

HCl Çözeltisinde AISI 304 Paslanmaz Çeliğinin Gerilim Korozyon Çatlama Davranışı

Nurşen SAKLAKOĞLU, Arif SARACIK, Ali ELMAS, Simge GENÇALP İRİZALP*

Celal Bayar Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümü, 45140, Manisa

e-posta: nurşen.saklakoglu@cbu.edu.tr, arifsaracik@gmail.com, a.elmas@donmezdebriyaj.com.tr,

simge.gencalp@cbu.edu.tr*

Geliş Tarihi: 20.06.2018; Kabul Tarihi: 05.12.2018

Özet

Korozif ortamlarda çalışan metalik malzemeler, özellikle düşük karbonlu paslanmaz çelikler farklı korozif ortamlarda gerilim korozyon çatlama davranışı bakımından ciddi sonuçlar doğurabilmektedir. Bu çalışma AISI 304 kalite paslanmaz çelik üzerinde bir U-büküm ile gerilim yaratılarak farklı seyreltilerdeki asidik ortamlarda meydana gelen gerilim korozyon çatlama (GKÇ) davranışını incelemeyi amaçlamıştır. Bu ortamlarda farklı sürelerde bekletilen numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri ve ağırlık kayıpları da gözlemlenmiştir. Korozyon davranışı metalografik incelemeler ve ağırlık kayıpları ile tespit edilmiştir. Gerilim korozyon çatlama %10 HCl içeren çözelti içerisinde 288. saatte meydana gelmeye başlarken %15 HCl içeren çözelti içerisinde 144. saatte meydana gelmiştir. Bu da HCl oranının artmasının GKÇ mekanizmasını hızlandırdığı anlamına gelmektedir. AISI 304 östenitik paslanmaz çelik malzemesinde HCl çözeltisi içerisinde GKÇ mekanizmasının tane sınırları yanında U-bükümden kaynaklanan soğuk deformasyon sonucu oluşan kayma bantlarında da gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca korozif ortam içerisinde bekletilen tüm numunelerde ağırlık kaybı ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler

AISI 304 östenitik paslanmaz çelik; Gerilim korozyon çatlama; Taneler arası korozyon

Stress Corrosion Cracking Behavior of AISI 304 Stainless Steel in HCl Solution

Abstract

Metallic materials working in corrosive environment, especially low carbon stainless steel, can produce critical results in point of corrosion cracking behavior. This study aimed that stress corrosion cracking (SCC) behavior investigated in acidic mediums with various dilution ratios. Surface roughnesses and weight losses of the samples held in acidic solutions at different periods were also observed. Corrosion behavior was determined by metallographic observations and weight losses. SCC occurred in 15% HCl concentration at 144 hours while in 10% HCl concentration at 288 hours. This situation denoted that increasing of HCl ratio accelerated the SCC mechanism. SCC mechanism performed in grain boundary as well as slip bands which followed plastic deformation resulted in U-bending. Therefore, it was observed that all specimens holding in corrosive medium increased in weight loss and surface roughness.

Keywords

AISI 304 stainless steel; Stress corrosion cracking; Intergranular corrosion

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Östenitik paslanmaz çelikler üzerindeki pasif tabaka ve mükemmel korozyon dirençleri sebebiyle gıda endüstrisinden nükleer santrallere kadar pek çok alanda kullanım alanı bulmaktadır (Davis, 2002; Feng et al., 2010). Endüstriyel hasarların incelenmesi ve ilgili diğer çalışmalar paslanmaz çeliklerin çukurcuk, taneler arası ve gerilim korozyon

çatlama (GKÇ) gibi bölgesel korozyon tiplerine oldukça hassas olduğunu ve bu hasar mekanizmalarının ciddi problemleri beraberinde getirebildiğini göstermektedir. Bu hasarların oluşmasında çevresel faktörler ve malzemelerin imalat süreçleri son derece etkilidir (Sundar et al., 2016). Özellikle AISI 304 paslanmaz çelik malzemesi atık saklama kutuları üretiminde yaygın olarak kullanılan aday malzemelerin başında gelmektedir.

