AISI 316L Tipi Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Tanelerarası Korozyona Duyarlılığının Elektrokimyasal Polarizasyon Yöntemiyle Belirlenmesi

Gülgün H. Aydoğdu, M. Kadri Aydınol
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Özet

Bu çalışmada, AISI 316L tipi östenitik paslanmaz çeliklerin tanelerarası korozyona duyarlı olup olmadıklarının belirlenmesi amacıyla, çift çevirimli elektrokimyasal potansiyostatik reaktivasyon (DL-EPR) yönteminin uygulanabilirliği, yine bu amaç için kullanılan ve standartlaştırılmış asit testlerinin sonuçlarıyla karşılaştırılarak incelenmiştir.

1. Giriş

Korozyon metal ve alaşımların çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozunmalarına neden olan önemli ve ekonomik bir sorundur. Demirin paslanması yaşamımızda bildik ve tahmin edilebilinir bir örnektir. Ancak tahmin edilebilmesi ve kontrolü zor, diğer korozyon tipleri de vardır. Bunlardan biri taneler arası korozyondur. Bu korozyon tipi, metal yapısının ve metalurjik faktörlerin korozyon dayancını nasıl etkilediğine güzel bir örnek teşkil eder.

Paslanmaz çelikler tamamen adlarına uygun davranış gösteren yani paslanmayan malzemeler değillerdir. Kullanıldıkları yerlere göre korozyon açısından çok dikkatli seçilmesi yada kontrol edilmesi gereken malzemelerdir. Özellikle, östenitik paslanmaz çelikler tavlama veya kaynak işlemleri sırasında, yeteri kadar bir süre 500 °C - 800 °C aralığında kalırlarsa, tanelerarası korozyona duyarlı hale gelirler. Bu tip korozyon yapının dış görünüşde bir değişiklik olmaksızın devam eder ve farkına varılmadan malzemeyi zayıflatır, bu yüzden çok tehlikelidir [1].

Tanelerarası korozyona duyarlılığın ölçümü, dolayısıyla, önem arzetmektedir ve bu anlamda birçok çalışmalar yapılmış ve test metodları geliştirilmiştir. Asit test metodları bunların en eskisidir ve ASTM tarafından uygulama ve değerlendirme aşamaları standartlaştırılmıştır [2]. Uygulamadaki sadelik ve test sonuçlarının sunduğu yorum kolaylığı nedeniyle de hala yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Sonraları tahribatsız ve hızlı bir test yöntemi olan elektrokimyasal potansiyostatik reaktivasyon (EPR) testi geliştirilmiş ve tek çevirimli (SL-EPR) ve çift çevirimli (DL-EPR) olarak iki farklı metod dizayn edilmiştir. Bu yeni yöntemlerin paslanmaz çeliklerin tanelerarası korozyona duyarlılığının belirlenmesi açısından yeterli olup olmadığını anlamak için yapılan çalışmalar sonucu, ASTM özellikle AISI 304 çelikleri için tek çevirimli yöntemi standartlaştırmıştır [3]. Ancak yapılan çalışmaların yetersizliği nedeniyle 304 için çift çevirimli yöntem ve diğer çelik tipleri için her iki yöntem henüz standartlaştırılamamıştır. Bu çalışmada 316L tipi paslanmaz çeliğin tanelerarası korozyona duyarlılığının DL-EPR test metodu ile belirlenebilirliği, asit test metodları ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak, değerlendirilmiştir.

2. Östenitik Paslanmaz Çelikler ve Tanelerarası Korozyon

Paslanmaz çelikler en basit tanımıyla yaklaşık en az %13 krom içeren demir krom alaşımlarıdır. Bugün krom, demir ve nikel alaşımı olarak bilinen östenitik paslanmaz çelikler 200 ve 300 serisi olarak piyasada bilinmektedir. Yüksek mukavemet ve korozyon direnci sayesinde uçak, kimya, petro-kimya, gıda, ilaç endüstrisinde, nükleer enerji santrallerinde ve takım paslanmaz eşya endüstrisinde kullanılırlar. 304 ve özellikle bunun

düşük karbonlu modeli olan 304L tipi paslanmaz çelikler kaynaklanabilme özelliği sayesinde taşıma tanklarında ve kaynatma kazanlarında tercih edilir. 304 tipi çeliğin yeterli olmadığı koşullarda kimyasallara ve çukurcuklanmaya karşı dirençli olan 316 ve 316L tipi paslanmaz çelikler kullanılır. 316 (%2-4 molibden içeren) tipi paslanmaz çelikler düşük karbonlu olarak 316L, dayanıklılığı arttırmak için nitrojen eklenmesi ile 316N, işlenebilirliği iyileştirmek amacıyla sülfür eklenmesi 316F ve yüksek karbon değerlerinde 316H olarak adlandırılır [4]. Paslanmaz çelikler metalurjik yapılarına göre östenitik, ferritik ve martensitik olarak üç temel sınıfa ayrılırlar. Östenitik sınıfın böyle adlandırılmasının sebebi oda sıcaklığında östenitik fazın nikel elementi sayesinde kararlı olarak bulunmasıdır. Bunun için %18 krom, %8 nikel paylaşımı ideal koşuldur.

Bu alaşımın korozyon direncini sağlayan, yüzeyde oluşan ince ve gözle görülmeyen oksit filmidir. Krom kimyasal olarak demire göre daha aktif olduğundan uygun koşullar sağlandığında oksijenle reaksiyona girerek koruyucu bir tabaka oluşturur. Nikel elementi demir ve kroma göre daha az aktif olmasına rağmen korozyon direncini iyileştirici yönde etki eder, indirgen ortamda korozyon direncini arttırır ve bölgesel korozyonu frenler. Diğer bir yandan molibdenin %2-4 kadar düşük oranda katılması bile indirgen ortamlarda, pasifleşmeyi kolaylaştırdığı görülmüştür. Özellikle klorürlü ortamda çukurcuk korozyonunu engeller [5].

