

KORSEM'10 XII.



Uluslararası Korozyon Sempozyumu
International Corrosion Symposium

KOROZYON DERNEĞİ
ESKİŞEHİR OSMANGAZİ ÜNİVERSİTESİ

06 - 09 Ekim 2010



EFC EVENT No. 332

EDİTÖRLER / EDITORS

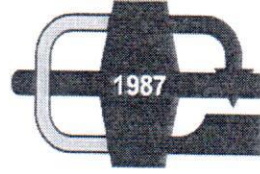
Prof. Dr. Gözen BEREKET

Doç. Dr. Aysel YURT

Yrd. Doç. Dr. Arzu PINARBAŞI

Doç. Dr. Evrim HÜR

Dr. Berrin DURAN



KORSEM' 10

XII. ULUSLARARASI KOROZYON SEMPOZYUMU INTERNATIONAL CORROSION SYMPOSIUM

06 - 09 EKİM 2010

EFC EVENT No. 332

EDİTÖRLER/EDITORS

Prof. Dr. Gözen BEREKET

Doç. Dr. Aysel YURT

Doç. Dr. Evrim HÜR

Yrd. Doç. Dr. Arzu PINARBAŞI

Dr. Berrin DURAN

BİLİMSEL DANIŞMA KURULU / SCIENTIFIC ADVISORY BOARD

Prof. Dr. Anne Neville	School of Mechanical Engineering, University of Leeds / İngiltere
Dr. Hamdy Shalaby	Petroleum Research and Studies Center / Kuveyt
Prof. Dr. Kemal Nişancıoğlu	Department of Materials Technology, Norwegian University of Science and Technology / Norveç
Dr. Noam Eliaz	School of Mechanical Engineering & The Materials Science and Engineering Program, Tel-Aviv University / İsrail
Prof. Dr. Bob Cottis	School of Materials, The University of Manchester / İngiltere
Dr. Yves Gunaltun	Corrosion Specialist, Total Secondee at PTTEP / Tayland
Prof. Dr. Judit Telegdi	Institute of Surface Chemistry and Catalysis-Chemical Research Center / Macaristan
Prof. Dr. Luca Bertolini	Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali / İtalya
Prof. Dr. Ing. Michael Raupach	Institut für Bauforschung der RWTH Aachen / Almanya
Prof. Dr. Kazimierz Darowicki	Gdansk University of Technology, Gdansk / Polonya
Prof. Ronald G. Ballinger	MIT, Nuclear Engineering and Materials Science and Engineering / Amerika Birleşik Devletleri
Prof. Dr. Ing. Michael Schütze	DECHEMA e.V. Karl-Winnacker Institut / Almanya
Prof. Dr. Pavel Novak	Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology in Prague / Çek Cumhuriyeti
Prof. Dr. Saadet Üneri	Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara / Türkiye
Prof. Dr. Melike Kabasakaloğlu	Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara / Türkiye
Prof. Dr. Mustafa Doruk	Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ankara / Türkiye
Prof. Dr. Ali Fuat Çakır	İstanbul Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İstanbul / Türkiye
Prof. Dr. Mustafa Ürgen	İstanbul Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İstanbul / Türkiye
Prof. Dr. Mehmet Erbil	Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Adana / Türkiye
Prof. Dr. Semra Bilgiç	Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara / Türkiye
Doç. Dr. Mustafa Anık	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir / Türkiye

YÜRÜTME KURULU / EXECUTIVE COMMITTEE

Yük. Müh. Necil KURTKAYA	Türkiye Korozyon Derneği Başkanı
Prof. Dr. Gözen BEREKET	Yürütme Kurulu Başkanı
Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER	Yürütme Kurulu Başkan Yardımcısı
Prof. Dr. Vural BÜTÜN	Kimya Bölümü Başkanı
Doç. Dr. Aysel YURT	Üye
Doç. Dr. Evrim HÜR	Üye
Yrd. Doç. Dr. Arzu PINARBAŞI	Üye
Yrd. Doç. Dr. Müjgan ÖZKÜTÜK	Üye
Arş. Gör. Dr. Murat DURAN	Üye
Arş. Gör. Dr. Berrin DURAN	Üye

**KOROZYON DERNEĞİ YÖNETİM KURULU /
EXECUTIVE COMMITTEE OF CORROSION ASSOCIATION**

Yük. Müh. Necil Kurtkaya
Prof. Dr. Semra Bilgiç
Prof. Dr. Kadri Aydınol
Yük. Müh. Oktay Akat
Müh. Suat Türker

Havacılık Malzemelerinde Uygulanan Korozyon İzleme ve Önleme Yöntemleri

Monitoring and Preventing Methods of Corrosion on Aviation Materials

S. F. Diltemiz, A. R. Ertaş, A. A. Tekirgöllü, E. N. A. Durul

1'inci Hava İkmal Bakım Merkezi Komutanlığı

Türkiye 283

Determination of Corrosion Behaviors of AZXX Series Magnesium Alloy Sheets

Manufactured by Two-Roll Strip Casting Method

Çift Merdaneli Sürekli Döküm Yöntemi İle Üretilmiş AZXX Serisi Magnezyum Alaşımı

Levhaların Korozyon Davranışlarının Belirlenmesi

F. Kalaycı^a, B. Dikici^a, Ö. Duygulu^b Ve M. Gavgali^c

¹Yüzüncü Yıl University, ²Tübitak Marmara Research Center, ³Atatürk University

Turkey 297

Farklı Ortamlarda Borlanmış 316L Paslanmaz Çeliğin Korozyon Davranışları

Corrosion Behaviour of the Boronized 316L Stainless Steel in Different Mediums

Y. Kayalı, A. Büyülsağış, Y. Yalçın

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Türkiye 304

Use of Iron Corrosion Products as Agricultural Chemicals

Ö. E. Kuzugüdenli, A. Tunçbilek

Erciyes University

Turkey 314

The Investigation of Corrosion Behaviour of Cu/NiFeZn Electrode That Is Used for Hydrogen Gas Production by Electrolysis