Dolayısıyla klorür ihtiva eden ortamlarda sıkça çalışmaktadır. Östenitik paslanmaz çeliklerin GKÇ ve tanelerarası korozyonu bu malzemelerin çalışma davranışını etkileyen en önemli korozyon proseslerindedir.

GKÇ pek çok farklı alaşım sisteminde görülebilen ve dramatik bir hasarla sonuçlanabilen yaygın bir mekanizmadır. GKÇ 3 kritik faktörün bir araya gelmesiyle meydana gelir: çekme gerilmesi, korozif ortam ve bu koşullara hassas bir malzeme. GKÇ çatlakları tipik olarak çok keskindir (çatlak ucunda 1-100 nm) ve sünek metalin gevrek modda kırılmasına sebep olur (Scatigno et al., 2016).

GKÇ' nin oluşmasında malzemenin kullanımı esnasında maruz kaldığı gerilmeler son derece önemlidir. Komponentlerin imalat aşamalarında meydana gelen kalıntı gerilmeler, bazen uygulanan bu gerilmelerden daha etkili olabilmektedir. Kalıntı gerilmelerin en önemli sebepleri arasında komponentlerin montaj esnasında çok fazla sıkılması, talaşlı imalat, kaynaklı imalat vb. imalat yöntemlerinin neden olduğu gerilmeler sayılabilir (Sundar et al., 2016; Turnbull et al., 2011; Ghosh and Kain, 2010; Brandol and Yao, 2016). GKÇ malzeme yüzeyindeki kusurlarda (pitler, tane ve faz sınırları, inklüzyonlar ya da çizik gibi fiziksel hasarlar) başlar. Çatlak başladıktan sonra taneler içi ya da taneler arası modda ilerler. Çatlak kritik boya ulaştığında malzemenin kırılmasına yol açar.

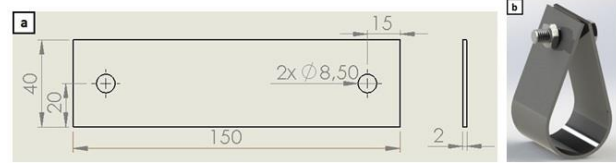
Bu çalışmada U-şeklinde bükülerek yüzeyinde kalıntı gerilmeler oluşturulmuş AISI 304 kalite paslanmaz çelikte GKÇ davranışı incelenmiştir. Farklı asit konsantrasyonlarının GKÇ'ye etkileri değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada AISI 304 kalite paslanmaz çeliğin gerilim korozyon çatlama %5, %10 ve %15 HCl konsantrasyonundaki çözeltilerde U-büküm testiyle araştırılmıştır.

Deneyde kullanılan 28 çelik plaka Şekil 1a'da gösterildiği ebatlarda kesilmiş ve Şekil 1b'deki gibi bükülmüştür. Kesme işlemi, malzeme yapısında ısınmadan kaynaklı herhangi bir mikroyapısal değişim gerçekleşmemesi için giyotin yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Numuneleri kesim işleminden

sonra bükmek için bir bükme aparatı kullanılmıştır. Bu aparat yardımı ile bükülen numunelerin uç kısımları birbirine değdirildikten sonra M8x30 vida ve M8 somun yardımı ile Şekil 1b' de gösterildiği gibi sabitlenmiştir.



Şekil 1. (a) Numune boyutları (b) U-bükülmüş numune görüntüsü

AISI 304 kaliteye sahip çelik numuneleri büküldükten sonra asit çözeltilerine daldırılarak bekletilmiş ve belirli aralıklarla asit çözeltisinden çıkartılan numunelerde meydana gelen korozyon hasarları mikroyapı, ağırlık kaybı ve yüzey pürüzlüğü belirlenerek araştırılmıştır. Çizelge 1'de bu çalışmada kullanılan numuneler ve test koşulları özetlemiştir.