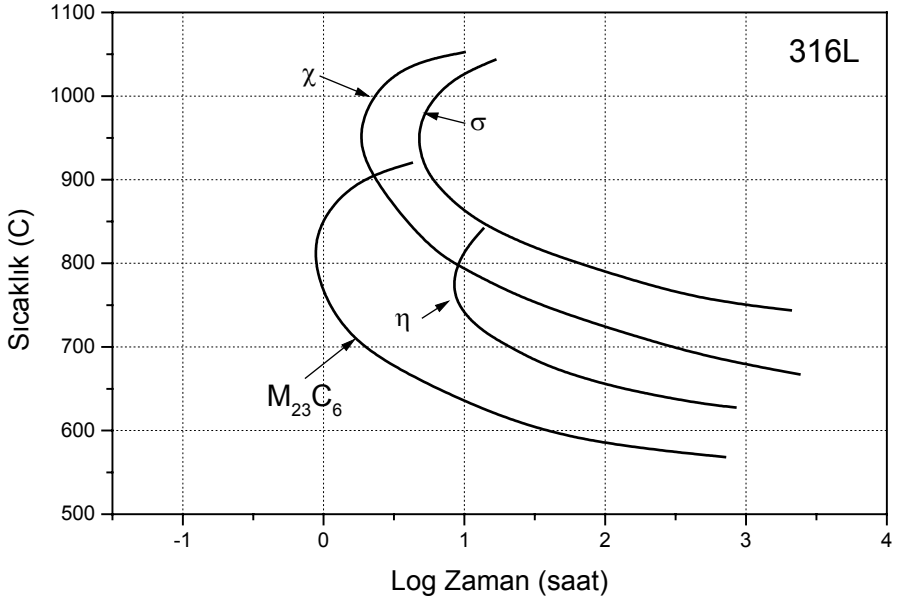
Tanelerarası korozyona duyarlılık serbest karbon (karbür yapıcıları ile bağlanmamış olan karbon miktarı) içeren çeliklere özgü bir tutumdur. Bu duyarlılık krom karbürün (genellikle $Cr_{23}C_6$) tane sınırlarında çökelmesi sonucu ortaya çıkar. Belirli bir sıcaklık aralığında (500 - 800°C) gerçekleşen krom karbür çökelti oluşumu, karbür civarındaki bölgelerde krom konsantrasyonunun, kritik değer olan %13'ün altına düşmesine neden olur [6]. Krom paslanmaz çeliklerde önemli bir element olduğundan ve bu bölgelerdeki krom azlığından kaynaklanan hassasiyetten dolayı korozyon taneler arasında ilerler. Bu tutum ilk kez kaynak işlemi bağıntılı olarak gözlemlendiğinden kaynak hatası olarak adlandırılmıştır. Oysa ki, aynı tür ısıl etkiler kalıbı içinde soğumaya terkedilen döküm parçalar için de geçerlidir.

Östenitik krom-nikel çeliğinin katı çözelti halinde kabullenebildiği karbon miktarı sıcaklıkla artar, 500 °C'nin altına inilince karbon çözünürlük sınırının da %0.02'nin altına düştüğü görülür. Tane sınırları korozyonuna duyarlılık gösteren çelikler, karbon miktarı bu değerin üstünde olanlardır. Bu sınırı aşan karbon miktarı tamamen katı çözelti durumuna geçemediğinden krom karbürlerin ayrışmasına ve tane sınırları boyunca çökelmesine yol açar. Bu oluşumlar kromun tane içlerinden tane sınırlarına yayınma yolu ile ulaşmasını gerektirir. 500 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yayınma olayı çok yavaşlamış olacağından karbür oluşum miktarı duyarlılık doğuracak düzeye ulaşamaz. Krom karbürler genellikle 800-900 °C'nin üstünde kararlılıklarını yitirirler. Bu nedenle bu sıcaklığın altına düşmeyen değerlerde duyarlılığa yol açması da beklenemez.

Tanelerarası korozyonun önlenmesi krom karbür oluşumunun azaltılması yada engellenmesinden geçer. Alaşımın karbon içeriğinin düşürülmesi seçeneklerden biridir. Karbon miktarının %0.08'den %0.02'ye düşürülmesiyle, krom karbürün çökelme kinetiğinde 0.1'den 100 saate kadar bir artış görülmektedir [7]. Bir diğer seçenek, çeliğe molibden eklenmesidir. Molibden eklemesi, çeliğin tanalerarası korozyona duyarlı hale getirecek ısıl işlem sürecinin uzamasına neden olur [8]. Diğer bir yöntem de, oluşmuş olan karbürleri yüksek sıcaklıkta çözündürerek, hızlı soğutma ile tekrar oluşmalarını önlemektir. Ayrıca kromdan daha iyi karbür yapıcıları (titanyum veya niyobyum gibi) sisteme ilave etmek de oldukça yaygındır. Titanyum veya niyobyum karbon ile reaksiyona girerek kendi karbürlerini oluştururlar ve krom karbür oluşumu için gerekli olan serbest karbon miktarını düşürürler.

AISI standartlarına göre, 316L tipi çeliklere eklenen molibden çoğunlukla kromdan düşürülür, krom miktarının azalması ise karbonun çözünürlüğünü arttırır ve $M_{23}C_6$ karbürün oluşum kinetiğini yavaşlatır [7]. Ancak molibden karbür içinde yüksek miktarlarda çözündüğü için, karbürün östenit içindeki çözünürlüğünün düşmesine, dolayısıyla karbürün daha kararlı olmasına yol açar [9]. Bu durumun karbür oluşum kinetiğini biraz hızlandıracağı düşünülse de, molibden ilavesinin en önemli etkisi östenit fazındaki krom ve karbon yayınımını en az on kat yavaşlatmasıdır [10]. Sonuç olarak, hem karbür oluşumu ve büyümesi için gerekli elementlerin yayınımının yavaşlaması hemde karbür içinde krom dışında molibdenin de [11] var olması ve az da olsa kromun yerine geçmesi nedeniyle, tanelerarası duyarlılığı yaratacak kadar krom yetersizliğine ulaşmak için gerekli karbür oluşum süreci oldukça uzar. Ayrıca karbürün molibden içermesi, krom'a benzer bir şekilde, karbürün oluşumu sırasında tane sınırlarında molibden tüketimine de sebep olur [11, 12].

Östenitik paslanmaz çeliklerde, 500 - 900 °C sıcaklık ve maruz kaldığı zaman aralıklarına bağlı olarak mikroyapılarında değişiklikler, farklı birçok çökeltinin oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 1'de 316L için verilen sıcaklık-zaman-dönüşüm (TTT) diyagramından da görüldüğü gibi 316L tipi çeliklerde $M_{23}C_6$ karbür çökeltisinin oluşumu bir kaç saatte gerçekleşirken diğer fazların çökelmesi (sigma, chi, laves) uzun zaman ve yüksek sıcaklıklar gerektirir. Yani ara metalik fazlar karbüre göre daha zor oluşur [13-15]. FeCr formüllü, yada daha geniş tanımıyla $(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$ sigma fazı 800 °C' de yaklaşık 100 saatlerde çoğunlukla tane sınırlarında görülür. Fe_2Mo formülüne sahip olan laves fazı 750 °C'de 10 saatlerde oluşurken, $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ formüllü chi fazı ise 800 °C'de 10 saatlerde oluşurlar. 316 çeliğinde karbon miktarının artmasıyla karbür oluşumunun dakikalar düzeyine indiği, ara metalik fazların oluşumunun ise on kat kadar geciktiği gözlenmiştir [13]. Özellikle sigma fazının oluşumunun, molibden içeriğinin fazla olmasından ve çözeltideki molibden ve kromu bağlamasından dolayı korozyon direncini, özellikle çukurcuk oluşumuna karşı direnci azalttığı da bilinmektedir [4].