Elektroliz ile Hidrojen Gazı Elde Edilmesinde Kullanılan Cu/NiFeZn Elektrotunun

Korozyon Davranışının İncelenmesi

R. Solmaz¹, A. Döner², G. Kardaş², B. Yazıcı², M. Erbil²

¹Bingöl University, ²Çukurova University

Turkey 315

Soğutma Kulesindeki Galvanizli Çeliğin Korozyonu

Corrosion of Galvanized Steel in Cooling Tower

E. İ. Sungur¹, N. Cansever², N. Doğruöz¹, A. Çotuk¹

¹İstanbul Üniversitesi, ²Yıldız Teknik Üniversitesi

Türkiye 320

Pirolün 304 Çelik Yüzeyindeki Elektropolimerizasyonunun

Karakterizasyonu ve Korozyondan Koruma Özellikleri

Characterisation and Corrosion Protection Properties of Polypyrrole

Electropolymerised on 304 Steel

A. Buyuksagış¹, S. Kara¹, A. A. Aksut²

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, ²Ankara Üniversitesi

Türkiye 328

FARKLI ORTAMLARDA BORLANMIŞ 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞLARI

Y. KAYAL^a, A. BÜYÜLSAĞIŞ^b, Y. YALÇIN^a

a: Afyon Kocatepe University Technical Education Faculty, Afyonkarahisar/Turkey
b: Afyon Kocatepe University Science and Art Faculty, Afyonkarahisar/Turkey

ÖZET: AISI 316L paslanmaz çelik yapay diz ve kalça birleştirmelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. AISI 316L paslanmaz çelikler biyo-uyumluluğu ve korozyon direnci iyi olan malzemeler olarak bilinirler. Borlama işlemi ise çeliklerin korozyon direncini ve yüzey sertliğini arttıran termokimyasal bir işlemdir. Bu çalışmada AISI 316L paslanmaz çeliğin korozyon davranışına borlama işleminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla borlanmış ve borlanmamış numunelerin korozyon davranışları farklı çözeltilerde (1N HCl, 1N NaOH, simulation body fluid (SBF) ve %0,9 NaCl) ve farklı daldırma sürelerinde (1 ve 168 saat) Tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. Borlama işlemi 800 ve 900 °C'de 2 ve 6 saat borlama sürelerinde kutu borlama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri çelik yüzeyinde oluşan bor tabakasının yapısında FeB, Fe₂B, CrB ve NiB fazlarının olduğunu göstermiştir. Metalografik çalışmalar AISI 316L paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan bor tabakasının düz ve pürüzsüz bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Yüzey özellikleri korozyon testlerinden önce ve sonra SEM ve EDX analizleri ile de incelenmiştir. AISI 316L paslanmaz çeliklerin yüzey sertliklerinin borlama işlemi ile arttığı görülmüştür. 1N HCl ortamında bor kaplı yüzeylerin korozyon direnci artmıştır. Diğer ortamlarda kaplamanın olumlu etkisi gözlenmemekle birlikte, çözeltiler ortamlarında bekletme sürelerinin artması ile kaplanmış numunelerin korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Borlama, 316 L paslanmaz çelik, korozyon.

CORROSION BEHAVIOUR OF THE BORONIZED 316L STAINLESS STEEL IN DIFFERENT MEDIUMS

ABSTRACT: The AISI 316L stainless steel has been widely used in artificial knee or hip joints. It is well known that this material has a good corrosion resistance and acceptable biocompatibility properties. Boronizing is a thermo-chemical treatment improving corrosion resistance and surface hardness at steels. In this study, the effect of boronizing on the corrosion performance of AISI 316L stainless steel was evaluated. Corrosion tests such as potentiodynamic polarization and linear polarization performed on boronized and untreated AISI 316L stainless steels in different solutions (1N HCl, 1N NaOH, SBF and 0.9% NaCl) and different plunge periods (1 hour and 168 hours) by using Tafel extrapolation and linear polarization methods. Boronizing treatment was carried out in pack processes at temperature of 800 and 900 °C for 2 and 6 h. X-ray diffraction analysis of boride layers on the surface of AISI 316L stainless steel revealed various peaks of FeB, Fe₂B, CrB and NiB. Metallographic studies revealed that the boride layer has a flat and smooth morphology in the AISI 316L stainless steel. Surface characterizations before and after corrosion testing were performed using scanning electron microscopy (SEM) with an energy dispersive X-ray analysis (EDS). It was shown that boronizing treatment improves the surface hardness of the AISI 316L stainless steel. Most important result is increase of corrosion resistance due to coating under 1N HCl condition. Positive effect is not observed under other condition. However, coated specimens increased the corrosion resistance by increasing the hold time under solution condition.

Keywords: Boronizing, 316 L stainless steel, Corrosion.

1. GİRİŞ

Kaplamalar genellikle metallerin aşınma ve korozyon özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. Korozyona karşı metali korumak için galvanizleme, elektrolitik kaplama, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme (PVD ve CVD) gibi kaplama yöntemleri vardır[1].

AISI 316L paslanmaz çelik yapay diz ve kalça birleştirmelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. AISI 316L paslanmaz çelikler biyo-uyumluluğu ve korozyon direnci iyi olan malzemeler olarak bilinirler[2]. Borlama termo- kimyasal bir difüzyon

işlemi olup borun yüksek sıcaklıkta çeliğe yayınımdır. Borlama işlemi genellikle, 700–1100°C sıcaklık aralığında 1-12 saat sürelerle çeşitli borlama ortamlarında gerçekleştirilmektedir. Borlama bütün çeliklere uygulanabildiği gibi demir dışı metal ve alaşımlarına da uygulanabilmektedir[3]. Borlamanın diğer yüzey sertleştirme işlemlerine üstünlüğü, yüzey tabakasının çok sert olmasının yanında yüksek aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncine sahip olmasıdır[4].

Borlanmış düşük ve yüksek alaşımlı çeliklerin korozyon davranışları ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Borlanmış Ck 45 çeliğinin % 20 HCl, %10 H₂SO₄ ve %30 H₃PO₄ gibi asidik çözeltilerde borlanmamış çeliğe göre korozyon direncinin iyileştiği görülmüştür. Borlanmış yüksek alaşımlı çeliklerin % 20 HCl çözeltisinde korozyon direncinin oldukça azaldığı elde edilmiştir[1].

