BORLANMIŞ AISI 316 L PASLANMAZ ÇELİĞİN KOROZYON VE AŞINMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yusuf KAYALI

DANIŞMAN

Doç. Dr. Yılmaz YALÇIN

METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

ŞUBAT 2011

Bu tez çalışması 09.TEF.01 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BORLANMIŞ AISI 316 L PASLANMAZ ÇELİĞİN KOROZYON VE AŞINMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Yusuf KAYALI

DANIŞMAN Doç. Dr. Yılmaz YALÇIN

METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

ŞUBAT 2011

ONAY SAYFASI

Doç. Dr. Yılmaz YALÇIN danışmanlığında Yusuf KAYALI tarafından hazırlanan BORLANMIŞ AISI 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN KOROZYON VE AŞINMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ başlıklı bu çalışma lisansüstü eğitim öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri

uyarınca

31 / 01 / 2011

Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metal Eğitimi Anabilim Dalında Doktora tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, SOYADI

Başkan Doç. Dr. Kenan YILDIZ

Üye (Danışman) Doç. Dr. Yılmaz YALÇIN

Üye Doç. Dr. Kubilay ASLANTAŞ

Üye Doç. Dr. Şükrü TAKTAK

Üye

Yrd.Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...... tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

> Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BORLANMIŞ AISI 316 L PASLANMAZ ÇELİĞİN KOROZYON VE AŞINMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliği, yüksek sıcaklıklarda, yüksek korozyon direncinden dolayı endüstrinin çeşitli sektörlerinde (kimya, petro-kimya endüstrisinde, kâğıt endüstrisinde, nükleer mühendislikte, süthane ekipmanlarında) geniş kullanım alanına sahiptir. Ayrıca biouyumluluk ve yüksek korozyon direncinden dolayı implant malzemesi olarak da tıp alanında kullanılmaktadır. Bu üstün özelliklerinin yanında düşük sertlik ve zayıf aşınma performansına sahip olmasından dolayı kullanım alanları kısıtlanmaktadır. Bu yüzden son yıllarda teknolojinin gelişmesi ve malzemelerden daha üstün özeliklerin beklenmesi neticesinde kullanılan malzemelerin yüzey modifikasyonu gündeme gelmiştir. Bu amaçla; borlama işlemi, termokimyasal işlemler içerisinde çok yüksek yüzey sertliği ve düşük sürtünme katsayısı, yüksek korozyon, yüksek aşınma direnci gibi üstün özelliklere sahip olması ve metalik malzemelerin çoğuna uygulanabilirliği sebebiyle ilk akla gelen yöntemdir.

Bu çalışmada ticari Ekabor[®]-2 tozu içerisinde AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik numuneler 800, 850 ve 900 °C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle kutu borlama yöntemiyle borlanmıştır. Borlanan numunelerin kesiti metalografik yöntemlerle hazırlanarak mikroyapı incelemelerinde kullanılmıştır. Borlama işlemi sonrasında oluşan borür tabakalarının yüzey morfolojileri ve faz analizleri optik, taramalı elektron mikroskobu ve X-ışınları difraksiyon analizi yardımıyla yapılmıştır. Oluşan borür tabakalarının yüzey sertlikleri Knoop sertlik yöntemiyle ölçülmüştür. Borür tabakalarının büyüme kinetikleri Arrhenius denklemini kullanılarak hesaplanmıştır. Rockwell-C indentasyon yöntemiyle oluşan borür tabakalarının adhezyonu tespit edilmiştir. Borlanmış numunelerin korozyon davranışları farklı çözeltilerde (1M HCl, 1M NaOH, simulation body fluid (SBF) ve %0,9 NaCl) ve farklı daldırma sürelerinde (1 ve 168 saat) Tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. Ayrıca aşınma davranışları kuru ve sıvı ortamda 5 N yük altında 0,3 m/s kayma hızında ball-on-disk aşınma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

Metalografik çalışmalar AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan bor tabakasının düz ve pürüzsüz bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. XRD analizleri ile çelik yüzeyinde oluşan bor tabakasının FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B, NiB ve Ni₂B fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. Artan borlama sıcaklığı ve süresi ile borür tabaka kalınlığının arttığı belirlenmiştir. Aynı şekilde borlama işleminin malzeme yüzey sertliğini de arttırdığı gözlenmiştir. Korozyon deneyleri sonucunda ise borlama işleminin 1M HCl ortamında malzemenin korozyon direncini önemli oranda artırmıştır. Diğer ortamlarda kaplamanın olumlu etkisi gözlenmemekle birlikte, çözelti ortamlarında bekletme sürelerinin artması ile kaplanmış numunelerin korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir. Borlama sıcaklığının artmasıyla aşınma hızı hem kuru hem de sıvı ortamda azalmıştır. Sonuç olarak borlama işlemi ile AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin yüksek yüzey sertliği ile düşük sürtünme katsayıları elde sağlanarak aşınma ve korozyon davranışları iyileştirilmiştir.

2011, 219 sayfa

Anahtar Kelimeler: Borlama, Mikrosertlik, Difüzyon Kinetiği, Elektrokimyasal Korozyon, Aşınma

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF CORROSION AND WEAR BEHAVIORS OF BORONIZED AISI 316L STAINLESS STEEL

Afyon Kocatepe University Institute for the Natural and Applied Sciences

AISI 316 L austenitic stainless steel has a wide usage area in various sectors of the industry (in chemistry, petro-chemical industry, paper industry, nuclear engineering, milking house equipments) because of its high corrosion resistance at high temperatures. Furthermore, because of biocompability and high corrosion resistance, it is also used in the field of medicine as an implant material. Besides these superior properties, the areas of usage are limited because of its low surface hardness and wear performance. Therefore, as a result of technological developments and expectation of more superior properties for the materials, the surface modification of the materials inservice are highlighted. Boronizing process is the first method that comes into mind because of being applicable for most of the metallic materials and having superior features such as high surface hardness and low friction coefficient, high corrosion and high wear resistance among the thermo chemical treatments.

In this study, AISI 316 L austenitic stainless steel samples have been boronized by means of pack boronizing for 2, 4 and 6 hours at 800, 850 and 900 °C inside the commercial Ekabor[®]-2 powder. The sections of the boronized samples have been used in the micro-structure examinations after being prepared using metallographic methods. The surface morphology and phase analysis of the boride layers formed after the boronizing process have been performed with the techniques of optical, scanned electron microscope and X-ray diffraction analysis. The surface hardness of the formed boride layers has been measured by means of micro-knoop hardness methods. Growth kinetics of boride layers has been calculated by using equation of Arrhenius. Adhesion

of the boride layers has been determined by means of Rockwell-C indentation method. Corrosion behaviors of the boronized samples have been inspected in different solutions (1M HCl, 1M NaOH, simulation body fluid (SBF) and %0.9 NaCl) for different immersion times (1 and 168 hours) using Tafel extrapolation and linear polarization methods. Furthermore, wear behaviors have been realized using ball-on-disk method under 5 N load and 0.3 m/s sliding speed in dry and liquid (SBF) medium.

The metallographic studies have revealed that the boron layer formed on the AISI 316 L austenitic stainless steel has a flat and smooth morphology. Using XRD analysis, it has been determined that the boron layer formed on the steel surface comprised FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B, NiB and Ni₂B phases. It has been determined that the boride layer thickness increased with increasing in both boronizing temperature and time. Similarly, it has been observed that the boronizing process also increased the surface hardness of the materials. As a result of the corrosion experiments, it is found that boronizing process significantly increased the corrosion resistance of the material in 1M HCl medium. While no positive effect of the boride layer was observed in the other mediums, the corrosion resistance of the borided samples has been observed to be increased in solution media with the increase of the waiting periods. The friction coefficient of AISI 316 L austenitic stainless steel has decreased after the boronizing process. With the increase of the boronizing temperature, the corrosion rate decreased both in dry and wet medium. In conclusion, by means of obtaining low friction coefficients with high surface hardness of AISI 316 L austenitic stainless steel using boronizing process, the wear and corrosion behaviors are improved.

2011, 219 p.

Keywords: Boronizing, Microhardness, Diffusion Kinetics, Electrochemical corrosion, Wear.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması esnasında fikir, bilgi ve tecrübelerinden fazlasıyla faydalandığım, bana öncülük ve rehberlik eden, danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. Yılmaz YALÇIN' a en derin teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tezin deneysel çalışmaları sırasında düşüncelerini benimle paylaşan, çalışmalarımı ilgiyle takip eden tez izleme komitesi üyesi değerli hocalarım Yrd. Doç.Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ ve Doç.Dr. Şükrü TAKTAK'a, aşınma analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Arş. Grv. Dr. İbrahim GÜNEŞ'e, sabır ve desteklerinden dolayı sevgili eşime, canım kızıma moral ve manevi desteklerinden dolayı canım aileme, tezin yazılımında ve kontrol edilmesinde emeği geçen tüm hocalarıma, arkadaşlarıma ve proje kapsamında sağladığı maddi imkanlar nedeniyle Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Komisyonuna ve üniversiteme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yusuf KAYALI AFYONKARAHİSAR, Şubat 2011

	Sayfa No
OZET	ii
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
RESİMLER DİZİNİ	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	XX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Paslanmaz Çelikler	5
2.1.1 Paslanmaz Çeliklerin Dünyadaki Durumu	6
2.1.2 Paslanmaz Çeliklerin Türkiye'deki Durumu	9
2.1.3 Paslanmaz Çeliklerin Sınıflandırılması	
2.1.3.1 Ferritik Paslanmaz Çelikler	11
2.1.3.2 Martenzitik Paslanmaz Çelikler	
2.1.3.3 Östenitik Paslanmaz Çelikler	14
2.1.3.4 Dubleks Yapılı Paslanmaz Çelikler	17
2.1.3.5 Çökelme ile Sertleştirilmiş Paslanmaz Çelikler	19
2.2 Borlama İşlemi	
2.2.1 Borlama İşleminin Avantajları ve Dezavantajları	
2.2.2 Borlama Yöntemleri	
2.2.2.1 Kutu Borlama	
2.2.2.2 Sıvı Borlama	
2.2.2.3 Gaz Borlama	
2.2.2.4 Pasta Borlama	
2.2.3 Borürlerin Özellikleri	
2.2.4 Fe-B İkili Denge Diyagramı	
2.2.5 Borür Tabakasının Büyüme Kinetiği	39
2.2.6 Alaşım Elementlerinin Borlamaya Etkisi	
2.2.7 Borlama İşleminin Endüstride Kullanım Alanları	

İÇİNDEKİLER

2.3 Korozyon	. 48
2.3.1 Korozyon Çeşitleri	. 50
2.3.1.1 Homojen Dağılımlı (Genel) Korozyon	. 50
2.3.1.2 Galvanik Korozyon	. 51
2.3.1.3 Aralık Korozyonu	. 52
2.3.1.4 Çukur (Pitting) Korozyonu	. 53
2.3.1.5 Seçimli Korozyon	. 54
2.3.1.6 Tanelerarası Korozyon	. 55
2.3.1.7 Gerilmeli Çatlak Korozyon	. 56
2.3.1.8 Erozyon Korozyonu	. 58
2.3.1.9 Yorulmalı Korozyon	. 58
2.3.2 Alaşım Elementlerinin Korozyon Direncine Etkisi	. 59
2.3.2.1. Karbon (C)	. 59
2.3.2.2 Krom (Cr)	. 60
2.3.2.3 Nikel (Ni)	. 60
2.3.2.4 Molibden (Mo)	. 61
2.3.2.5 Silisyum (Si)	. 62
2.3.2.6 Titanyum (Ti)	. 62
2.3.2.7 Diğer Elementler	. 63
2.3.3 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri	. 64
2.3.3.1 Kütle Kaybı Yöntemi	. 64
2.3.3.2 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi	. 66
2.3.3.3 Lineer Polarizasyon Yöntemi	. 68
2.3.3.4 Elektrokimyasal (Alternatif Akım) Empedans Spektroskopi Yöntemi.	. 69
2.3.4 Korozyondan Korunma Yöntemleri	. 72
2.3.4.1 Katodik Koruma	. 72
2.3.4.2 Anodik Koruma	. 73
2.3.4.3 İnhibitör Kullanımı	. 73
2.3.4.4 Alaşım Elementi Katma	. 74
2.3.4.5 Uygun Tasarım	. 75
2.3.4.6 Yüzey Kaplama	. 75
2.3.5 AISI 316 L Östenitik Paslanmaz Çeliğin Korozyon Davranışları	. 76

2.4 Aşınma	84
2.4.1 Adhezif (Yapışma) Aşınması	84
2.4.2 Abrazif Aşınma	87
2.4.3 Yorulma ve Delaminasyon Aşınması	90
2.4.4 Oksidasyon Aşınması	91
3. MATERYAL VE METOD	93
3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	93
3.1.1 Deney Numuneleri	94
3.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Yöntem	94
3.2.1 Borlama Firini	94
3.2.2 Borlama Potası	95
3.2.3 Borlama İşlemi	95
3.2.4 Metalografik Çalışmalar	96
3.2.5 Kontur Diyagramı	97
3.2.6 Mikrosertlik Ölçümleri	97
3.2.7 Borür Tabakasının Büyüme Kinetiği	97
3.2.8 X-Işınları Difraksiyon Analizi	98
3.2.9 Daimler-Benz Rockwell-C Adhezyon Testi	99
3.2.10 Elektrokimyasal Korozyon Deneyleri	99
3.2.11 Yüzey ve Yapı Analizleri	. 101
3.2.12 Aşınma Deneyleri	. 101
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ	. 102
4.1 Mikroyapı Özellikleri	. 102
4.2 Mikro Sertlik Değerleri	. 109
4.3 Borür Tabakasının Difüzyon Kinetiği	. 110
4.4 Borür Tabakasının XRD Analizleri	115
4.5 Daimler-Benz Rockwell-C Adhezyon Testi	. 119
4.6 Elektrokimyasal Korozyon Testleri	. 123
4.6.1 Tafel ve Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları	. 123
4.6.1.1 1M HCl Ortamı	. 123
4.6.1.2 % 0,9 NaCl Ortamı	. 126
4.6.1.3 1M NaOH Ortam1	. 130

136
146
158
174
174
177
193

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

- HCl : Hidrojen Klorür
- NaCl : Sodyum Klorür
- NaOH : Sodyum Hidroksit
- CrN : Krom Nitrür
- nm : Nanometre
- μ : Mikron
- N : Newton
- °C : Derece
- V : Volt
- kV : Kilovolt
- mV : Milivolt
- μV : Mikrovolt
- A : Amper
- mA : Miliamper
- μA : Mikroamper

2. Kısaltmalar

- AISI : Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
- HMK : Hacim Merkezli Kübik
- YMK : Yüzey Merkezli Kübik
- SBF : Simule Body Fluid
- EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektroskobi
- SEM : Taramalı Elektron Mikroskopu
- Ecorr : Korozyon (Polarizasyon) Potansiyeli
- Icorr : Korozyon (Polarizasyon) Akım
- icorr : Korozyon (Polarizasyon) Akım Yoğunluğu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No	С
Şekil 2.1 Yıllara göre paslanmaz çelik üretimi	
Şekil 2.2 Dünyadaki paslanmaz çelik üretiminin muhtelif bölgelere göre dağılımı	
Şekil 2.3 Dünya paslanmaz çelik üretiminde muhtelif paslanmaz çelik serilerinin payları 8	
Şekil 2.4 Değişik paslanmaz çelik türleri için nikel ve krom miktarları 11	
Şekil 2.5 AISI 301 ve 304 çeliklerinin çekme eğrileri 16	
Şekil 2.6 Kutu borlama işleminin şematik görünümü	
Şekil 2.7 800 °C'de 8 saat borlanmış AISI 316 paslanmaz çeliğin XRD analizi 29	
Şekil 2.8 875 °C'de 8 saat borlanmış AISI 316 paslanmaz çeliğin bor tabakasının	
sertlik değişimi	
Şekil 2.9 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin a) kesitten alınmış	
mikroyapısı, b) XRD analizi	
Şekil 2.10 Borlama sıcaklığı ve süresinin kaplama tabakasına etkisi	
Şekil 2.11 %10 Na ₂ CO ₃ + % 90 Na ₂ B ₄ O ₇ karışımında 900 °C'de 1 saat'de 200 mA/cm ²	
akım yoğunluğunda elde edilen borür tabakasının mikroyapısı ve bor	
tabakasının sertlik profili	
Şekil 2.12 Borkarbürleme ile elde edilen çok bileşenli tabakalar	
Şekil 2.13 Borkarbürleme ile elde edilen çok bileşenli tabakaların sertlik değerleri 35	
Şekil 2.14 Fe-B ikili denge diyagramı	
Şekil 2.15 Borür tabakasında, FeB ve hemen altında yer alan Fe ₂ B bölgesinin kolonsal	
olarak büyüme mekanizması 41	
Şekil 2.16 900 °C'de 5 saat süreyle katı ortamda borlanmış AISI H13 sıcak iş takım	
çeliğinin malzeme yüzeyinde oluşan borür tabakası ve matris içerisindeki	
B ve Fe dağılımını gösteren X-ışınları difraksiyon analiz paterni	
Şekil 2.17 Borür tabakasının büyümesine alaşım elementlerinin etkisi	
Şekil 2.18 Galvanik korozyon mekanizması 51	
Şekil 2.19 Aralık korozyonu 52	
Şekil 2.20 Çukur korozyonu mekanizması 54	
Şekil 2.21 Ferritik lamel grafitli dökme demirde görülen seçici korozyon	
Şekil 2.22 Paslanmaz çelikte meydana gelen tane sınırlarında krom-karbür (Cr ₂₃ C ₆)	
çökelmesi	

Şekil 2.23 AISI 316 östenitik paslanmaz çelikteki gerilmeli tanelerarası çatlak	
korozyonu	. 57
Şekil 2.24 Yoğunlaştırıcı tip duvarlarında meydana gelen erozyonlu korozyon	. 58
Şekil 2.25 Çeliğin atmosferik korozyonu üzerine kromun etkisi	. 60
Şekil 2.26 Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	. 67
Şekil 2.27 Lineer polarizasyon yöntemi ile Rp bulunması	. 69
Şekil 2.28 Metal/çözelti arayüzeyindeki potansiyel dağılımı ve ara yüzeyin elektronik	
eşdeğeri olan devre şemaları	. 70
Şekil 2.29 Şematik kompleks diyagramı	. 72
Şekil 2.30 Nitrürlenmiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik yüzeyinin	
SEM görüntüsü	. 79
Şekil 2.31 Üç önyüzey işlemden sonra Ringer çözeltisinde AISI 316 L östenitik	
paslanmaz çeliğin polarizasyon eğrileri	. 80
Şekil 2.32 MP, EP, MEP işlemlerinden sonra Ringer çözeltisinde AISI 316 L	
paslanmaz çeliğin korozyon hızlarının karşılaştırılması	. 81
Şekil 2.33 MP, EP, MEP işlemlerinden sonra Ringer çözeltisinde AISI 316 L	
paslanmaz çeliğinin yüzey pürüzlülük sonuçları	. 82
Şekil 2.34 EP, MEP işlemlerinden sonra elde edilen EIS özelliklerinin sonuçları	. 82
Şekil 2.35 EP, MEP işlemlerinden sonra elde edilen Polarizasyon eğrileri	. 83
Şekil 2.36 Adhezif aşınmanın temel mekanizması	. 85
Şekil 3.1 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin satıldığı durumda a) Optik, b) SEM	
mikroyapısı	. 93
Şekil 3.2 Aşınma ve korozyon deney numunelerinin şematik gösterimi	. 94
Şekil 3.3 Borlama deneylerinde kullanılan AISI 316 paslanmaz çelik potanın	
geometrik şekli ve boyutları	. 95
Şekil 3.4 Borlama işleminin yapılış yönteminin şematik gösterimi	. 95
Şekil 3.5 VDI 3198 indentasyon testinin prensipleri	. 99
Şekil 4.1 800 °C'de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin	
mikroyapıları	103
Şekil 4.2 850 °C'de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin	
mikroyapıları	104

Şekil 4.3 900 °C'de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin
mikroyapıları 105
Şekil 4.4 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SEM görüntüsü 106
Şekil 4.5 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin borlama sıcaklığı ve
süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişimi 108
Şekil 4.6 AISI 316 L paslanmaz çeliğinin (x ² -t) diyagramı 111
Şekil 4.7 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin lnD-1/T grafiği 112
Şekil 4.8 800 °C de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin
XRD analizleri
Şekil 4.9 850 °C de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin
XRD analizleri
Şekil 4.10 900 °C de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin
XRD analizleri
Şekil 4.11 900 °C'de a) 2 saat, b) 6 saat borlanmış numunelerin yüzeyden
matrise doğru EDX analizleri
Şekil 4.12 800 °C'de a) 2 saat b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin Daimler-Benz
Rockwell-C adhezyon testi sonrası İndentasyon izlerinin SEM görüntüleri. 120
Şekil 4.13 850 °C'de a) 2 saat b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin Daimler-Benz
Rockwell-C adhezyon testi sonrası İndentasyon izlerinin SEM görüntüleri. 121
Şekil 4.14 900 °C'de a) 2 saat b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin Daimler-Benz
Rockwell-C adhezyon testi sonrası İndentasyon izlerinin SEM görüntüleri. 122
Şekil 4.15 1M HCl ortamında a) 1 saat, b) 168 saat bekletilmiş numunelerin
Tafel eğrileri
Şekil 4.16 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin 1M HCl çözeltisinde
korozyon hızları126
Şekil 4.17 % 0,9 NaCl ortamında a) 1 saat, b) 168 saat bekletilmiş numunelerin
Tafel eğrileri
Şekil 4.18 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerin % 0,9 NaCl çözeltisinde
korozyon hızları129
Şekil 4.19 1M NaOH ortamında a) 1 saat, b) 168 saat bekletilmiş numunelerin
Tafel eğrileri

