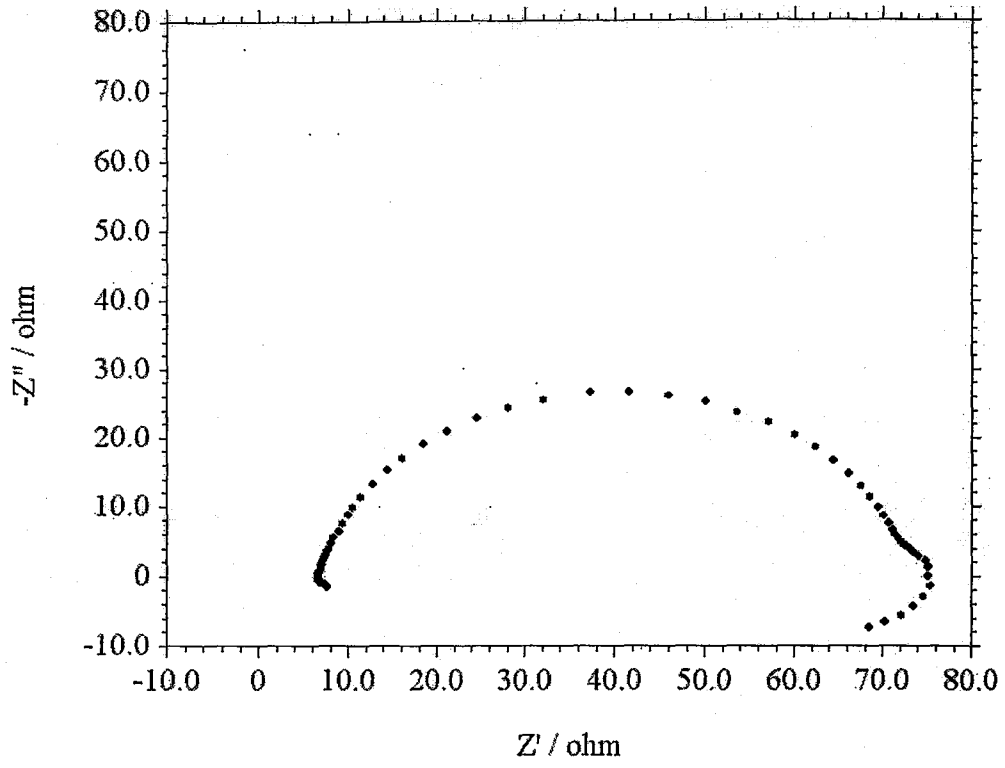
Şekil 15. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



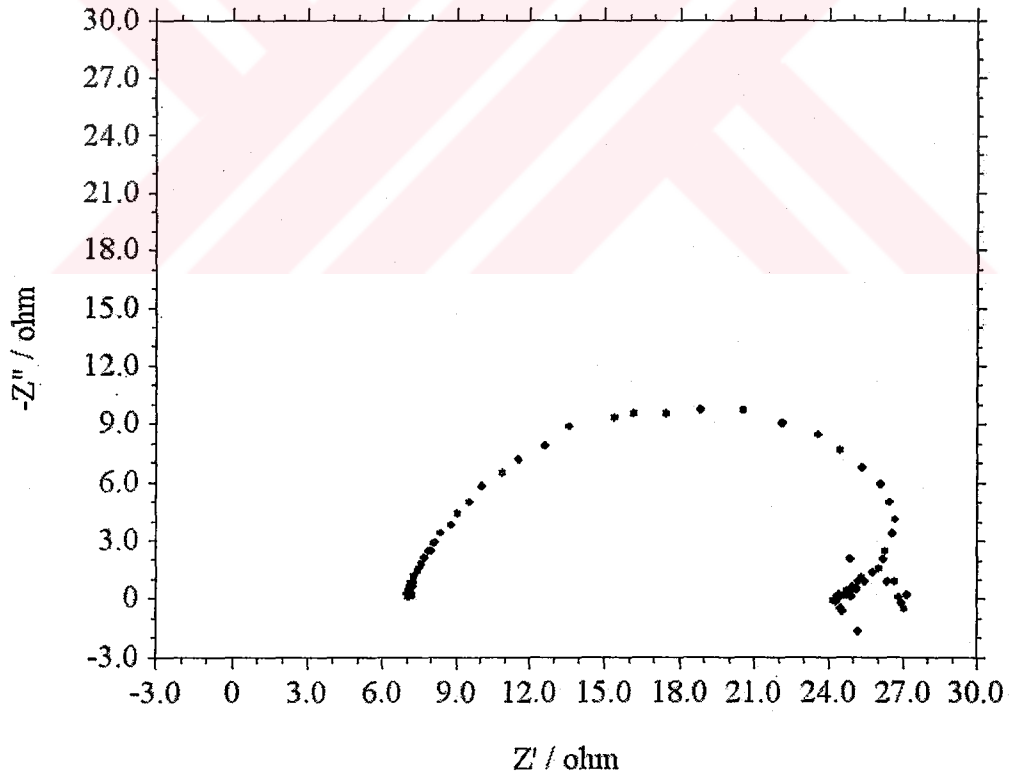
Şekil 16. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 1 V' lu numunenin Nyquist eğrisi



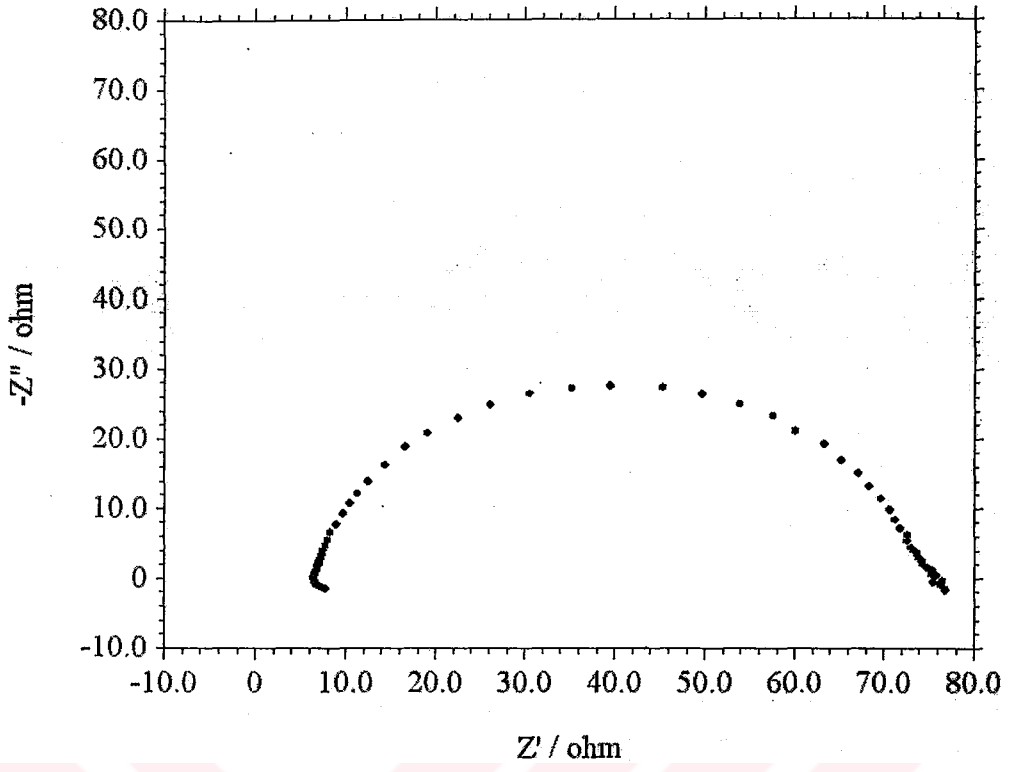
Şekil 17. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 3 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