Şekil 1. 316L çeliğinde $M_{23}C_6$, σ (sigma), η (laves) ve χ (chi) fazları oluşumunu gösteren TTT diyagramı [13].

Tablo 1. ASTM A262 Östenitik paslanmaz çeliklerde tanelerarası korozyona duyarlılığın belirlenmesinde kullanılan asit testlerinin uygulama detayları.

ASTM A262	**Test Ortamı**	**Test Süresi**	**Testin Değerlendirilmesi**	**Testin Uygulanabildiği Çelik Tipleri Duyarlı olduğu Fazlar**
Uygulama A (Okzalik asit)	%10 $H_2C_2O_4$, Ortam sıcaklığında	1.5 dakika, 1 A/cm^2 Anodik	Mikroskopik görünüm	304, 304L, 316, 316L, 316H, 317, 317L, 321, 301, CF-3, CF-3M, CF-8, CF-8M Kromca az olan bölgelerde karbürlere
Uygulama B (Streicher)	%50 H_2SO_4 %2.5 $Fe_2(SO_4)_3$ Kaynar durumda	Bir kerede 120 saat süre	Yüzey alanına düşen ağırlık kaybı	304, 304L, 316, 316L, 317, 317L, CF-3, CF-8 Kromca az olan bölgelerde karbürlere; CF-3M, CF-8M, 321 Karbür ve sigma fazlarına
Uygulama C (Huey)	%65 HNO_3 Kaynar durumda	Beş kez 48 saat süre, Herbir devrede taze solusyon	Yüzey alanına düşen ortalama ağırlık kaybı	304, 304L, CF-3, CF-8 Kromca az olan bölgelerde karbürlere; 316, 316L, 317, 317L, CF-3M, CF-8M, 321, 347 Karbür ve sigma fazlarına
Uygulama D (Warren)	%10 HNO_3 %3 HF 70 °C sıcaklıkta	İki kez 2 saat süre, Herbir devrede taze solusyon	Yüzey alanına düşen ağırlık kaybı	316, 316L, 316LN, 316N, 317, 317L Molibden içeren çeliklerde kromca az olan bölgelerde karbürlere
Uygulama E (Bakırla hızlandırılmış Strauss)	%16 H_2SO_4 %6 $CuSO_4$, Kaynar durumda, Bakır ile temas halinde	Bir kez 24 saat süre	Bükülmeden sonra makroskopik görünüm	201, 202, 301, 304, 304L, 316, 316L, 317, 317L, 321,347 Kromca az olan bölgelerde karbürlere
Uygulama F	%50 H_2SO_4 $CuSO_4$, Kaynar durumda, Bakır solusyonda fakat numune ile temas halinde değil	Bir kez 120 saat süre	Yüzey alanına düşen ağırlık kaybı	CF-3M, CF-8M Kromca az olan bölgelerde karbürlere

3. Test Yöntemleri

3.1. Asit Test Yöntemi

Asit testleri basit bir prensip ile çalışırlar. Kimyasal test çözeltisine daldırılan, karbür içeren çelik kromca az bölgelerden saldırıya uğrar ve süreye bağlı olarak belirli bir miktar metal kaybı oluşur. Korozyon hızı ağırlık kaybının ölçülmesi ile belirlenir. Ayrıca makroskopik ve mikroskopik muayene ile nicel olmayan, sadece malzemenin servis ortamlarında kabul edilip edilemeyeceği hakkında bilgi sahibi de olunabilinir.

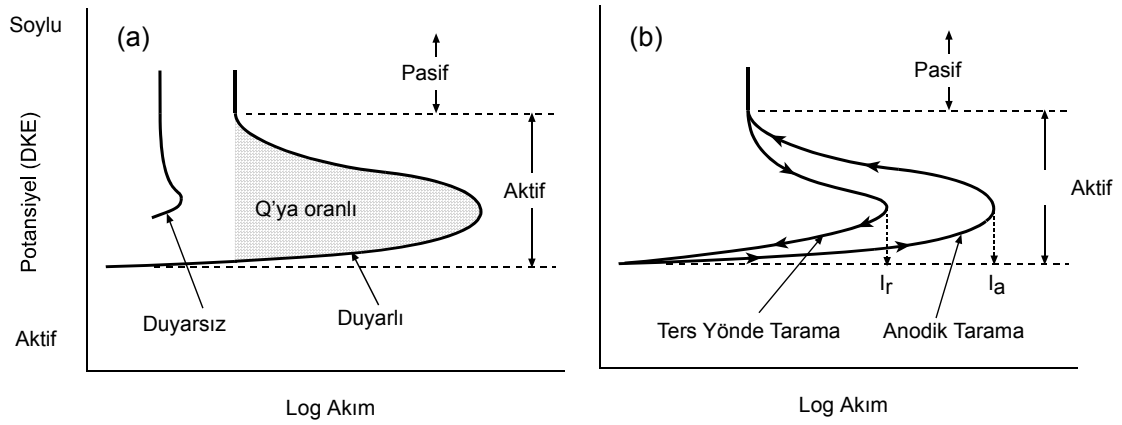
ASTM A262 [2]'de yayınlanmış olan asit test metodları özet halinde Tablo 1'de verilmiştir. Bu asit test metodları sadece östenitik paslanmaz çeliklerdeki tanelerarası korozyonu belirlemek için kullanılabilinir. ASTM A262 Uygulama A, okzalik asit test metodu, bir hızlı dağlama yöntemidir. Numuneler mikroskopta incelenerek; (step) krom karbür bulunmayan yani tanelerarası korozyona duyarsız, (dual) tek bir tanenin bile krom karbürler tarafından tamamıyla çevrilmemiş olması, (ditch) bir yada daha fazla tanenin karbürler tarafından tamamen çevrilmesi yani tanelerarası korozyona oldukça duyarlı yapı olarak sınıflandırılırlar.