Şekil 4.20 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerin 1M NaOH çözeltisinde	
korozyon hızları. 13	32
Şekil 4.21 SBF ortamında a) 1 saat, b) 168 saat bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri. 13	34
Şekil 4.22 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerin SBF çözeltisinde	
korozyon hızları 13	35
Şekil 4.23 Borlanmış ve borlanmamış numunelerin korozyondan önceki	
SEM görüntüleri 13	36
Şekil 4.24 1M HCl ortamındaki 1 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon	
deneyleri sonrası SEM görüntüleri13	37
Şekil 4.25 1M HCl ortamında 168 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon	
deneyleri sonrası SEM görüntüleri13	39
Şekil 4.26 % 0,9 NaCl ortamında 1 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon	
deneyleri sonrası SEM görüntüleri14	10
Şekil 4.27 % 0,9 NaCl ortamında 168 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon	
deneyleri sonrası SEM görüntüleri 14	11
Şekil 4.28 1M NaOH ortamında 1 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon	
deneyleri sonrası SEM görüntüleri 14	12
Şekil 4.29 1M NaOH ortamında 168 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon	
deneyleri sonrası SEM görüntüleri 14	13
Şekil 4.30 SBF ortamında 1 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon deneyleri	
sonrası SEM görüntüleri 14	14
Şekil 4.31 SBF ortamında 168 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon deneyler	i
sonrası SEM görüntüleri 14	15
Şekil 4.32 Kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin yüzey EDX analizi 14	18
Şekil 4.33 1M HCl ortamında 1 saat bekletilmiş a) 900 °C'de 2 saat borlanmış,	
b) Kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik numunelerin	
yüzey EDX analizi14	19
Şekil 4.34 1M HCl ortamında 168 saat bekletilmiş a) 800 °C'de 2 saat borlanmış,	
b) Kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik numunelerin	
yüzey EDX analizi15	50

Şekil 4.35	% 0,9 NaCl ortamında 1 saat bekletilmiş a) Kaplanmamış,	
	b) 900 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik	
	numunelerin yüzey EDX analizi 1	151
Şekil 4.36	% 0,9 NaCl ortamında 168 saat bekletilmiş a) Kaplanmamış,	
	b) 800 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik	
	numunelerin yüzey EDX analizi 1	152
Şekil 4.37	1M NaOH ortamında 1 saat bekletilmiş a) Kaplanmamış,	
	b) 800 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik	
	numunelerin yüzey EDX analizi	153
Şekil 4.38	1M NaOH ortamında 168 saat bekletilmiş a) Kaplanmamış,	
	b) 900 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik	
	numunelerin yüzey EDX analizi.	154
Şekil 4.39	SBF ortamında 1 saat bekletilmiş a) Kaplanmamış,	
	b) 900 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik	
	numunelerin yüzey EDX analizi	155
Şekil 4.40	SBF ortamında 168 saat bekletilmiş a) Kaplanmamış,	
	b) 900 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik	
	numunelerin yüzey EDX analizi	156
Şekil 4.41	800 °C'de 6 saat borlanmış ve 1M HCl ortamında 1 saat bekletilmiş	
	numunenin EDX analizi	157
Şekil 4.42	Kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin kuru ortamda	
	aşınma izi profili	158
Şekil 4.43	Kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin, kuru ortamda	
	0,3 m/s kayma hızında, 5 N yük altında, 500 metre mesafe boyunca	
	elde edilen sürtünme katsayısı değişimi	160
Şekil 4.44	800 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin,	
	SBF ortamında 0,3 m/s kayma hızında, 5 N yük altında, 500 metre mesafe	
	boyunca elde edilen sürtünme katsayısı değişimi	160
Şekil 4.45	Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin farklı aşındırma ortamları	na
	bağlı olarak sürtünme katsayısı değişimi	161
Şekil 4.46	Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin farklı aşındırma ortamları	na
	bağlı olarak aşınma hızı değişimi.	162

Şekil 4.47 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SEM aşınma izi görüntüleri 165
Şekil 4.48 SBF ortamında aşındırılmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin
aşınma izinden alınan EDX analizi 167
Şekil 4.49 Kuru ortamda aşındırılmış 800 °C'de 2 saat borlanmış AISI 316 L östenitik
paslanmaz çeliğin aşınma izinden alınan EDX analizi 168
Şekil 4.50 800 °C'de 2 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin
kuru ortamdaki aşınma deneyinde kullanılan WC-Co aşındırıcı bilyanın EDX
analizi
Şekil 4.51 SBF ortamında aşındırılmış 800 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik
paslanmaz çeliğin aşınma izinden alınan EDX analizi 170
Şekil 4.52 800 °C'de 2 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SBF
ortamındaki aşınma deneyinde kullanılan WC-Co aşındırıcı bilyanın
EDX analizi
Şekil 4.53 Kuru ortamda aşındırılmış 900 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik
paslanmaz celiğin asınma izinden alınan EDX analizi

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa No
Resim 3.1 Borlama işleminde kullanılan fırının fotoğrafi	
Resim 3.2 Metalografik numune zımparalama ve parlatma cihazı	
Resim 3.3 Optik mikroskop	
Resim 3.4 Taramalı elektron mikroskobu	
Resim 3.5 a) Deney düzeneği, b) Deney hücresi	100
Resim 3.6 a) Etüv fırını, b) Çift distile edilmiş su üretme cihazı, c) Ultrasonik b	anyo 100
Resim 3.7 Aşınma cihazının görünüşü.	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No
Çizelge 2.1 Paslanmaz çelik ürünlerinin kullanım oranlarına göre uygulama alanları 6
Çizelge 2.2 Türkiye'de Demir Çelik Sektörü ve Paslanmaz Çelik Üretiminin
Değerlendirilmesi 10
Çizelge 2.3 Ferritik paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri 12
Çizelge 2.4 Östenitik paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri 15
Çizelge 2.5 Östenitik paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri 17
Çizelge 2.6 Dubleks paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimi 18
Çizelge 2.7 Yaygın olarak kullanılan östenitik-ferritik paslanmaz çelik türleri 19
Çizelge 2.8 Çökelme yoluyla sertleşebilen paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri 20
Çizelge 2.9 Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlemlerle ve sert
malzemelerle karşılaştırılması
Çizelge 2.10 Kutu borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin
bazı özellikleri
Çizelge 2.11 Sıvı borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin özellikleri 30
Çizelge 2.12 Borlama işleminde kullanılan çeşitli gazların bazı özellikleri
Çizelge 2.13 Çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri
Çizelge 2.14 Borlama işlemine tabi tutulmuş bazı demir esaslı malzemelerin başlıca
uygulama alanları 47
Çizelge 2.15 Korozyon türleri 50
Çizelge 2.16 Çeşitli alaşımlarda gerilimli korozyon çatlamasına yol açan ortamlar 57
Çizelge 2.17 Korozyon hızı ölçüm biriminin, ifade ettiği bağıl korozyon direnç ve
eşdeğerleri olan metrik birimlerle karşılaştırılması
Çizelge 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin
kimyasal bileşimi
Çizelge 4.1 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin farklı sıcaklık ve
sürelerdeki borür tabaka kalınlık değerleri 107
Çizelge 4.2 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin mikrosertlik değerleri 110
Çizelge 4.3 AISI 316 L paslanmaz çeliğinin farklı sıcaklıklardaki difüzyon katsayı
değerleri111
Çizelge 4.4 Aktivasyon enejisi ve elde edilen formuller

Çizelge 4.5 Farklı çeliklerde ve ortamlarda yapılmış borun difüzyonu için aktivasyon
enerjilerinin karşılaştırılması 114
Çizelge 4.6 Borlanmış ve borlanmamış numunelerin 1M HCl ortamında elde edilen
korozyon karakteristikleri123
Çizelge 4.7 Borlanmış ve borlanmamış numunelerin % 0,9 NaCl ortamında elde edilen
korozyon karakteristikleri127
Çizelge 4.8 Borlanmış ve borlanmamış numunelerin 1M NaOH ortamında elde edilen
korozyon karakteristikleri130
Çizelge 4.9 Borlanmış ve borlanmamış numunelerin SBF ortamında elde edilen
korozyon karakteristikleri133
Çizelge 4.10 EDX analizleri sonrasında elde edilen elementleri atom değerleri 147
Çizelge 4.11 Aşınma deney sistematiği 159
Çizelge 4.12 Aşınma deney sonuçları 159
Çizelge 4.13 Aşınma derinliği ve alanı sonuçları

1. GİRİŞ

Malzemelerin aşınması ve korozyonu günümüz endüstrisinde oldukça yüksek ekonomik kayıplara neden olan problemlerdendir. Malzeme üzerine uygulanan yüzey işlemleri ile aşınma ve korozyonun olumsuz etkileri azaltılabilmektedir (Taşçı 1993, Şen 1997, Uzun 2002).

Yüzey kaplama işlemleri, bir metalin yüzeyini metal, ametal veya organik madde ile kaplayarak, malzemeyi hem görünüş hem de fiziksel ve kimyasal bakımdan daha dayanıklı hale getirmek amacıyla yapılmaktadır (Uysal 2006).

Özellikle son yıllarda metalik malzemelerin termo-kimyasal yöntemlerle kaplanması önem kazanmıştır. Borlama işlemi bu yöntemlerden biri olup diğer difüzyon esaslı yüzey islemlerine (nitrürleme, karbürleme vs.) kıyasla daha üstün özelliklere sahiptir (Bozkurt 1984). Borlama işlemi ile yüksek sertliğe (1400-3000 HV) sahip yüzey elde edilmesi, söz konusu tabakanın sertliğini yüksek sıcaklıklarda da (550-600 °C) muhafaza etmesi, sürtünme katsayısının ise çok düşük olmasının yanında asit ve bazların oluşturduğu korozyonlara ve yüksek sıcaklık oksidasyonlarına direnç göstermesi gibi üstün özelliklerinden dolayı birçok araştırmacı tarafından bor ve bor bileşikleri üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır (Goeuriot et al. 1981, Bindal 1991, Çetin 2003). Borlama, termo-kimyasal bir difüzyon işlemi olup borun yüksek sıcaklıkta çeliğe yayınımıdır (Sinha 1991, Özbek vd. 2004). Bu yayınımla birlikte çelik yüzeyinde FeB ve/veya Fe2B'dan oluşan fazlar meydana gelmektedir. Ancak oluşan bu borür tabakasının tek fazlı bir yapıda (genellikle daha az gevrek olan Fe₂B) olması istenmektedir (Tabur vd. 2009). Çünkü FeB'nin ısıl genleşme katsayısı (23x10⁻⁶ / °C), Fe₂B'nin ısıl genleşme katsayısından (7,85x10⁻⁶/°C) büyüktür (Uslu vd. 2007). İki fazlı sistemde oluşan Fe₂B ve FeB fazları arasındaki ısıl genleşme farklılıkları nedeni ile kaplama yüzeyinde oluşan çatlamalar tabakanın pul pul dökülmesine sebep olmaktadır (Jain and Sundararajan 2002, Taktak 2007). Borlama işlemi genellikle, 700-1000 °C sıcaklık aralığında, 1-10 saat süreyle çeşitli borlama ortamlarında gerçekleştirilmektedir (Genel 2006, Uslu vd. 2007). Borlama işlemi katı, sıvı, gaz ve pasta ortamlarının yanında son yıllarda plazma destekli sistemlerde de yapılabilmektedir (Şen 2003, Tabur vd. 2009, Güneş vd. 2011). Borlama endüstriyel olarak, yapı çelikleri, dökme çelikler gibi çoğu demir esaslı ve demir dışı metallere uygulanabilmektedir (Yalçın vd. 2005, Özbek vd. 2005, Kayalı 2006). Borlama işlemi ile metalik malzemelerin, yüzey sertliği, asınma, oksidasyon ve korozyon direnci geliştirilmektedir (Sen vd. 2004). Bor kaplanmış 8620 çeliğinin kaplanmamış ve karbürlenmiş numunelere göre daha yüksek aşınma dirençlerine sahip olduğu saptanmıştır (Tabur vd. 2009). Bor kaplanmış saf niobyumun kuru ortamda yapılan aşınma deneyleri sonucunda, plastik deformasyonların olduğu ve aşınma ürünlerinin aşınma izinden ortaya çıktığı görülmüştür. Sıvı ortamda (SBF sivisinda) ise hem plastik deformasyon, hem de aşınma izinde SBF sivisinin katılaşmasından dolayı çatlaklar oluştuğu saptanmıştır. Bor kaplanmış niobyum biyolojik uygulamalarda kullanıldığı zaman aşınma ve sürtünmeyi azaltmaktadır. Fakat biyomalzeme olarak SBF ortamında kullanıldığında oksitlenebilmektedir (Ribeiro et.al.2006). Borlanma işlemi ile H13 çeliğinin HCl gibi asidik ortamda korozyon davranışı iyileşmektedir (Kariofillis et. al 2006). Pasta borlanma yöntemiyle borlanmış AISI 304 paslanmaz çeliğinin korozyon direncinin, düşük pasta kalınlıklarında ve düşük borlama sürelerinde arttığı tespit edilmiştir (Campos et. al. 2006).

Teknolojide birçok çelik grubu çok değişik amaçlar için kullanılmaktadır. AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliği, yüksek sıcaklıklarda, yüksek korozyon direncinden dolayı endüstrinin çeşitli sektörlerinde (kimya, petro-kimya endüstrisinde, kâğıt endüstrisinde, nükleer mühendislikte, süthane ekipmanlarında) geniş kullanım alanına sahiptir (Heras et. al.2008, İnt. Ky. 7). Ayrıca biouyumluluk ve yüksek korozyon direncinden dolayı implant malzemesi olarak da tıp alanında kullanılmaktadır (Gil et. al 2006). Bu üstün özelliklerinin yanında düşük sertlik ve zayıf aşınma performansına sahip olmasından dolayı (Heras et. al.2008) AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerinin, çeşitli yüzey kaplama yöntemleri ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, farklı ortamlardaki korozyon ve aşınma davranışlarının iyileştirilmesi üzerine literatürde birçok çalışma yapılmıştır.

AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin, iki farklı proses içerisinde (60 °C de, 30 dakika %40'lık HNO₃ ve 60 dakika %15 lik H₂SO₄) pasifleştirme işleminden sonra %0,9 NaCl ve Ringer çözeltilerinde korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir. HNO₃ ile pasifleştirilmiş numunelerde korozyon direncinin daha da arttığı ve AISI 316 L östenitik

paslanmaz çeliğinin yüzeyindeki Mo içeriğinin arttığı, bunun yanında çukur korozyon direncinin de arttığı tespit edilmiştir (Parsapour et. al. 2007). HAP (Hidroksi apatit) kaplanmış AISI 316 L paslanmaz çeliğinin H₂SO₄ ve HNO₃ çözeltilerinde korozyon direncinin arttığı belirlenmiştir (Kannan et. al 2004 ve 2005). Nitrürlenmiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin %0,9 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal yöntemler ile gerçekleştirilen korozyon testlerinde korozyon direncinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu azalma, nitrürleme işlemi sırasında matristeki Cr'un, yüzeyde CrN'ü oluşturmasıyla, matristeki Cr oranının azalması olarak yorumlanmaktadır. Ayrıca nitrürlenmiş numunelerde bol miktarda çukur korozyonu meydana geldiği görülmüştür (Gil et. al. 2006). İki farklı nitrürlenme zamanında iyon nitrürlenmiş AISI 316 L östenitik korozyon hassasiyetleri 1M NaCl paslamaz çeliğinin çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir. 30 dakika nitrürlenmiş numunelerin korozyon direncinin, 6 saat nitrürlenmiş numunelere göre çok daha iyi olduğu ve kaplamasız numunelerin korozyon direncine yakın olduğu tespit edilmiştir (Nosei et. al.2008). Ark iyon kaplama yöntemiyle AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik üzerine Ti/TiN çok tabakalı filmler kaplanarak SBF sıvısında korozyon dirençleri elektrokimyasal yöntemlerle incelenmistir. Ti/TiN cok tabakalı numunelerin, kaplamasız ve TiN kaplanmış numunelere göre daha yüksek korozyon dirençlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Liu et. al.2006). Yüzeyine püskürtme yöntemiyle CrB₂ kaplanılan AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin 1M HCl çözeltisinde mükemmel korozyon direnci gösterdiği belirlenmiştir (Jordan et. al. 2005). AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin sürtünme katsayısı 0,7-0,9 iken, nitrürlenmiş numunelerde 0,6-0,8 ve plazma nitro karbürleme yapılmış olan numunelerde ise 0,4-0,5 sürtünme katsayısı tespit edilmiştir. Nitrokarbürleme işlemi ile sürtünme katsayısı ve abrazif aşınma özellikleri önemli derecede azalmıştır (Chang et. al. 2003). Ayrıca nitrürleme sıcaklığı ve süresinin artmasıyla aşınma direnci artmaktadır(Yetim vd. 2008).

Yapılan literatür araştırmasında, AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin korozyon ve aşınma davranışlarına borlama işleminin etkisi üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmada, AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin korozyon direncinin iyi olmasına rağmen, dezavantajı olan düşük sertlik ve zayıf aşınma performanslarının (Heras et. al. 2008) borlama işlemi ile geliştirilmesi

3

amaçlanmıştır. Bu çalışmada kutu borlama yöntemi ile borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik malzemelerinin, farklı ortamlardaki (1M HCl, %0,9 NaCl, 1M NaOH ve Simule Body Fluid) korozyon ve aşınma özellikleri mikroyapısal ve elektrokimyasal analizlerle belirlenmiştir. Bor kaplanmış ve kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin korozyon ve aşınma özellikleri birbirleriyle kıyaslanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çelik, 1913 yılında, tüfek namluları için çeşitli metallerin birleştirilmesi sonucunda metallerin bazılarının paslanmaya karşı dirençli olduklarını fark eden Harry Brearley tarafından keşfedilmiştir. Bu çelikler, içerisinde ağırlıkça en az % 12 oranında krom (Cr) içeren demir esaslı alaşımlar olarak tanımlanmaktadır. Yüzeylerinde oluşan ince ve yoğun krom oksit tabakası, korozyona karşı yüksek dayanım sağlar ve oksidasyonun daha derine doğru ilerlemesini engeller (Çamlıdere 1999, Yeyen 2006, Soncu 2008, Ok 2009). Mekanik özellikler açısından diğer ticari çeliklerden pek farklılık göstermeyen paslanmaz çeliklerin yüksek maliyetlerine karşın, pratikte çok yaygın olarak kullanılmalarının ana nedeni, yüksek korozyon direncine sahip olmalarıdır (Tekin 1999, Yeyen 2006, Ertek 2006, Ok 2009).

Alaşımsız ve az alaşımlı çelikler korozif etkilere dayanıklı değillerdir. Bileşimlerinde en az %12 krom bulunanlar ise yüzeylerine kuvvetle bağlanan çok ince bir oksit tabakasından dolayı pasifleşir; yani indirgeyici olmayan ortamlarda korozyona karşı direnç kazanırlar. Ancak bu çeliklerde krom karbür oluşursa α veya ∂ kafesi içinde çözünmüş olan krom miktarı % 12'lik sınırın altına düşebilir. Böylece korozyona dayanıklılık özelliği kaybolur. Dolayısıyla çelik bileşimindeki karbon oranı yükseltildikçe, krom miktarı artırılmalı veya karbür yapma eğilimi kromdan fazla olan belirli elementler katılarak krom karbürün meydana gelmesi engellenmelidir (Yeyen 2006, Ok 2009).

Paslanmaz çeliklerdeki başlıca alaşım elementleri önem sırasına göre krom, nikel, molibden ve mangandır. Bunlardan öncelikle krom ve nikel, içyapının ferritik veya östenik olmasını belirler (Uysal 2006).

Paslanmaz çeliklerin geniş uygulama alanları vardır. Bu uygulama alanları; nükleer reaktör kanalları, ısı değiştiricileri, yağ endüstrisinde kullanılan borular, kimyasal

5

uygulama ve kağıt endüstrisi bileşenleri, nükleer santrallerde kullanılan fırın ve kazan parçaları vb. dir. Paslanmaz çelik ürünleri için ana uygulama alanları önem sırasına göre Çizelge 2.1'de verilmiştir (Soncu 2008).

Çizelge 2.1 Paslanmaz çelik ürünlerinin kullanım oranlarına göre uygulama alanları (Soncu 2008).

Ţ	Yüzdeleri	
	Kimya ve güç endüstrileri	34
Endüstriyel	Yiyecek ve meşrubat endüstrisi	18
ekipmanlar	Nakliye	9
-	Mimari uygulamalar	5
Tüketici malları	Ev aletleri	28
	Küçük elektronik cihazlar	6

Paslanmaz çeliklerin; Çizelge 2.1'de belirtilen uygulama alanlarının bazıları hem yüksek sıcaklıklarda hem de düşük sıcaklıklarda kullanılabilir. Östenitik paslanmaz çelikler her iki uygulama tipinde de uygun sonuçlar vermektedir (Soncu 2008).

2.1.1 Paslanmaz Çeliklerin Dünyadaki Durumu

Paslanmaz çeliğin kullanımı her ülkenin refah seviyesi ile büyük ölçüde doğru orantılıdır. Paslanmaz çelik malzeme tüketimi, gelişmiş ülkelerde yıllık en yüksek artış hızına sahip ürünlerden bir tanesidir. 1950'li yılların başında 1 milyon ton civarında olan dünya paslanmaz çelik üretimi, 20. yüzyılın sonunda 20 milyon tona ulaşmıştır. 2010 yılında dünya paslanmaz çelik üretiminin 30 milyon tona yükseleceği tahmin edilirken 2007 yılının ilk yarısında paslanmaz çelik üretiminde düşüş başlamıştır (İnt. Ky.3). Kişi başına paslanmaz çelik tüketimi, gelişmiş ülkelerde 6,5-7 kg iken ülkemizde 1,5 kg civarındadır (Çamlıdere 1999, Doruk 2005). Uluslararası Paslanmaz Çelik Torumu'nun verilerine göre Şekil 2.1'de dünya paslanmaz çelik üretiminin değişimi görülmektedir. Dünyada paslanmaz çelik üretimi 2006 yılına kadar sürekli bir artış göstermektedir. Ancak ülke iç piyasalarında hammadde üretiminde fiyatların dalgalanması ve dünya çapında ekonomik krizin ortaya çıkmasıyla 2007 yılından itibaren paslanmaz çelik üretimi miktarında düşüş görülmektedir (İnt. Ky.1, İnt. Ky.3).