Çizelge 1. Korozyon test koşulları

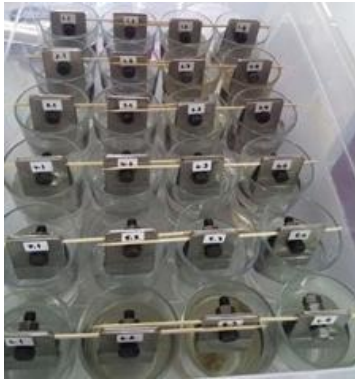
Çözeltinin Bileşimi	Çözeltide Kalma Süresi (saat)
%5 HCl	144
	288
	432
%10 HCl	144
	288
	432
%15 HCl	144
	288
	432

Çizelge 2'de AISI 304 çeliğine ait kimyasal bileşim verilmiştir. Numuneler üzerinde herhangi bir işlem (ısıtma işlemi, yüzey sertleştirme gibi) yapılmamıştır. Numuneler asit çözeltisine konulmadan önce ağırlıkları ve yüzey pürüzlükleri ölçülmüştür. Çelik numuneler farklı konsantrasyonda hazırlanan asit çözeltileri içerisine konulmuştur. Numuneler, sadece gerilme bölgeleri çözelti içerisinde kalacak biçimde yerleştirildikten sonra tüm beherler Şekil 2'de gösterildiği gibi kapaklı bir plastik kap ile kapağı kapatılarak muhafaza edilmiştir. Ardından her 144 saatte bir çıkartılıp ağırlık ve yüzey pürüzlükleri ölçülmüş ve ardından yenilenen çözelti içerisine bırakılmıştır. Böylece korozyonun numuneler üzerindeki yüzey pürüzlülüğüne etkisi ve ağırlık değişimleri de gözlemlenmiştir. Ayrıca her 144 saatten sonra dışarıda kalan numune ise gerilme bölgesinden kesilip bakalite alınarak mikroyapı

incelemesine tabi tutulmuştur. Bu deney boyunca hassas terazi, Mitutoyo Surf Test SJ - 301 marka profilmetre (yüzey pürüzlülük cihazı) ve Nikon Eclipse LV150N marka mikroskop kullanılmıştır.

Çizelge 2. AISI 304 paslanmaz çelik kimyasal kompozisyonu

ASTM	304
EN	1.4301
C %	0.08
Mn %	2.0
Si %	1.00
P %	0.045
S %	0.03
Cr %	18-20
Ni %	8.0-10.5