Bu testlerin en eskisi, ASTM A393'de sunulmuş Strauss çözeltisi içinde kaynatma testidir. Bu testin amacı çözünen Cu^{+2} iyonlarının tane sınırlarına hücum etmesi ve metalin kaybına yol açmasıdır. Fakat bu hücum düşük karbonlu çeliklerde çok etkili olmadığından bu test ASTM A262 Uygulama E 'de görüldüğü üzere metalik bakır ekleyerek hızlandırılmıştır. Bu test metodunda numune bükülerek gözle muayene edilir. Benzer bir deney olan ASTM A262 Uygulama F'de ise ağırlık kaybı ölçülerek incelenir. ASTM A262 Uygulama B, C, D' de krom karbürden dolayı metalin uğradığı ağırlık kaybı ile korozyon hızları nicel olarak belirlenir. Fakat, Uygulama C'de krom karbür haricinde sigma fazından kaynaklanan tanelerarası korozyonu da belirler. Uygulama D ise özelikle molibden içeren çeliklerde etkilidir.

3.2. EPR Test Yöntemi

Östenitik paslanmaz çeliklerin tanelerarası korozyona duyarlılığı, potantiyostat yardımı ile potansiyelin kontrol edilmesi sayesinde daha kısa zamanda, nicel ve tahribatsız olarak ölçülebilir. Tanelerarası korozyon anodik kontrol altında belirlenir. Yani, potansiyel pasif bölgeye doğru arttırıldığında numune anodik olarak davranır, metal çözünmesi başlar ve oksit koruyucu tabaka oluşur. Fakat tane sınırları boyunca kromca az olan bölgeler ile taneler arasında potansiyel farkı meydana gelir. Taneler katodik, tane sınırları da anodik rol oynar. Potansiyel düşürüldüğünde tane sınırlarındaki pasif film çabuk kırılır. Böylece aktif pasif geçişin olduğu anodik burun olarak tanımlanan H_2SO_4 ve KSCN içeren solusyonlarda reaktivasyon taraması tarafından elde edilen eğimin ilerleyişi taneler arası korozyona duyarlılığın göstergesi olacaktır. Bu da EPR test metodunun temelini oluşturur [4].

ASTM G108' de [3] sunulan standartlaştırılmış SL-EPR test metodunda bir mikrona kadar parlatılan numune 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN solusyon içerisinde doymuş kalomel elektroda (DKE) göre 200 mV'da 2 dakika polarize edildikten sonra potansiyel 6 V/saat hızında korozyon potansiyeline (E_{corr}) düşürülür, bkz. Şekil 2(a). Potansiyel akım eğiminde oluşan alan, elektrik yükü (Q) ile orantılı olup tane boyuna ve numune yüzey alanına bağlıdır. Duyarlı olmayan numunelerde pasif film bozulmamış olduğundan oluşan eğimin boyutu da küçük kalır.



Şekil 2. (a) Tek ve (b) çift çevirimli EPR yönteminin şematik uygulanışı.

SL-EPR testinin, standartlaştırılmamış olan DL-EPR test metoduna göre bazı zorlukları bulunmaktadır. Bu zorluklar tane boyunun ölçülmesi gerekliliği, ayrıca yüzey alanının parlaklığının sağlanmasıdır. DL-EPR testinde ise parça öncelikle anodik yönde dinamik olarak polarize edilerek; pasif film oluşturulur, daha sonra ters yönde reaktivasyon taraması ile pasif filmin zayıf tane sınırları bölgesinde kırılması ile gerçekleştirilir, bkz. Şekil 2(b). Her iki yöndeki taramada ortaya çıkan tepe akım noktaları ölçülerek birbirlerine göre oranları hesaplanır. I_r:I_a (I_r= reaktivasyon yani ters tarama, I_a= anodik yani ileri tarama) oranı tanelerarası korozyona hassasiyeti ölçer. Ir değerleri tanelerarası korozyona duyarlı çeliklerde artar. Bu test metodunda tane boyunun ölçülmesi ve yüzeyin parlatılmasına ihtiyaç duyulmaz [16].

4. Deneysel Prosedür ve Sonuçların Değerlendirilmesi

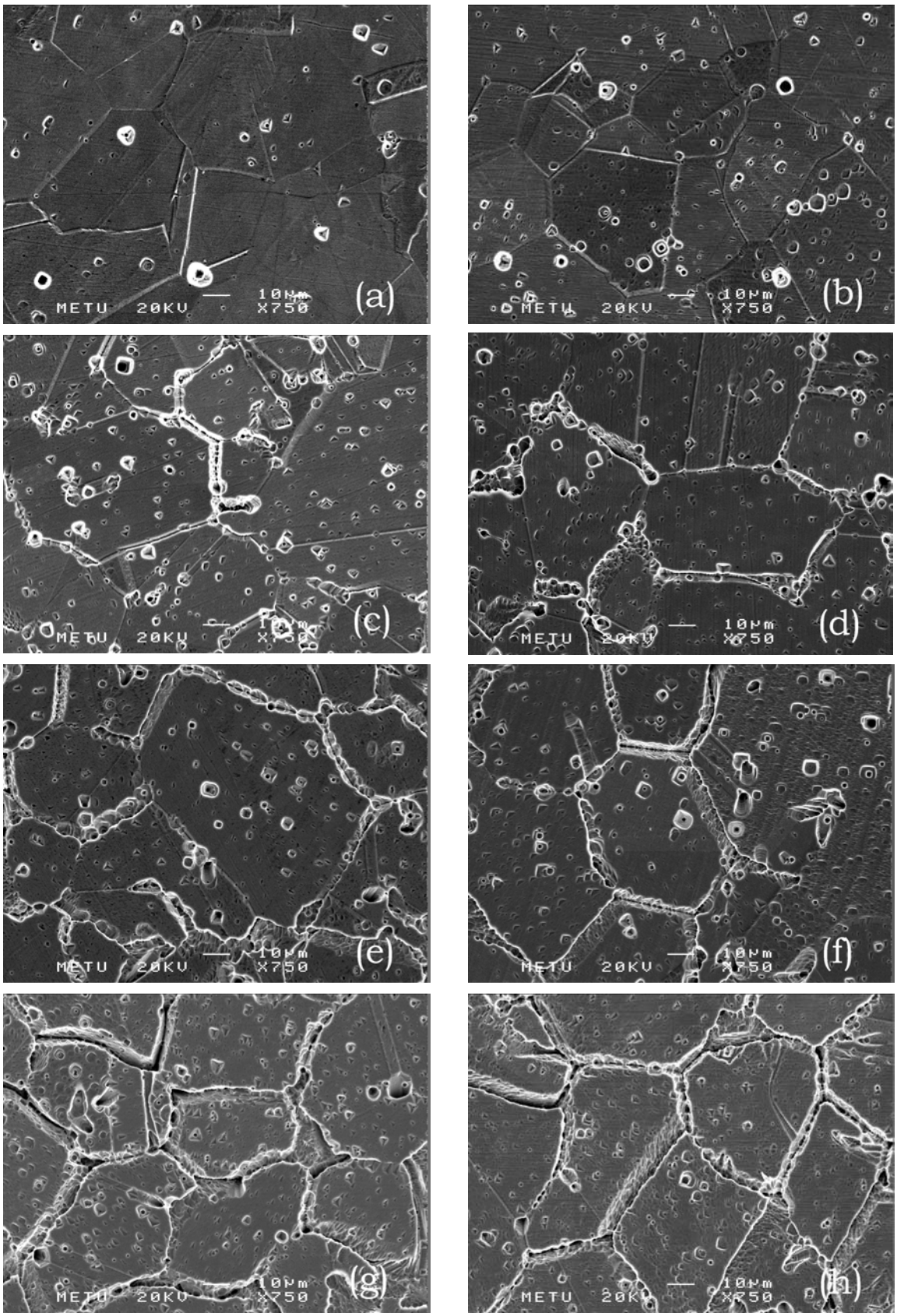
Bu çalışmada kullanılan 316L tipi östenitik paslanmaz çeliğin kimyasal analizi Tablo 2'de verilmiştir. Çeliğin tanelerarası korozyona duyarlılığının derecelendirilmesi için farklı ısıl işlemler tasarlanmış ve detayları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan 316L çeliğinin kimyasal kompozisyonu.