316 L paslanmaz çelik korozyona karşı dirençli bir malzeme olmasına rağmen asidik çözeltilere karşı daha az dirençlidir. Asidik çözeltilere karşı korozyon dayanımını artırmak için 316 L paslanmaz çeliği borlanıp farklı ortamlarda korozyon davranışları araştırılmıştır. Bu amaçla çalışmada, 316 L paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşturulan borür tabakasının korozyon karakteristikleri elektrokimyasal yöntemle tesbit edilmiştir. Korozyon yüzeyleri taramalı elektron mikroskopları ile karakterize edilmiştir.

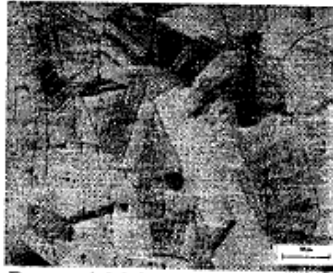
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzeme Ve Isıl İşlemler

DeneySEL çalışmalarda kullanılan 316 L paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi Çizelge 1 de, mikroyapı fotoğrafı ise Şekil 1 de verilmiştir.

Çizelge 1. DeneySEL malzemenin kimyasal bileşimi.

%C	%P	%S	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%Ti	%N	%Cu
0,020	0,033	0,030	0,386	1,501	16,889	10,616	2,111	0,008	0,054	0,344



Şekil 1. DeneySEL Malzemenin Optik Mikroyapısı

Hazırlanan örnekler, borlama işleminde kullanılan paslanmaz çelik kutu içerisine yerleştirildikten sonra üzeri ticari Ekabor–2 tozu ile örtülmüştür. Sıcaklığın ± 1 °C hassasiyetle kontrol edilen 8 KW gücündeki elektrik direnç fırınına yerleştirilen kutu içerisinde 800 ve 900 °C de 2 ve 6 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir.

2.2. Yüzey Ve Yapı Analizleri

Borlanan numunelerden kesilen parçalar metalografik olarak hazırlanıp paslanmaz çelik dağılayıcısı ile dağıldıktan sonra Olympus BX–60 marka optik mikroskop

yardımıyla kesitten kaplama tabakası ve matris mikroyapısı incelenmiştir. Yine aynı numuneler borür tabakasının bileşimini belirlemek için X-ışını difraksiyon analizinde kullanılmıştır. X-ışını difraksiyon analizleri Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılan Shimadzu XRD-6000 marka X-ışını difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları LEO 1430 VP marka SEM mikroskobunda çekilmiştir. EDX spektrumları da aynı örnekler üzerinde alınmıştır.

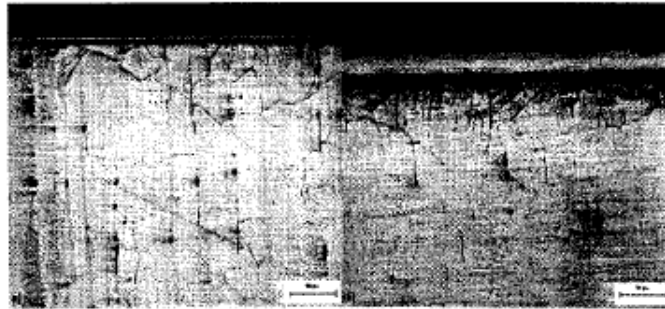
2.3. Korozyon Testleri

$\text{\O}15 \times 15$ mm boyutlarında ve M5 diş açılmış şekilde hazırlanan numuneler korozyon deneylerine başlamadan önce sıra ile aseton, etil alkol ve çift distile edilmiş suda 15 dakika $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de Bandelin marka ultrasonik banyoda yüzeyleri temizlenmiş, sonra $40 \text{ }^\circ\text{C}$ de etuvde bir saat kurutulmuştur. Korozyon deneylerinde Gamry referance 600 potansiyostat / galvanostat ve Echem analyst soft programı kullanılmıştır. Kaplamasız ve bor kaplı 316 L paslanmaz çelik numunelerin $37 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve 1N HCl, % 0,9 NaCl, 1N NaOH ve SBF çözeltilerinde 1saat ve 168 saat bekleme süreleri sonrasında akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Kaplama Tabakası Ve Mikroyapı

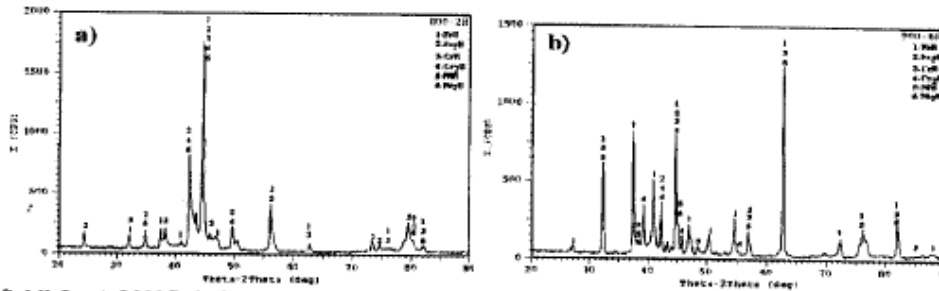
Şekil 2 de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat ve $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 6 saat sürelerde kutu borlama yöntemi ile borlama işlemine tutulan 316 L paslanmaz çeliğin mikro yapı görüntüleri verilmiştir. Borlanmış numunelerin metalografik incelemeleri sonucunda, kaplama-matris arayüzey morfolojisinin pürüzsüz ve düz bir yapı sergilediği optik mikroyapılarında görülmektedir. Diğer borlanmış çeliklere göre oluşan borür tabakası düz ve daha ince bir yapı göstermiştir[5,6]. Bunun nedeni 316 L paslanmaz çeliği yüksek miktarda alaşım elementine (Cr, Ni) sahip olmasından dolayı difüzyon işleminin zorlaşması gösterilebilir. Çelikteki Cr bileşimi arttığı zaman çelikte oluşan borür tabakası daha da ince olabilir ve matris ile borür tabakası arasındaki ara yüzey gittikçe düzleşir [5,6,7,8]. Bu incelleme karbon içeriğine bağlı olarak farklılık göstermektedir [9,10]. Borür tabakasının kalınlığı altlık malzemenin kimyasal kompozisyonuna, borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak $2,3 \text{ }\mu\text{m}$ ile $25 \text{ }\mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Borür tabakasının kalınlığı borlama sıcaklığı ve sürenin artması ile artar[11].