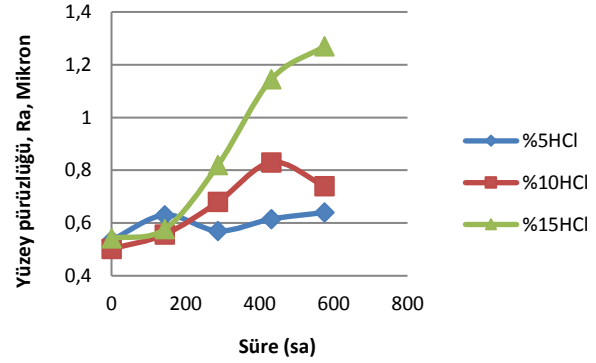


Şekil 2. Deney numuneleri

3. Bulgular ve Tartışma

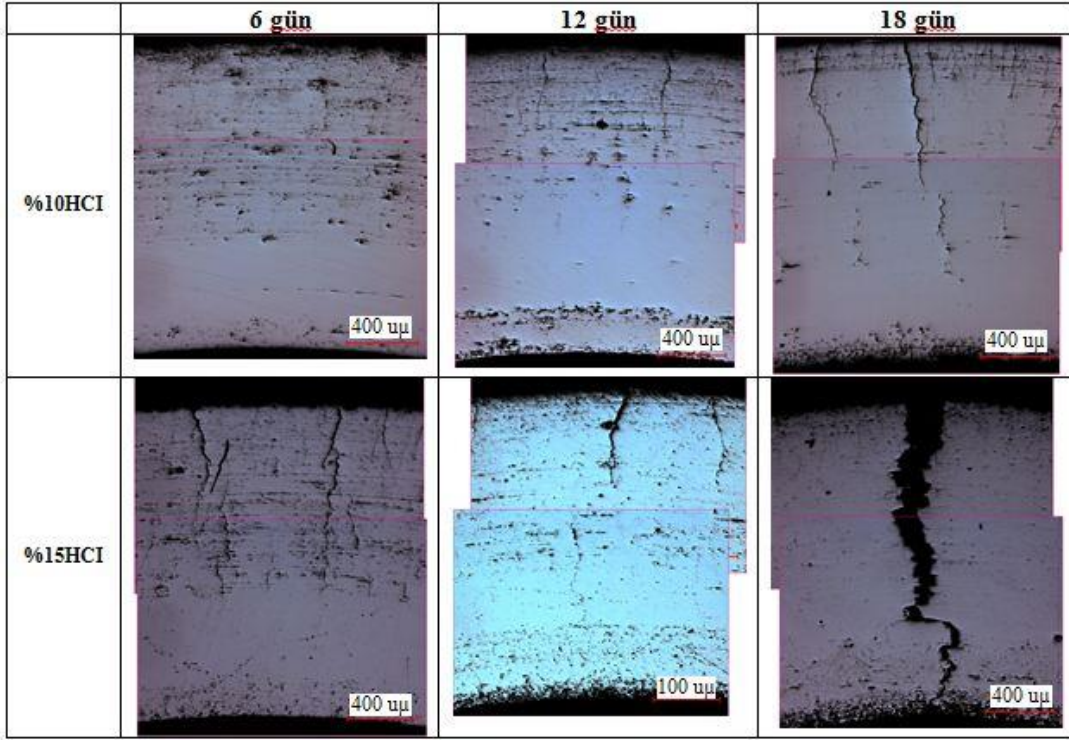
Şekil 3'te farklı çözeltiler içerisinde 576 saat kalan numunelerin gruplarına göre meydana gelen yüzey pürüzlülük değişimleri verilmiştir. Bu ölçümler U şeklinde bükülmüş numunelerin gerilme indüklenen kısmından yapılmıştır. Yorumlarda ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) değeri baz alınmıştır. Ölçülen değerlere göre deney sonunda tüm numunelerin yüzey pürüzlülükleri artmıştır. Ayrıca, çözelti içerisindeki HCl oranı arttıkça pürüzlülük değeri de artmıştır. Bazı durumlarda (% 5 HCl ortamı- 288. Saat ve %10 HCl ortamı- 576. Saat) yüzey pürüzlülük değerleri düşük oranlarda iyileşme sergilemiştir. Bu farkın GKÇ başlangıçlarında gelişen çukurcuk çekirdeklenmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yüzey oluklarında klorür ortamdan ileri gelen korozif iyonların

konsantrasyonu çukurcuk oluşturmakta sonrasında bu pitlerden GKÇ başlangıcı tetiklenmektedir (Ghosh vd., 2011). Ancak korozif iyonlara daha uzun süreler maruz kalındığında bazen yüzeydeki korozif olarak aşınmış bölgelerin derinliği homojenlik gösterebilmekte ve bu da yüzey pürüzlülük farklarının azalması ile sonuçlanabilmektedir.

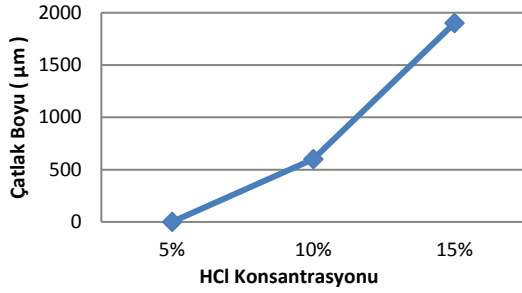


Şekil 3. Numunelerde 600 saat sonucunda meydana gelen pürüzlülük artış miktarı

Gerilim korozyon çatlama (GKÇ) gerilme, korozif ortam ve malzeme üçlününün bir arada olmasıyla ortaya çıkan ve çalışma ömrünü etkileyen önemli faktörlerden biridir (Tirtom and Shoji, 2009). Şekil 4'de çeşitli sürelerde bekletilmiş numunelerde maksimum gerilme bölgesinde çatlak ilerleme modu görülmektedir. %5HCl çözeltisinde 432 saat boyunca herhangi bir çatlak oluşumu ve önemli bir genel korozyon meydana gelmemiştir. Bunun dışındaki diğer numunelerde indüklenen çekme gerilmesinin maksimuma ulaştığı U-bükümün üst kısmında önce genel korozyon başlamış, ardından çatlak oluşumu meydana gelmiş ve zamanla çatlak ilerleyerek 432. saatte %15 HCl çözeltisinde numunenin alt ucuna ulaşarak kırılmayla sonuçlanmıştır. U-bükümün alt kısmında oluşan basma gerilmeleri hem çatlak oluşumunu bastırmış hem de genel korozyonu geciktirmiştir. HCl konsantrasyonunun artması hem genel korozyon hasarını hem de çatlak ilerleme hızını artırmıştır. Şekil 5 'de çatlak boyundaki değişim görülmektedir. Çözelti içerisindeki HCl oranı arttıkça korozyon hızı artmaktadır. Klor iyonunun pasif örtü üzerindeki bozucu etkisinden dolayı ortamın aktif tutumdan pasif tutuma dönüşmesine olanak vermemesinin bunda önemli rol oynadığı söylenebilir (Karatut, 1985).