C	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	P	S	Fe
0.021	16.82	2.44	11.5	0.406	1.50	0.0338	0.0478	66.19

Tablo 3. 316L çeliğine uygulanan ısıl işlemler.

Numune Adı	Isıl İşlem Sıcaklık ve Süreleri
NS	1050 °C'de 40 dakika + su soğutma
S-51	NS + 650 °C'de 51 saat + su soğutma
S-160	NS + 650 °C'de 160 saat + su soğutma
S-233	NS + 650 °C'de 233 saat + su soğutma
S-285	NS + 650 °C'de 285 saat + su soğutma
S-336	NS + 650 °C'de 336 saat + su soğutma
S-406	NS + 650 °C'de 406 saat + su soğutma
S-1000	NS + 650 °C'de 1000 saat + su soğutma



Şekil 3. Okzalik asit dağlaması sonucu oluşan mikroyapılar. (a) NS step, (b) S-51 step, (c) S-160 dual, (d) S-233 dual, (e) S-285 dual, (f) S-336 ditch, (g) S-406 ditch ve (h) S-1000 ditch.

Okzalik asit test metodu için, numuneler, 100 gr okzalik asit kristalleri ve 900 ml saf su ile hazırlanan solusyonun içinde 1 Amp/cm^2 de 1.5 dakika dağlandı. Dağlanmış numuneler JEOL JSM-6400 taramalı elektron mikroskobu incelenerek, test sonucu oluşan mikroyapı Şekil 3'te niteliksel sınıflandırılması yapılarak verilmiştir.

ASTM A262 Uygulama B için 45/40 ağızlı bir litrelik erlenmayer ve dört boğumlu Allihn yoğunlaştırıcı kullanıldı. Numuneler cam sepetin içinde 236 ml H_2SO_4, 400 ml saf su ve 25 gram $Fe_2(SO_4)_3$ solusyonuna daldırılarak 120 saat kaynatıldı. Solusyonun rengi, koyu yeşile döndüğünde $Fe_2(SO_4)_3$ eklenerek, kontrol edildi. Uygulama C için 50 mm boyunlu erlenmayer ve parmak tipi yoğunlaştırıcı kullanıldı. Numuneler %65 HNO_3 içinde 48 saat süren bir periyotta kaynatıldı.

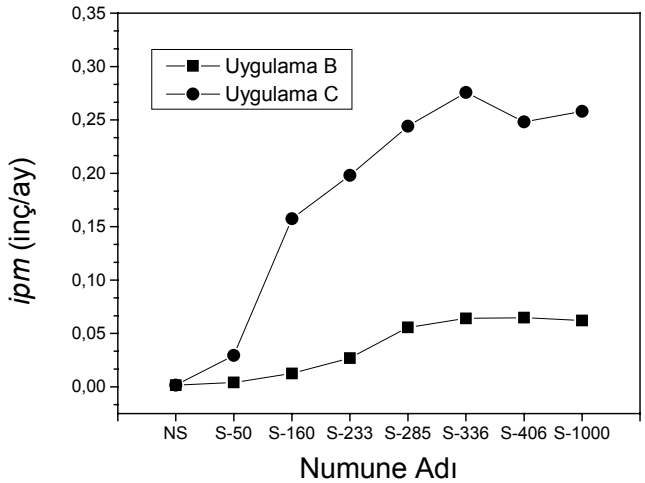
Testlerden önce ve sonra numuneler 0.00001 gr hassasiyetinde tartılarak, alanları hesaplanarak ve teste maruz kaldıkları süre değerleri aşağıdaki denkleme yerleştirilerek korozyon hızları belirlendi. Sonuçlar Tablo 4 ve Şekil 4'te verilmiştir.

$$ipm = \frac{278 * W}{A * t * d}$$

Bu denklemde, *ipm* korozyon hızı (inç/ay), *t* test süresi (saat), *A* yüzey alanı (cm^2), *W* ağırlık kaybı (gr) ve *d* yoğunluktur (g/cm^3), krom-nikel-molibden çelikleri için yoğunluk değeri 8 gr/cm^3 alınmıştır.

Tablo 4. ASTM A262, Uygulama B ve C sonuçları.

Numune Adı	**Uygulama B**	**Uygulama C**
	ipm	***ipm***
NS	0.00150	0.00166
S-51	0.00416	0.02952
S-160	0.01244	0.15747
S-233	0.02690	0.19809
S-285	0.05570	0.24414
S-336	0.06413	0.27584
S-406	0.06481	0.24816
S-1000	0.06208	0.25801



Şekil 4. ASTM A262, Uygulama B ve C sonuçları.

Şekil 4'teki grafiklerden de anlaşılacağı üzere iki asit test sonucu da benzer eğilimler göstermektedir. Isıl işlem zamanı arttıkça korozyon hızı artıyor, ancak yüksek ısıl işlem zamanında aynı artış görülmüyor. Buradan da anlaşılacağı gibi 350 - 400 saatten sonra sistemde oluşabilecek karbürün büyük bir kısmı oluşarak karbon bağlanıyor, daha uzun sürelerde ise krom tanenin iç bölgelerinden tane sınırlarına gelerek korozyona zayıflamış bölgeleri tekrar güçlendiriyor ve doğal olarak ağırlık kaybının artmasına engel oluyor. Diğer bir yandan uzun ısıl işlem sürelerinde korozyon hızında önemli bir artış olmaması ve bu durumun, 316L tipi çeliklerde sigma fazına da atak yapabilen nitrik asit testinde de görülmesi, sigma fazı oluşumunun gerçekleşmediğinin bir göstergesi olabilir.