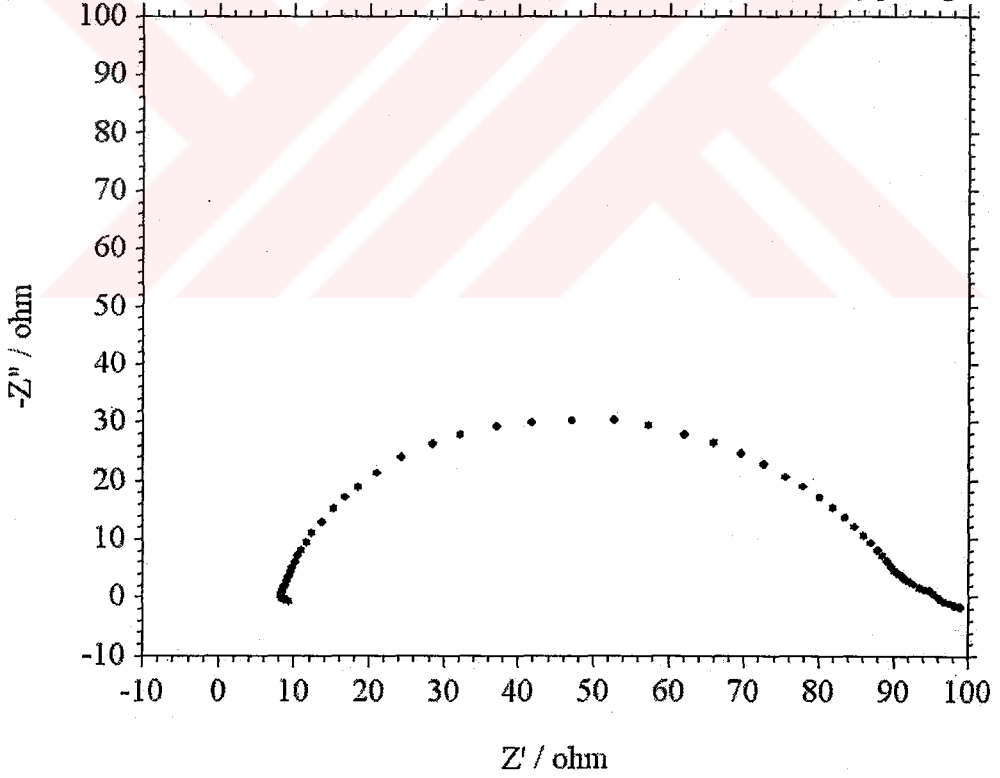
Şekil 18. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 Mo' lu numunenin Nyquist eğrisi



Şekil 19. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 Ti' lu numunenin Nyquist eğrisi

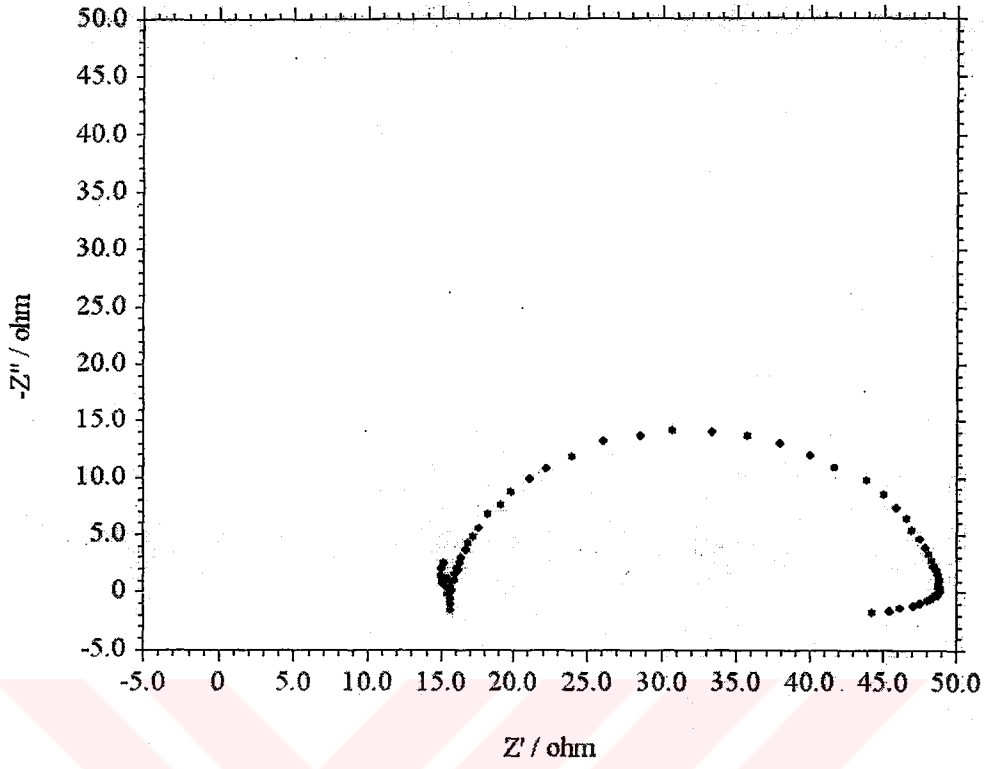


Şekil 20. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş % 0.5 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi

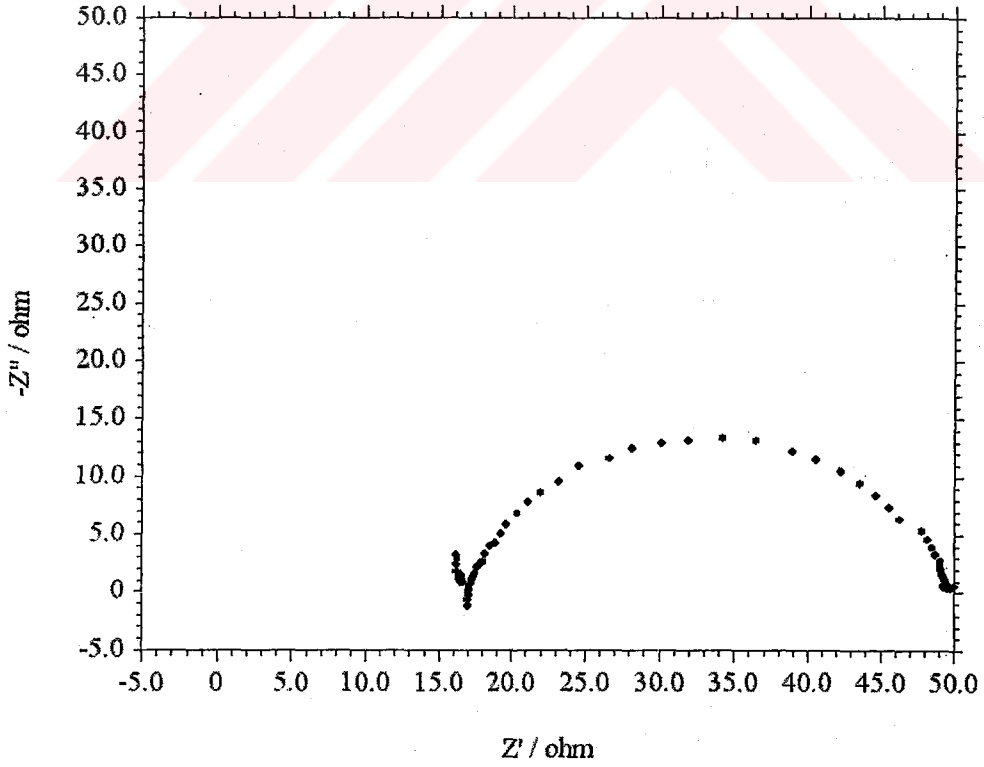


Şekil 21. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş alaşımsız numunenin Nyquist eğrisi