Şekil 2.1 Yıllara göre paslanmaz çelik üretimi (İnt.Ky. 1).

Dünyadaki paslanmaz çelik üretiminin muhtelif bölgelere göre dağılımı Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.2 Dünyadaki paslanmaz çelik üretiminin muhtelif bölgelere göre dağılımı (İnt. Ky 1).

Asya bölgesinde Çin göz ardı edildiğinde 2008 yılında üretim miktarı 10,3'lük bir düşüşle 8,1 milyon ton olmuştur. Günümüzde Çin ve diğer Asya ülkeleri dünya paslanmaz çelik arzının sırasıyla % 31 ve % 27'lik hisselerine sahiptir. Son yıllar içerisinde Çin, paslanmaz çelik üretiminde büyük bir büyüme göstermiştir. Fakat 2008 yılında % 3,6'lık bir düşüşle üretim tonajını 6.943 tona düşürmüştür. Çin şirketleri arasında TISCO, 1,8 milyon ton paslanmaz çelik üretimiyle ilk sırada yer almaktadır. TISCO şirketi Çin'deki ihracatın % 41,2'lik payına sahiptir. Batı Avrupa Bölgesi ve

Afrika'da 2008 yılında üretim tonajı % 4,8'lik bir düşüşle 8,3 milyon ton olarak rapor edilmektedir. Amerika'da % 11,1 azalmayla 2,3 milyon ton paslanmaz çelik üretimi yapılmıştır. Doğu ve Orta Avrupa'da % 8,6'lık bir düşüşle 333 000 ton üretim yapılmıştır. Son birkaç yıldır dünya paslanmaz çelik üretimde çeşitlilik olarak bir hayli değişiklikler görülmektedir. Nikel fiyatlarının 2006 ve 2007 yıllarında artması daha az nikel içeren çeliklerin üretilmesine doğru insanları değişikliğe yöneltmiştir. Krom ve krom-manganezli paslanmaz çelik üretimi de önemli bir seviyeye çıkmıştır. Şekil 2.3'te paslanmaz çelik 200, 300 ve 400 serilerinin dünya paslanmaz çelik üretimindeki payları verilmektedir (İnt. Ky. 1).



Şekil 2.3 Dünya paslanmaz çelik üretiminde muhtelif paslanmaz çelik serilerinin payları (İnt. Ky.1).

Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde, binaların tesisatlarında bile paslanmaz çelik boru kullanım oranı çok yüksek seviyelere ulaşmıştır. Çelik boru kullanımı, sanayileşmiş ülkelerde ortalama % 3,5 iken, bu oran % 10 seviyelerine hızlı bir şekilde yükselmiştir. Paslanmaz çelik malzemeler ilk yatırım tutarlarını yükseltmesine rağmen uzun vadede çok büyük tasarrufa imkan vermektedir. Örneğin; teorik olarak paslanmaz sactan ve profilden inşa edilen bir geminin maliyeti % 30 oranında artacak; ancak işletme maliyeti ve ekonomik ömrünün uzaması bu artan yatırımı rahatlıkla amorti edecektir (Doruk 2005).

2.1.2 Paslanmaz Çeliklerin Türkiye'deki Durumu

Batı Avrupa'da ülkemiz ile aynı nüfusa sahip ülkelerde paslanmaz çelik tüketimi ülkemizin yaklaşık olarak on katı kadardır. 1990'dan beri ülkemizde 65.000 ile 85.000 ton arasında değişen miktarlarda paslanmaz çelik tüketilmektedir. Bu miktar, dünya tüketiminin % 0,5'ine karşılık gelmektedir. Ülkemiz, AB'nin dışında Avrupa kıtasındaki en önemli tüketicidir. Milli geliri veya kişi başına geliri göz önünde bulundurulursa belki de ülke tüketiminin beklenenden yüksek olduğunu söylersek yanlış olmayacaktır (Doruk 2005). Ülkemizde bilindiği gibi gerek yassı gerekse uzun mamul (profil, çubuk vs.) paslanmaz çelik üretimi yoktur. Ülkemiz paslanmaz çelik konusunda tamamen yurt dışına bağımlıdır (Fırat 1998). Ancak Türkiye, 2002 yılında, dünya demir-çelik üreticisi ülkeler sıralamasında 11. büyük üretici olmuştur. Ülkemiz demir ve çelik üretiminde birikim ve deneyim sahibidir. Türkiye için paslanmaz çelik üretimi kritik bir teknolojidir (Kayır 2003, Doruk 2005).

Türkiye'de Demir Çelik Sektörü ve Paslanmaz Çelik Üretimi değerlendirilmeye çalışılarak, paslanmaz çelik üretimi konusunda ülkemizin güçlü ve zayıf yönleri, fırsat ve tehditleri Çizelge 2.2'de sunulmuştur. Bu çizelgede görüldüğü gibi ülkemizin güçlü yönleri ve paslanmaz çelik üretiminin yaratacağı olanaklar, ekonomik faydalar ve istihdam oldukça fazladır. Buna göre mevcut demir çelik tesislerinin paslanmaz çelik tesislerine esnek bir biçimde dönüştürülmesiyle bu olanaklardan faydalanma imkanlarını genişleyecektir. Paslanmaz çelik üretimiyle bir yandan demir çelik sektörümüze rekabet gücü kazandırılacak; diğer yandan da mevcut istihdam korunacak ve ek istihdam yaratılmış olacaktır (Kayır 2007).

Çizelge 2.2 Türkiye'de Demir Çelik Sektörü ve Paslanmaz Çelik Üretiminin Değerlendirilmesi (Kayır 2007).

Ti	irkiye'nin Güçlü Yönleri	Türkiye'nin Zayıf Yönleri
•	Türkiye Demir çelik üretiminde birikim ve deneyim sahibidir. Uluslar arası standartlarda üretim yapmaktadır. Dünya Demir çelik üretiminde 11. sıradadır. Kaliteli, yüksek tenörlü kromit rezerv- lerimiz vardır. Turgutlu–Çaldağ'da Nikel-Kobalt rezerv- lerimiz vardır.	 Düşük alaşımlı çelik üretimi tecrübesi Paslanmaz çelik yatırım finasmanı
Türkiye'nin Fırsatları		Türkiye'ye Yönelik Tehditler
• • • • • • • • •	Paslanmaz çelik üretiminin mevcut demir çelik tesislerinde gerçekleşmesi durumunda daha az finansman yeterli olacaktır. Mevcut demir çelik tesislerinde katma değeri yüksek ürünler üretilecek. Gençlere yeni isdihtam olanakları yaratmak. Paslanmaz çelik ihtiyacının karşılanması. Dış ödemeler dengesini iyileştirmek. Dünya Demir çelik sektöründe rekabet üstünlüğü sağlamak ve etkinliğini artırmak. Paslanmaz çelik teknolojisini öğretmek ve	 Enerji ve demir cevheri fiyatlarındaki yükselişler. Dünyada demir çelik sektöründeki birleşmeler. Büyük Demir-Çelik üreten ülke ve üreticilerin yüksek talepleri sonrası demir cevheri ve kömürde oluşan spekülasyonlar ve fiyat artışları. Çin'in demir çelik üretiminde dünya lideri ve demir çelik ihracatçısı olması.

2.1.3 Paslanmaz Çeliklerin Sınıflandırılması

Paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri değiştirilerek farklı özelliklerde alaşımlar elde edilebilir. Krom miktarı yükseltilerek veya nikel, molibden gibi alaşım elementleri katılarak korozyon dayanımı artırılabilir. Bunun dışında bakır, titanyum, alüminyum, silisyum, niyobyum, azot, kükürt ve selenyum gibi elementlerin eklenmesi ile korozyon dayanımına ek olarak başka özellikler de kazandırılabilir. Böylece tasarımcılar ve imalatçılar değişik kullanım amaçları için en uygun paslanmaz çeliği seçebilirler. Paslanmaz çeliklerde iç yapıyı belirleyen en önemli alaşım elementleri, önem sırasına göre krom, nikel, molibden ve mangandır. Bunlardan öncelikle krom ve nikel iç yapının ferritik veya östenitik olmasını belirler (Şekil 2.4) (Ok 2009).



Şekil 2.4 Değişik paslanmaz çelik türleri için nikel ve krom miktarları (Ç.S:Çökelme Sertleşmesi uygulanabilen alaşımlar) (Odabaş 2004, Ertek 2006, Korg 2007).

Paslanmaz çelikler iç yapılarına göre beş ana grupta toplanırlar:

- Ferritik paslanmaz çelikler
- Martenzitik paslanmaz çelikler
- Östenitik paslanmaz çelikler
- Ferritik-Östenitik (dubleks) paslanmaz çelikler
- Çökeltme sertleşmesi uygulanabilen paslanmaz çelikler (Soncu 2008).

Endüstride en yaygın olarak kullanılanlar östenitik ve ferritik çelikler olup, kullanımları tüm paslanmaz çelikler içinde % 95'e ulaşır.

2.1.3.1 Ferritik Paslanmaz Çelikler

Bileşiminde korozyon direncini sağlaması için yeterli düzeyde krom (% 16-30) veya kromun yanında yüksek sıcaklıklarda östenit oluşumunu önleyici Al, Nb, Mo ve Ti gibi ferrit yapıcı elementler içeren Fe-Cr-C alaşımlarına ferritik paslanmaz çelikler denir. Ferritik paslanmaz çelikler, ilk geliştirilen paslanmaz çelik türü olarak endüstride oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir. Ferritik paslanmaz çelikler, paslanmaz çelik ailesinin önemli bir grubunu oluşturmaktadır. Kromun dar bir östenit alanı oluşturması, diğer bir değişle ferritik yapıyı kararlılaştırması sebebiyle bu çelikler hiçbir dönüşüme

uğramadan ya da kısmen dönüşüme uğrayarak sıvı faza kadar ısıtılabilirler. Dönüşüme uğramadıklarından ısıl işlemle sertleştirilmeleri veya normalleştirme tavlamasıyla tane küçültülmesi mümkün değildir. Ferritik paslanmaz çelikler, HMK yapıya sahip olduklarından dolayı nispeten yüksek akma sınırına ve her sıcaklıkta oldukça iyi magnetik özelliklere sahiptir. Ayrıca soğuk ve sıcak haddelenebilirliği, maksimum süneklik, tokluk ve korozyon dirençleri yalnız normalize hallerinde çok iyidir. Korozyon dirençleri, martenzitik paslanmaz çeliklere göre çok daha mükemmeldir (Keleşoğlu 1993, Fırat 1998, Erdoğan 2000, Philip 2003).

Ferritik paslanmaz çeliklere Mo elementinin ilave edilmesi, korozyona karşı direncinin artmasını sağlar. Nb ve Ti ise, çelikte erimiş halde bulunan C ve N gibi elementlerin ferritik yapı içinde çözünürlüklerinin oldukça düşük olmasına, bu malzemelerin sünek-gevrek geçişinin çok dar bir sıcaklıkta oluşmasına neden olur, C ve N'nin oranlarını düşürerek taneler arası korozyona karşı çeliği kararlı hale getirir (Fırat 1998). Ferritik paslanmaz çelikler klorürlü ortamlardaki gerilmeli korozyon çatlamasına karşı oldukça dayanıklıdır (Doruk 2005, Soncu 2008).

Ferritik paslanmaz çelikler, pahalı ve stratejik bir element olan nikel içermemelerinden dolayı östenitik paslanmaz çeliklere göre daha ucuzdur. Çizelge 2.3'de yaygın olarak kullanılan ferritik paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri verilmiştir. Ferritik paslanmaz çelikler oldukça parlak ve dekoratif görünüşe sahiptirler. Bu tür paslanmaz çelikler dünya paslanmaz çelik tüketiminde östenitik paslanmaz çeliklerden sonra % 30'luk bir payla ikinci sırada yer almaktadır (Fırat 1998, Soncu 2008).

% Kimyasal Bileşimleri							
AISI	Cr	С	Мо	Al	Diğerleri		
405	13	0,08		0,2			
409	11	0,08			Ti 6XC		
430	17	0,12					
434	17	0,12	1				
436	17	0,12	1		Nb 5XC		
442	20,5	0,20					
446	25	0.20					

Çizelge 2.3 Ferritik paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri (Erdoğan 2000, Eren

2005).

Ferritik paslanmaz çelikler kolaylıkla soğuk şekillendirilerek, sac ve levha haline getirilebilmektedir. Atmosferik korozyona iyi direnç göstermelerinden dolayı mimaride, iç ve dış dekorasyonda; temizlik ve sterilizasyon maddelerinin korozif etkisine dirençleri ile toplu yaşam yerlerinde; mutfak tezgahları ve aletlerinin, yemek kaplarının, çamaşır ve kurutma makineleri kazanlarının, gıda endüstrisinde depolama kaplarının, sıcak su, süt ve bira tanklarının imalatında; ayrıca otomobil şase parçalarında, egzoz elemanlarında ferritik paslanmaz çelikler kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan ferritik paslanmaz çelik türleri 405-430'dur (Kaluç 1989, Erdoğan 2000).

2.1.3.2 Martenzitik Paslanmaz Çelikler

Martenzitik paslanmaz çelikler, % 11,5-18 Cr içeren normal karbonlu çeliklerdir. Nispeten diğer çeliklere göre daha az Cr içermeleri sebebiyle korozyon dirençleri daha azdır (Doruk 2005). Ancak ısıtma-soğutma esnasında dönüşüme uğraması sayesinde ve yüksek karbon oranı nedeniyle havada soğutmada bile martenzit oluşur. Oluşan martenzit, klasik çeliklerdeki gibi gevrek ve yüksek dayanıma sahiptir. Menevişleme işlemi ile bir miktar tokluk elde edilmektedir. Bu çeliklerin ısıl işleminde dikkat edilmesi gereken önemli konulardan birisi, düşük ısıl iletkenlikleri nedeniyle ısıtma ve soğutma sırasında sıcaklık gradyantının oluşması ve bunun sonucunda oluşan çatlamalardır. Bu yüzden ısıtma kademeli olarak yapılmalıdır. Soğutma havada veya yağda yapılabilir. Yağda soğutma sonucunda daha iyi korozyon direnci ve tokluk elde edilir. Fakat çatlama riski yüksektir (Fırat 1998, Yeyen 2006).

AISI normuna göre 4xx serisi şeklinde sembolize edilen martenzitik paslanmaz çelikler, DIN ve TSE standartlarına göre de yüksek alaşımlı çelikler grubuna girer ve X10Cr13, X105CrMo17 şeklinde gösterilirler. Martenzitik paslanmaz çelikler kalite olarak X10Cr13 (403), X15Cr13 (410), X12CrS13 (416), X20Cr13 (420), X90CrMoV18 (440 B) gösterilmektedir. 410, 416 ve 430 martenzitik paslanmaz çelikler düşük karbon içerir. 440 A, 440 B ve 440 C ise yüksek karbonlu martenzitik paslanmaz çelik alaşımlarıdır (Doruk 2005). Bu çelikler bıçaklar, ameliyat aletleri, mil ve pim yapımında kullanılırlar. 403 ve 416 martenzitik paslanmaz çelikleri türbin kanatları ve korozyona dirençli döküm parçalarında en yaygın olarak kullanılmaktadır (Fırat 1998, Philip 2003).

Martenzitik paslanmaz çelikler manyetiktirler, zorluk göstermeksizin soğuk haddelenebilirler, hava ve kimyasal etkilere karşı iyi direnç gösterirler. Östenitik ve ferritik paslanmaz çelikler kadar olmasa da arzu edilen sıcaklıklardan itibaren sertleştirildikten sonra çok iyi korozyon direncine sahip olurlar. 815 °C'ye kadar paslanmazlık özelliklerini korurlar, ancak uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kaldıkları zaman hafif korozyon başlangıcı olmasından dolayı endüstride sürekli olarak 700 °C'nin üzerinde kullanılmamaktırlar (Kocabekir 2006).

2.1.3.3 Östenitik Paslanmaz Çelikler

Biçimlendirme, mekanik özellikler ve korozyon dayanımı bakımından çok uygun bir kombinasyona sahip olan östenitik paslanmaz çelikler, kullanım alanı ve alaşım çeşitliliği açısından paslanmaz çelik üretiminin yaklaşık olarak % 80-90'ını oluşturmaktadır (Doruk 2005, Türkyılmazoğlu 2006). Bu çelikler hem oda sıcaklığında, hem de yüksek sıcaklıklarda yüzey merkezli kübik (YMK) kafese sahip oldukları ve östenitik iç yapılarını koruduklarından, normalleştirme ve sertleştirme ısıl işlemi yapılamaz. Manyetik olmayan bu çeliklerin, tavlanmış halde süneklikleri, toklukları ve şekillendirilebilme kabiliyetleri düşük sıcaklıklarda bile mükemmeldir. Mekanik dayanımları ancak soğuk şekillendirme ile artırılabilmektedir (Türkyılmazoğlu 2006, Ok 2009).

Paslanmaz çeliğin bileşiminde yeterince nikel bulunduğundan, malzemenin iç yapısı oda sıcaklığında dahi östenitik olmaktadır. Östenitik paslanmaz çelikler % 16-25 Cr, % 10-24 Ni+Mn, % 0,4'e kadar C içermektedir. Sürünme dayanımı ve taneler arası korozyonu minimum seviyeye düşürmek için düşük miktarda Mo, Ti, Nb ve Ta gibi diğer alaşım elementleri katılmaktadır. Cr ve Ni+Mn oranları arasındaki denge % 90-100 östenitten oluşan bir mikroyapının elde edilebileceği şekilde oluşturulmuştur. Bu alaşımlar, geniş bir sıcaklık aralığında sahip oldukları yüksek tokluk ve yüksek
dayanım değerlerini ön plana çıkarmakta olup, 540 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda oksidasyona karşı iyi dayanım gösterirler (Doruk 2005, Yeyen 2006, Türkyılmazoğlu 2006, Korg 2007).

Ayrıca östenitik paslanmaz çelikler, karbonlu çeliklere göre daha yüksek termal genleşme katsayısına, elektrik direncine ve daha düşük ergime noktasına, termal iletkenlik katsayısına sahiptirler. Korozyon dirençleri bakımından karşılaştırdığımızda; östenitik krom-nikelli paslanmaz çeliklerin korozyon direnci, martenzitik ve ferritik kromlu paslanmaz çeliklerden daha yüksektir. İç yapının östenitik olması, geçiş sıcaklığı altında görülen gevrekleşmeyi ortadan kaldırır. Gerek sıfır altı (-270 °C'ye kadar) ve gerekse yüksek sıcaklıklardaki korozyon dirençleri, mekanik özelliklerinin üstünlüğü, bu çelik grubunun birçok alanda rakipsiz bir yapı çeliği olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır (Doruk 2005).

Östenitik krom-nikelli paslanmaz çelikler genellikle nemli ortamlarda kullanılır. Çelikte yüksek nikel içeriği, gerilmeli korozyon çatlamasına karşı riski azaltır. Katılan alaşım elementlerinin miktarına bağlı olarak bu çeliklerin, genel korozyona, çukur ve aralık korozyonuna dirençleri, artan molibden ve krom ile artar. Östenitik paslanmaz çelikler, soğuk haddelenmiş veya çekilmiş halde yüksek mukavemetli ve yüksek korozyon dirençli çeliklerdir (Doruk 2005, Yeyen 2006, Ok 2009).

En yaygın östenitik paslanmaz çelik türü 304 ve 316 tipleri gibi 300 serisi alaşımlardır. Yaygın olarak kullanılan bazı östenitik paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri Çizelge 2.4'de verilmiştir (Kocabekir 2006).

ASTM		Kimyasal Bileşim, %								
	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Мо	Ν	Diğer
201	0,15	5,5-7,5	1,00	0,06	0,03	16-18	3,5-5,5	-	0,25	-
304	0,08	2,00	1,00	0,045	0,03	18-20	8-10,5	-	-	-
304L	0,03	2,00	1,00	0,045	0,03	18-20	8-12	-	-	-
304LN	0,03	2,00	1,00	0,045	0,03	18-20	8-12	-	0,1-0,16	-
316	0,08	2,00	1,00	0,045	0,03	16-18	19-22	2-3	-	-
316 L	0,03	2,00	1,00	0,045	0,03	16-18	10-14	2-3	-	-
316 LN	0,03	2,00	1,00	0,045	0,03	16-18	10-14	2-3	0,1-0,16	-

Çizelge 2.4 Östenitik paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri (Kocabekir 2006).

Bu çeliklerin yaygın kullanım alanları;

- 1-Bilgisayar disket sürücüleri, kapakları ve yayları,
- 2-Mutfak lavabosu,
- 3-Yemek hazırlama ekipmanları,
- 4-Mimari uygulamalar,
- 5-Bilgisayar klavyesi ve tuşlarının yayları,
- 6-Kimyasal gübre hazırlama ekipmanlarıdır (Doruk 2005).

Östenitik paslanmaz çelikler, mikroyapıdaki östenitin kararlı hale gelmesine göre kararlı ve yarı kararlı östenitik çelikler olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Kararlı östenitik çeliklerin mikroyapıları soğuk deformasyondan sonra östenitik olarak kalmaktadır. Yarı kararlı östenitik paslanmaz çelikler ise soğuk deformasyonla belli bir düzevde martenzite dönüserek östenit-martenzit karısımından bir yapı oluşturmaktadırlar (Yeyen 2006). Oda sıcaklığında yarı kararlı (AISI 301 tipi) ve kararlı (AISI 304 tipi) östenitik paslanmaz çeliklerin pekleşme davranışları arasındaki fark Şekil 2.5'de görüldüğü gibi mühendislik gerilim-gerinim eğrisiyle ifade edilmektedir (Korg 2007). AISI 304 tipinde normal pekleşme davranışı sergilemekte ve gerilimin uygulandığı süreçte normal pekleşmeye işaret eden parabolik bir eğri sergilemektedir. Buna karşın AISI 301 tipinde yaklaşık % 10-15 deformasyondan sonra hızlandırılmış bir pekleşme davranışı göstermektedir. Bu davranış, kararsız östenit yapıdan, martenzit yapıya dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Yeyen 2006).