DL-EPR testi için, 20 mm boyunda 0.95mm çapında silindirik numuneler hazırlanmış ve Tablo 3' te verilen ısıl işlemler uygulandıktan sonra yüzeyleri zımparalanarak, silindirin üst yüzeyine 3 mm çapında diş açılmıştır. ASTM G5 [17] standardındaki gibi numune, elektrot tutucuya vidalanarak, ASTM G108 [3] standardındaki beş boyunlu elekrokimyasal hücreye tantulum plakalardan oluşan iki yardımcı elektrotla birlikte yerleştirilmiştir. Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır.

DL-EPR yönteminde, test sonuçlarını etkileyecek parametreler solusyon kimyası, tarama hızı ve sıcaklık olarak bilinmektedir [18]. Bu çalışmada test sıcaklığı, test hücresinin su banyosuna yerleştirilmesi ile, 30 ± 1 °C' de sabit tutulmuştur. Solusyon kimyasını oluşturan faktörler ise asit (H_2SO_4) ve aktivatör (KSCN) konsantrasyonudur. Bu çalışmada H_2SO_4 konsantrasyonu 0.5M' den 1.5M' ye, KSCN konsantrasyonu ise 0.005M' den 0.02M' ye ve tarama hızı da 1 V/saat' ten 9 V/saat' e kadar değiştirilmiştir. Elde edilen Ir:Ia oranları, NS (step), S-233 (dual) ve S-406 (ditch) yapı için Tablo 5' te verilmiştir.

Step yapıya sahip numunelerin, bütün test koşullarında, polarizasyon eğrilerinde reaktivasyon davranışı net bir şekilde gözlenmemiştir, bkz. Şekil 5(a), dolayısıyla Ir:Ia oranları yaklaşık sıfır olarak alınmıştır, bkz. Tablo 5. Genel olarak polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlar şöyledir. H_2SO_4 konsantrasyonu arttırıldığında anodik eğimin arttığı gözlenmektedir. Bunun sebebi asit miktarı arttıkca pH değerinin azalması ve bunun da anodik polarizasyon sırasında pasif bölgeye geçişi zorlaştırmasıdır [19].

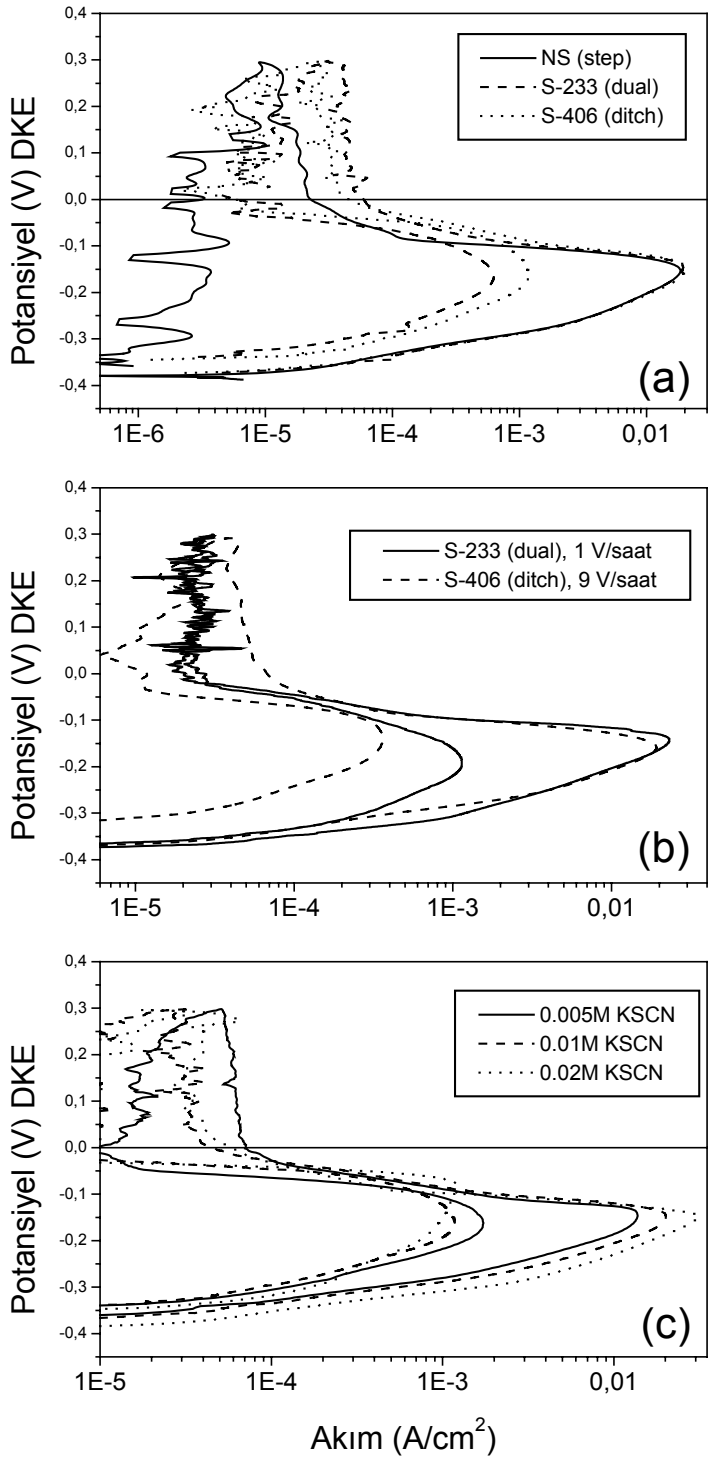
Ayrıca tarama hızı etkisinin çok önemli olduğu ve dikkatle kontrol edilmesi gerektiği, aksi taktirde yanıltıcı sonuçlar elde edilebileceği sonucu çıkmıştır. Şekil 5(b)' de görüldüğü gibi dual yapının 1 V/sn' de taranması sırasındaki reaktivasyon akım değerinin, ditch yapının 9 V/sn' de taranmasında elde edilenden yüksek çıkması, dual yapının ditch gibi yorumlanmasına sebep olabilir. Yüksek tarama hızlarında küçük akım oranlarının elde edilmesinin sebebi reaktivasyon taraması sırasındaki yetersiz zamandan dolayı pasif filmin kırılamaması olabilirken; düşük tarama hızlarında reaktivasyon akımının artması, numunenin bu geniş tarama süresince tanelerarası korozyondan çok genel korozyona uğramasından dolayıdır [18].