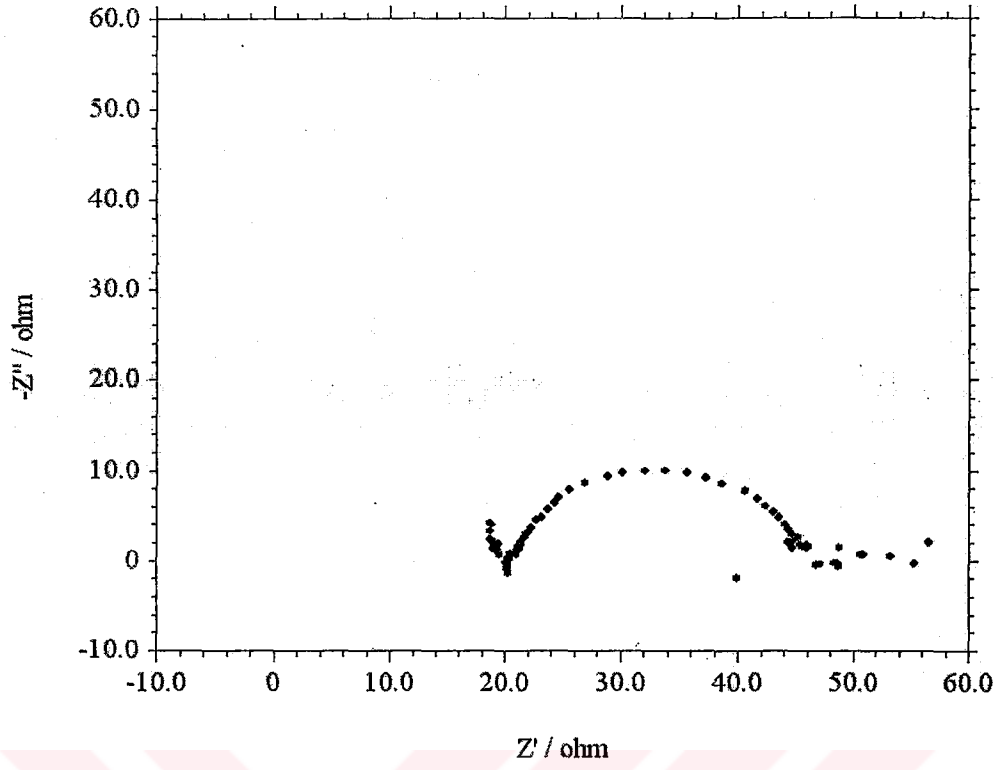
Sülfürik Asit



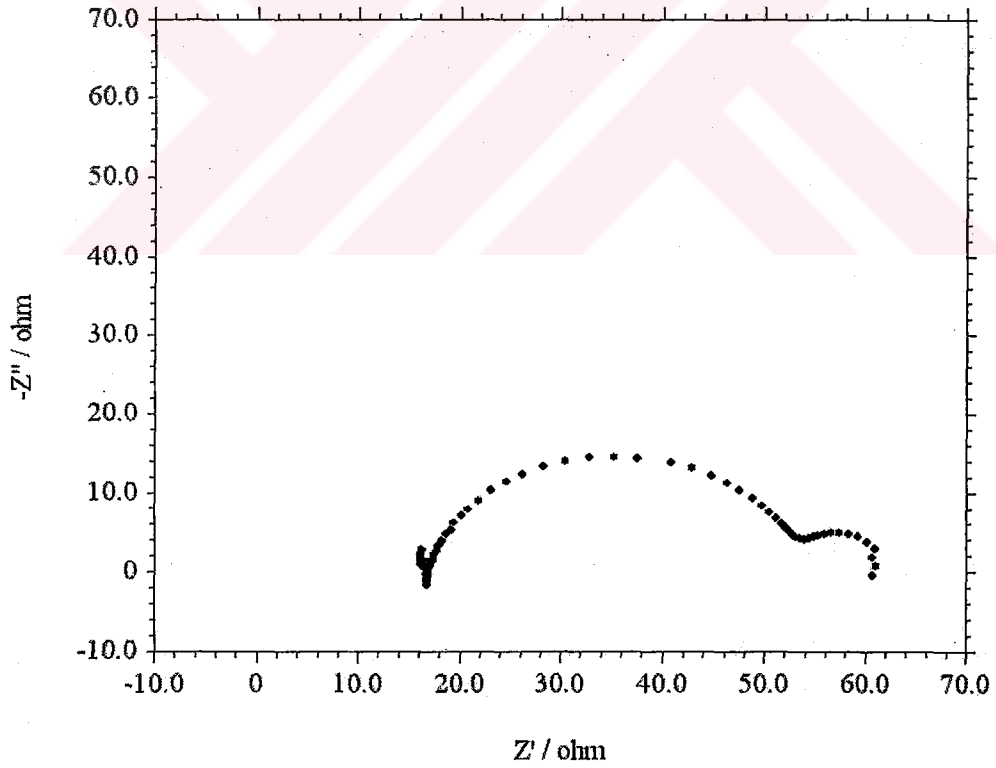
Şekil 22. Isıl işlemsiz % 1 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



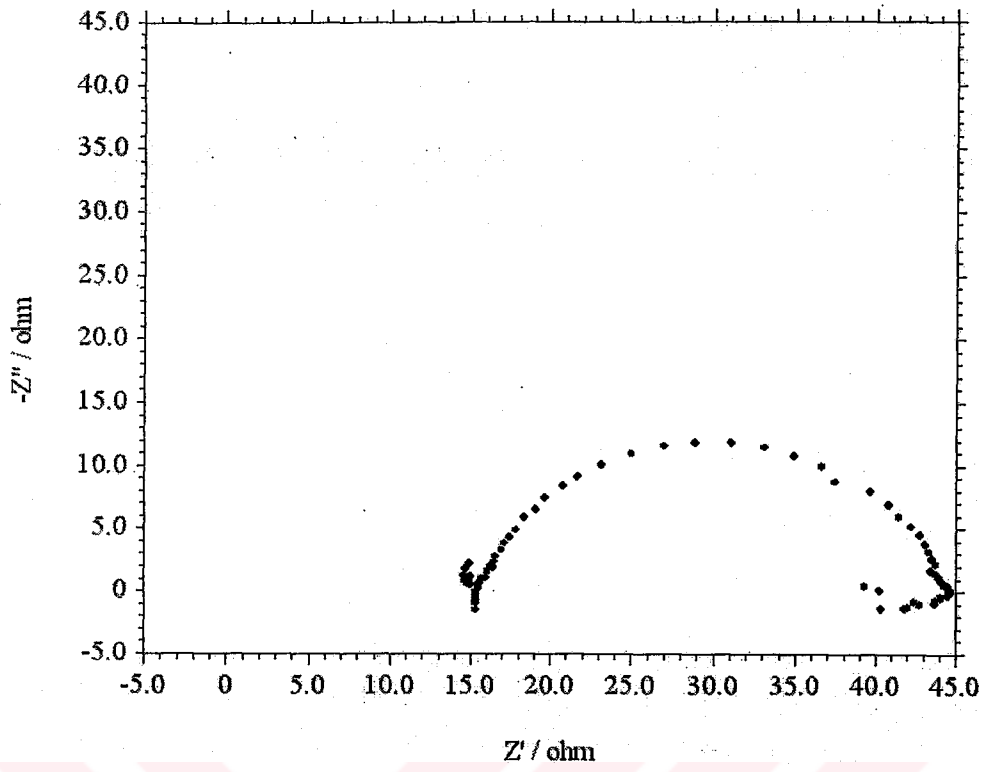
Şekil 23. Isıl işlemsiz % 1 V' lu numunenin Nyquist eğrisi