Şekil 2.5 AISI 301 ve 304 çeliklerinin çekme eğrileri (Korg 2007).

Karbon içeriğindeki küçük bir değişikliğin akma dayanımı üzerine etkisi AISI 304 ve AISI 304 L alaşımlarının akma dayanımları birbirleri ile karşılaştırılarak görülebilir. Çizelge 2.5'e göre; yaklaşık % 0,08 C içerikli AISI 304 östenitik paslanmaz çelik 241 (N/mm²) akma dayanımına sahip iken, daha düşük % 0,03 C içerikli AISI 304 L östenitik paslanmaz çeliğin akma dayanımı 207 (N/mm²)'dir.

		Çekme	Akma		Kesit	
Çelik	Isıl İşlem	Dayanımı	Dayanımı	Uzama	Daralması	Sertlik
Türü	Şartı	(N/mm^2)	$\%0,2(N/mm^2)$	(%)	(%)	(Rockwell)
201	Tavlı	793	379	55	-	B90
201	Tam Sertleştirilmiş	1275	965	4	-	C41
301	Tavlı	758	276	60	-	B85
301	Tam Sertleştirilmiş	1275	965	8	-	C41
304	Tavlı	586	241	55	65	B80
304L	Tavlı	552	207	55	65	B76
316	Tavlı	586	241	55	70	B80
316 L	Tavlı	538	207	55	65	B76
316F	Tavlı	586	241	55	70	B80
317	Tavlı	620	276	50	55	B85
317L	Tavlı	586	241	50	55	B80

Çizelge 2.5 Östenitik paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri (Metals Handbook 1998).

2.1.3.4 Dubleks Yapılı Paslanmaz Çelikler

Çift fazlı bir iç yapıya sahip ferrit taneleri içinde östenit veya östenit taneleri içinde ferrit içeren bu tür paslanmaz çelikler, östenitik paslanmaz çeliklere çekici bir alternatif olarak geliştirilmiştir (Ok 2009). Çizelge 2.6'da görüldüğü gibi yüksek oranda krom (% 18-28), orta miktarda nikel (% 4,5-8) ve molibden (% 2,5-4) içermektedirler (Türkyılmazoğlu 2006). Böylece östenitik çeliklere kıyasla daha iyi gerilme korozyonu dayanımına, ferritik çeliklerle kıyaslandığında ise daha iyi tokluk ve sünekliğe sahiptirler. Ayrıca iki fazın bir arada bulunması halinde tavlanmış durumda bile 550 ile 690 MPa akma dayanımı gösterirler ki, bu değer, fazların tek başına bulunduğu türdeki çeliklerin akma dayanımın yaklaşık iki katıdır (Doruk 2005, Kocabekir 2006, Türkyılmazoğlu 2006).

ASTM	%C	%Cr	%Ni	%Mo
329	0,02	25	5	1,5
S31803	0,02	22	5,5	3
S32750	0,02	25	7	4

Çizelge 2.6 Dubleks paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimi (İnt. Ky.2).

Modern dubleks paslanmaz çelikler ısıl işlem görmüş hallerinde -50 °C'nin altında tokluk kaybına uğrarlar. Zira bu çeliklerde ferrit fazının bulunması sonucunda çentik darbe eğrisinde düşen sıcaklıkla birlikte sünek-gevrek geçiş sıcaklığı da düşmektedir. 475 °C gevrekliği ile birlikte dubleks paslanmaz çeliklerinin kullanım sıcaklıklarını da sınırlayıcı etkide bulunur. Dolayısı ile de bu tür çelikler -50 °C ile 280 °C sıcaklıkları arasında mekanik özelliklerini çok iyi korurlar. Kaynak edilebilirlikleri ve karşılaştırılabilir fiyatları da buna eklenirse günümüzün vazgeçilmez bir paslanmaz çelik türü ortaya çıkmaktadır (Ok 2009).

Dubleks alaşımlar, klorlu gerilmeli korozyon çatlamasına bağışıklılığının yanında yüksek dayanım da sunar ve bazı ortamlarda 300 serisi türlerin çukurcuk ve aralık korozyon direnciyle aynı ya da daha iyidir. Kimyasal ve diğer tesislerde östenitik paslanmaz çeliklerin yıllardır süren başarısızlığının en önemli nedeni, klorda gerilmeli korozyon çatlamasını teşviklemesidir. Bu problem, yaygın olarak 300 serisi paslanmaz çeliklerde görülür. Fakat yapılan deneyler, nikel oranı % 5'e düşürüldüğünde ferritik-östenitik dubleks yapının klorda çatlamaya karşı daha büyük direnç sağladığını göstermektedir. Mevcut ticari kaliteler % 22-26 krom, % 4-7 nikel, azami % 4,5 Mo, yaklaşık % 0,7 bakır ve tungsten ile % 0,08-0,35 azot içerirler (Kocabekir 2006);

Dubleks yapılı paslanmaz çelikler, gerilmeli korozyona karşı yüksek dayanıklılığa sahiptir. Klor iyonunun bulunmadığı ortamlarda daha yüksek korozif dayanım gösterirler. Östenitik ve ferritik paslanmaz çeliklere göre daha yüksek mekaniksel dayanıma sahiptirler. İyi kaynak ve şekillendirme kabiliyetine sahiptirler. Bu tür paslanmaz çelikler üstün özelliklerinden dolayı değişik biçim ve boyutlarda endüstrinin hizmetine sunulurlar. Dubleks paslanmaz çelikler korozyon direnci ve dayanımının çok iyi bir kombinasyonu olarak deniz suyu, tuzlu su ve seyreltik asitli ortamlar için valf endüstrisinde ve pompalarda kullanılmaktadır. Isı eşanjörü, petrol, gaz ve deniz suyu boruları ile bağlantı elemanlarında, deniz petrol platformlarında, basınçlı kaplarda,

döküm pompa ve vana gövdelerinde, gemi pervanesi ve parçalarının yapımında, jeotermal uygulamalarda, kimyasal teçhizat imalatında, arıtma tesislerinde büyük çapta kullanılmaktadırlar (Kocabekir 2006). Ayrıca dubleks paslanmaz çelikler korozyon direnci ve mekanik özelliklerinin iyi olmasından dolayı yıllardır yağ ve gaz endüstrisinde, deniz altından geçen boru hatlarında kullanılmaktadırlar (Türkyılmazoğlu 2006). En çok kullanılan türü EN 1.4460 (AISI 329) türüdür. Bu çelikler sıcak yırtılma eğilimi göstermezler. Yaygın olarak kullanılan östenitik-ferritik paslanmaz çelik türleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Yaygın olarak kullanılan östenitik-ferritik paslanmaz çelik türleri (Doruk 2005).

ASTM	EN 10088 Malzeme No	EN 10088 Kısa adı
318	1.4462	X2CrNiMoN 22-5-3
329	1.4460	X2CrNiMoN 27-5-2

2.1.3.5 Çökelme ile Sertleştirilmiş Paslanmaz Çelikler

Çökelme sertleşmesi ilke olarak alaşımı çözeltiye alma tavından sonra uygulanan hızlı soğutmayı izleyen bir yaşlandırma işlemidir. Çökelme sertleşmeli paslanmaz çelikler, bakır, molibden, niyobyum, titanyum ve alüminyum gibi alaşım içeren, bu elementlerin bir veya birkaçının etkisi ile çökelme sertleştirmesi gösteren Fe-Cr-Ni'li paslanmaz çelikler ailesinin bir grubudur (Fırat 1998, Kocabekir 2006). Belirtilen alaşım elementleri, çözeltiye alma tavlaması sırasında çözünür ve yaşlandırma işlemi sırasında da çok küçük zerrecikler halinde çökelerek matrisin sertlik ve dayanımını arttırırlar (Kocabekir 2006). Bu paslanmaz çelik grubunun ana iç yapısı östenitik, yarı-östenitik veya martenzitik olabilir (Metals Handbook 1998, Türkyılmazoğlu 2006).

Korozyon dirençleri genellikle östenitik paslanmaz çeliklere benzer. Yapılan pekçok uygulamada korozyon direncinde önemli bir kayıp olmaksızın yüksek mekanik dayanımlara (1700 MPa) sahip paslanmaz çelikler elde edilebilir (Çizelge 2.8). Bu alaşımların çoğu yüksek sıcaklıklarda bile dayanım özeliklerini korurlar (Kocabekir 2006, Türkyılmazoğlu 2006). Malzeme bu durumda yumuşak olup, imalat işlemleri

uygulanabilir ve daha sonra tek kademeli bir düşük sıcaklık yaşlandırması ile sertleştirilebilir (Uysal 2006, Kayır 2007). Çökelme ile sertleştirilmiş paslanmaz çelikler, orta ila iyi derecede korozyon direncinin yanında çok yüksek mekanik dayanım gösteren manyetik çeliklerdir (Türkyılmazoğlu 2006).

Çizelge 2.8 Çökelme yoluyla sertleşebilen paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri (Metals Handbook 1998).

Çelik Türü	Isıl İşlem Şartı	Çekme Dayanımı (N/mm ²)	Akma Dayanımı %0,2(N/mm ²)	Uzama (%)	Kesit Daralması (%)	Sertlik (Rockwell)
PH13-8Mo	H 950	1517	1413	8	45	C 45
15-5 PH	H 900	1310	1172	10	35	C 44
15-5 PH	H 1150	931	724	16	50	C 32
17-4 PH	Çözelti Tav.	1034	758	10	45	C 33
17-4 PH	H 900	1379	1227	12	48	C 44
PH15-7Mo	Çözelti Tav.	896	379	35	-	B 88
17-10 P	Çözelti Tav.	613	255	70	76	B 82
17-10 P	H 1300	986	676	20	32	C 32
Custom 450	Tavlı	862	655	10	40	C 30
Custom 450	H 900	1241	1172	10	40	C 40

Günümüzde üretilen çökelme sertleşmeli paslanmaz çelikler, yüksek hızlı uçakların dış yüzeylerinde, füze gövdelerinde, deniz taşıtlarında, yakıt tanklarında, uçakların iniş takımlarında, pompalarda, millerde, somun, civata, pompa, vana şaftları, kesici aletler ve kavramalarda yaygın bir uygulama alanına sahiptir (Tülbentçi vd. 1989).

2.2 Borlama İşlemi

Borlama; demir ve demir dışı birçok alaşım ve seramik malzemelere uygulanabilen termokimyasal bir yüzey sertleştirme ısıl işlemidir (Çalık ve Özsoy 2002, Genel 2006). Bor kaplama, yüzeyde bileşik oluşturacak şekilde bor atomlarının difüzyonu olarak da bilinmektedir (Fichtl et. al. 1987, Allaoui et. al. 2006).

Borlama işlemi, yüzeyi iyi temizlenmiş malzemelere 700–1000 °C sıcaklık aralığında, 1-10 saat sürede katı, sıvı, gaz veya pasta gibi çeşitli ortamlarda uygulanabilmektedir (Genel 2006, Uslu vd. 2007). Borlama işlemi katı, sıvı ve gaz ortamında (Uslu vd. 2007) kullanılmasının dışında son teknolojik gelişmelerle birlikte plazma borlama ve plazma pasta borlama gibi yeni olan tekniklerde kullanılmaktadır (Campos et. al. 2006, Güneş vd. 2011). Ayrıca termo-kimyasal olmayan fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprey ve iyon biriktirme yöntemleri de borlama amacıyla kullanılan yöntemlerdir (Jordan et. al. 2005, Kayalı 2006).

Borlama, metal ve alaşımların yüzeylerinde sertlik oluştururken, aşınma direncini ve korozyon direncini artırır. Aynı zamanda bu özellikleri yüksek sıcaklıklarda korumak ve erozyon direncini de artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Borlama işlemi, endüstriyel olarak daha çok demir esaslı alaşımlara uygulanmaktadır (Genel 2006, Uslu vd. 2007).

2.2.1 Borlama İşleminin Avantajları ve Dezavantajları

Borlama işleminde karakteristik özelliklerin sayısı oldukça azdır. Bunlar arasında en önemlisi borür tabakasının çok yüksek sertlik (1450-3000 HV) ve ergime sıcaklığına sahip olmasıdır (Sinha 1991). Sade karbonlu çelikler üzerinde oluşturulan borür tabakalarının sertliği, diğer geleneksel sertleştirme yöntemleri olan sementasyon ve nitrasyona göre çok daha yüksektir. Borlama işlemi ile sertleştirilmiş takım çeliklerinin yüzey sertlikleri, elektrolitik sert krom kaplamaların ve tungsten karbürün sertlik değerlerine ulaşabilmektedir. Bor kaplanmış çeliklerin tipik yüzey sertlikleri ve diğer sert metallerle karşılaştırılması Çizelge 2.9'da verilmektedir (Sinha 1991, Şen 1997).

Malzeme	Mikrosertlik
	(Kg/mm ² veya HV)
Borlanmış yumuşak çelik	1600
Borlanmış AISI H13 çeliği	1800
Borlanmış AISI A2 çeliği	1900
Su verilmiş çelik	900
Su verilmiş ve temperlenmiş H13 çeliği	540-600
Su verilmiş ve temperlenmiş A2 çeliği	630-700
Yüksek hız takım çeliği BM42	900-910
Nitrürlenmiş çelik	650-1700
Sementasyonlu düşük alaşımlı çelik	650-950
Sert krom kaplama	1000-1200
TiN	2000
SiC	4000
B ₄ C	5000
Elmas	~10000

Çizelge 2.9 Borlanmış çeliklerin sertlik değerlerinin diğer işlemlerle ve sert malzemelerle karşılaştırılması (Şen 1997).

Borür tabakasının yüksek sertlik ve düşük sürtünme katsayısı değerlerine sahip olması, aşınma direncinin oldukça yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu özellikler, kalıp imalatında ana malzemenin işlenmesi sırasında kolaylık, maliyetinde ucuzluk ve orjinal yapıya göre mekanik özellikler açısından çok daha üstün özellikler sağlamaktadır (Şen 1997).

Borür tabakasının bazı avantajları aşağıda verilmiştir.

- Borür tabakasının sertliği yüksek sıcaklıklarda (550 °C-600 °C) korunmaktadır (Sinha 1991).
- Borlama, özellikle sertleşebilir birçok çelik grubuyla kıyaslanabilen, yüzey özelliklerinin elde edilebildiği bir işlemdir (Sinha 1991).
- Borlama işlemi, demir esaslı malzemelerin oksidan olmayan seyreltik asitlere karşı korozyon direncini ve bu malzemelerin erozyon dirençlerini artırmaktadır.
- Borlanmış yüzeyler çok yüksek sıcaklıklarda (850 °C) orta özellikte oksidasyon direncine ve oldukça yüksek ergimiş metal korozyon direncine sahiptir (Sinha

1991).

- Borlanan parça, oksidan ve korozif ortamlarda üstün bir yorulma ömrüne sahiptir (Sinha 1991).
- Borlama işlemi yağlayıcı kullanımını azaltmakta, soğuk birleşme eğilimini ve sürtünme katsayısını düşürmektedir (Şen 1997).

Bu özellikleri sebebiyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Sinha 1991). Borlama işlemi ile düşük alaşımlı çeliklerin, H₂SO₄, H₃PO₄ ve HC1 gibi asitlere karşı direncini artırmak mümkündür. Örneğin; borlanmış östenitik paslanmaz çeliklerin HCl asit ortamlarına karşı dayanıklılığı çok iyidir (Kayalı 2006).

Borlama işlemi, birçok avantajının yanında bazı sınırlamaları da beraberinde getirmektedir. Borlama işlemi esnek değildir. Borlama tekniğinin gaz ortamında sementasyon ve plazma nitrasyonu gibi diğer termokimyasal yüzey sertleştirme işlemlerine göre maliyeti daha yüksektir. Gaz karbürizasyonu ve plazma nitrasyonu daha esnek tekniklerdir. Bu teknikler, daha az işçilik ve daha düşük maliyet gerektirir. Ayrıca, bu işlemlerin kısa sürede ve daha kolay gerçekleşmesi borlamaya göre avantajlar sağlamaktadır. Bu sebeple, yüksek sertlik, dış ortamlara karşı yüksek aşınma direnci ve yüksek korozyon direncinin arzu edildiği durumlarda borlama işlemi tercih edilmektedir (Şen 1997).

Borlamaya tabi tutulan malzemelerde bor tabaka kalınlığının % 5-20'si oranında boyutsal olarak artış gözlenmektedir. Örneğin, 25 µm'luk bir tabaka kalınlığı, 1,25-6,25 µm'luk bir büyümeye neden olmaktadır. Bu kalınlık artışı borlanan malzemenin cinsine ve borlama şartlarına bağlıdır. Çok hassas toleranslarla çalışmak gerektiği zaman kaplamanın elmas takımlarla işlenmesi mümkündür. Fakat yüzeyin geleneksel tekniklerle işlenmesi kaplama tabakasında kırılmalara neden olmaktadır. Bu da kaplama kalitesinde bozulmalara ve çatlamalara yol açmaktadır (Şen 1997).

Genelde borlanmış alaşımlı çelik parçaların döner temaslı yorulma özellikleri, yüksek basınçlı yüzeylerde (2000 N) sementasyon ve nitrasyonla kıyaslandığı zaman çok

zayıftır. Borlamanın bu özelliği sebebiyle, dişli üretiminde bir sınırlama söz konusudur (Kayalı 2006).

2.2.2 Borlama Yöntemleri

Borlama işlemi teknolojide birçok yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler iki ana grupta toplanmaktadır.

- a) Termokimyasal yöntemler (kutu borlama, pasta borlama, sıvı borlama ve gaz borlama) (Sinha 1991),
- b) Termokimyasal olmayan yöntemler (fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprey kaplama vb. yöntemler) (Sinha 1991, Fichtl et. al. 1987).

Bu teknikler içerisinde en çok kullanılanları termokimyasal yöntemlerdir. Termokimyasal bor kaplama işlemi, sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak bor atomunun metale difüzyonuna dayanan bir kaplama yöntemidir (Sinha 1991, Fıchtl et. al. 1987). Termo-kimyasal bor kaplama yöntemleri dört ana grup altında toplanmaktadır (Şen 1997).

2.2.2.1 Kutu Borlama

Kutu borlama işlemi, borlanacak malzemenin toz karışımı şeklinde bor verici ortam içerisinde belirli sıcaklık (800-1100 °C arasında) ve sürelerde (1-8 saat) bekletilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Borlama işlemi, sıcaklığa dayanıklı (genellikle paslanmaz çelik) pota içerisinde, borlama yapılacak parçanın etrafi yeterli miktarda borlama tozuyla (Ticari Ekabor) kaplanarak gerçekleşir. Daha sonra üst kısma dolgu malzemesi (SiC, Ekrit vs.) doldurularak kapak, hava girişi engellenecek şekilde kapatılır (Şekil 2.6). Kutu borlama yöntemi kolay ve

emniyetli bir yöntemdir. Özel bir teknik gerektirmez (Martini et. al. 2004, Karslı 2005).



Şekil 2.6 Kutu borlama işleminin şematik görünümü (Yurtseven 2008, Bayça ve Şahin 2004).

Kutu borlamada işleminde katı bor kaynağı, dolgu malzemesi ve aktivatörler gibi çok farklı bor bileşenleri kullanılabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan bor kaynakları; bor karbür (B₄C), ferrobor ve amorf bordur. Ferrobor ve amorf bor çok iyi bor kaynakları olduklarından dolayı kalın borür tabakası oluştururlar. Katı ortamda bor sağlayıcıların bazı özellikleri Çizelge 2.10'da verilmektedir. Dolgu malzemesi olarak SiC ve Al₂O₃, aktivatör olarak NaBF₄, KBF₄, (NH₄)₃BF₄, NH₄Cl, Na₂CO₃, BaF₂ ve Na₂B₄O₇ kullanılmaktadır. Bu malzemelerin haricinde değişik ticari tozlar (örneğin ekabor tozu gibi) borlayıcı ortam olarak kullanılmaktadır (Şen 1997, Martini et. al. 2004, Karslı 2005).

Borlama maddesinin tane boyutu küçüldükçe temas yüzeyi artar. Temas yüzeyinin artması yayılımı kolaylaştırır, dolayısıyla borür tabakasının kalınlığı ve mikro sertliği artmaktadır (Meriç vd. 2000). Borlama, kaynaklı birleştirmelerde de başarı ile uygulanabilmektedir. AISI 1040 ve AISI 8620 çeliklerinde kaynaklı birleştirmelerde katı borlama yöntemi ile kaynak bölgesinde de yeterli miktarda borür tabakası elde edilmiştir (Meriç ve Şahin 2002).

Çizelge 2.10 Kutu l	borlama işleminde kullanılar	ı bor sağlayıcı	maddelerin bazı
	özellikleri (Graf ve Matush	cka 1977).	

Malzeme	Formül	Molekül Ağırlığı	Teorik Miktarı	Ergime Sıcaklığı
		(gr.)	(%)	(°C)
Amorf Bor	В	10,82	97-97	2050
Ferro-Bor	-	-	17-19	-
Bor Karbür	B ₄ C	55,29	77,28	2450

Tipik borlama işleminde kullanılan ticari bor tozlarının bileşimleri aşağıda verilmektedir (Sinha 1991, Tabur vd. 2009).