Aktivatör olarak kullanılan KSCN'nin de polarizasyon davranışı üzerinde önemli etkileri vardır. Şekil 5(c)'den de görüldüğü gibi, KSCN konsantrasyonu arttıkça hem anodik taramada pasif film oluşumunun, hemde ters taramada film kırılımının daha yüksek akım değerlerinde gerçekleştiği söylenebilir. Ancak daha önemli bir etki, özellikle tanelerarası korozyona duyarlılığı artmış olan numunelerde, reaktivasyon davranışı üzerinde görülmüştür. Reaktivasyon akım profilinin yayvan veya tepeli olmasına, tepe oluşumunun simetrik veya hangi potansiyel yönünde çarpık olduğuna bakarak aşağıdaki sonuçlara varılmıştır. 0.005M'den 0.01M KSCN içeren solusyona geçişte, reaktivasyon davranışı, taneler arası korozyon davranışından daha genel olarak gerçekleşen korozyona doğru bir geçiş göstermekte ve 0.02M KSCN'ye geçişte oldukça belirgin bir

çukurcuklanma davranışı göstermektedir. Dolayısıyla yüksek KSCN içeren solusyonlar tanelerarası korozyondan başka diğer korozyon tiplerini [20] de içine alan bir davranış sergilemektedir.

Tablo 5. DL-EPR test sonuçları.

Numune	H_2SO_4 (M)	KSCN (M)	Tarama Hızı (V/saat)			
			1	3	6	9
NS (step)	0.5	0.005	~0	~0	~0	~0
		0.01	~0	~0	~0	~0
		0.02		~0	~0	
	1.0	0.005	~0	~0	~0	~0
		0.01	~0	~0	~0	~0
		0.02		~0	~0	
	1.5	0.005			~0	
		0.01			~0	
		0.02			~0	
S-233 (dual)	0.5	0.005	5.007	2.332	4.665	1.339
		0.01	3.438	3.219	1.922	1.097
		0.02		1.563	0.821	
	1.0	0.005	4.189	2.124	5.930	2.202
		0.01	5.077	2.462	3.393	1.375
		0.02		2.341	1.474	
	1.5	0.005			3.771	
		0.01			2.319	
		0.02			1.893	
S-406 (ditch)	0.5	0.005	8.333	9.354	9.257	2.681
		0.01	10.385	6.863	7.000	1.967
		0.02		2.813	2.361	
	1.0	0.005	8.678	5.244	12.442	7.083
		0.01	5.835	6.765	5.996	1.885
		0.02		4.696	3.860	
	1.5	0.005			10.431	
		0.01			3.554	
		0.02			1.843	

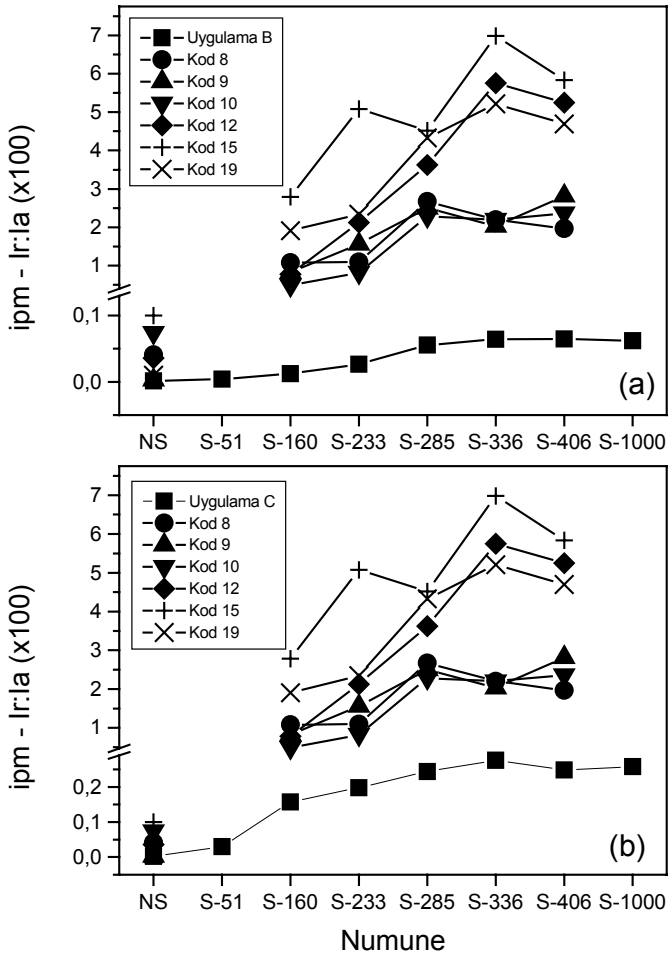


Şekil 5. DL-EPR polarizasyon eğrileri. (a) 0.5M H_2SO_4 – 0.01 KSCN – 6 V/saat, (b) 0.5M H_2SO_4 – 0.01 KSCN ve (c) 1.0M H_2SO_4 – 6 V/saat – S-406.

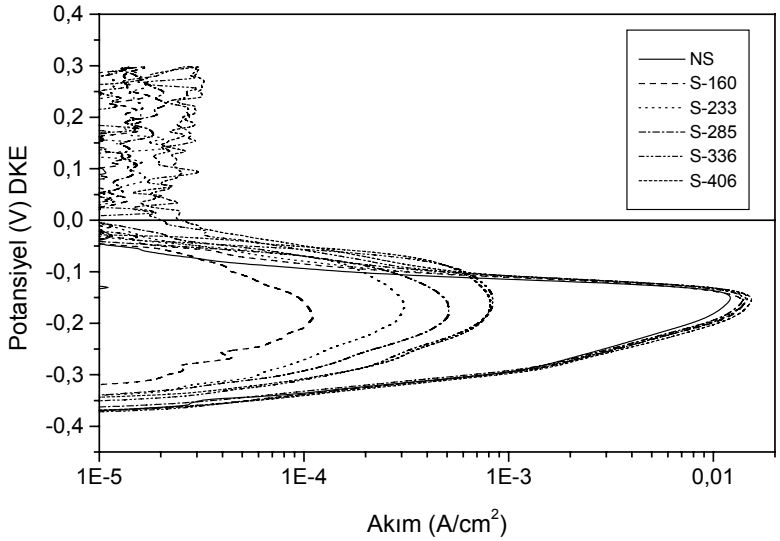
Tablo 6. DL-EPR ve asit testleri korelasyon katsayıları.