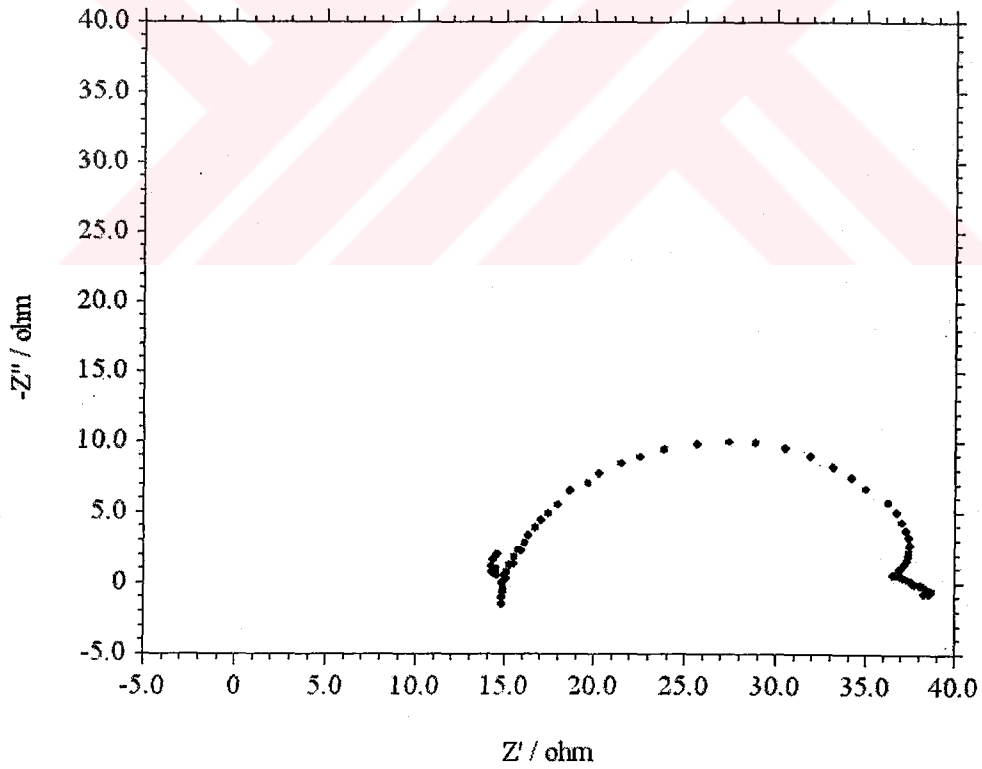
Şekil 24. Isıl işlemsiz % 3 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



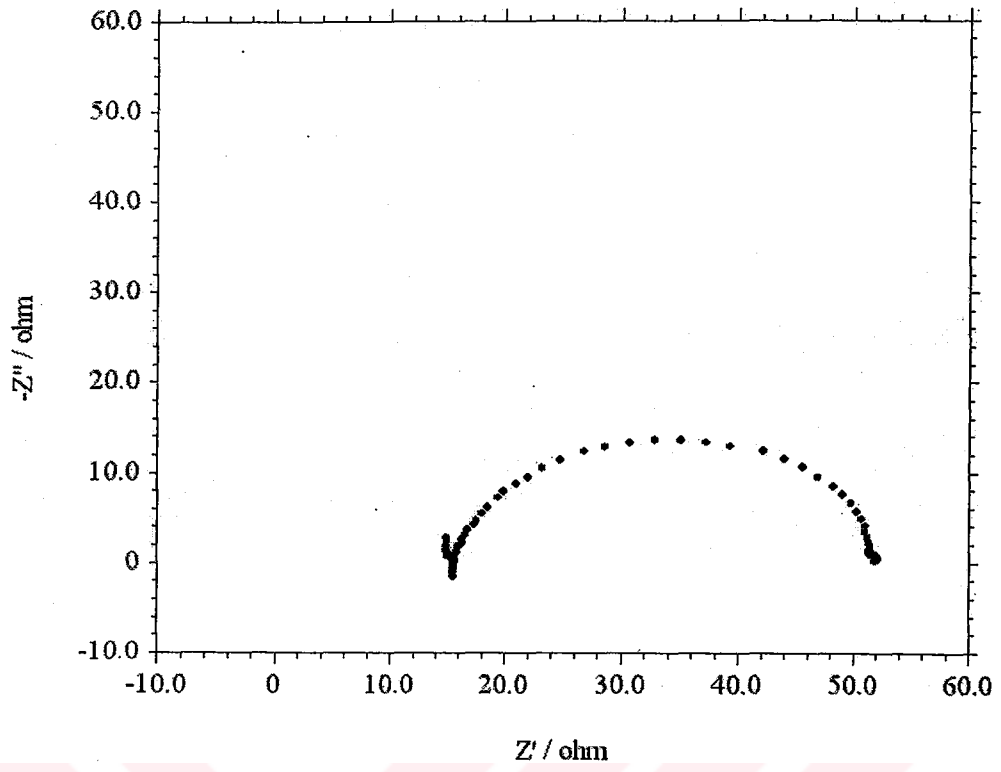
Şekil 25. Isıl işlemsiz % 1 Mo' lu numunenin Nyquist eğrisi



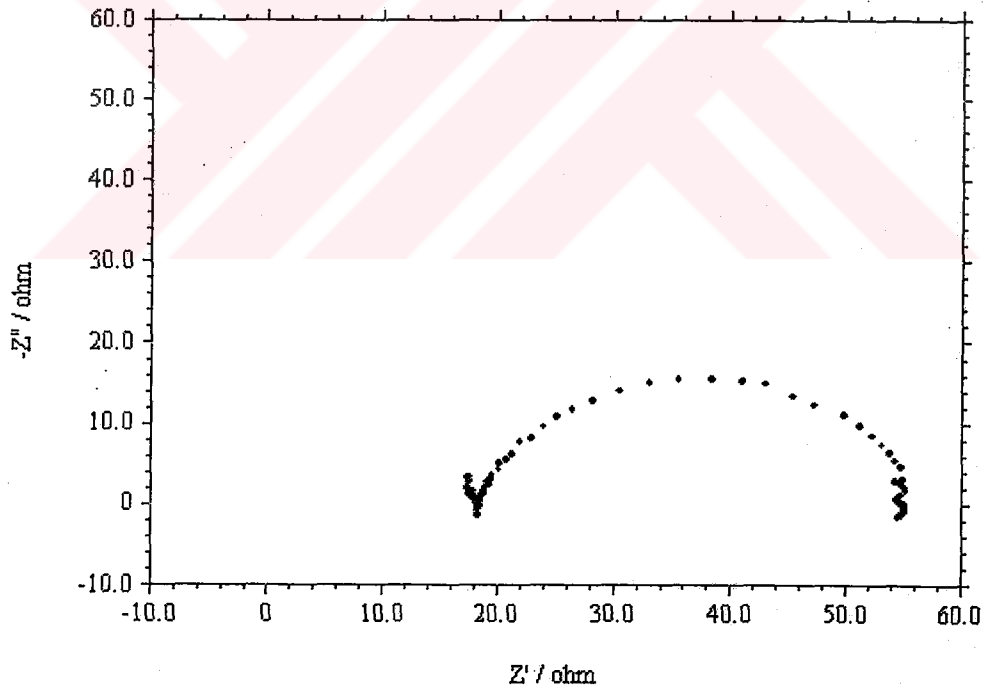
Şekil 26. Isıl işlemsiz % 1 Ti' lu numunenin Nyquist eğrisi



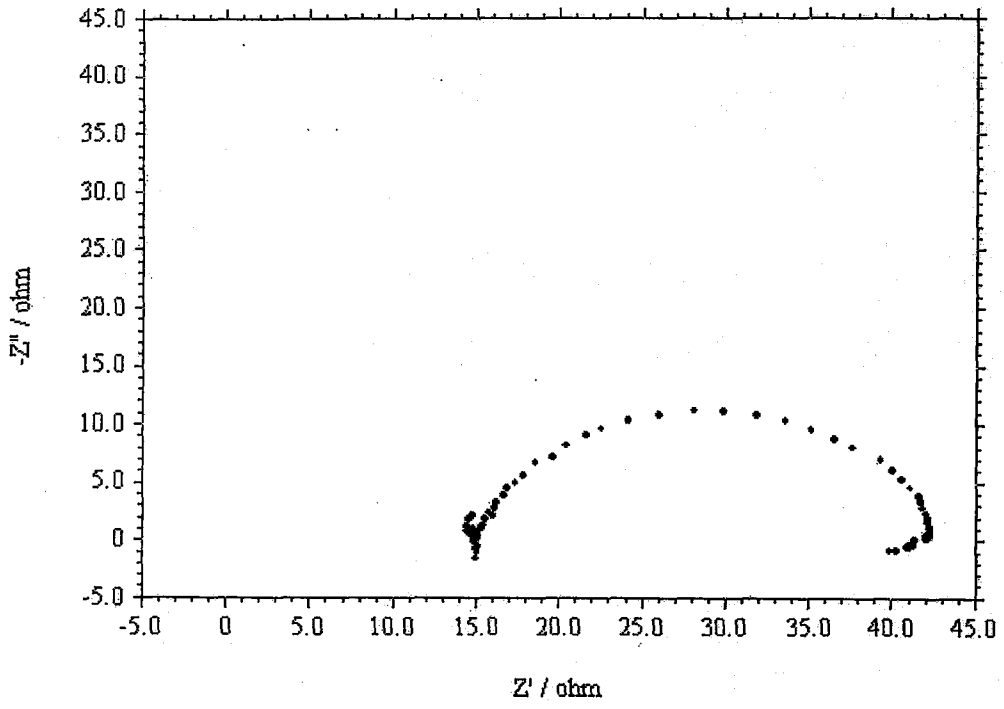
Şekil 27. Isıl işlemsiz % 0.5 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