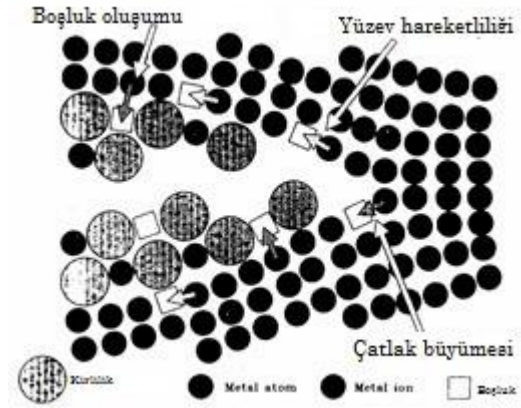


Şekil 4. %10 ve %15 HCl çözeltisinde çeşitli sürelerde bekletilmiş numunelerde çatlak ilerleme modu



Şekil 5. Gerilim korozyon çatlama sonucu çatlak boylarındaki değişim

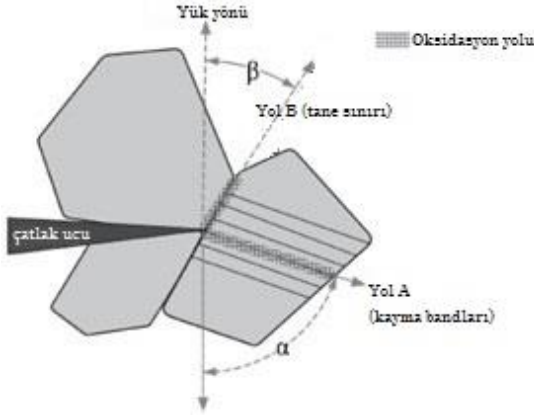
Metalik malzemelerin gerilim korozyon çatlama uğraması Galvele modelinde atomların çatlak ucundaki çok yüksek gerimli bölgelerden yüzey difüzyonuyla daha az gerimli bölgelere geçerek geride boşluk bırakması olarak tanımlanmaktadır (Şekil 6). Çatlak büyümesi ise boşlukların çatlak ucundaki gerimli latisler tarafından yakalanması ile gerçekleşmektedir (Toivonen, 2004). Çatlak ilerlemesi şematik olarak Şekil 7'de görülmektedir. Çatlak tane sınırı boyunca ilerler. Diğer tane sınırına ulaştığında oksidasyon hızının en yüksek olduğu kayma bandı (A) ve tane sınırı (B) gibi yollardan tercihli olarak ilerler. A yolu ile yüklem yönü arasındaki α açısı B yönü ve yüklem yönü arasındaki β açısından büyük olursa çatlak ucu A yolu boyunca ilerler (Lu et al., 2014).



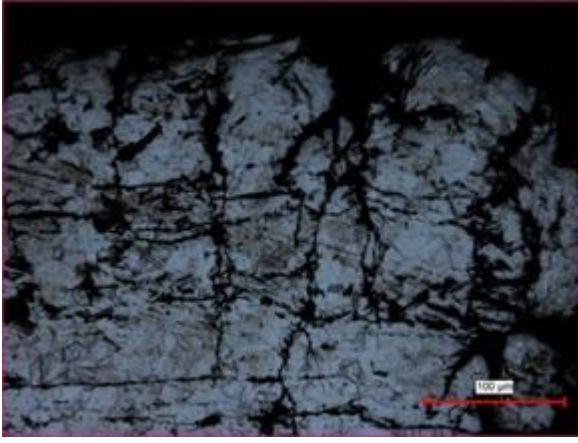
Şekil 6. Galvele modeline göre gerilim korozyon çatlama oluşumu (Lu et al., 2014)