- % 5 B₄C, % 90 SiC, % 5 KBF₄
- % 50 B₄C,% 45 SiC, % 5 KBF₄
- % 85 B₄C,% 15 Na₂CO₃
- % 95 B_4C , % 5 $Na_2B_4O_7$
- % 84 B₄C, % 16 Na₂B₄O₇
- Amorf bor (% 95-97)
- % 95 Amorf bor, % 5 KBF₄
- % 79 B₄C, % 16 Na₂B₄O₇, % 5 KBF₄

Özbek (2000), AISI M2, AISI M50 ve AISI W1 çelikleri Ekabor-2 tozu ile 850, 950 ve 1050 °C'de 1-8 saat sürelerde atmosferik şartlarda borladıktan sonra kutular fırından alınarak havada soğutulmuştur. Düşük borlama sürelerinde sadece Fe₂B fazı ile daha yüksek borlama sürelerinde ise FeB ve Fe₂B fazlarından meydana geldiği tespit edilmiştir. 850 °C'de 2 saat borlama sonucu elde edilmiş mikro sertlikler sırasıyla 1976 HV, 1655 HV ve 1766 HV, elde edilen borür tabakasının ortalama kalınlıkları ise sırasıyla yaklaşık olarak 3 μ m, 6 μ m ve 21 μ m olarak elde edilmiştir. 950 °C'de 2 saat borlama kalınlıkları ise sırasıyla yaklaşık olarak 17 μ m, 15 μ m ve 72 μ m olarak bulunmuştur. 950 °C'de 4 saat borlama sonucu elde edilmiş mikro sertlikler sırasıyla 2125 HV, 2121 HV ve 1708 HV, elde edilen borür tabakasının ortalama kalınlıkları ise sırasıyla yaklaşık olarak bulunmuştur. 950 °C'de 4 saat borlama sonucu elde edilmiş mikro sertlikler sırasıyla 2125 HV, 2121 HV ve 1708 HV, elde edilen borür tabakasının ortalama kalınlıkları ise sırasıyla yaklaşık olarak bulunmuştur.

Chernega et al. (2000), C22, C45 (alaşımsız çelikler) ve U8 (alaşımlı takım çeliği) çeliklerini kutu borlama yöntemiyle 950 °C sıcaklıkta, 3 saat süre ile bor-kromlama işlemine tabi tutmuşlardır. Toz içerisindeki krom oranı ağırlıkça % 0,25-10'dur. B₄C ve aktivatör olarak da % 1-1,5 oranında sodyum silikat kullanılmış ve mikrosertlik deneyleri yapılmıştır. Maksimum sertlik değerleri % 3,5-6 Cr içeren karışımlarda elde edilmiştir. C20 çeliği için 2120 HV_{0,05}, C45 çeliği için 2100 HV_{0,05}, U8 çeliği için 1840 HV_{0,05} sertlik elde edilmiştir. Krom oranı % 10'dan fazla olursa mikrosertlikler 1650-1800 HV_{0,05} arasında ve tabaka kalınlıkları ise 80-100 µm arasında değişmekte olduğunu tespit etmişlerdir.

Şen vd. (2001), % 0,18 C, % 0,7 Cr, 0,3 Mn, 0,1 V'lu soğuk iş takım çeliğini Ekabor-I tozuyla 1000 °C'de 2, 4 ve 6 saat süre ile borlamışlardır. Borlama işlemi sonucunda borür tabakasının FeB ve Fe₂B fazlarından oluştuğunu ve borür tabakası sertliğinin 1854 HV olduğunu bulmuşlardır. Borür tabakasının kalınlıkları ise 67 μm ile 147 μm arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca borlama süresinin artmasıyla soğuk iş takım çeliğinin kırılma tokluğunun azaldığını gözlemlemişlerdir.

Genel vd. (2002), Kutu borlama yöntemiyle Ekabor-I tozu içerisinde borlanmış AISI W1 çeliğinin bor tabakası, sertlik ve borlama prosesi parametrelerinin yapay sinir ağları ile tahmin edilebilirliğini incelemişler ve % 95 oranında doğru sonuçlar elde etmişlerdir.

Özbek vd.(2004), Kutu borlama yöntemiyle Ekabor-II tozu içerisinde AISI 304 paslanmaz çeliğini 950 °C'de 2 ve 8 saat süre ile borlayarak, oluşan borür tabakasının mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Borlama sonucunda içyapıda FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B, Mn₂B ve MnB fazlarını tespit etmişlerdir. Borür tabakasında, 10 µm kalınlığında FeB fazı ile 10-50 µm arasındaki kalınlıklarda Fe₂B fazının olduğunu tespit etmişlerdir. AISI 304 paslanmaz çelikte bulunan yüksek alaşım elementlerinden dolayı oluşan borür tabakasının düz bir morfolojiye sahip olduğunu ve borlama işlemi sonucunda borür tabakasının mikrosertlik değerinin 2500 HV olduğunu bulmuşlardır.

Uslu vd. (2007), P20 çeliğini Ekabor-II tozu kullanarak 800, 875 ve 950 °C'de 2, 4, 6 ve 8 saat süreler ile elektrik rezistanslı bir fırında kutu borlama yöntemiyle borlayarak

oluşan borür tabakasını incelemişlerdir. Elde ettikleri borür tabakasının FeB, Fe₂B, CrB ve MnB fazlarından oluştuğunu tespit etmişlerdir. Borür tabakasının kalınlığı, sıcaklık ve süreye bağlı olarak 10 μ m-180 μ m arasında değiştiği ve borlama öncesi 320 HVN olan mikrosertlik değerinin borlama işlemi sonucunda 1500-1650 HVN olduğunu bulmuşlar. Ayrıca aktivasyon enerjisinin 200 kJ/mol, kırılma tokluğu değerinin ise 2.79 MPa m^{1/2}-4.79 MPa m^{1/2} arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Efe vd. (2008), 31CrMoV9 ve 34CrAlNi7 çeliklerini 850, 900 ve 950 °C'de 2, 4, 6 ve 8 saat süreyle Ekabor-II tozuyla borlamışlar ve kinetik özelliklerini incelemişlerdir. Borlama işlemi sonucunda sertlik değerleri 31CrMoV9 ve 34CrAlNi7 çeliklerinin sırasıyla 1672 HV ve 1600 HV sertlik değerlerine sahip olduklarını ve borür tabakalarının kırılma tokluklarının 3,93-4,48 ve 3,87-4,40 MPa.m^{1/2} arasında değiştiğini hesaplamışlardır. Borlama sonucunda baskın olarak FeB ve Fe₂B fazları elde etmişlerdir. 31CrMoV9 ve 34CrAlNi7 çeliklerinin aktivasyon enerjilerinin 230 kJ/mol ve 270 kJ/mol olduğunu tespit etmişlerdir. 31CrMoV9 çeliğindeki borür tabakasının 34CrAlNi7 çeliğinin borür tabakasına göre daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. 31CrMoV9 çeliğinin aktivasyon enerjisinin düşük olmasının ve borür tabaka kalınlığının daha yüksek olmasını, yüzeydeki borürlerin daha hızlı ve kolay büyüdüğünü söyleyerek açıklamışlardır (Efe vd. 2008).

Li et al. (2008) Cr12Mn2V2 çeliğini 900 ve 950 °C'de 2, 4, 6 ve 8 saat süresince B₄C, KBF₄ ve SiC oluşan toz karışımlarında borlamışlardır. Borlama işlemi, sonunda Cr ve V'un FeB oluşumuna yardımcı olduğunu ancak testere dişi görünümünün yani kolonsallığın azaldığını tespit etmişlerdir. Elde ettikleri borür tabakalarının FeB, Fe₂B ve CrB fazlarından oluştuğunu bulmuşlardır. Borlama sıcaklık ve süresine göre borür tabakasının kalınlığı 8 ile 33 µm arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca borlama sıcaklığının ve süresinin artmasıyla kırılma tokluk değerlerinde azalma olduğunu gözlemlemişlerdir.

Özdemir vd. (2009), AISI 316 paslanmaz çeliğine Ekabor tozu kullanarak katı ortamda 800, 875 ve 950 °C'de 2, 4 ve 6 saat süreler ile borlama işlemi yapıp tabaka kalınlığı, yüzey sertliği ve kinetiğini incelemişler. Elde edilen sonuçlara göre, yüksek miktarda

Fe₂B fazı ile küçük miktarlarda CrB ve Ni₂B fazları görülmüştür. Borlama sıcaklığı ve borlama zamanına göre bor tabakasının kalınlığı 7 μm'dan 87 μm'a kadar değişmektedir. Malzemenin matris sertliği 180 HVN iken borlama sonucunda malzemenin yüzey sertliği 1700 HVN'ye çıkmıştır. Ayrıca kaplama tabakasındaki bor difüzyonu için aktivasyon enerjisi 199 kj/mol olarak hesaplamışlardır. 800 °C'de 8 saat borlanmış AISI 316 paslanmaz çeliğin XRD analizi Şekil 2.7 ve 875 °C'de 8 saat borlanmış AISI 316 paslanmaz çeliğin bor tabakasının sertlik değişimi Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.7 800 °C'de 8 saat borlanmış AISI 316 paslanmaz çeliğin XRD analizi (Özdemir vd. 2009).



Şekil 2.8 875 °C'de 8 saat borlanmış AISI 316 paslanmaz çeliğin bor tabakasının sertlik değişimi (Özdemir vd. 2009).

2.2.2.2 Sivi Borlama

Bu yöntemde borlama banyosu sıvı haldedir. Borlama işlemi 670-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Sıvı ortamda borlama, elektrolitik sıvı borlama ve elektrolizle sıvı borlama olarak iki ana grupta toplanmaktadır (Karslı 2005).

Demir esaslı malzemelerin elektrolitik sıvı borlama işlemi, 900-950 °C sıcaklık aralığında, boraks esaslı eriyiklere % 30 B₄C ilavesi ile yapılmaktadır (Çizelge 2.11). Borlama işlemi aynı zamanda, % 55 boraks, % 40-50 ferrobor ve % 4-5 ferro-alüminyum ilavesiyle de gerçekleştirilmektedir. Nikel alaşımlarının borlanmasında, KBF₄/KF tuz banyosu, 670 °C'nin altındaki uygulamalarda 75/25 oranında kullanılarak düşünülen kalınlıkta bor tabakası elde edilebilmektedir. Aynı zamanda daha yüksek sıcaklıklarda demir esaslı malzemeler için de iyi sonuçlar sağlamaktadır. % 55 boraks, % 45 B₄C karışımı ve 1/1 oranında NaCI ve BaCl₂ kullanılarak çok yüksek tabaka kalınlıkları elde edilmektedir. Sıvı borlama işlemi ayrıca, boraks, ferro-silis, borik asit ve sodyum sülfat (NaSO₄) esaslı tuz banyolarında da gerçekleştirilmektedir (Karslı 2005).

Çizelge 2.11 Sıvı borlama işleminde kullanılan bor sağlayıcı maddelerin özellikleri (Karslı 2005).

Malzeme	Formül	Molekül Ağırlığı (gr.)	Teorik Bor Miktarı (%)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	381,42	11,35	-
Susuz Boraks	$Na_2B_4O_7$	201,46	21,50	741
Metaborikasit	HBO ₂	43,83	24,69	-
Sodyum borflorür	NaBF ₄	109,81	9,85	-
Borikasit(susuz)	B_2O_3	69,64	31,07	450
Borkarbür	B_4C	55,29	78,28	2450

Yüksek frekanslı akımlarla yapılan borlama işlemi sırasında yüksek ısı, borlama süresini önemli ölçüde düşürmekte ve çok derin difüzyon kaplamaları elde edilmektedir. U8 çelik parça üzerinde yapılan borlama çalışmasında, % 50 kriyolit, % 50 borkarbür (200-400 mesh) 1200 °C'ye ısıtılarak borlama işlemi uygulandıktan sonra 200 °C'de kaplama 1 saat kurutulmuştur. Bu yöntemde, 1 dakika sonrasında 35 µm, 2 dakika sonrasında 80 µm ve 3 dakika sonunda 125 µm tabaka kalınlığı elde edilmiştir. Yani ısıtma süresi, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında 200-300 kez daha azalmaktadır (Şen 1997).

Özbek vd. (2002), cerrahi olarak kullanılan AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğini sıvı ortamda 850, 900, 950 ve 1000 °C'de 2, 4 ve 6 saat süre ile borladıktan sonra karakterizasyonunu incelemişlerdir. Bor tabakasının kalınlığının; borlama sıcaklığı ve borlama süresine göre 12 µm'dan 40 µm'a kadar değiştiğini tespit etmişlerdir. XRD analizlerinde Fe₂B, CrB ve Ni₃B fazlarını ve EDX sonuçlarına göre kaplama tabakası ve esas metal arasında yoğun miktarda nikel olduğunu tespit etmişlerdir. Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmış çeliğin yüzey sertliğini 1500 HVN olarak bulmuşlardır. Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin kesitten alınmış mikroyapısı ve XRD analizi Şekil 2.9'da verilmiştir. Borlama sıcaklığı ve süresinin kaplama tabakasına etkisi Şekil 2.10'da görülmektedir.



Şekil 2.9 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin a) kesitten alınmış mikroyapısı, b) XRD analizi (Özbek vd. 2002).



Şekil 2.10 Borlama sıcaklığı ve süresinin kaplama tabakasına etkisi (Özbek vd. 2002).

Kartal vd. (2006), düşük C'lu çeliği 800-1000 °C'lerde 1 ve 2 saat sürelerde, 50-700 mA/cm² akım yoğunluğu uygulayarak sıvı borlama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Borür tabakasının morfolojisi, sertliği ve tabaka kalınlığı için optimum şartları tespit etmişlerdir. Yüzeyden matrise difüze olan borun miktarına göre farklı bor fazlarının olduğunu bulmuşlardır. FeB_x (x>1) \rightarrow FeB \rightarrow Fe₂B \rightarrow Fe₃B \rightarrow Fe_yB (y>3) \rightarrow Fe Düşük C'lu çeliğin borlanması için optimum şartların % 10 Na₂CO₃ + % 90 Na₂B₄O₇ karışımında 900 °C'de 1 saat süre ile 200 mA/cm² akım yoğunluğu olduğunu belirlemişlerdir. Borlanmış çeliğin sertliği yüzeyden (1900 HV), matrise (100 HV) doğru azalmıştır. % 10 Na₂CO₃ + % 90 Na₂B₄O₇ karışımında 900 °C'de 1 saat de 200 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen borür tabakasının mikroyapısı ve bor tabakasının sertlik profili Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11 %10 Na₂CO₃ + % 90 Na₂B₄O₇ karışımında 900 °C'de 1 saat'de 200 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen borür tabakasının mikroyapısı ve bor tabakasının sertlik profili (Kartal vd. 2006).

Taktak (2007), AISI H13 ve 304 paslanmaz çeliğini % 60 boraks, % 20 kalsine borik asit, % 20 ferro silisyum karışımında 800, 850, 900 ve 950 °C'de 3, 5 ve 7 saat sürelerde atmosferik şartlarda sıvı borlama yöntemi ile borlama işlemini gerçekleştirmiştir. Borlama işlemi sonucunda AISI H13 ve 304 paslanmaz çeliğinin bazı mekanik özelliklerini incelemiştir. 900 °C'de 5 saat borlama sonucunda AISI H13 ve 304 çeliğinde sırasıyla FeB, Fe₂B, CrB ve FeB, Fe₂B, CrB ve Ni₃B fazlarını tespit etmiştir. Borür tabaka kalınlıklarını sırasıyla AISI H13 ve 304 çeliğinin 8-58 μm, 4-42 μm bulmuştur. Borlama sonucu elde edilmiş mikro sertlik değerleri sırasıyla 1860 ve 2150 HV olarak tespit etmiştir. Kırılma tokluk değerleri ise sırasıyla 4.46-3.12 MPa.m^{1/2} ve 4.08-2.45 MPa.m^{1/2} olarak bulmuştur. Sonuç olarak borlama işlem süresi ve sıcaklığının artmasıyla kırılma tokluğu değerlerinin düştüğü ve yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı sonucuna varmıştır.

2.2.2.3 Gaz Borlama

Borlama ortamının gaz fazında olduğu borlama işlemidir. Borlama işlemi Ar ve H_2 gazlarının ve bir evapotartörde gaz haline getirilmiş bir bor kaynağının (BCl₃ gibi) belirli karışımının, dış ortama kapalı paslanmaz çelik bir odadaki numune üzerine püskürtülmesiyle yapılır. Gaz borlama işleminde kullanılan bor taşıyabilen gazlar, bor halojenler veya bor hidrürlerdir. Gaz borlamada en çok kullanılan ortamlar aşağıda verilmektedir (Karslı 2005).

- Diborane (B₂H₆)-H₂ karışımı,
- Bor halid-H₂/veya (75/25 N₂-H₂) gaz karışımı,
- (CH₃)₃B ve (C₂H₅)₃B gibi organik bor bileşikleri.

 (B_2H_6) - H_2 karışımı, zehirli ve patlayıcı olma özellikleri sebebiyle ticari olarak kullanılmamaktadır. Fakat B_2H_2 : H_2 oranı 1:75 ve gaz akış hızı 75-100 litre/saat olduğunda, aşınma direnci ve sertliği yüksek olan bor kaplamalar elde edilmektedir.

BBr₃, çok pahalı ve suyla olan kuvvetli reaksiyonu ayrıca yüksek sıcaklıkta kararlılığının ayarlanması için BF₃'e ihtiyaç duyulması sebebiyle kullanım açısından tercih edilmemektedir. Gaz borlama işlemi için en çok BCl₃ tercih edilmektedir. Borlama işleminde kullanılan çeşitli gazların bazı özellikleri Çizelge 2.12'de verilmektedir (Sinha 1991, Şen 1997).

Gazlar	Kimyasal Molekül Ağırlığı		Teorik Bor Miktarı	Donma Noktası
	Formül	(gr.)	(%)	(°C)
Bor Tri Florid	BF ₃	67,82	15,95	-128,8
Bor Tri Klorid	BCl ₃	117,9	9,23	-107,3
Bor Tri Blorid	BBr ₃	250,57	4,32	-46,0
Di-Boran	B_2O_3	26,69	39,08	-165,5
Bor Tri Metil	(CH ₃) ₃ B	55,92	19,35	-161,5
Bor Tri Etil	$(C_2H_5)_3B$	98,01	11,04	-94,0

Çizelge 2.12 Borlama işleminde kullanılan çeşitli gazların bazı özellikleri (Sinha 1991, Şen 1997).

Pertek et al. (2002), kimyasal kompozisyonu % 0,15 C, % 1,69 Cr, % 1,53 Ni ve % 0,57 Mn olan çelik ile kimyasal kompozisyonu % 0,13 C, % 0,76 Cr, % 3,03 Ni ve % 0,50 Mn şeklinde olan çeliğe borkarbürleme işlemi uygulamışlardır. Çalışmada, karbürleme ve borlama işlemleri birbiri ardına uygulanmıştır. Karbürleme işlemi, 930 °C'de 6 ve 20 saat süre ile % 1,25 karbon verici gaz ortamda yapılmıştır. Borlama işleminde, % 5 BCl₃ ve hidrojen gaz karısımı kullanılarak, 950 °C'de 3 saat süre ile az karbonlu iki çeliğide borlamışlardır. Demir borür tabaka kalınlıkları sementasyon işlemlerinin sürelerine göre değişmektedir. % 0,15 C'lu çelik için 6 saat karbürleme ve borlama sonucu 120 µm, 20 saat karbürleme ve borlama sonucu 110 µm tabaka kalınlığı ile sırasıyla 1400-1500 HV mikrosertlik değerleri elde etmişlerdir. % 0,13 C'lu çelik için 6 saat karbürleme ve borlama sonucu 150 µm, 20 saat karbürleme ve borlama sonucu 70 µm tabaka kalınlığı ve yaklaşık olarak 1500 HV mikro sertlik değeri bulmuşlardır. 6 saat karbürleme sonrası, borlanmış tabakanın altında 950 HV sertlik değerine ulaşan karbürlenmis bir yapı gözlemlenmistir. 20 saat karbürleme sonrası borlanmıs tabakanın altında 750-800 HV sertlik değerine ulaşan karbürlenmiş bir yapı görmüşlerdir. Ayrıca bu yapının sertlik derinliği 2 saat karbürlenmişe göre daha fazladır. Çekirdek yapının sertliği ise iki çelik için yaklaşık olarak 450 HV'dir. Şekil 2.12'de elde edilmiş bor tabakaları, Şekil 2.13'de ise ölçülmüş olan sertlik değerleri verilmiştir.



Şekil 2.12 Borkarbürleme ile elde edilen çok bileşenli tabakalar (Pertek et al. 2002).



Şekil 2.13 Borkarbürleme ile elde edilen çok bileşenli tabakaların sertlik değerleri (Pertek et al. 2002).

2.2.2.4 Pasta Borlama

Pasta borlama, kutu borlamanın zor ve daha pahalı olduğu veya fazla zaman kaybının olduğu durumlarda kullanılan bir yöntemdir. Hazırlanan borlayıcı karışım, malzemenin yüzeyine püskürtülerek 1-2 mm tabaka oluşturulması ve kurutulmasıyla uygulanmaktadır. Pasta borlama işlemi; demir esaslı malzemelere geleneksel fırınlarda 800-1000 °C aralıklarında 5 saat süreyle gerçekleştirilir. Bu işlemde koruyucu atmosfer olarak Ar, NH₃ veya N₂ kullanılmaktadır. Pasta borlama işleminde 1000 °C'de 20 dakika süre sonunda 50 µm kaplama kalınlığı

elde edilebilmektedir. Büyük parçaların veya seçilmiş alanların borlanması için oldukça elverişlidir (Karslı 2005).

Campos et al. (2008) M2 çeliğine 3-4 mm kalınlığındaki borkarbür pastası ile 900 °C ve 1000 °C'de 4 saat süre ile pasta borlama işlemi yapmışlardır. Borlama sonucunda elde ettikleri borür tabakası FeB ve Fe₂B fazlarından oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Borür tabaka kalınlığının sıcaklık ve süreye bağlı olarak arttığını ve borür tabakasının kırılma tokluk değerinin de 2,1 ± 0,3 MPa m^{1/2} olduğunu tespit etmişlerdir.

2.2.3 Borürlerin Özellikleri

Bor, periyodik tabloda birçok elementle bileşik oluşturmaktadır. Borürlerin çoğu, kuvvetli kovalent bağ yapısına sahiptir ve oldukça yüksek ergime sıcaklığı, elastisite modülü ve sertlik değerleri sergilemektedir (Reymond 1991).