Şekil 2. a) $800 \text{ }^\circ\text{C}$ de 2saat, b) $900 \text{ }^\circ\text{C}$ de 6 saat borlanmış numunelerin mikro yapıları.

$800 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda 2 ve 6 saat sürelerde borlama işlemine tutulan 316 L paslanmaz çelik numunelerinin yüzeyinde oluşan borür tabakasındaki mevcut fazların

tain için X-ışınları difraksiyon analizi kullanılmıştır. XRD analizlerinin baktığımızda borür tabakasının FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B, NiB ve Ni₂B fazlarından oluştuğu görülmektedir(Şekil 3). 800 °C borlama sıcaklığında 2 saat borlama süresinde borür tabakasına Fe₂B fazı hakim iken borlama süresinin ve sıcaklığın artmasıyla tabakaya FeB fazı hakim olmaktadır(Şekil 3a-b).



Şekil 3. a) 800°C de 2saat, b) 900 °C de 6 saat borlanmış numunelerin XRD analizleri.

3.2. Korozyon Davranışları

1N HCl çözeltisinde 1 saat ve 168 saat bekleme sonucunda elde edilen Tafel ve lineer polarizasyon sonuçları Çizelge 2 ve Şekil 4 de verilmiştir. Çizelge 2 incelendiğinde borlanmış numuneler 1N HCl ortamında 1saat ve 168 saat bekleme sonrası icorr. değerleri azalmıştır. Polarizasyon akım yoğunluğu (icorr.) değerleri kaplamasız durumda 31,413–40,147 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken, borlanmış numunelerde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak polarizasyon akım yoğunluğu değeri 6,209–32,240 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ değişmektedir. Borür tabakasının korozyonu önlediğini göstermektedir.

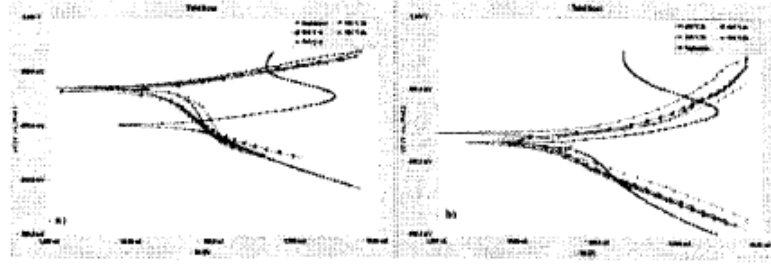
Çizelge 2. Borlanmış Numunelerin 1N HCl Ortamında Elde Edilen Korozyon Karakteristikleri

37 °C de 1N HCl de	$\beta_{\text{an}} \times 10^{-3}$ (V/d)	$\beta_{\text{kat}} \times 10^{-2}$ (V/d)	Ecorr. (mV)	icorr. [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Rp (k Ω)	Korozyon Hız (mpy)
1 saat						
900 °C 2saat Bor.	61,100	117,100	-303	6,209	0,810	2,850
800 °C 6saat Bor.	61,280	223,800	-271	13,565	0,431	6,254
800 °C 2saat Bor.	47,767	259,300	-251	15,314	0,242	7,124
900 °C 6saat Bor.	45,575	215,430	-244	15,564	0,203	7,025
Kaplamasız	48,450	119,375	-404	31,413	0,131	14,453
168 saat						
800 °C 2saat Bor.	39,300	84,550	-327	7,615	0,254	1,335
900 °C 6saat Bor.	49,300	167,250	-348	8,838	0,235	4,060
800 °C 6saat Bor.	51,050	406,400	-357	19,678	0,229	9,021
900 °C 2saat Bor.	68,166	1 x 10 ¹⁸	-320	32,240	0,246	14,79
Kaplamasız	53,625	280,575	-356	40,147	0,116	18,060

1N HCl ortamında 1 saatlik bekleme sürelerinde Ecor. değerleri daha pozitif potansiyellere gitmiştir. Buda borür tabakasının yüzeyi daha soy potansiyellere götürdüğünü ve korozyonu bu şekilde azalttığını göstermektedir. β_{a} (anodik Tafel eğimi) en büyük ve β_{k} (katodik Tafel eğimi) en küçük değerleri korozyon önleme yüzdeleri ile paralellik göstermektedir. Ayrıca Rp(polarizasyon direnci) ve Korozyon hızı değerlerinin(mpy), icorr. değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmektedir(Şekil 4).

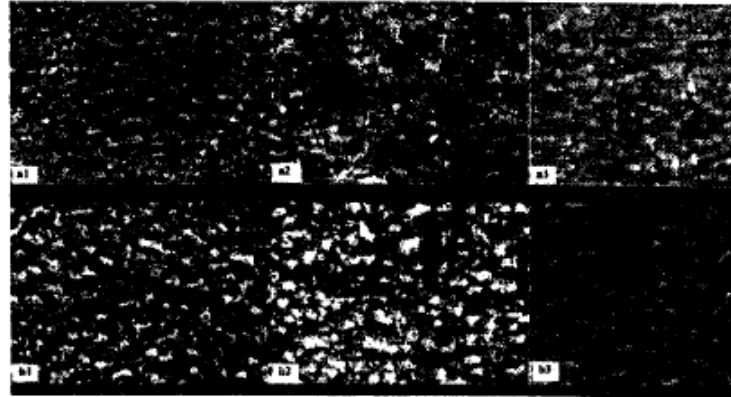
800 °C de 2 saat borlanan numunelerde 1N HCl ortamında 1saat bekletildiğinde borür tabakasında çatlaklar oluştuğu görülmektedir. Aynı numuneyi 168 saat 1N HCl ortamında bekletilmesiyle bu çatlakların azaldığı gözlenmiştir. Bilindiği gibi bor kaplanmış çeliklerin korozyon dirençleri genellikle kaplamaların karakteristik özelliklerinden olan mikroçatlakların ve porozitelerin miktarına bağlıdır. Bu poroziteler kaplamaların sıklığını negatif yönde etkiler ve kaplamaların önemli derecede korozyon direncini

azaltır[12].Bu oluşan boşlukların miktarı kaplamadaki mikroyapı ile ilişkilidir[13].