Şekil 8'de %15 HCl ortamında 576 saat beklemiş malzemede çatlak ilerleme yolları görülmektedir. Çatlak ilerlemesi tane sınırları boyunca olduğu kadar U-bükümden kaynaklanan soğuk deformasyon sonucu oluşan kayma bantları boyunca da gerçekleşmiştir. Zhu ve ark. (2015) 316L paslanmaz çelikte 20 MPa normal gerilme değerinde kayma bantlarında herhangi bir çatlama meydana gelmezken, 40 MPa normal gerilme değerinde kayma bantlarında korozyon meydana geldiğini ve bu kayma bantları üzerinde çok sayıda mikro boşluk oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bu ise korozyonun kayma bantlarında ilerlemesi için belirli bir limit

değerinin üzerinde gerilmenin gerektiğini göstermektedir.



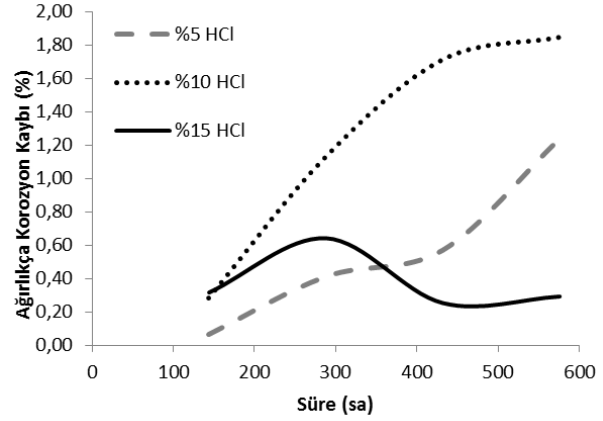
Şekil 7. Çatlak ilerlemesinin şematik gösterimi (Lu et al., 2014).



Şekil 8. %15 HCl ortamında 576 saat bekletilmiş malzemede çatlak ilerleme yolları

Şekil 9'da asit konsantrasyonunun ve maruz kalma süresinin fonksiyonu olarak numunelerde meydana gelen korozyon kaybı değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi, korozif sıvıya maruz kalındığında tüm malzemelerde ağırlık kaybı meydana gelmiş ve bu kayıp süre ile artmıştır. Asit konsantrasyonu %5'ten %10'a çıkarıldığında 576 saat sonunda korozyon kaybı %1,2'den %1,8'e ulaşmıştır. %15HCl konsantrasyonunda ise korozyon kaybı azalmış ve 576 saat sonunda yaklaşık %0,3 mertebesinde gerçekleşmiştir. Mikroyapı fotoğraflarından ve ağırlık kaybı değerlerinden anlaşılacağı üzere, %15HCl konsantrasyonunda genel korozyon daha az gerçekleşirken gerilim korozyon çatlama çok daha etkili olmuş ve numune gerilim korozyon çatlama etkisiyle kırılmıştır. Klorür ortamın tetiklediği korozif iyonların yüzeyde çukuruk korozyonunu tetiklediği ve paslanmaz çelik malzemede genel korozyonu

başlattığı bilinmektedir. Ancak bilindiği gibi GKÇ çekme gerilmesi ve korozif ortamın birleşik etkilerinden meydana gelen bir hasar türüdür. GKÇ'nin ortamda düşük klorür iyonu bulunması durumunda kontrol edilebildiği bilinmektedir. Ancak bu durumda da GKÇ başlamasa bile klorür iyonları yüzeydeki pasif tabakanın altından genel korozyonu başlatmakta ve bu genel malzeme kaybı ile sonuçlanmaktadır.