Seramikler içerisinde borürlerin termal genleşme katsayıları orta seviyelerdedir. Genelde borürlerin ısıl iletkenlik katsayıları ve termal şok dirençleri oldukça yüksektir. Borürler, diğer seramiklerle kıyaslandıklarında, yüksek sertlik ve mukavemet değerleri sergilemelerine rağmen gerçekte orta derecede mukavemet ve tokluk değerlerine sahiptirler. Birçok borür, 5-80 $\mu\Omega$ -cm aralığında elektriksel dirence sahiptir ve seramikler arasında iyi elektriksel iletkenlik gösterir. Borürlerin manyetik özellikleri incelendiğinde, diamanyetik özellikten, kuvvetli ferromanyetik özelliğe değişmektedir. Fakat birçok borürün oda sıcaklığında zayıf paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Borürlerin kimyasal dirençleri, birçok seramiğe nazaran oldukça yüksektir (Reymond 1991).

Borürlerin oluşumu, büyük ölçüde bileşik yaptığı atomla arasındaki atomik boyut faktörüne ve elektrokimyasal etkiye bağlıdır. Bir borürün oluşması sırasında, dış yörünge elektronları, dağınık sp^2 ve sp^3 elektron konfigürasyonlarında yerleşebilmektedir. Bu durum, kuvvetli kovalent bağ yapısının oluşumunda önemli bir karakteristiktir (Reymond 1991).

Borürleri üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar;

- Dış yörüngede bulunan s seviyesindeki elektronlara sahip olan elementlerin yapmış oldukları borürler. Bu grupta yer alan elementler, alkali (I-A) ve toprak alkali (II-A) elementleridir.
- d iç yörüngelerine sahip olan elementlerin oluşturduğu borürler. Bu elementler, geçiş metalleri (III-B ile VIII-B arasındaki gruplar), lantanitler (nadir toprak elementleri) ve aktinitlerdir.
- s, p valans elektronlarına sahip elementler tarafından oluşturulan borürler (BN ve BP) (Şen 1997).

Bağlardaki kovalentlik derecesi arttığı zaman, borürlerin ergime sıcaklığı, elastik modülü ve sertliği artmaktadır. Monoborürler ve diborürlerde stokiyometrik olmaması, bor zincirleriyle veya latis boşluklarıyla artmakta, ancak metal boşluklarından etkilenmemektedir. Benzer kristal yapıları ve latis parametrelerinde olan borürler katı çözelti oluşturmaktadır. Çizelge 2.13'de çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri verilmektedir (Sinha 1991, Şen 1997).

	Kristal	Teorik	Erg.	Termal	Termal	Sertlik	Elas.	Elk.
Borür	Үарі	Yoğun.	Sckl.	Genleşme	İletkenlik	(GPa)	Mod.	Direnç
		(gr/cm³)	(°C)	(10 ⁻ /K)	(W/m.K)		(GPa)	(10° Ωcm)
FeB	Ortog.	6,73	1650	12 (400-1000 °C)	12 (20 °C)	16,2-18,6	343	80
Fe ₂ B	Tetra.	7,34	1410		17,4	13,1-17,7	284	38
CrB	Tetra.	6,14		12,3 (27-1027 °C)	20,1 (20 °C)	11,8		46
Cr ₂ B	Ortog.	6,58	1870	14,2 (27-1027 °C)	10,9 (20 °C)	13,2		107
NiB	Ortog	7,17	1590		21,9	15,2		50
Ni ₂ B	Tetrag.	8,05	1225		54,8	14		14
TiB	Ortog	4,56	2190			22,7		40
TiB ₂	Hegz.	4,52	3225		64,4 (27 °C)	33-25,5	551	9
MnB	Ortog.	6,36	1890		7,7	20,1		57
Mn ₂ B	Tetra.	7,18	1580		6,6	17,7		40
СоВ	Ortog.	7,32			17	11,3		33
Co ₂ B	Tetra.	8,05	1260		14	11,3		76
MoB ₂	Hegz.	7,99	2375	7,7 (300-900 °C)		11,8		45
NbB	Ortog.	7,57	2917	12,9 (27-1027 °C)	15,6 (27 °C)	21,5		40
NbB ₂	Hegz.	7,00	3036	8 (27-1027 °C)	23,5 (27 °C)	25,5	637	26
Nb ₃ B ₄	Ortog.	7,28	2935	9,9 (27-1027 °C)	20,5 (27 °C)	22,5		34

Çizelge 2.13 Çeşitli metal borürlerin bazı özellikleri (Sinha 1991, Şen 1997).

2.2.4 Fe-B İkili Denge Diyagramı

Elementlerin demirde çözünme kabiliyetleri, çözücü ve çözünen atomların izafi büyüklükleri ile belirlenmektedir. Demir alaşımlarında alaşım elementlerinin, genellikle atom çaplarına bağlı olarak arayer ve yeralan element olarak eriyebileceği bilinmektedir. Bu gerçekten hareketle, bor α –Fe'de hem yeralan, hem de arayer pozisyonunda olabilmektedir (Şekil 2.14). Bor, çeliklerde ppm mertebesinde çözünmektedir. Fe-B sisteminde borun atom çapının, demirin atom çapından yaklaşık % 27 daha küçük olması bu elementle katı eriyik yapma imkanı sağlamaktadır. Düşük sıcaklıklarda demir içerisinde bor çözünürlüğü mukayese edildiğinde 1/50 oranında arayer atomu olarak, büyük oranda ise yeralan atomu olarak eridiği görülmüştür. α –Fe'de borun difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjisi 62 kcal/mol olarak tespit edilmiştir (Şen 1997).

Bor atomları, oldukça küçük boyutları ve hareketli yapıları sayesinde demir alaşımlarında kolaylıkla difüze olurlar. Borlama işleminde bor atomları, altlık malzemenin atomları ile borürleri oluşturmak için termal enerji ile iş parçasının yüzeyinde metal latisinin içerisine yerleşir. Borlayıcı bileşenlerden metalik kafese doğru bor atomlarının difüzyonu ve akabinde absorbsiyonu ile süreye bağlı olarak hem tek fazlı (Fe₂B), hem de çift fazlı (FeB ve Fe₂B) borür tabakaları meydana gelmektedir ve tabakanın özelliklerini büyük ölçüde bu iki borür belirlemektedir (Şen 1997).



Şekil 2.14 Fe-B ikili denge diyagramı (Okamoto 2004).

2.2.5 Borür Tabakasının Büyüme Kinetiği

Demir borürler, seramiklerin (yüksek sertlik) ve metallerin termal ve elektriksel iletkenlik gibi genel özelliklerini birarada bulunduran çok ilginç bileşiklerdir (Palombarini ve Carbucicchio 1987).

Genellikle sade karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerin termo-kimyasal yöntemlerle borlanması sırasında oluşan borürlerin, kolonsal kümecikler halinde büyüdüğü bilinmektedir. Oluşan borür tabakasında en dış yüzeyde FeB fazı, matrise doğru Fe₂B fazı ve iç kısımda geçiş bölgesi yer almaktadır. FeB fazı ile Fe₂B ve Fe₂B ile matris arayüzeyindeki yapının kolonsal olduğu bilinmektedir. Ancak, yüksek alaşımlı çeliklerde arayüzey yapısının kolonsal yerine düz bir çizgi halinde olduğu belirtilmektedir (Palombarini ve Carbucıcchio 1984, Şen 1997, Özbek vd. 2002, Kartal vd. 2006).

Borlama işlemi sonucunda oluşan borür fazları, borlama ortamının aktif bor konsantrasyonuna bağlı olarak, yüzey çizikleri ve pürüzlülükleri gibi makro hataların, tane sınırları ve dislokasyonlar gibi mikro hataların bulunduğu bölgelerde başlamaktadır. Özellikle düşük aktif bor konsantrasyonunun bulunduğu ortamlarda, bu bölgeler borür fazının oluşabildiği yerlerdir (Şen 1997). Yapılan araştırmalarda, ilk oluşan borür fazının Fe₂B olduğu, fakat Mösbauer elektron spektroskopu ile yapılan ölçümlerde Fe₂B fazı üzerinde FeB fazının bulunduğu ve en dış yüzeyde ise FeB_{1+x} fazının yer aldığı tespit edilmiştir. Araştırmacılar (Carbucıcchıo et. al. 1980) ilk çalışmalarında, en dış yüzeyde bulunan fazın FeB_x olduğunu ancak daha sonra yaptıkları çalışmalarda, bu fazın FeB_{1+x} şeklinde ve buradaki x katsayısının 1'den büyük olduğunu (muhtemelen x = 2) belirtmektedirler. Bu durumda, bor difüzyonunun Fe₂B ile matris ve FeB ile Fe₂B arasında gerçekleştiği görülmektedir. Kaplama yüzeyinden iç kısımlara doğru gidildikçe Fe₂B fazının ağırlık kazandığı düşünülmektedir. Bu konuyla ilgili olarak yapılan çalışmada, yüzeyden belirli oranlarda tabakalar kaldırılarak yapılan X-ışınları analizlerinde bu durum kanıtlanmaktadır (Şen 1997, Kayalı 2006).

Birçok araştırmada, hacim merkezli tetragonal yapıya sahip Fe₂B fazının çoğu zaman yüzeye dik olan [001] yönünde, borun en kolay difüzyonlanabildiği açıklanmaktadır. Borun [001] yönünde kolonsal olarak büyümesi konusunda bir fikir ileri sürülmüşse de, bu durumun kuvvetli kolonsallık olmaması durumunda [002] oryantasyonunun daha etkin olarak ortaya çıktığı ve bu görüşün ağırlık kazandığı görülmektedir (Şen 1997, Martini et. al. 2004).

Bor kaynağından borür ve ana metal arayüzeyine sürekli olarak yayılan bor atomları, bor tabakasına dik doğrultuda Fe₂B kristalleri oluşturmakta ve bu kristaller kolonsal bir şekilde içeriye doğru ilerlemektedir. Difüzyon esaslı büyüme mekanizması, Fe₂B fazının kuvvetli bir şekilde tercihli yönlenmeye sahip olmasına rağmen, Fe₂B/Fe arayüzeyinde düşük veya ihmal edilebilir bir kolonsallaşma göstererek, büyümesini veya kristalografik bir tekstürün olmadığı durumda arayüzeydeki kolonsallaşmayı açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu konuda kolonların ucundan büyüme mekanizmasının daha geçerli olduğu ileri sürülmektedir. Uçtan büyüme mekanizmasına göre, ana malzemenin bileşimine ve işlem şartlarına bağlı olarak, başlangıçta oluşan Fe₂B çekirdeği iğnesel bir şekilde büyümekte ve bor gradyantı boyunca ilerlemektedir. Bu durumda Fe₂B çekirdeğinin ucu etrafında oluşan bölgesel yüksek gerilim alanları ve distorsiyonları, tabakanın kolonsal olarak büyümesini sağlamaktadır. Uçtan büyüme mekanizmasında Şekil 2.15'de görüldüğü gibi, demir-bor reaktivitesinden kaynaklanan tabaka ile matris arayüzeyindeki kolonsallık 2 noktasında 1 noktasına kıyasla daha yüksektir (Genel 2006).

Demir esaslı malzemelerin borlama işlemi sonrasında çok fazlı borür tabakasında, FeB fazının büyüme mekanizması, matrisin hemen üzerinde oluşan Fe₂B fazı ile benzerlik gösterebilmektedir. Aynı tabaka için FeB/Fe₂B arayüzeyindeki kolonsallığın Fe₂B/matris arayüzeyindekine nazaran daha az olması dikkate değerdir. Fe₂B fazı nispeten sünek olan bir malzeme üzerinde büyüyen bir faz iken, FeB fazı daha sert bir tabaka üzerinde büyümektedir. FeB/Fe₂B arayüzeyindeki kolonsallığın nedeni buna bağlanabilir ve daha sert bir FeB fazı elde edilmektedir. Matris ve borür tabakası içerisinde bor dağılımı Şekil 2.16'da gösterilmektedir (Güneş vd. 2005).



Şekil 2.15 Borür tabakasında, FeB ve hemen altında yer alan Fe₂B bölgesinin kolonsal olarak büyüme mekanizması (Genel 2006).



Şekil 2.16 900 °C'de 5 saat süreyle katı ortamda borlanmış AISI H13 sıcak iş takım çeliğinin malzeme yüzeyinde oluşan borür tabakası ve matris içerisindeki B ve Fe dağılımını gösteren X-ışınları difraksiyon analiz paterni (Güneş vd. 2005).

2.2.6 Alaşım Elementlerinin Borlamaya Etkisi

Alaşım elementleri, çeliklerin borlanmasında borür tabakası ve geçiş bölgesinin kristal yapısını, bileşimini, tabakanın büyümesini ve mekanik özelliklerini önemli derecede etkiler. Alaşım elementleri bu etkilerini, ana malzemenin bora karşı olan aktivitesine, yani borun yayınmasına ve reaktifliğine tesir ederek, genellikle tabaka kalınlığını azaltıcı yönde gösterir. Alaşım elementlerinin etkisi, borür tabakalarına tercihli olarak girme kabiliyetine ve bor ile etkileşme ve sağlam bileşikler oluşturmasına bağlı olarak da değişiklik gösterir. Bu yüzden alaşım elementleri, borür tabakası ile az veya çok sağlamlıkta bileşik oluşturanlar (Cr, Ni, Mn, V, Mo) ve borür tabakasında çözünmeyenler (C, Si, Al, Cu) şeklinde iki gruba ayrılmaktadır. Samsonov ve Epik (1973) yaptıkları çalışmada, borür tabakasının büyümesine alaşım elementlerinin etkisini gösteren grafiği Şekil 2.17'de verilmiştir.



Şekil 2.17 Borür tabakasının büyümesine alaşım elementlerinin etkisi (Samsonov and Epik 1973).

Demir esaslı malzemelerin borlanması sonucunda esas olarak (Fe, M)B ve (Fe, M)₂B, (M=Cr, Mn, Ni) bileşikleri elde edilir. Oluşan bu borürlere alaşım elementlerinin etkileri farklılık arz etmektedir (Blazon et. al. 1975). Borlanan malzemede alaşım elementleri, atom numaralarına ve çaplarına bağlı olarak reaktiflik göstermektedirler. Krom ve manganın atom numaraları demirin atom numarasından düşük olmasından dolayı ana malzemenin içinden yüzeye doğru yayınırken, nikel ve karbon yüzeyden içeriye doğru yayınırlar (Bindal 1991, Özbek vd. 2004). Alaşım elementleri (Mn, Cr, Mn+Cr), orijinal malzeme sertliğini artırırlar. Alaşımlı özel çeliklerde bu artış 50 HV değerinden daha düşüktür. Alaşımlı ve alaşımsız çeliklerin borlanması sonucunda ise ortaya çıkan sertlik farkı, borlanmamış olan çelikler ile karşılaştırılmayacak kadar büyüktür (Bindal 1991). Alaşım elementleri, örnek olarak % 1 C, Fe-B sisteminde ötektik sıcaklığını yaklaşık 50 °C aşağıya düşürür (Matuschka 1980, Uzun 2002).

Karbon, demir borürlerde çözünemediği için ana malzemeye doğru yayınır ve tabakanın altında Fe₃C, Cr₃C, Fe₆C₃ gibi karbür şeklinde birikir. Karbon, geçiş bölgesi denilen bu bölgenin yapısını etkiler ve daha düzenli ve sert bir yapının oluşmasına neden olur (Badini vd. 1987, Uzun 2002). Karbon konsantrasyonundaki artış, borür tabakasının toplam kalınlığı ve sertliğinin azalmasına, demir borürlerin izafi dengelerinin değişmesine ve geçiş bölgesinde karbürlerin oluşmasına sebep olmaktadır (Özsoy 1991). Karbon miktarı artışı ile borür tabakasındaki azalmayı FeB'un azalmasına bağlamaktadır. % 1,2-1,25 karbon bileşiminde FeB'un tamamen ortadan kalkacağını ve sertliğin düşeceğini söylemektedir. Karbon miktarı artışı ile parmaksı yapı düzleşmektedir. Düşük ve orta karbonlu çeliklerde iğnemsi yapı oluşmaktadır (Soydan 1996, Özsoy 1991).

Silisyum, borun yayınımı sırasında, FeB'dan içeriye doğru yönelir ve Fe₂B fazında silisyum konsantrasyonu düzgün olarak artar. Silisyumun artışı ile Fe₂B tabakası altında bir ferrit bölgesi oluşur. Bu bölge çok yumuşak bir faz olduğu için tabakada çatlamalara, dökülmelere ve çökmelere neden olabilir (Genel 2006). Özellikle darbe ve lokal basınçlara maruz kalan elemanların borlanmasında silisyum içeriğinin % 0,7'nin altında olması istenir (Bozkurt 1984). Silisyum, borür tabakasının gevrekliğini artırır. Bu yüzden % 1'in üzerinde Silisyum içeren çelikler borlamaya uygun değildir. Ancak ince tabaka ve darbesiz çalışma durumlarında bu tür çelikler de borlanabilir (Matuschka 1980).

Carbucicchio ve Sambogna (1985)'de yaptıkları çalışmalarında, Cr artışına bağlı olarak toplam tabaka kalınlığının değişmediğini, bunun aksine FeB'un arttığı, Fe₂B fazının ise azaldığı sonucuna varmışlardır. Yapılan diğer çalışmalarda ise kromun, ya demir borürlere girdiği veya geçiş bölgesinde konsantre olduğunu, ayrıca çok yüksek krom içeriklerinde CrB fazının oluştuğunu belirlemişlerdir (Geoeuriot vd. 1982, Özbek vd. 2004, Şen vd. 2005). Yüksek krom içeren çeliklerde düz bir yapı oluşurken, % 4 Cr miktarında dişsel bir yapı oluşmaktadır (Carbucicchio et.al. 1985). Kromun atom numarası, demirin atom numarasından düşük olduğundan, ana malzemeden ziyade borür tabakasında, yani (Fe, Cr)B ve (Fe, Cr)₂B'da daha fazla çözünür ve yüzeye doğru yayınır. Bindal 1991'de yaptığı çalışmada borlama süresi ve krom miktarına bağlı olarak, krom borürleri tespit etmiştir. Ayrıca, kromun çok fazla miktarda olmamasına rağmen, kırılma tokluğunu düşürdüğünü belirtmiştir (Bindal 1991). Krom, tabaka boyunca hemen hemen homojen bir dağılım göstermekte ve kromlu çeliklerde oldukça düzgün bir geçiş bölgesi oluşmaktadır. Cr içeren borür tabakasının sertliği, krom miktarı ile doğru orantılı olarak artar (Badini et. al 1987). Yüksek kromlu çeliklerin borlanması sonucunda diğer alaşımsız veya az alaşımlı çeliklerde oluşan borür tabakası, sürtünme

direncini düşürüp, aşınma dayanımını artıran bor oksit tabakasının yerine aşınma açısından daha az koruyucu olan krom oksit tabakası meydana gelmektedir (Blazon et. al. 1975).

Nikel, kromun aksine tabakanın altında, geçiş bölgesinde yayınır. % 9'a kadar Ni tabaka geometrisini olumsuz yönde etkilemez (Matuschka 1980). Eğer Ni miktarı bu değerin üzerine çıkarsa, iğnesel yapıdaki tabaka düzgünleşir ve mekanik özellikleri kötü yönde etkileyen poroziteler artar (Geoeuriot et. al. 1982, Meriç vd. 2000, Efe vd. 2008). Borür tabakası ile ana malzeme arasında konsantre olan nikel, Fe₂B tabakasının gelişmesine yardımcı olur ve düşük nikelli borürlerin ((Fe, Ni)B ve (Fe, Ni)B₂) oluşmasına yol açmaktadır (Özsoy 1991, Sinha 1991). Nikel, tabaka kalınlığını krom kadar etkilemez. Nikel miktarının artışı Fe₂B'un sertliğini düşürürken, FeB'un sertliğini etkilemez (Badini vd. 1987).

Mangan, krom elementi gibi tercihli olarak borür tabakasına girer ve yüzeye doğru yayılır. Mangan elementi borür tabakasının kalınlığını azaltıcı yönde etki yapar ve artan mangan miktarı ile tabakanın geometrisi düzgünleşir (Özsoy 1991). Yüksek manganlı çeliklerin borlanması sonucunda borlama süresine bağlı olarak mangan borürleri (MnB, Mn₂B) meydana gelmektedir (Bindal 1991, Özbek vd. 2004).

Molibden, titanyum, tungsten ve vanadyum gibi alaşım elementleri, diğer alaşım elementlerinde olduğu gibi genellikle toplam tabaka kalınlığını azaltıcı ve tabaka ile geçiş bölgesi arasında toplanarak, mekanik özellikleri olumlu yönde etkileyen iğnemsi yapıyı düzgünleştirici bir etki yaparlar. Borlama işlemi uygulanacak çeliklerde vanadyum miktarının % 0,15'i geçmemesi istenir (Matuschka 1980). Titanyum, FeB fazında çözünür ve sertliği arttırır. Mükemmel aşınma ve yüzey sertliklerine sahip titanyum borür (hegzagonal yapılı TiB₂, ortorombik yapılı TiB fazları) oluşmaktadır (Atar vd. 2008). Titanyum elementi geçiş bölgesinde tane büyümesini engelleyici bir rol oynamaktadır (Özsoy 1991, Yu et. al. 2006).

Yüksek alaşımlı çeliklerde, daha kalın borür tabakaları elde etmek için dolaylı borlama işlemi yapılabilir. Bu yöntemde; borlanacak olan çelik parçanın yüzeyinde, önce

elektrolitik olarak demir biriktirilir veya yüzeyi kaplanır. Daha sonra istenilen tabaka kalınlığına göre, uygun sıcaklık ve sürede borlama yapılır. Elde edilecek tabaka kalınlığı, çelik türünden veya alaşım elementlerinden daha çok, yüzeyde biriktirilen demir tabakasının kalınlığına bağlıdır. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak 200-250 µm tabaka kalınlığına ulaşılabilir (Matuschka 1980).

2.2.7 Borlama İşleminin Endüstride Kullanım Alanları

Bor kaplanmış malzemeler, göstermiş oldukları üstün özellikler sebebiyle çok geniş bir endüstriyel kullanım alanına sahiptir (Şen 1997). Özellikle adhesiv ve abrazif aşınma şartlarında birçok kullanım alanı mevcuttur.