Şekil 4. 1N HCl ortamında a) 1h, b)168h bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri.

Tafel sonuçlarına göre 800°C de 6 saat borlanmış numunelerin korozyon hızları 800 °C de 2 saat borlanmış numunelere göre daha düşüktür. Buda çeliğin 1N HCl ortamında 1 saat bekleme sonrası çözeltide bulunan Cl⁻ iyonlarının borür tabakaları arasında mikroçatlaklar oluşturarak tabaka içine girdiği ve borür tabakasının çatlattığını göstermektedir. Çelik yüzeyinde çözünen demir iyonları krom ve molibdenler çözeltide bulunan oksijenle reaksiyona girerek yüzeyde koruyucu bir oksit tabakası oluştururlar. Oluşan oksit tabakası zamanla artar ve çelik yüzeyini tamamen kaplar. 168 saat bekleme sonrası çelik yüzeyinde oksit tabakası 1 saatlik bekleme göre daha kalın ve koruyucu olmuştur. Bu nedenle 168 saatlik beklemede yüzey daha homojendir.



Şekil 5. Borlanmış numunelerin korozyondan önce ve korozyondan sonra 1N HCl ortamındaki SEM fotoğrafları. (a1: 800 °C 2h, a2: 800 °C 2h-1h 1N HCl, a3: 800 °C 2h -168h 1N HCl, b1: 800 °C 6h, b2: 800 °C 6h- 1h 1N HCl, b3: 800 °C 6h-168h 1N HCl)

Çizelge 3 incelendiğinde bor kaplanmış numunelerin korozyon hızları, kaplanmamışlara göre arttığı görülmektedir. Bu artış %0,9 NaCl ortamında 1 saat beklemede kaplanmamış numuneden 238 kata kadar artmakta ve oldukça yüksek korozyon hızlarına karşılık gelmektedir. 168 saat bekleme sonrası da korozyon hızı 5 ile 23 kat artmaktadır. 168 saat bekleme süresinde korozyon hızlarının daha düşük olması çelik yüzeyindeki potansiyelin zamanla kararlı hale geçtiğini yüzeyde oluşan oksitlerin bunu desteklediği söylenebilir (Şekil 6). 1 saat ve 168 saat bekleme de Ecor. Değerleri daha negatif (aktif) potansiyellere kaymıştır. Bu kayma 1 saat beklemede daha fazladır ve buda korozyon hızlarının yüksek kalması ile uyumludur. Daha negatif potansiyeller metalin çözünmesini yani korozyondan sorumlu katodik reaksiyon hızını artırmaktadır. %0,9 NaCl çözeltisi nötr olduğu için, nötr ortamlarda katodik reaksiyonu oksijen yada su moleküllerinin indirgenmesi üstlenir. Oluşan OH⁻ iyonları yüzeyde bulunan metallerle oksit ve hidroksitler oluşturarak metal yüzeyini kapatır. Buda 168 saat beklemede korozyon hızlarının 1 saat bekleme sürelerine göre daha düşük olması ile

açıklanabilir. 1 saat beklemede 900°C de 2 saat borlanan numunede anodik difüzyon kontrollü, 900 °C 6 saat borlanmış numunede ise katodik difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu görülmektedir ve yüksek korozyon hızları elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak tabaka boyunca oluşan poroziteler ve tabakada oluşan fazların termal gerilme farklılıklarından dolayı oluşan mikroçatlaklar gösterilebilir[14].

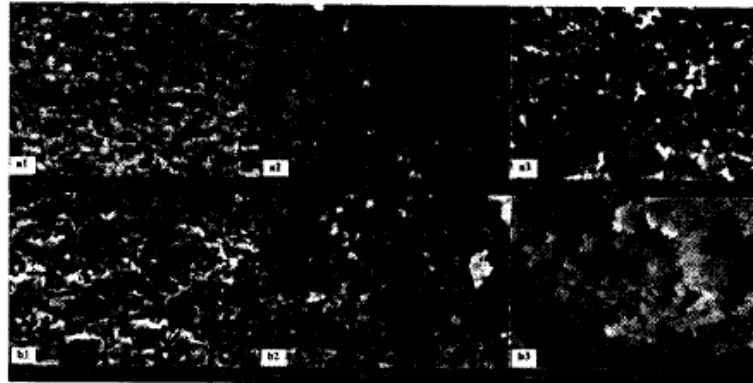
Çizelge 3. Borlanmış Numunelerin %0,9 NaCl Ortamında Elde Edilen Korozyon Karakteristikleri

37 °C de % 0,9 NaCl de	$\beta_{an}(10^{-3})$ (V/d)	$\beta_{kat}(10^{-3})$ (V/d)	E_{corr} (mV)	i_{corr} [$\mu A/cm^2$]	R_p (k Ω)	Korozyon Hızı (mpy)
1 saat						
Kaplamasız	455,485	133,225	-204	0,161	136,950	0,0724
800 °C 2saat Bor.	256,933	136,467	-517	8,801	2,146	4,028
800 °C 6saat Bor.	60,100	90,800	-592	14,052	2,051	6,760
900 °C 2saat Bor.	1×10^{18}	259,167	-586	33,500	2,048	15,360
900 °C 6saat Bor.	368,500	1×10^{18}	-598	38,296	1,242	17,478
168 saat						
Kaplamasız	500,250	125,500	-186	0,131	161,600	0,059
900 °C 2saat Bor.	202,800	199,150	-357	0,717	33,648	0,328
800 °C 2saat Bor.	198,525	291,100	-345	1,362	25,473	0,625
900 °C 6saat Bor.	170,500	241,175	-374	1,879	14,123	0,861
800 °C 6saat Bor.	153,950	371,550	-370	3,046	8,656	1,397



Şekil 6. %0,9 NaCl ortamında a) 1h, b)168h bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri.