Deney kodu	H_2SO_4 (M)	KSCN (M)	Tarama hızı (V/saat)	Uygulama B Korelasyon	Uygulama C Korelasyon
1	0.5	0.005	1	0.867	0.946
2			3	0.862	0.738
3			6	0.637	0.722
4			9	0.649	0.749
5		0.01	1	0.874	0.802
6			3	0.851	0.870
7			6	0.698	0.597
8			9	0.910	0.912
9		0.02	3	0.944	0.908
10			6	0.989	0.869
11	1.0	0.005	1	0.928	0.876
12			3	0.980	0.871
13			6	0.667	0.706
14			9	0.983	0.837
15		0.01	1	0.881	0.954
16			3	0.898	0.865
17			6	0.892	0.897
18			9	0.703	0.875
19		0.02	3	0.980	0.951
20			6	0.938	0.851
21	1.5	0.005	6	0.871	0.825
22		0.01	6	0.814	0.903
23		0.02	6	0.841	0.968

DL-EPR testinin, asit testlerinin yerini alıp alamayacağına karar verebilmek açısından her iki deneyin sonuçları karşılaştırılarak, aralarındaki istatistiksel korelasyon çıkarılmıştır, bkz. Tablo 6. Korelasyon katsayıları her iki asit testine göre 0.90'ın veya birinde 0.95'in diğerinde 0.85'in üzerinde olan DL-EPR ve asit deneyi sonuçları (deney kodu 8, 9, 10, 12, 15 ve 19) Şekil 6'da verilmiştir. Deney kodu 8 ve 15 sırasıyla 9 ve 1 V/saat tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Çok yavaş veya çok hızlı yapılan taramaların, yukarıda bahsettiğimiz yanıltıcı sonuçlar verebilmeleri ihtimaline karşı, kullanılmalarının uygun olmadığına karar verilmiştir. Ayrıca 8 kodlu deney parametreleri kullanıldığında, değişik duyarlılıktaki numuneler için elde edilen Ir:Ia oranları, şekil olarak asit deneylerinin sonuçlarına benzemesine rağmen, oldukça küçük aralıklıdır. Bu da sonuçların ayırt edilebilirliğini azaltmaktadır. Deney kodu 9, 10 ve 19 olan deneylerde 0.02 KSCN içeren soluyonlar kullanılmıştır. Bu durumda, reaktivasyon sırasında gerçekleşen korozyonun, sadece tanelerarası değil ama çukurcuklanma şeklinde gerçekleştiği göz ardı edilmemelidir. Ancak çukurcuklanma eğilimi ditch olan yapıda dual olana göre daha belirgindir, bu da gerçekten duyarlı olan yapının duyarlılık göstergesinin daha fazla olması sonucunu doğurur, ki aslında zararlı değildir. Ancak niteliksel değerler elde etmek açısından yanıltıcı olabilir. Burada bir başka unsur ise, 9 ve 10 kodlu deneylerde H_2SO_4 konsantarsyonunun düşüklüğü nedeniyle elde edilen Ir:Ia oranları yine küçük aralıklı çıkmıştır, dolayısıyla ayırt edilebilirliği zor olabilir. Geriye kalan 12 kod nolu deney yukarıda bahsettiğimiz olumsuzlukların hiç birini göstermemektedir, bkz. Şekil 7, ve Streicher asit testi sonuçlarını oldukça iyi bir oranda vermiştir.



Şekil 6. ASTM A262 (a) Uygulama B ve (b) Uygulama C asit testleri ve 8, 9, 10, 12, 15 ve 19 kod nolu DL-EPR testleri sonuçları.



Şekil 7. 12 kod nolu DL-EPR test sonuçları.

5. Sonuç

AISI 316L çeliğinin, tanelerarası korozyona uğrama duyarlılığının belirlenmesinde asit test metodları kadar DL-EPR test metodunun da kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır. Uygun test parametreleri kullanıldığı takdirde, DL-EPR test metodu dual ve ditch yapıyı nicel yönden ayırt edebilecek kadar hassas sonuçlar vermiştir. En uygun test parametreleri olarak, test solusyonu sıcaklığının 30 °C' de sabit tutulması durumunda, H_2SO_4 konsantrasyonun 1M ve tarama hızının 3 V/saat olduğu, KSCN konstantrasyonun ise 0.005M' da oldukça iyi sonuç verdiği, ancak artan KSCN konsantrasyonunun durumu çok kötüleştirmediği, fakat tanelerarası korozyondan başka genel ve çukurcuklanma korozyonun da artmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

6. Kaynakça

1. Doruk, M., *Korozyon ve Önlenmesi*. 1972, Ankara: ODTÜ.
2. *ASTM A 262-91: Standard Practices for Detecting to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steel*.
3. *ASTM G108-92: Standard Test Method for Electrochemical Reactivation for Detecting Sensitization of AISI 304 and 304L Stainless Steel*.
4. Sedriks, A.J., *Corrosion of Stainless Steels*. 2nd ed. 1996, New York: Willey.
5. Mason, J.F., *Corrosion Resistance of Stainless Steels in Aqueous Solutions*, in *Source Book of Stainless Steels*. 1976, American Society for Metals,: Metals Park, p. 107.
6. Sahlaoui, H., K. Makhlouf, H. Sidhom, and J. Philibert, Material Science and Engineering, 2004. **A372**: p. 98.
7. Sourmail, T., Material Science and Technology, 2001. **17**: p. 1.
8. Honeycombe, R. and H.K.D.H. Bhadeshia, *Steels Microstructure and Properties*. 2nd ed. 1995, London: Edward Arnold.
9. Pickering, F.B. *Physical Metallurgical Development of Stainless Steel*. in *Stainless Steel '84*. 1985. Chalmers University of Technology, Göteborg: Institute of Metals.
10. Bruemmer, S.M., Corrosion, 1990. **46**: p. 698.
11. Mulford, R.A., E.L. Hall, and C.L. Briant, Corrosion-NACE, 1983. **39**: p. 132.
12. Hall, E.L. and C.L. Briant, Metallurgical Transactions A, 1984. **15A**: p. 793.
13. Weiss, B. and R. Stickler, Metallurgical Transactions, 1972. **3**: p. 851.
14. Minami, Y., H. Kimura, and Y. Ihara, Material Science and Technology, 1986. **2**: p. 795.
15. Lai, J.K.L., Material Science and Engineering, 1983. **58**: p. 195.
16. Akashi, M., T. Kawamoto, and F. Umemura, Corrosion Engineering, 1980. **29**: p. 163.
17. *ASTM G5-87: Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*.
18. Majidi, A.P. and M.A. Streicher, Corrosion, 1984. **40**: p. 584.
19. Wallen, B. and J. Olsson, *Corrosion Resistance in Aqueous Media*, in *Handbook of Stainless Steel*, D. Peckner and I.M. Bernstein, Editors. 1977, McGraw-Hill: New York.
20. Wu, T.F. and W.T. Tsai, Corrosion Science, 2003. **45**: p. 267.