DIN St 37 çeliğinden üretilen tel çekme aletleri ve kovanlarında, tekstil makinelerinde kullanılan dökme demir dramlarda, su ayar vanalarının dörtlü kavrama besleyicilerinde (AISI 316 Ti çeliğinden), ateşleme nozülleri, girdaplı dönme elemanları ve kimya endüstrisinde petrol yakıtlı makinelerde, enjektör başlarında, önemli motorlarda, sonsuz vida ve helisel dişlilerde kullanılmaktadır.

Abrazif aşınmaya dirençli malzemeler olarak, vidalı sürücüler ve kovanlar, delinmiş veya dar ve küçük açılmış faturalar, makaralar, valf elemanları, şaftlar, tamamlayıcılar, paslanmaz çelik malzemelerden üretilebilmekte ve ayrıca helikopter türbin kanatçıkları borlanmış Ti-6Al-4V malzemeden üretilmektedir (Şen 1997, Kayalı 2006).

Plastik endüstrisinde, mineral takviyeli plastik granüllerin yükleme elemanları için kontrol plakaları, dövme kalıpları (arabalar için aksesuar parçaların performanslı olarak üretilmeleri için), basma ve sürme matrisleri, kavrama halkaları (takım çelikleri), pres kalıpları, kesme şablonları, döverek kesme plaka muhafazaları (DIN St37 çeliği), vida ve silindirik dişliler, konik dişliler (AISI 4317 çeliği), seramik tuğla ve kaplama kalıplanmasında kullanılan kalıplar, ekstrüzyon kovanları, iticileri ve ringleri (AISI 4140 çeliği), borlanan parçalar, basınçlı döküm kalıpları, blok bükücüler, blok sürücüler, boru klipsleri, presleme şekillendirme sürücüleri, çeşitli tipte basınçlı soğuk

şekillendirme kafaları, bükme, ekstrüzyon, damgalama, presleme, dövme, çekme, ve germe kafalarında kullanılmaktadır. Çok bileşenli borlamaların kullanım alanlarına örnek olarak, bor-kromlama işleminin östenitik paslanmaz çeliklerin aşınma direncini ve bor-krom-titanyumlama ise plastik makinelerinin parçalarında aşınma direncini artırması söylenebilir. Borlama işlemine tabi tutulmuş bazı demir esaslı malzemelerin başlıca uygulama alanları Çizelge 2.14'de verilmektedir (Kayalı 2006).

Çizelge 2.14 Borlama işlemine tabi tutulmuş bazı demir esaslı malzemelerin başlıca uygulama alanları (Kayalı 2006).

Altlık Malzemeler		Uygulama Alanları
AISI	DIN	
	St. 37	Kovanlar, Sürgüler, Nozüller, Taşıma tüpleri, Besleyiciler, Bıçaklar,
		Yardımcı elemanlar
1020	C15, Ck 15	Dişli Sürücüler, Pompa Şaftları
1043	C 45	Aşındırıcı Diskler, Pinler
H10	X32CrMoV33	Sıcak Şekillendirme için Alt ve Üst Kalıplar, Besleyiciler
H11	X38CrMoV51	Vanalar, Enjeksiyon Silindiri, Çıkıcılar
H13	X40CrMoV51	Ağızlar, İngot Kalıpları, Sıcak Dövme için Alt ve Üst Kalıplar,
		Matrisler ve Diskler
4140	42CrMo4	Basma Takım ve Kalıpları, Ekstrüzyon Amaçlı Vidalı Sürücüler,
		Merdaneler, Ekstrüzyon Baraları ve Geri Dönüşsüz Valfler
302	X12CrNi188	Vida Yuvaları ve Kovanları
316	X5CrNiMo1810	Plastik ve Kauçuk Endüstrisinde Kullanılan Delinmiş veya Fatura
		Açılmış Yuvalar
KGDD		Tekstil Makine Parçaları, Mandreller, Kalıplar, Kollar
	X45NiCrMo4	Kalibre Kalıplar, Basınç Pedleri ve Kalıbları
D2	X155CrVMo121	Cekme Kalıpları, Soğuk Haddeleme için Merdaneler

2.3 Korozyon

Korozyon, bir metalin bulunduğu ortam içinde kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda bozulması şeklinde tanımlanabilir. Kimyasal korozyon, metal ve alaşımların gaz ortamları içinde oksitlenmesidir. Elektrokimyasal korozyon da metal ve alaşımların sulu ortamlarda yükseltgenmesidir (Uysal 2006).

Metaller doğada oksitler, sülfürler vb. çok kararlı değişik bileşikler halinde bulunduklarından dolayı kendi doğal haline dönme eğilimi göstererek korozyona uğrarlar. Metalin çevresiyle etkileşmesi sonucunda oluşturdukları bileşiklere korozyon ürünleri denir. Bu korozyon ürünleri koşullara bağlı olarak metal yüzeyinden hemen uzaklaşır veya yüzeyde kalabilir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması durumunda korozyonun devam etmesi, yüzeyde kalması halinde ise korozyonun zamanla azalması ya da tamamen durması söz konusu olabilir. Metal yüzeyinde kalan ve sıkı bir film oluşturan ürünler, çoğunlukla oksitler, korozyonun belirli bir aşamasından sonra korozyonu önlerler. Bu tür oksitler koruyucu metal oksitler diye adlandırılmaktadır. Metal yüzeyinde oluşan koruyucu oksidin korozyonu yavaşlatması, oksidin metal ile çevresi arasına bir yalıtkan olarak girmesinden ileri gelir. Bu durumda metalin korozyon hızı oksit filminin direnci arttıkça azalır (Üneri 1998, Roberge 1999, Eren 2005).

Korozif etkenleri, elektrokimyasal, fiziksel ve çevresel olarak üç ana grupta toplanmaktadır. Elektrokimyasal korozyonun olabilmesi için metallerle temas eden nemin olması, metallarin elektropotansiyelleri arasında fark olması ve oluşan akımın tamamlanması gerekir. Kısaca anot, katot, metal yolu ve elektrolitten oluşan bir elektro hücre olmalıdır. İki metal, elektrolite daldırıldığında, çözeltide çözünme kabiliyetini yönlendiren elektrik potansiyeline sahip olurlar. Metaller çözeltide çözündüğünde, metal atomları yüzeyde bir veya daha fazla elektron bırakarak pozitif yüklü iyon şeklinde metalden ayrılırlar. Yüzeyde bırakılan elektronlar, metal yoluyla (iletken vasıtasıyla) katoda erişir. Korozyon anotta olur, anodik metal elektrolitte çözünür. Anoda göre daha az aktif olan ve korozyona uğramayan elektron katottur. Elektronların anottan katoda taşındığı yola metal yolu denir. Korozyon hücresini oluşturan elektrolit, nemi içeren iyonize çözeltidir. Korozyon hücresinde elektrolit bulunmaz ise metal çözünemediğinden iyon anodik metali terk etmez ve korozyon oluşmaz (İnt. Ky. 5).

Fiziksel etmenler ise; yüksek basınç, sıcaklık ve sürtünme malzemelerin korozyona uğraması için daha elverişli bir ortam sağlar. Örneğin, yüksek basınç ve sıcaklık gaz türbinli motorlarda türbin kısımlarında maksimum olur ve buralarda türbin paletleri yüksek sıcaklık ve basınca dayanacak ve korozif etkenlerden en az etkilenecek titanyum malzemesi kullanılarak optimize edilebilir. Aynı şekilde bir parça üzerine dayanımından çok daha fazla miktarda yük biniyorsa veya çok yönlü kuvvetlerin etkisi altındaysa korozyona uğraması kaçınılmazdır (Çolak 2010).

Çevresel etmenler, coğrafik konuma göre iklim şartları da korozyona neden olma açısından önemli rol oynar. Sıcaklık-nem etkisi, özellikle tropikal deniz ikliminin görüldüğü bölgelerde korozif etkiyi hat safhada arttırmaktadır. Yüksek sıcaklık ve nemin birlikte etki ettiği en korozif ortam tropikal deniz ortamıdır. Bu ortamda korozyon, sıcaklıkla birlikte hızla artar. Ilıman iklimli ve duman, sis gibi kalıntıları taşıyan endüstriyel ortamda ise endüstriyel kuruluşlardan yükselen gazlar havanın nemi ile birleşerek asit şeklinde yoğunlaşır ve korozyonu hızlandırır. Sıcaklığın çok düşük olduğu ve düşük elektrokimyasal reaksiyonun olduğu ortama kutupsal ortam denir. Kutupsal ortamda çok soğuk durumdaki metal ısınmasıyla nem toplanır ve metalde korozyonun olmasına sebep olur. Nemin çok düşük olduğu ve korozyonun olmadığı tek ortam çöl ortamıdır. Bu ortamda nem olmadığından sıcaklığın etkisi olmaz (İnt. Ky. 5).

Korozyon bazen çok yavaş seyreden bir olay olduğu için tasarımlarda çoğu zaman ihmal edilmektedir. Ancak korozyon, sanayide yatırım ve üretim maliyetlerini belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Araştırmalara göre korozyonun bir ülkeye maliyeti gayri safi milli hâsılanın % 3,5 – 5'ine ulaşmaktadır. Türkiye için bu değerin % 4,5'den az olmadığı söylenmektedir. Çevre kirliliği ve emniyetle ilgili endişelerin giderek artmasıyla birlikte bilim adamları korozyonun etkisini azaltmak amacıyla yeni teknikler geliştirip uygulamak için çalışmaktadırlar (İnt. Ky. 4).

2.3.1 Korozyon Çeşitleri

Korozyonu biçimlerine göre sınıflandırmak mümkündür. Homojen dağılımlı korozyon ve bölgesel korozyon olarak iki sınıfa ayırabiliriz. Bölgesel korozyon da makroskobik ve mikroskobik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Paslanmaz çeliklerde çok sık görülen korozyon çeşitleri Çizelge 2.15'de verilmiştir.





2.3.1.1 Homojen Dağılımlı (Genel) Korozyon

Sıvılarda veya kirli ortamlarda, metal yüzeylerinde kimyasal bir etki ile atmosferik şartlarda oluşan en basit ve en yaygın korozyon şekline homojen (genel) dağılımlı korozyon denir. Bu korozyonda uzun süreler için hesaplanan ortalama korozyon hızlarının her yerde aynı olduğu kabul edilmektedir. Eşit dağılımın başlıca kaynağı anodik ve katodik çevrelerin sürekli olarak yer değiştirmeleridir. Homojen dağılımlı korozyonun yol açtığı metal kaybı diğer korozyon türlerine oranla çok daha yüksektir. Buna karşın en az korkulan korozyon türü olduğunu belirtmek gerekir. Çünkü dağılımlı korozyonun hızı basit laboratuar deneyleri ile saptanabilir (Gürlek 2009).
Metalin yüzeyinde bir renk değişimi ve matlaşma şeklinde kendini göstermektedir. Demirin paslanması, bakırın renginin matlaşması, nikel yüzeylerinin sislenmesi, gümüşteki kararma homojen dağılımlı korozyon tipine örnek verilebilir. Bu tür korozyon sonucunda yüzeyde kaba ve dalgalı bir görünüş meydana gelmektedir ve parlatma, zımparalama işlemleri ile bu tür korozyon yüzeyden temizlenebilmektedir (Çolak 2010).

2.3.1.2 Galvanik Korozyon

Aralarında potansiyel fark olan iki metal aynı elektrolitin içerisinde bulunuyorsa ve bir elektrik teması olacak şekilde yerleştirilmişse, bu metaller arasında potansiyel fark oluşur. Anot olan metalden, katot olana doğru elektron akımı gerçekleşirken anot metalinde çözünme meydana gelir. Bu tip korozyona galvanik korozyon denir. Örneğin, alüminyum alaşımlı bir malzemenin üzerine arada herhangi bir izolasyon malzemesi kullanmadan paslanmaz çelik veya titanyum malzeme monte edildiğinde zamanla alüminyum malzemenin üzerinde korozyon meydana gelecektir. Bu nedenle farklı metaller bir arada kullanılmamalıdır ve iki farklı metal arasında elektron transferini önlemek için ipek bant, amyant, macun gibi izolasyon malzemeleri kullanmak gerekir. Şekil 2.18'de galvanik korozyonun mekanizması verilmiştir. Aynı metalden yapılmış alaşımlar arasında dahi üretim işlemlerine bağlı potansiyeller olabilmekte ve bu durumlarda galvanik korozyon ortaya çıkabilmektedir (Küçükyıldırım 2006, Schweitzer 2007, Gürlek 2009, Bülbül 2009, Çolak 2010).



Şekil 2.18 Galvanik korozyon mekanizması (Roberge 1999, Schweitzer 2007, İnt. Ky.6).

Galvanik bir hücrede korozyon hızı, yürütücü kuvvet olan anot ve katot arasındaki potansiyel farkına bağlıdır. Ancak bu fark, polarizasyon nedeni ile zamanla azalır. Polarizasyon genellikle katot bölgesinde görülür. Galvanik korozyon hızına aynı zamanda, çevre elektrolitin iletkenliği ve katot/anot yüzey alanın oranı da etki yapar. Eğer elektrolitin iletkenliği yüksek ise korozyon geniş bir alanda kendini gösterir. İletkenliğin düşük olması halinde ise iki metalin temas ettiği bölgede dar bir alanda şiddetli olarak ortaya çıkar. Katot/anot yüzey alanı oranı da pratikte büyük önem taşır. Bu oranın büyük olması yani büyük bir katot yüzeyine karşı anot yüzey alanının küçük olması, anot akım yoğunluğunun artmasına ve dar bir bölgede şiddetli korozyon oluşmasına neden olmaktadır (Bülbül 2009).

2.3.1.3 Aralık Korozyonu

Çoğu kez korozif ortamda metal yüzeylerinde yarıklar ve aralıklar içinde ya da metal yüzeylerindeki 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 de birikinti korozyonu ya da conta korozyonu denir (Eren 2005) Aralık korozyonu makine parçalarının montajında kesinlikle yok edilemeyen dar bölgeler ve aralıklar içinde başlar. Bu tür dar bölgelerin oluşumuna ilişkin bir örnek Şekil 2.19'da verilmiştir (Gürlek 2009, Bülbül 2009)



Şekil 2.19 Aralık korozyonu (Bülbül 2009)

O₂'nin az olduğu yer anot, çok olduğu yer katot olarak davranarak korozyon gerçekleşir (Şekil 2.19). Bir alaşımın homojen olmaması korozyonu hızlandırır. Böyle bir durumda, aynı metalin rastgele farklı bölgelerinde anodik, başka bölgelerinde katodik alanlar oluşabilir. Aralık korozyonun oluşma mekanizması, metalin çözünmesi ve oksijenin hidroksil (OH⁻) iyonuna indirgenmesi ile olur (Eşitlik 2.1) (Küçükyıldırım 2006, Çolak 2010).

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \to 2OH^-$$
 (2.1)

2.3.1.4 Çukur (Pitting) Korozyonu

Durgun çözeltilerdeki metal yüzeyinde bazı noktaların çeşitli sebeplerle daha aktif hale gelerek mikro cukurlar haline dönüşmesi ve otokatalitik mekanizma ile giderek büyümesi olayına çukur korozyon denir (Şekil 2.20). Çukurlaşma, belirli bir ortamda metalin potansiyeli, metal oksit filminin anodik çözünme (çukurlanma) potansiyelini geçtiğinde gerçekleşir. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Çukurun dibi bir anot görevi görürken, çukur ağzındaki yüzeyler katot görevi görmektedirler. İyonik akım elektrolitten geçerken, elektronik akım metalden geçer (Bülbül 2009). Korozyon sonucu çukur gittikçe derinleşir ve metal o noktadan kısa sürede delinir. Bu nedenle çukur korozyonu en tehlikeli korozyon türüdür. Çukur korozyonu, alüminyum ve magnezyum alaşımlarında, Cl⁻ ve Br⁻ iyonları içeren ortamlarda sıkça görülmektedir. İlk belirtisi yüzeyde toplanan ve kabaran, beyaz ve gri tozumsu yığıntılardır. Bu yığıntılar temizlendikten sonra küçük oyuklar veya boşluklar görülebilir. Çukurlar başta küçük olmasına rağmen zamanla büyür. Çukur korozyonunun oyukları parça kalınlığı uygun ise kazınarak temizlenebilir (Çolak 2010). Çukur korozyonuna uğramış ya da uğrama eğilimli olan malzemeler kesinlikle fabrika ya da donanım için kullanılmamalıdır (Küçükyıldırım 2006 Schweitzer 2007).

Çukurcukların çapı, derinliği ve sıklığı malzeme ve ortama bağlı olarak değişir. Toplam metal kaybı homojen dağılımlı korozyonun aksine çok küçüktür. Ancak paçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelirler. Ayrıca, çukurcuk diplerinde oluşan mekanik gerilim yoğunlaşması, direnç kaybı yanında, korozyonlu yorulma ve gerilimli korozyon olarak tanınan çatlama olaylarını başlatabilir. Bozucu etkisi, yaygınlığı ve kontrolündeki güçlükler nedeni ile çukurcuk korozyonu en korkulan korozyon türlerinin başında gelir (Gürlek 2009). Bu yüzden, malzeme seçilmeden önce malzemenin kullanılacağı ortam iyi analiz edilmelidir. Yüzeyin parlatılması, çoğu kez çukurcuk korozyonuna önemli etki yapar (Bülbül 2009, İnt. Ky. 6).



Şekil 2.20 Çukur korozyonu mekanizması (Roberge 1999).

2.3.1.5 Seçimli Korozyon

Alaşımlarda belirli bir metal veya belirli bir faz üzerinde yoğunlaşarak çözünmelerine yol açan korozyon türüne seçimli korozyon denir. Elektrokimyasal gerilim dizisinde birbirlerinden çok uzak metallerden oluşan alaşımlar seçici korozyona uğrarlar. Örneğin, altın-gümüş alaşımı seyreltik nitrik asit çözeltisi içine daldırıldığında gümüşün çözündüğü ve geriye sadece saf altının kaldığı görülür. Ferritik lamel grafitli dökme demirde potansiyel farkından dolayı ferrit anodik, grafit ise katodik bölge oluşturacağından, ferrit korozyona uğrar ve grafit iskeleti açıkta kalır (Şekil 2.21). Bu olay ve bakır-çinko alaşımlarında görünen çinko kaybı, seçimli korozyon için verebileceğimiz önemli örneklerdir (Gürlek 2009, Bülbül 2009, Çolak 2010, İnt. Ky. 6).



Şekil 2.21 Ferritik lamel grafitli dökme demirde görülen seçici korozyon (Çolak 2010).

2.3.1.6 Tanelerarası Korozyon

Tanelerarası korozyonun temel sebebi; tane sınırlarının amorf olmasından dolayı potansiyelinin daha düşük olması ve bu nedenle potansiyel farkı meydana gelmesiyle element kayıplarının oluşmasıdır. Tanelere göre tane sınırları daha aktif yapıya sahip olduklarından dolayı iki farklı ortam oluşturur. Tanelerarası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür (Şekil 2.22). Paslanmaz çelikler yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulursa veya kaynak yapılırsa, bünyesindeki Cr, C ile reaksiyona girer ve karbürleri ($Cr_{23}C_6$) oluşturur. Karbürlerin ($Cr_{23}C_6$) kendisi korozyona uğramaz. Oluşan bu karbürler tane sınırlarına çöker, dolayısıyla tane sınırı Cr'ca fakirleşir ve bu bölgeler Cr'ca zengin tane içleri ile bir galvanik çift oluşturarak bu bölgeleri korozyon açısından zayıf bir hale getirler (Eren 2005, Bülbül 2009, Çolak 2010, İnt. Ky.6).



Şekil 2.22 Paslanmaz çelikte meydana gelen tane sınırlarında krom-karbür ($Cr_{23}C_6$) çökelmesi (İnt. Ky.6).

Tane sınırları korozyonu özellikle östenitik paslanmaz çeliklerde ve alüminyum-bakır alaşımlarında görülür. Aynı zamanda ferritik ve iki fazlı paslanmaz çelikler de çok sınırlı koşullar altında bu tür korozyona duyarlık gösterirler (Eren 2005, Gürlek 2009).

Tanelerarası korozyon, gözle tespit edilemediğinden en tehlikeli korozyon tiplerinden birisidir. Tane sınırları korozyonunun en belirgin özelliği, çok küçük ağırlık kaybına karşın korozyon hızının tane sınırları yakınında çok yüksek değerlere ulaşabilmesidir. Bundan dolayı parçaların kısa sürede tüm kesit alanı boyunca korozyona uğrayarak bozulmalarına yol açar. Taneler bütünlük ve şekillerini korur iken, tanelerarası bağ bozulmaya uğrar. Bunun sonucunda metallere özgü bazı durumlarda önemli değişiklikler beklemek gerekir. Bunlardan en önemlisi korozyonun etken olduğu bölgelerde mekanik dayanmanın sıfıra inmesidir. Parçaların dış görünüm ve ölçülerinde önemli bir değişiklik görülmez. Bu koşullar tane sınırları korozyonunun izlemesini ve kontrol altına alınmasını güçleştirir (Gürlek 2009, Çolak 2010).

2.3.1.7 Gerilmeli Çatlak Korozyon

Gerilmeli korozyonun ortaya çıkabilmesi için, malzemeye çekme veya basma yönünde gerilme uygulanıyor olmalı, mevcut bir çatlak başlangıcı ve olayı destekleyici bir elektrolit bulunmalıdır. Gerilme korozyonu çatlağı, malzeme ve elektrolite göre değişerek, hem tanelerarasında hem de tane içinde, her türdeki malzemede oluşmaktadır. Şekil 2.23'de görüldüğü gibi gerilmeli korozyon, tanelerarası korozyonun özel bir çeşidi olduğundan hidrojen gevrekliği de denmektedir (Bülbül 2009, Çolak 2010).

Gerilimli korozyonun oluşabilmesi için gerekli koşulları;

- (1) Duyarlı bir malzeme,
- (2) Etken bir ortam (Çizelge 2.16),
- (3) Çekme gerilimi,
- (4) Zaman

şeklinde özetlenebilir (Gürlek 2009).