900 °C 2 saat ve 6 saat borlama sonrası 1 saat bekletilen numuneler karşılaştırıldığında, 2 saatlik borlanmış numunelerin yüzeyde çatlakların oluştuğu ve 6 saatlik borlanmış numunelerin yüzeyinde kırılmaların olduğu görülmekte ve bu kırılmalar ile 6 saat borlanan numunelerin korozyon hızları artmıştır. Borlama sıcaklığı ve süresinin artmasıyla %0,9 NaCl çözeltisinde 1 saat bekletilme süresinde korozyon hızı artmıştır. %0,9 NaCl ortamında kırılan film kendi kendini tamir edememiştir. 168 saatlik bekletilme süresinde borlama sıcaklığının artması korozyon hızının azalmasına, borlama süresinin artması ise korozyon hızının artmasına neden olmuştur.(Şekil 7)



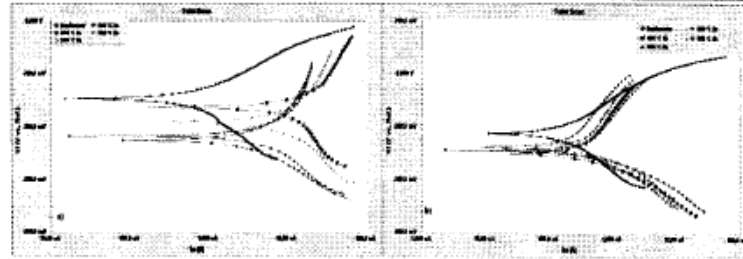
Şekil 7. Borlanmış numunelerin korozyondan önce ve korozyondan sonra %0,9 NaCl ortamındaki SEM fotoğrafları. (a1: 900 °C 2h, a2: 900 °C 2h-1h %0,9 NaCl, a3: 900 °C 2h -168h %0,9 NaCl, b1: 900 °C 6h, b2: 900 °C 6h-1h %0,9 NaCl, b3: 900 °C 6h -168h %0,9 NaCl)

Çizelge 4 incelendiğinde 1N NaOH çözeltisinde kaplanmamış numunelerin korozyon direncinin daha iyi olduğu görülmektedir. 1N NaOH çözeltisinde kaplamasız durumda polarizasyonun akım yoğunluğu (i_{corr} : $0,784 \mu\text{m}/\text{cm}^2$), Borlanmış numunelerin polarizasyon akım değerlerine (i_{corr} : $4,750$ - $19,320 \mu\text{m}/\text{cm}^2$) göre daha düşüktür. Borlanmış numuneler arasında en iyi korozyon direnci 900°C de 2 saat borlanan numunelerde elde edilmiştir. Çözeltide bekleme süresinin 1 saatten 168 saate çıkarılmasıyla polarizasyon akım yoğunluğu değerleri (i_{corr} : $0,120$ - $0,374 \mu\text{m}/\text{cm}^2$) daha da azalmıştır (Şekil 8). Ayrıca polarizasyon direnci de polarizasyon akım yoğunlukları ve korozyon hızları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Korozyon hızları artan borlama sıcaklığı ve borlama süresi ile birlikte artmıştır. 1 saat beklemedeki artış kaplanmamış numunelerin yüzeyine göre 6 ile 24,6 kat arasında değişmektedir.

168 saat bekletilmiş numunelerde ise korozyon hızları (1,5 ile 3,12 kat) daha az artmıştır. Ecor. değerleri 1 saat beklemede daha negatif değerlere gitmiştir. 168 saat bekletilmiş numunelerin Ecor değerleri daha pozitif değerlere gitmiştir. Buda çeliğin çözünerek yüzeyde oksit oluşturduğunu ve oluşan oksit tabakasının potansiyelleri pozitif yöne kaydırıldığı söylenebilir [1]. Bunu da β_a değerleri doğrulamaktadır. 800°C de 2 saat borlama hariç 168 saat bekletilmiş numunelerin korozyon reaksiyon kinetiğinin anodik difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir.

Çizelge 4. Borlanmış Numunelerin 1N NaOH Ortamında Elde Edilen Korozyon Karakteristikleri

37 °C de 1N NaOH de	$\beta_a \times 10^{-3}$ (V/d)	$\beta_c \times 10^{-3}$ (V/d)	Ecorr. (mV)	i_{corr} . [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Rp (k Ω)	Korozyon Hız (mpy)
1 saat						
Kaplamasız	200,225	361,050	-297	0,784	43,210	0,319
900 °C 2saat Bor.	468,900	458,400	-457	4,750	11,541	2,179
800 °C 2saat Bor.	404,700	378,100	-457	5,560	9,707	2,552
900 °C 6saat Bor.	607,400	499	-390	13,063	7,439	5,984
800 °C 6saat Bor.	540,050	203,610	-441	19,320	5,715	8,855
168 saat						
Kaplamasız	1×10^{16}	328,520	-321	0,120	270,080	0,155
900 °C 2saat Bor.	1×10^{16}	123,300	-291	0,179	131,250	0,084
800 °C 6saat Bor.	5×10^{17}	148,300	-299	0,326	103,180	0,149
800 °C 2saat Bor.	556	206,500	-300	0,371	92,025	0,170
900 °C 6saat Bor.	1×10^{16}	136,500	-273	0,374	79,300	0,172



Şekil 8. 1N NaOH ortamında a) 1h, b) 168h bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri.