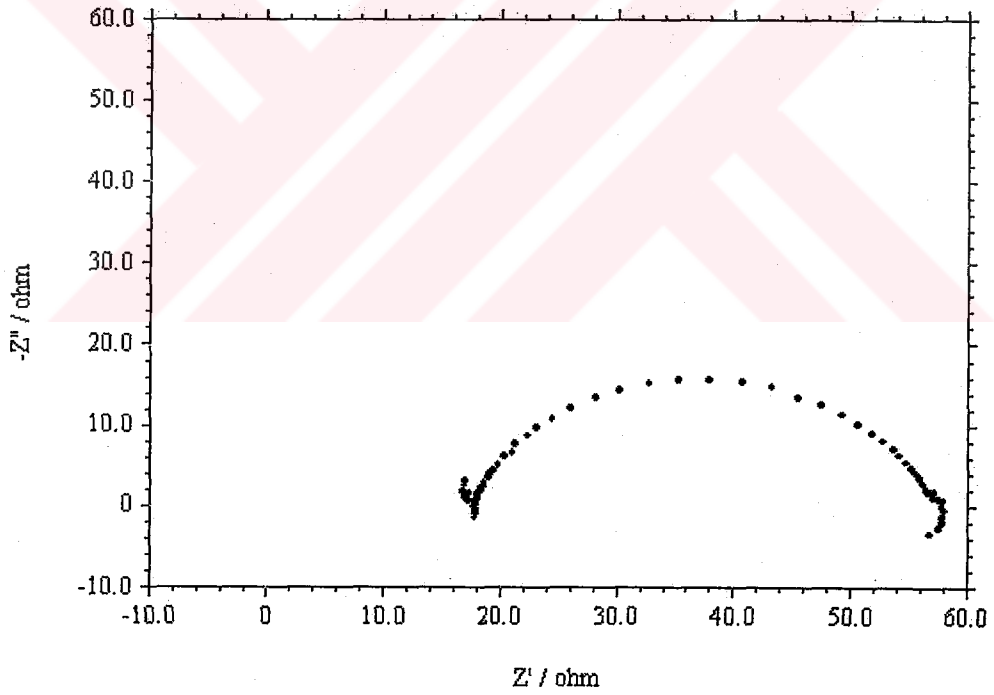
Şekil 28 Isıl işlemsiz alaşımsız numunenin Nyquist eğrisi



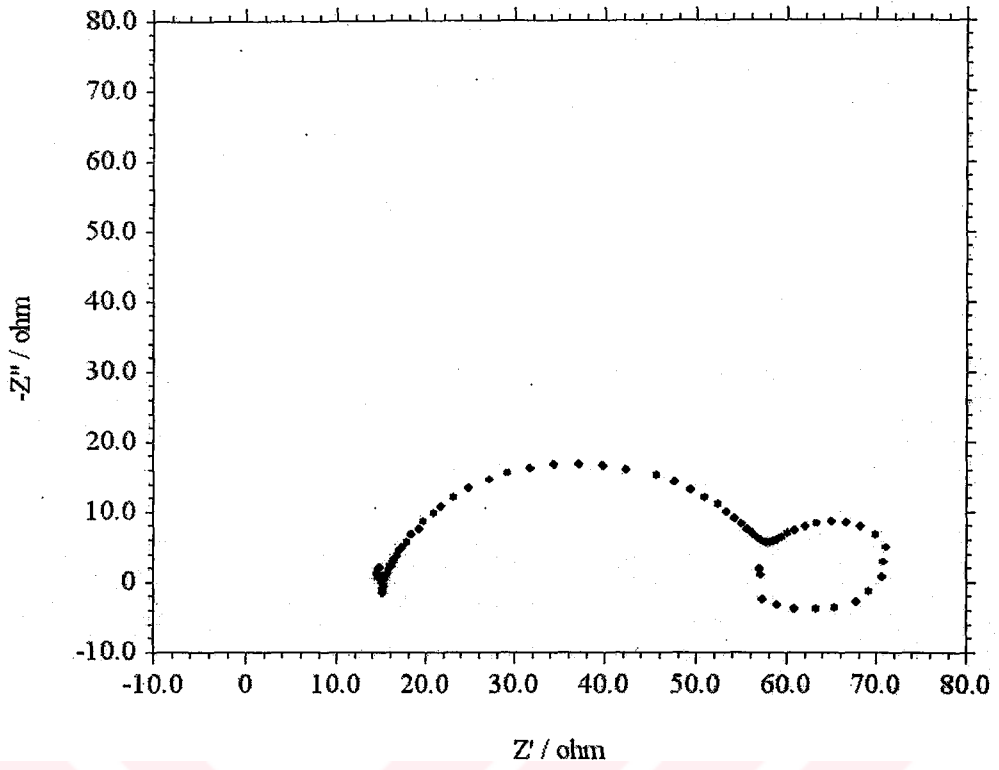
Şekil 29. 1100 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



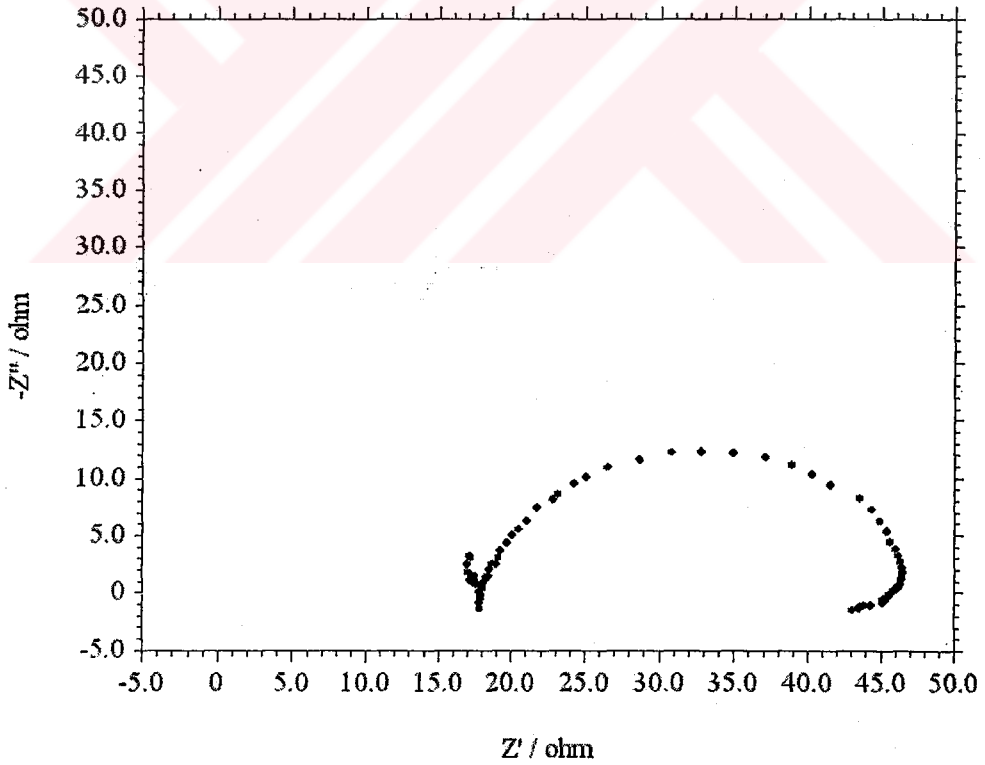
Şekil 30. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 1 V' lu numunenin Nyquist eğrisi