Şekil 9. Çözelti konsantrasyonu ve sürenin ağırlık değişimine etkileri

4. Sonuç

Bu çalışmada AISI 304 kalite paslanmaz çeliklerin gerilim korozyon çatlama (GKÇ) davranışı incelenmiştir. GKÇ aynı zamanda korozif ve mekanik etmenlerin aynı anda yol açtığı bir bozunma türü olup, malzemenin ani kırılmaya sonuçlanması nedeniyle tehlikeli bir korozyon türü olarak anılmaktadır. Bu çalışmada %5, %10 ve %15 HCl konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerde U-bükülmüş numuneler bekletilerek meydana gelen korozyon hasarı değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir:

1. HCl çözeltisi genel korozyonu hızlandırmakta ve HCl konsantrasyon seviyesinin artması ile gerilim korozyon çatlama daha yatkın hale gelmektedir.
2. Çatlakların sayısı ve maksimum uzunluğu test süresi ve çözelti konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır.
3. Gerilim korozyon çatlama direnci basma kuvveti altında gelişim göstermektedir. Basma gerilmeleri gerilim korozyon çatlama direnci üzerinde faydalı bir etkiye sahiptir, çekme gerilmeleri ise gerilim

korozyon çatlak direnci üzerinde negatif bir etkiye sahiptir.

4. %5 HCl içeren çözeltide 576 saat boyunca yalnızca genel korozyon oluşmuştur.

5. %10 HCl içeren çözeltide 288 saatte çatlaklar oluşmuş, %15 HCl içeren çözeltide 144. saatten itibaren çatlak oluşumları gözlenmiştir.

Kaynaklar

Brandal, G., Yao, Y.L., 2016. Material Influence on Mitigation of Stress Corrosion Cracking Via Laser Shock Peening. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, **139**, 011002.

Davis, J.R. Ed., 1999. Stainless Steels, ASM Specialty Handbook. ASM International. 169–173.

Feng, Z., Cheng, X., Dong, C., Xu, L., Li, X., 2010. Passivity of 316L Stainless Steel in Borate Buffer Solution Studied by Mott-Schottky Analysis, Atomic Absorption Spectrometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Corrosion Science*, **52**, 3646–3653.

Ghosh, S., Kain, V., 2010. Microstructural Changes in AISI, 304 Stainless Steel Due to Surface Machining: Effect on Its Susceptibility to Chloride Stress Corrosion Cracking. *Journal of Nuclear Materials*, **402**, 62–67.

Ghosh, S., Rana, V. P. S., Kain, V., Mittal, V., & Baveja, S. K. 2011. Role of residual stresses induced by industrial fabrication on stress corrosion cracking susceptibility of austenitic stainless steel. *Materials & Design*, **32**, 3823-3831.

Karatut, C., 1985. Gerilmeli Korozyon Çatlama ve Kırılması Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 121.

Lu, W., Lai, C., Huang, J., 2014. Effects of Hydrogen Water Chemistry on Stress Corrosion Cracking Behavior of Cold-Worked 304L Stainless Steel in High-Temperature Water Environments. *Materials Transactions*, **55**, 506-510.

Scatigno, G.G., Ryan, M.P., Giuliani, F., Wenman, M.R., 2016. The effect of prior cold work on the

chloride stress corrosion cracking of 304L austenitic stainless steel under atmospheric conditions. *Materials Science and Engineering: A*, **668**, 20–29.

Sundar, R., Ganesh, P., Sunil Kumar, B., Gupta, R.K., Nagpure, D.C., Kaul, R., Ranganathan, K., Bindra, K.S., Kain, V., Oak, S., Bijendra Singh, M., 2016. Mitigation of Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Machined 304L Stainless Steel Through Laser Peening. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **25**, 3710–3724.

Tirtom, İ. ve Shoji, T. Nükleer Santrallerde Gerilim Korozyon Çatlama Problemi, X. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, 6-9 Ekim 2009 398-408.

Toivonen, A., 2004. Stress corrosion crack growth rate measurement in high temperature water using small precracked bend specimens. PhD Thesis, University of Helsinki, Finland, 206.

Turnbull, A., Mingard, K., Lord, J.D., Roebuck, B., Tice, D.R., Mottershead, K.J., Fairweather, N.D., Bradbury, A.K., 2011. Sensitivity of Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel to Surface Machining and Grinding Procedure. *Corrosion Science*, **53**, 3398–3415.

Zhua, L., Yan, Y., Li, J., Qiao, L., Li, Z., Volinsky, A.A., 2015. Stress corrosion cracking at low loads: Surface slip and crystallographic analysis. *Corrosion Science*, **100**, 619–626.