Çizelge 5 incelendiğinde ise 1 saatlik bekleme sürelerinde korozyon hızları 168 saat bekleme sürelerindeki korozyon hızlarından yine yüksektir. İkisinde de kaplamasız durumda anodik Tafel eğrisi (β_a) değerleri korozyon hızının anodik difüzyon kontrollü olduğu göstermektedir (Şekil 9). Ecor değerleri iki bekleme sürelerinde de daha negatif değerlere kaymıştır ve bu kayma 1 saatlik bekleme sürelerinde %0,9 NaCl ve 1N NaOH ortamlarındaki gibi daha fazladır.

En düşük korozyon hızları (kaplamasız durum hariç) 800°C de 2 saat ve 900°C de 2 saat borlanmış numunelerde elde edilmiştir. Ortamda bekleme süresinin artmasıyla korozyon direncinin arttığı görülmektedir. Bu da zamanla oluşan oksitlerin yüzeyi kapattığını anodik çözünmenin azaldığını bor tabakasının uzun sürelerde daha etkili koruma

sağladığını göstermektedir.

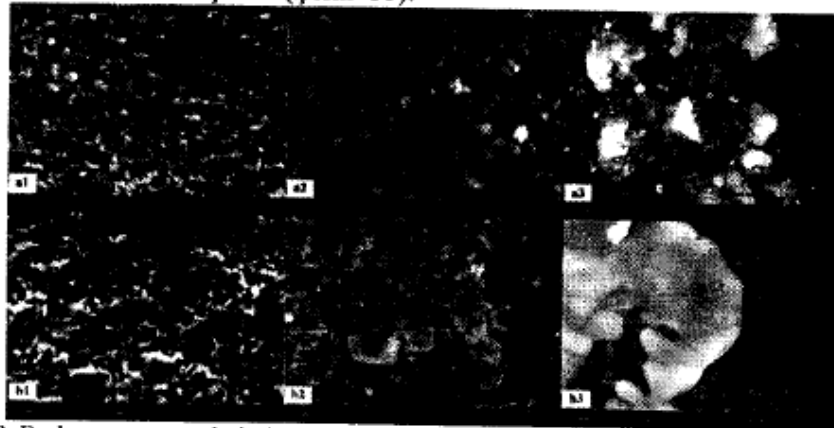
Çizelge 5. Borlanmış numunelerin SBF ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri.

37 °C de SBF de	$\beta_a(x10^3)$ (V/d)	$\beta_c(x10^3)$ (V/d)	Ecor r.	icorr. [μ A/cm	Rp (k Ω)	Korozyon Hız
1 saat						
Kaplamasız	1×10^{18}	34,470	-266	0,074	128,90	0,033
800 °C 2saat	185	273	-504	11,2	2,120	5,130
900 °C 2saat	230,770	291,400	-490	11,84	2,566	5,428
800 °C 6saat	310,900	308,100	-508	13,73	2,352	6,301
900 °C 6saat	178,100	268	-574	14,79	1,654	6,772
168saat						
Kaplamasız	5×10^{18}	36,400	-255	0,058	180,43	0,024
900 °C 2saat	209,600	262,100	-396	0,908	31	0,328
800 °C 6saat	230,700	226,400	-462	0,931	29,600	0,571
800 °C 2saat	376,180	151,530	-413	1,324	21,660	0,607
900 °C 6saat	286,800	692,300	-386	6,392	7,594	2,942



Şekil 9. SBF ortamında a) 1h, b) 168h bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri.

900 °C lerde tabaka kırılmaları net bir şekilde görülmektedir. 900 °C de 2 saat ve 6saatlik borlama işlemlerinde korozyon hızlarının yüksek olmasını SEM fotoğraflarıyla da desteklenmektedir. 168 saat bekletme deneylerinde ağacimsı yapıların daha da azaldığı ve daha büyük büyütmelemlerde oksit film kırılmalarının daha belirgin olduğu görülmektedir. Ama 1 saat bekletme sonuçlarına göre kırılmalar daha azdır bu nedene korozyon hızı daha düşüktür(Şekil 10).



Şekil 10. Borlanmış numunelerin korozyondan önce ve korozyondan sonra SBF ortamındaki SEM fotoğrafları. (a1:900 °C 2h, a2: 900 °C 2h-1h SBF, a3: 900 °C 2h -168h SBF, b1: 900 °C 6h, b2: 900 °C 6h-1h SBF, b3: 900 °C 6h -168h SBF).

3.3. EDX Analizleri

Borlanmış ve borlanmamış numunelerin korozyona maruz bırakılmış yüzeylerin EDX analizleri verilmiştir(Şekil 29- 31). Buna göre Kaplamasız durumda yapıda sadece

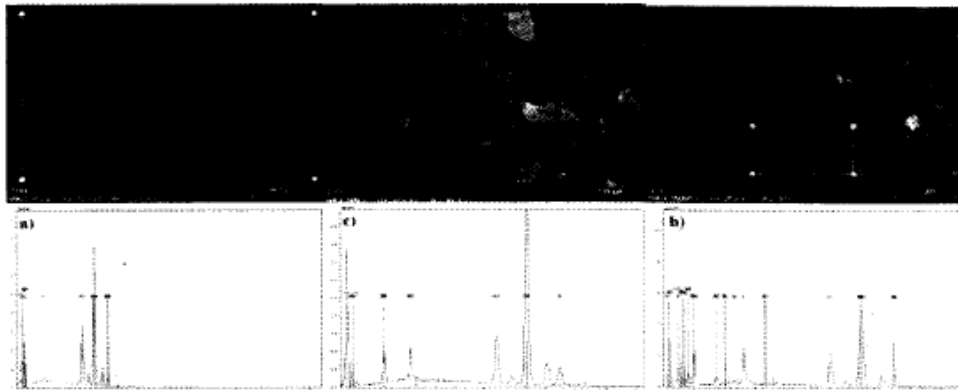
Fe, Cr ve Ni elementleri var iken korozyon işleminden sonra SBF, %0,9 NaCl, 1N HCl ve 1N NaOH ortamında 1 saat ve 168 saat bekletilen numunelerin EDX analizlerinde Na,Cl, O gibi korozyon ürünlerinin olduğu görülmektedir. Korozyona karşı korucu element olan Cr miktarlarında azalmaların olduğu ve bu yüzden numunelerin korozyona uğradığı söylenebilir. Ancak en yüksek Cr miktarı 1N HCl ortamında, en düşük Cr miktarı 800 °C de 6 saat borlanmış ve 1 saat NaOH çözeltisinde bekleyen numunede görülmüştür. EDX analizleri, polarizasyon akım yoğunluğu ve polarizasyon direnci değerleri ile uyumludur(Çizelge 6).