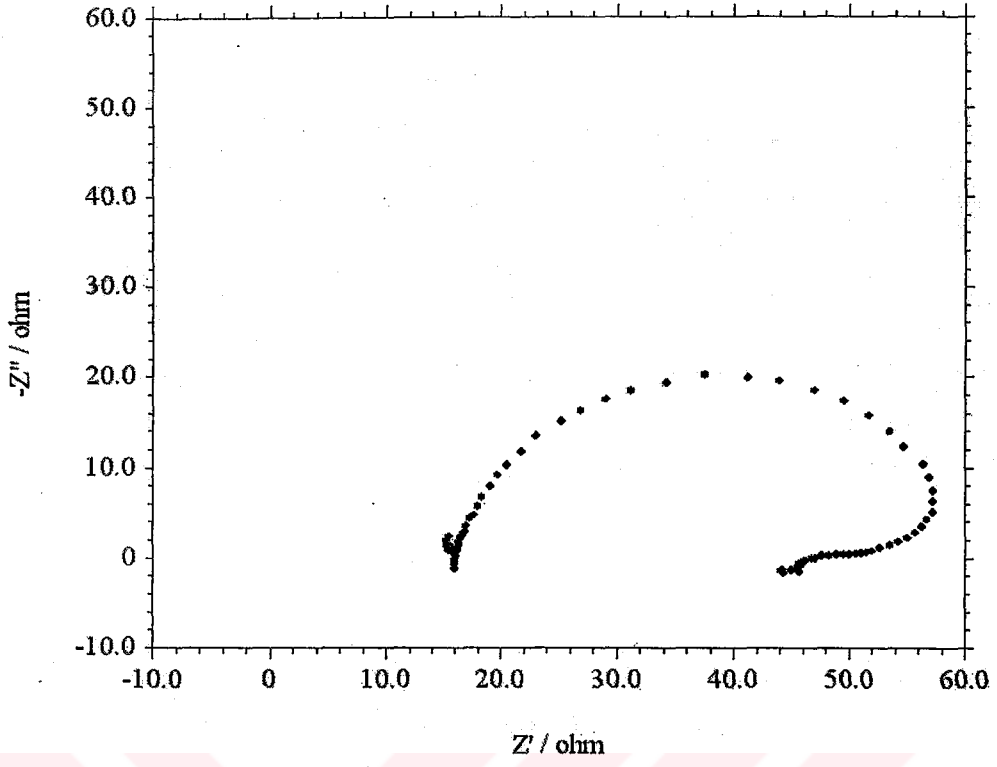
Şekil 31. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 3 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



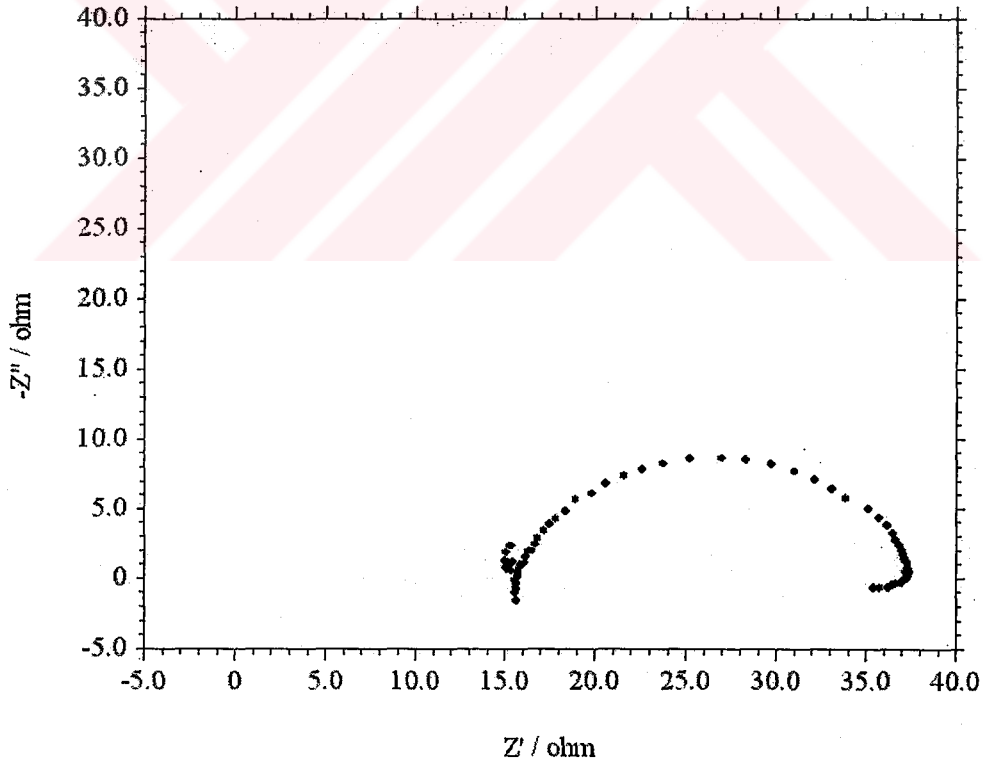
Şekil 32. 1100 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 Mo' lu numunenin Nyquist eğrisi



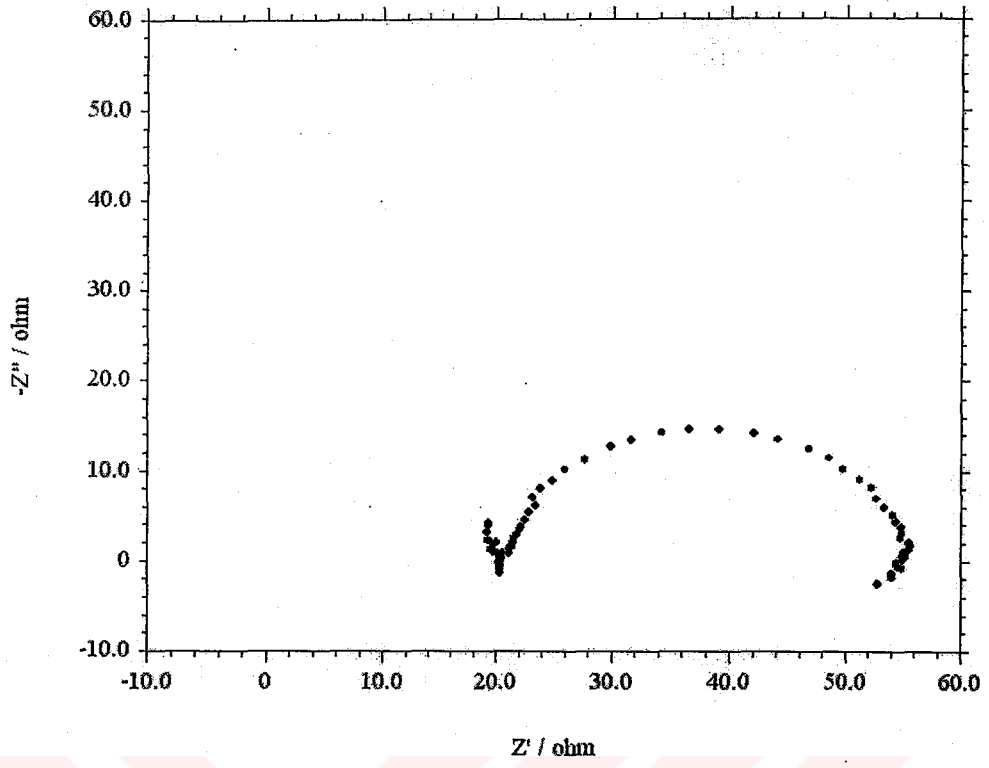
Şekil 33. 1100 °C' de 30 dakika ısıtıl işlem görmüş % 1 Ti' lu numunenin Nyquist eğrisi



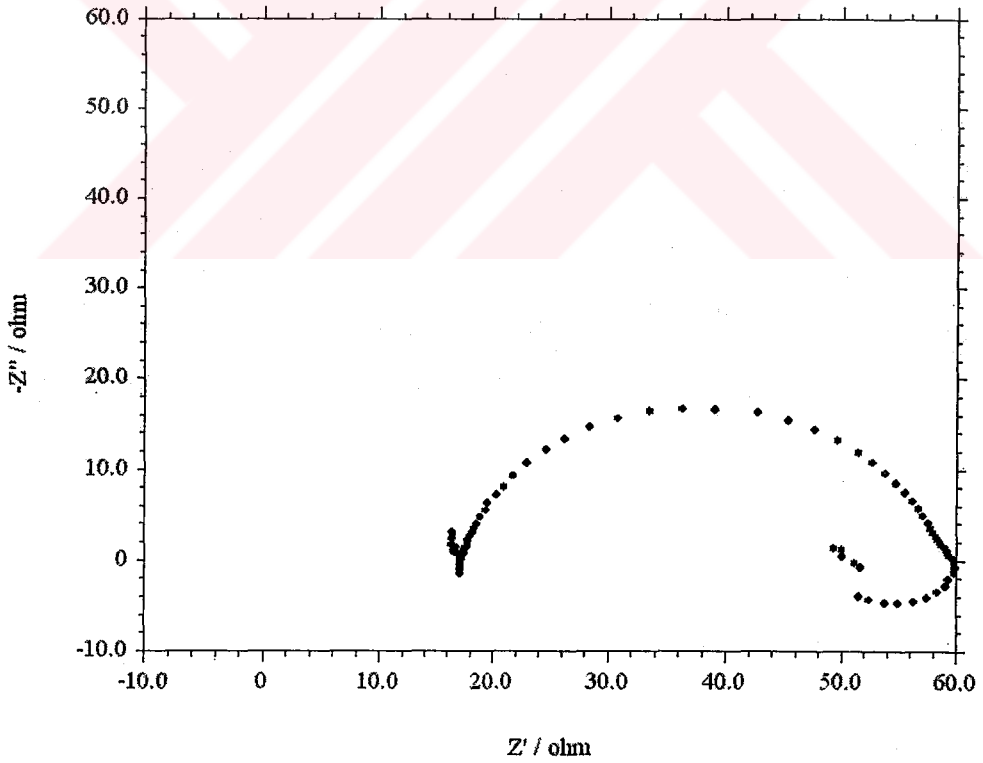
Şekil 34. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş % 0.5 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



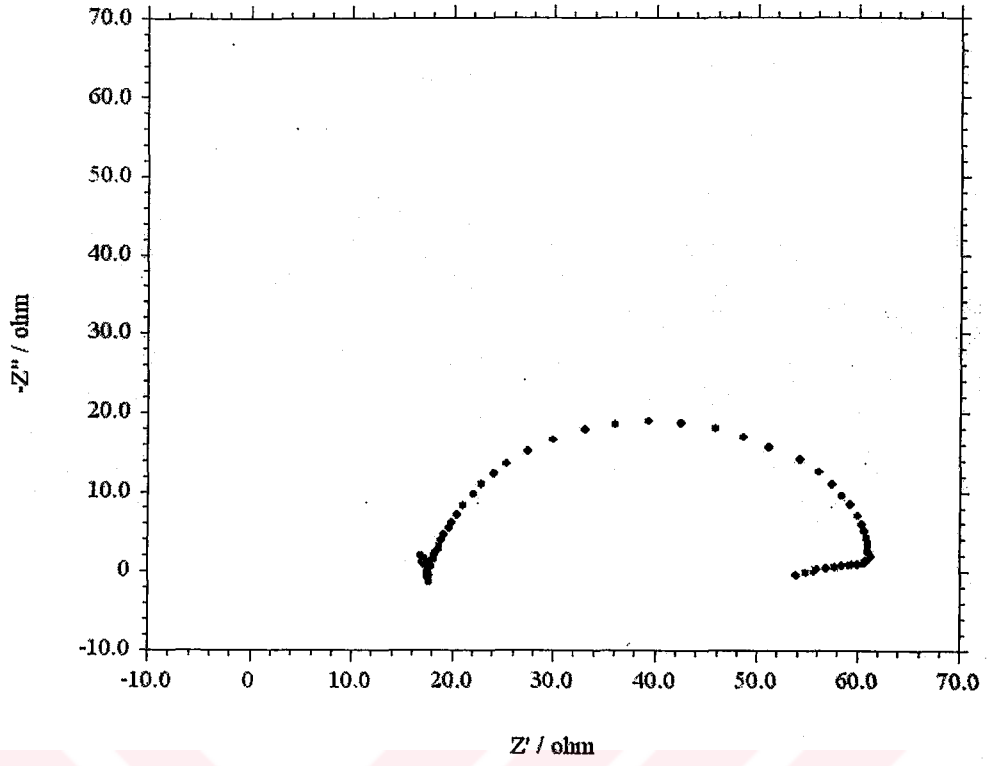
Şekil 35. 1100 °C' de 30 dakika ısıt işlem görmüş alaşımsız numunenin Nyquist eğrisi



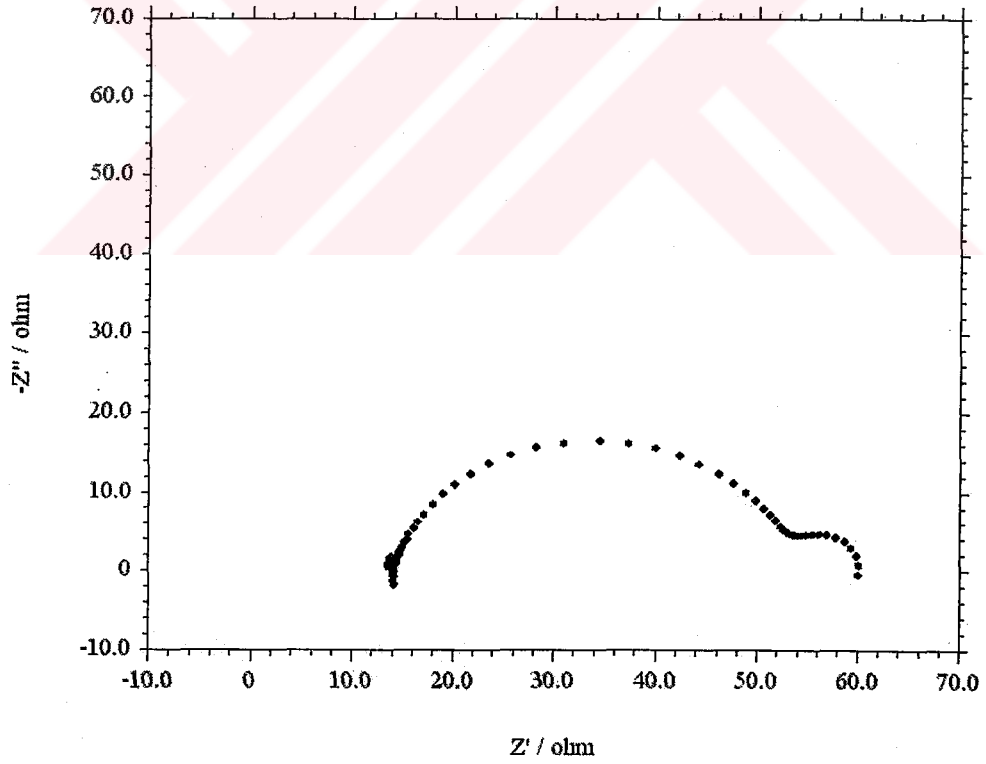
Şekil 36. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 1 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