900 °C 6 saat borlama işleminden sonra 1N HCl ortamında 1 saat bekleme ile yüzeyde Cr miktarı azalmış ve Ni miktarı artmıştır. Nikel ile demir galvanik korozyon söz konusudur. Nikel demirin çözünmesini artırmıştır. Krom miktarının azalmasında bunu desteklemiştir. Cl miktarında azalmıştır. Bu da Fe 'in Cl ile çözünerek kompleks tuz oluşturduğunu ve korozyonu artırdığını göstermektedir(Şekil 11c).

Çizelge 6. EDX analizleri sonrasında elde edilen elementleri ağırlık değerleri(%).

Elementler	S.Durum	168h SBF	168h NaOH	900°C 2h 1h SBF	900°C 2h 1h NaOH	900°C 6h 1h HCl	800°C 6h 1h NaOH	900°C 2h 168h NaOH	900°C 6h 168h SBF	900°C 6h NaCl	% Ağırlık	
Na	-	0,65	11,69	16,30	16,38	--	26,66	2,36	32,99	7,46		
O	-	--	7,38	7,06	8,98	--	55,26	8,46	13,60	--		
Cl	-	0,22	--	6,84	--	5,09	--	--	24,65	16,36		
Fe	70,76	70,10	57,19	44,48	38,17	67,59	8,67	52,96	14,16	54,58		
Cr	17,77	17,88	14,33	10,17	4,67	11,24	1,39	8,09	4,12	4,52		
Ni	10,27	9,95	8,33	10,92	33,67	10,90	3,76	22,87	7,15	15,85		
Si	-	--	--	1,45	3,64	6,26	--	5,27	1,10	1,23		
P	-	--	--	0,53	--	--	--	--	0,88	--		

SBF ortamında yapılan korozyon deneylerindeki numunelerin EDX analizleri incelendiğinde SBF çözeltisini içerisinde bulunan Na, P, K gibi katyonlar Cl gibi anyonlar vardır. Bu yüzden Cl açısından oldukça çok zengindir. Bu nedenle yüzeylerde diğer çözütilere oranla daha fazla anyon ve katyonlar bulunmaktadır. 168 saat bekletilen numunelerde oksijen miktarı artmıştır. Bu da yüzeyde oksit oluşturarak korozyonun azaldığını göstermektedir(Şekil 11b).



Şekil 11. 316 L paslanmaz çeliğin a)Kaplamaşız Durumda ve korozyon işlemi sonrası b)900 °C de 2 saat borlanıp 1 saat SBF bekletilen c)900 °C de 6 saat borlanıp 1 saat 1N HCl bekletilen numunelerin EDX analizleri.

4.SONUÇLAR

- Borlanan 316 L paslanmaz çeliğin yüzeyinde FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B, NiB, Ni₂B gibi fazlar oluşmuştur. Oluşan borür tabakası düz bir yapıda olup, çeliğin her tarafında homojen bir dağılım göstermektedir.
- Borlama sıcaklığının ve süresinin artmasıyla borür tabakasının kalınlığı 2,3µ m-25 µm ile değişim göstermektedir.
- 1 N HCl ortamında borür tabakasının korozyonu önlemiştir. SEM görüntüleri, 168 saat bekleme sonrası çelik yüzeyinde oksit tabakası 1 saatlik bekleme göre daha kalın ve koruyucu olmuştur. Bu nedenle 168 saatlik beklemede yüzey daha homojendir
- 1 N NaCl ortamında 168 h beklemede korozyon hızları 1 saat bekleme göre daha düşüktür. 168 saat bekleme süresinde korozyon hızlarının daha düşük olması çelik yüzeyindeki potansiyelin zamanla kararlı hale geçtiğini yüzeyde oluşan oksitlerin bunu desteklediği söylenebilir.
- 1 N NaOH ortamında 168 h beklemede korozyon hızları 1 saat bekleme göre daha düşüktür. Korozyon hızları artan borlama sıcaklığı ve borlama süresi ile birlikte artmıştır.
- SBF ortamında 168 h beklemede korozyon hızları 1 saat bekleme göre daha düşüktür.

KAYNAKLAR

1. George K. K., Grigoris E. K., Dimitrios N. T., Surface & Coatings Technology 201, 19–24, 2006.
2. Gil L., Brühl S., Jiménez L., Leon L., Guevara R., Staia M.H., Surface & Coatings Tech. 201, 4424–4429, 2006.
3. Özbek İ., Akbulut H., Zeytin S., Bindal C., Üçışık A.H., Surface and Coatings Technology, 126:166-170, 2000.
4. Bindal C., İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, İstanbul, 1991.
5. Hunger H.J., True G., Heat Treat. Met., 2:31-39, 1994.
6. Taktak Ş., Materials&Design, 28,1836-1843, 2007.
7. Meriç Ç., Şahin S., Yılmaz S.S., Materials Research Bulletin, 35, 2165-2172, 2000.
8. Taktak Ş., J Mater. Sci., 41:7590-7596, 2006.
9. Celebi G.F., SAÜ Fen Bilimler Ens., Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2005.
10. Uzun H.A., SDÜ Fen Bilimler Ens., Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 2002.
11. Efe G.Ç., İpek M., Özbek İ., Bindal C., Materials Characterization 59, 23-31, 2008.
12. Campos I., Pardave M.P., Amador A., VillaVelazquez C., Hadad J., Applied Surf. Sci. 253, 9061–9066, 2007.
13. Liu Chenglong, Yang Dazhi, Lin Guoqiang, Qi Min, Materials Letters 59, 3813 – 3819, 2005.
14. Campos I., Palomar M., Amador A., Ganem R., Martinez J., Surface & Coatings Tech. 201, 2438–2442, 2006.