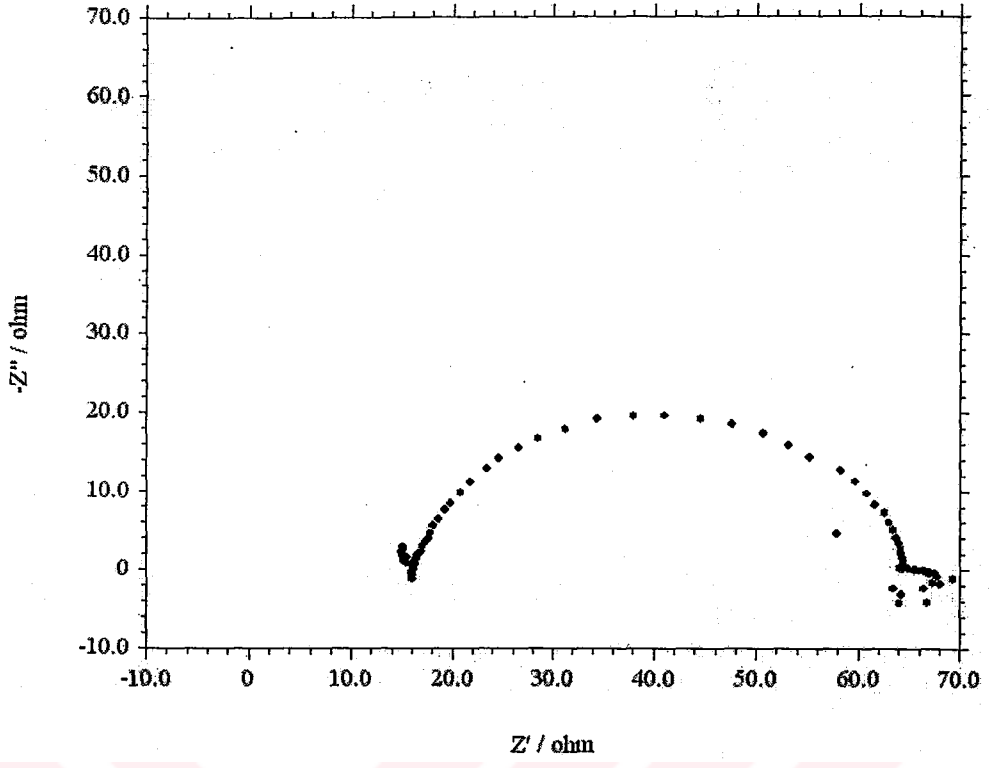
Şekil 37. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 1 V' lu numunenin Nyquist eğrisi



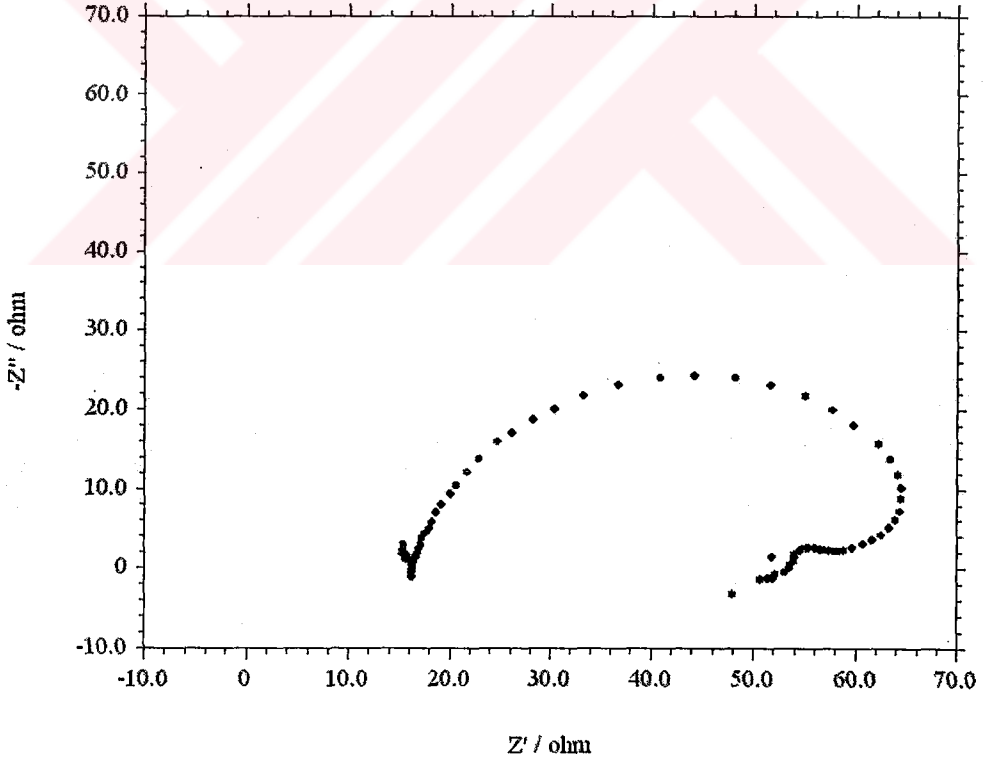
Şekil 38. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 3 Nb' lu numunenin Nyquist eğrisi



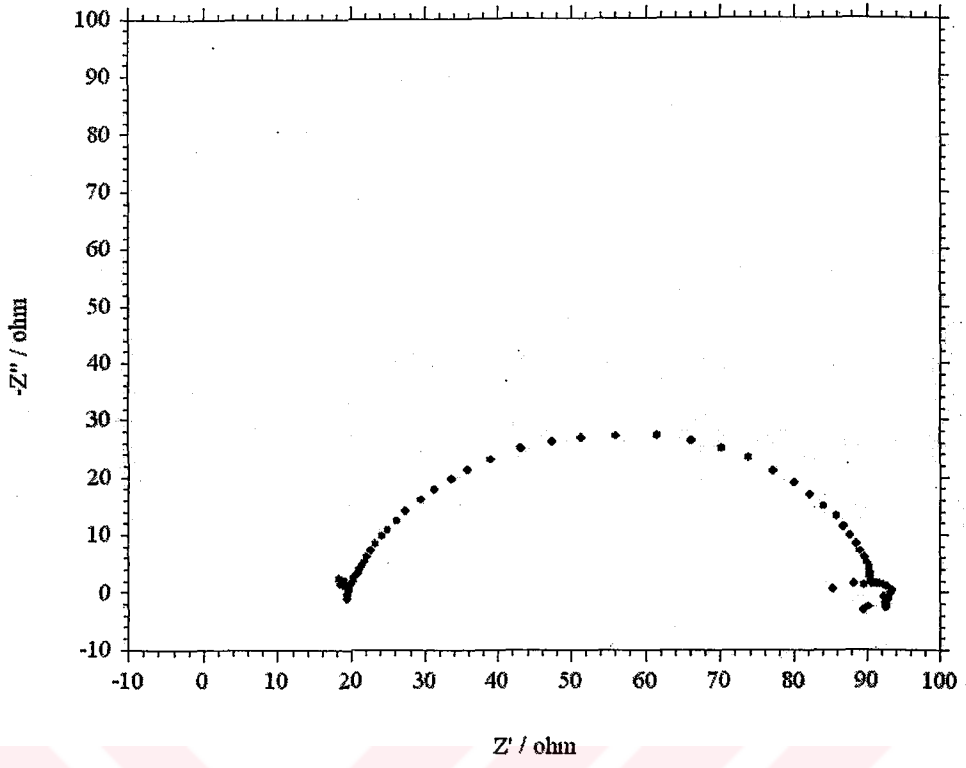
Şekil 39. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 1 Mo' lu numunenin Nyquist eğrisi



Şekil 40. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 1 Ti' lu numunenin Nyquist eğrisi



Şekil 41. 1100 °C' de 180 dakika ısıt işlem görmüş % 1.5 Ti' lu numunenin Nyquist eğrisi



Şekil 42. 1100 °C' de 180 dakika ısıtıl işlem görmüş alaşımsız numunenin Nyquist eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Elazığ' da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ' da tamamladı. 1994 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 1997 yılında aynı bölüme araştırma görevlisi olarak atandı. 1998 yılında aynı bölümün Makine Dinamiği ve Teorisi anabilim dalında yüksek lisansını tamamlayarak yüksek mühendis ünvanı aldı. 1998 yılında Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümünde Doktora eğitimine başladı ve bu bölümde göreve başladı. Halen aynı bölümde görevine devam etmektedir. Korozyon ve yüzey kaplamaları konusunda çalışmaktadır.