Çizelge 2.16 Çeşitli alaşımlar	da gerilimli korozyon	çatlamasına yol açan ortamlar	
	(Gürlek 2009).		

Alaşım	Ortamlar
Yüksek dayanımlı çelikler	Klorürler
Bakır alaşımları	Amonyum iyonu, Aminler
Petrol sondaj çelikleri	Hidrojen sülfür ve Karbondioksit
Paslanmaz çelikler(300 serisi, östenitik)	Kaynar klorür, Kaynar derişik hidroksitler
Nikel alaşımları	Sıcak derişik hidroksitler, Hidroflorik asit buharı

Gerilimli korozyonun en önemli özelliği kimyasal ve mekanik etkilerin birbirlerini destekler nitelikte gelişmeleridir. Bu nedenle aynı zamana rastlamayan korozif ve mekanik etkilerin toplamı gerilimli korozyon olarak nitelenemez. Gerilmeli korozyon uçaklarda perçinli birleştirmelerde, perçinler arasındaki gerilmiş yüzeylerde görülür. Korozyonu tespit etmek için yüzeye dikkatlice bakmak yeterlidir. Bazı ısıl işlemli alüminyum alaşım parçalarında bu tip korozyonu önlemenin tek yolu püskürtmeli sertleştirme yüzeyi ile sıkıştırma stresli bir yüzey oluşturmaktır (Gürlek 2009, Çolak 2010, İnt. Ky.6).



Şekil 2.23 AISI 316 östenitik paslanmaz çelikteki gerilmeli tanelerarası çatlak korozyonu (İnt Ky.6).

2.3.1.8 Erozyon Korozyonu

Malzeme yüzeyi ile ortam arasındaki hız farkından dolayı oluşan bozulma türüne erozyon korozyon denir. Erozyon etkisi, yüksek akma hızlarında türbülans ve çarpma olaylarının fazla olduğu durumlarda çok fazla görülür. Erozyonlu korozyon durağan koşullara oranla metal kayıp hızının önemli ölçüde artması ile kendini hissettirir. Örneğin hızlı aşınma ile iç basıncı tutamayacak ölçüde incelen borular çatlayarak görevlerini yapamayacak duruma gelirler. Metal kaybı metalin iyonlarına dönüşmesi veya yüzeyde oluşan oksit tabakalarının uzaklaştırılarak ortama karışması ile gerçekleşir. Şekil 2.24'de görüldüğü gibi bozulan yüzeylerin görünümü akım doğrultusuna yönelik fazla derin olmayan yumuşak engebelerden oluşur (Üneri 1998, Eren 2005, Schweitzer 2007, Gürlek 2009, Bülbül 2009).

Erozyon korozyonunun görüldüğü yerlere örnek olarak gaz ve sıvıların pompalanması ve uzak mesafelere taşınmasında kullanılan teçhizat ve boru hatları, pompa gövdesi ve kanatları, valflar ve valf yuvaları, kazan ve kondenser boruları, türbin kanatları gibi erozyonlu korozyona uğrayacak şekilde görev yapan parçalar verilebilir (Gürlek 2009).



Şekil 2.24 Yoğunlaştırıcı tip duvarlarında meydana gelen erozyonlu korozyon (Bülbül 2009).

2.3.1.9 Yorulmalı Korozyon

Yorulma korozyonu, gerilmeli korozyon çatlağına benzer şekilde, dinamik yüklerin ve metaldeki korozyonun etkisiyle oluşan çatlamalardır. Korozif ortam olan ve dinamik yüklere maruz kalan tüm metallerde bu tür çatlamalar oluşur. Yorulma korozyonu iki aşamada olur. Birinci aşama korozif ortamın ve dinamik yüklerin etkisi ile metal yüzeyinde korozyon çukuru ve çatlak oluşmasıdır. İkinci aşama ise çatlak oluştuktan sonra korozif ortamın etkisi ortadan kalksa bile dinamik yükün etkisi ile çatlağın ilerlemeye devam etmesi şeklinde olur (Çolak 2010, İnt. Ky. 6).

Yorulmalı korozyon katodik koruma ya da inhibitörlerle önlenebilir. Yorulma limitine kadar uygulanan gerilim altındaki periyodik hareketler yorulmalı korozyona neden olmamaktadır (Üneri 1998, İnt. Ky. 6).

2.3.2 Alaşım Elementlerinin Korozyon Direncine Etkisi

Maksimum % 2,06 karbon içeren demir karbon alaşımları çelik olarak adlandırılır. Çelikler halen günümüzde en yaygın kullanılan malzeme grubunu oluşturmaktadır. Çelikler sade karbonlu olabileceği gibi, çeşitli özelliklerin geliştirilebilmesi için bazı alaşım elementleri içermektedirler. Çeliklerde bulunan alaşım elementlerin iyi ve kötü yönde birçok etkileri vardır. Bu alaşım elementleri ve etkileri aşağıda verilmiştir.

2.3.2.1. Karbon (C)

Karbon, çeliğin akma ve çekme mukavemetini artırır; yüzde uzamayı, şekillenebilirliği ve kaynak kabiliyetini azaltır (Metals Handbook 1998). Düşük karbonlu yumuşak çeliklerin 270-350 °C sıcaklıklar arasında şekillendirilmesi sırasında meydana gelebilecek en önemli problem mavi gevrekliktir. Bu olay karbon (ve/veya azot) atomlarının küçük çaplı olmasından dolayı hızlı bir şekilde yayınarak dislokasyonların hareketini zorlaştırır ve malzemenin akma sınırı noktasını yükselterek malzemenin daha gevrek davranmasına neden olur. Karbon elementi paslanmaz çeliklere yüksek sıcaklıklarda dayanım sağlamasından dolayı yaygın olarak kullanılır. Ancak karbon, krom ile reaksiyona girmesi nedeniyle korozyon direncini azaltır. Ferritik çeliklerde

karbon elementi tokluğu önemli ölçüde azaltır (Metals Handbook 1998, Soncu 2008, Bülbül 2009).

2.3.2.2 Krom (Cr)

Krom, paslanmaz çeliklere paslanmazlık özelliğini kazandıran pasif filmin oluşmasındaki ana elementtir. Krom elementi çeliği küçük taneli yapar, çeliğin kritik soğuma hızını azaltır ve bu sayede çeliğe sertleştirici etkide bulunur. Krom elementi yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncini ve sürünme dayanımını artırır. Yüksek karbonlu çeliklerde aşınma direncini yükseltir. Krom, karbon ile tane sınırlarında biriken Cr₂₃C₆ bileşiğini oluşturur. Oluşan bu bileşik paslanmaz çeliklerde tane sınırlarındaki krom miktarını paslanmazlık sınırı olan % 12'nin altına çeker. Bu karbürler yüksek sıcaklıklarda karbon yayınımının hızlanması ile kolayca meydana gelir ve kaynaklı paslanmaz çeliklerde, kaynak dikişi yakınlarında kaynak bozulmalarına neden olur. Paslanmaz çeliklerin pasif film kararlılığı ve korozyon direnci artan krom miktarına bağlı olarak arttığı Şekil 2.25'de görülmektedir (Metals Handbook 1998, Aldemir 2000, Soncu 2008, Bülbül 2009).



Şekil 2.25 Çeliğin atmosferik korozyonu üzerine kromun etkisi (Soncu 2008).

2.3.2.3 Nikel (Ni)

Nikel, östenitik paslanmaz çeliklerin kromdan sonraki en önemli alaşım elementidir. Östenitik paslanmaz çeliklerdeki nikel miktarı % 7-20 arasındadır. Nikel östenit yapıcı bir elementtir ve östenitik paslanmaz çeliklerin, oda sıcaklığındaki kafes yapısı YMK'dır. YMK kafes yapısı, östenitik paslanmaz çeliklere yüksek şekillendirilebilme özelliği kazandırır. Krom elementi ile birlikte korozyon direncini artırır (Metals Handbook 1998, Atay 2001, Soncu 2008, Bülbül 2009).

Nikel özellikle indirgeyici ortamlarda yeniden pasifleşmenin gelişmesinde etkilidir. Ayrıca, mineral asitler içinde korozyona direnç sağlar. Nikel içeriğinin % 8-10'a kadar artması ile gerilmeli korozyon çatlağına karşı direnç azalır; fakat daha da artması ile gerilmeli korozyon çatlağına karşı olan direnç artmaya başlar. Uygulama ortamlarının çoğunda gerilmeli korozyon çatlağına karşı direnç yaklaşık % 30 nikel içeriğinde sağlanmıştır. Yeni geliştirilen ferritik çeliklerde nikel miktarı ferrit fazının kararlılığını bozamayacak kadar az olması bu çeliklerde nikel akma sınırını, tokluğu ve indirgeyici asitlere dayanımı arttırır; fakat derişik magnezyum klorür (MgCl₂) çözeltisi içindeki ferritik paslanmaz çelikleri gerilmeli korozyon çatlağına karşı hassaslaştırır (Metals Handbook 1998, Roberge 1999, Soncu 2008, İnt. Ky. 6).

2.3.2.4 Molibden (Mo)

Molibdenin ferrit dönüşümünü kolaylaştırması, östenit dönüşümünü zorlaştırması nedeniyle ferrit yapıcı bir etkisi vardır. Tane büyümesini önler, sertleşebilme kabiliyetini artırır. Meneviş gevrekliğini giderir. Meneviş sıcaklığından yavaş soğutmalarda bazı alaşımların tane sınırlarında karbür çökelmesi meydana gelir, bu da kırılganlığa neden olur. Molibden bu olumsuz etkiyi ortadan kaldırır. Ayrıca molibden çeliklerin sürünme ve aşınma direncini yükseltir (Metals Handbook 1998, Bülbül 2009).

Molibden elementi genelde hem ferritik hem de östenitik çeliklerin korozyon direncini arttırır. Krom ile molibdenin bileşimi klorürlü ortamlarda pasif filmin kararlılığı açısından çok etkilidir. Molibdenin Cr-Ni östenitik paslanmaz çeliklere ilavesinin amacı, deniz suyunda ve klorlu ortamlarda çukur ve aralık korozyonunun başlama direnci ile sülfürik asit, fosforik asit çözeltilerinde genel korozyon direncini arttırmasıdır. Bu nedenle molibden alaşımlı paslanmaz çelikler genelde "aside dayanıklı" çelikler olarak da anılır. Cr-Ni östenitik paslanmaz çeliklerde molibdenin varlığı, çift fazlı (dubleks) bir yapı oluşumunu teşvik ettiğinden sıcak işlem sırasındaki deformasyon sonucu görülen çatlamaya karşı dayanım sağlar. Çekme dayanımını arttırır ve kaynak edilebilirliğe de olumlu etkisi vardır (Metals Handbook 1998, Atay 2001, Soncu 2008).

2.3.2.5 Silisyum (Si)

Silisyum oksijen giderici olarak kullanıldığı için çelik içinde yer alır. Silisyum, bazı alaşımlara yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direncini iyileştirmek için ilave edilir. Aynı zamanda oksitleyici asitlere ve gerilmeli korozyon çatlağına karşı direnç sağlanması için de yapıya katılabilir (Metals Handbook 1998, Soncu 2008, Bülbül 2009). Çeliğin silisyumlu sayılabilmesi için en az % 0,4 silisyum içermesi gerekir. Çeliğin yapısındaki silisyum miktarı azaldıkça tufal yapma oranı artar ayrıca çekme dayanımı, akma sınırı ve sertliği yükselirken soğuk şekil değiştirme özelliğinde düşme görülür. Silisyumun artması elektriksel kayıpları ve kaynak kabiliyetini azaltır (Atay 2001, Soncu 2008, Bülbül 2009).

2.3.2.6 Titanyum (Ti)

Titanyum korozyona karşı yeterli direnci olmayan paslanmaz çelikler için kullanılabilir. Saf titanyumun klor çözeltileri, klor dioksit (ClO₂) gibi klor bileşikleri, nemli klor gazı ve klorürler içinde korozyona karşı direnci pek çok metalden daha iyidir. Buna rağmen, % 0,4'ten az su içeren klor gazı içinde titanyum ciddi olarak etki altındadır. Paslanmaz çelikler gibi titanyum da nitrik aside karşı iyi korozyon direncine sahiptir. Çünkü yüzey pasifliği kuvvetli oksitleyici asitler tarafından korunur. Çok yüksek sıcaklıklar ve basınçlardaki ya da yüksek derişime sahip sulu asit çözeltileri gibi bazı ortamlarda, saf titanyum paslanmaz çeliklerden daha iyi sonuçlar verir (Soncu 2008). % 0,2'lik paladyumlu (Pd) titanyum alaşımları, saf titanyumun uygun olmadığı (hidroklorik asit, sülfürik asit gibi) oksitleyici olmayan sulandırılmış asitlere karşı iyi dirence sahiptirler. 120 °C'nin üzerinde derişik klorür çözeltileri içinde % 0,2 palladyumlu alaşımlanmış titanyumun tamamı aşınmaya dayanıklı iken, saf titanyum ise aralık korozyonuna maruz kalabilir (Soncu 2008).

2.3.2.7 Diğer Elementler

Niyobyum karbon ile birleşerek yapıya zararlı etkileri olan krom karbürlerin oluşmasını azalttığı için paslanmaz çeliklerde kullanılan bir alaşım elementidir. Böylece, kaynaklı ya da ısıl etkilere maruz kalan paslanmaz çeliklerde oluşabilecek tanelerarası korozyon azaltılmış olur (Metals Handbook 1998, Soncu 2008).

Bakır, östenit kararlılığını ve nikelin östenitleştirici etkisini arttıran bir elementtir. Ayrıca paslanmaz çeliklerin bazı asidik ortamlara karşı direncini arttırır. Paslanmaz çeliklerin bazı tipleri sülfürik aside (H₂SO₄) karşı direnç göstermektedir (Metals Handbook 1998, Soncu 2008).

Bor, nükleer enerji santrallerinde kullanılan ve yüksek korozyon direnci istenilen östenitik paslanmaz çeliklere alaşım elementi olarak ilave edilir. Malzemenin çekme dayanımı bor ile çok az değişmektedir. Tokluk ise hissedebilir derecede artış gösterir. Bununla birlikte darbe dayanımı, bileşimdeki bor miktarı arttıkça azalmaktadır (Soncu 2008).

Azot, paslanmaz çeliklerin çukur korozyon direncini iyileştirir. Östenitik paslanmaz çeliklerde çukurlaşmaya karşı direnci geliştirerek yeni çift fazlı (dubleks) paslanmaz çeliklerde östenit içeriğini arttırıcı ana element olan azot, molibden ve krom segregasyonunu azaltır ve östenit fazının korozyon direncini arttırır (Metals Handbook 1998, Atay 2001). Azotun katı fazdaki çözünürlüğünün sınırlı olması gözenek oluşumuna yol açmaktadır. Azotun kontrollü olarak kullanılması gerekir (Soncu 2008).

2.3.3 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

Korozyon olayı, metale ve etkinleştiği ortamın türüne göre şekillenir. Ancak, korozyonun türünü ve hızını etkileyen pek çok faktör vardır. Korozyon hızı metalin birim zamanda çözünme miktarıdır. Korozyon hızının kontrol altına alınması ve hızının belirlenmesi, korozyon tepkimelerinin önlenmesinde ve hatta durdurulmasında çok faydalıdır. Bölgesel korozyonun söz konusu olduğu sistemlerde korozyon hızı, korozyonun derinlemesine ilerleme biçiminde verilebilir. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmakta ve bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir Korozyon hızını belirlemede en çok kullanılan yöntemler kütle kaybı, Tafel ekstrapolasyon, lineer polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopidir (Özcan 2000, Gerengi 2008, Soncu 2008, Çiftçi 2009).

2.3.3.1 Kütle Kaybı Yöntemi

Bu yöntemde, kütle kaybı testleri için hazırlanmış ve yüzeyi temizlenmiş numune tartıldıktan sonra korozif ortamda belirli bir süre bekletilir. Korozyon ürünleri temizlendikten sonra yeniden tartılan numunenin gram, miligram veya yüzde ağırlık azalmasına göre korozyon hızı tayin edilir (Topal 2007, Soncu 2008, Çiftçi 2009).

Kütle kaybı, birim zamanda birim yüzey başına ağırlık azalması olarak verilir. Genel olarak desimetre kare için günde miligram ağırlık azalması en çok kullanılan birimdir. Diğer anlatım şekilleri yılda inç, yılda mm ve yılda mildir (mpy) (Topal 2007). Korozyon hızı, aşağıdaki formülle verilebilir;

$$mpy = \frac{534W}{D.A.T}$$
(2.2)

Burada;

W = Ağırlık kaybı [mg], D = Numunenin yoğunluğu [g/cm³], A = Numunenin yüzey alanı [inç²], T = Süre [saat] (Pınarbaşı 1999, Gerengi 2008).

Yılda mil olarak verilen korozyon hızı aşağıdaki bağıntılarla metrik sisteme çevrilir (Gerengi 2008).

$$1 \text{mpy} = 0,0254 \frac{\text{mm}}{\text{yl}} = 25,4 \frac{\text{\mu m}}{\text{yl}} = 2,90 \frac{\text{nm}}{\text{saat}}$$

Genellikle endüstride kullanılan korozyona dirençli malzemelerin korozyon hızları 1-200 mpy ve onun metrik sistemdeki eşdeğerleriyle birlikte korozyon dayanım durumları Çizelge 2.17'de verilmektedir.

Bağıl		Yaklaşık Metrik Eşdeğerler			
Korozyon Direnci	тру	mm/yıl	μm/yıl	nm/saat	
Çok çok iyi	< 1	< 0,02	< 25	< 2	
Çok iyi	1-5	0,002-0,1	25-100	2-10	
İyi	5-20	0,1-0,5	100-500	10-50	
Orta	20-50	0,5-1	500-1000	50-150	
Zayıf	50-200	1-5	1000-5000	150-500	
Kabul edilemez	200 +	5 +	5000 +	500 +	

Çizelge 2.17 Korozyon hızı ölçüm biriminin, ifade ettiği bağıl korozyon direnç ve eşdeğerleri olan metrik birimlerle karşılaştırılması (Üneri 1998, Gerengi 2008).

Kütle kaybı yöntemi basit ve uygulamada bazı kolaylıklara sahip olmasına karşın sakıncaları da vardır. Deney süreleri genellikle uzundur ve korozyon hızının yüksek olduğu durumlarda güvenilir sonuçlara ulaşmak zordur. Çünkü korozyon hızı değerleri o andaki korozyon hızını değil, başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını vermektedir (Topal 2007).

Derinlemesine korozyonlarda kütle kaybı çok önemsiz olmasına hatta bazı durumlarda ölçülemeyecek kadar az olmasına karşın metalin belirli bir yerden delinmesi, sistemi kullanılamaz hale getirmektedir. Bu nedenle korozyon hızını (Eşitlik 2.3), derinlik ilerleme biçiminde vermek daha anlamlı olmaktadır (Özcan 2000, Çiftçi 2009).

Korozyon H₁z₁ =
$$\frac{8760 \times 10 \times \Delta P}{A \times d \times t}$$
 (2.3)

8760 = Bir yılın saat olarak karşılığı, ΔP = Kütle kaybı (gr), T = Metalin korozif ortamda bulunduğu zaman (saat), A = Metalin korozif ortam etkisinde bulunan toplam yüzey alanı (cm²), d = Metalin yoğunluğu (gr.cm⁻³) değerlerini ifade etmektedir (Özcan 2000, Çiftçi 2009).

Kütle kaybı yönteminde korozyon akımı Faraday yasası ile aşağıdaki gibi bulunabilir:

$$\mathbf{I}_{\text{corr.}} = \frac{\Delta \mathbf{m} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{n}}{\Delta \mathbf{t} \cdot \mathbf{M}}$$
(2.4)

Burada Δm = Kütle kaybı, F = Faraday sabiti, n = söz konusu metalin çözeltiye geçme değeri, M = metalin mol kütlesi, Δt = ise zaman aralığını göstermektedir (Soncu 2008, Çiftçi 2009).

2.3.3.2 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Korozyon, metal ve çözelti arasında meydana gelen anodik ve katodik reaksiyonların dengeye gelmesiyle oluşur. Anodik reaksiyonda açığa çıkan elektron katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Bu yolla korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metalin anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımı ölçülerek yapılır. Bu yöntemle, korozyon olaylarında anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılmadığından, iki kutup arasındaki akım dolaylı olarak ölçülür. Bu ölçüm korozyon akımı olarak kabul edilir. Bu yöntemde de akım-potansiyel ölçümü vardır. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanır ve diğerinin değişimi kaydedilir. Sabit potansiyelde akım değerlerinin ölçülmesi potansiyostatik yöntem, değiştirilen potansiyellere karşılık gelen akım şiddetlerinin ölçülmesi ise potansiyodinamik yöntemdir (Yakar 2006, Revie and Uhlig 2008, Çiftçi 2009).

Korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel olarak tespit edilir. Bu eğrileri çizebilmek için, çalışılacak potansiyel aralığı korozyon hızının belirleneceği yönteme göre seçilir. Şekil 2.26'da görülen E–log i polarizasyon eğrisi elde edilir. Bu eğride görüldüğü gibi uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrisinde lineer bölge oluşmaktadır. Uygulanan dış akımın lineer olarak değiştirdiği bu bölgelere "Tafel Bölgesi" denir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik ya da anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğimleri olarak bilinmektedir (Şekil 2.26). Bu eğrilerin ekstrapolasyonu alındığında kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli, buna karşılık gelen akım ise korozyon akımını verir (Yakar 2006, Revie and Uhlig 2008).



Şekil 2.26 Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri (Yakar 2006).

Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak tespit edilip korozyon hızı bulunur. Yani Tafel elektropolasyonu yönteminde anodik ve katodik Tafel eğrilerinin çizgisel olan kısımları azaltılıp kesim noktalarından korozyon akımı ve korozyon potansiyeli bulunur. Anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda gerçekleştiğinden elektrot potansiyeli karma bir potansiyel değere yani E_{corr} 'a ulaşır. Buna karşılık gelen akım da Icorr. korozyon akımı olur. Korozyon akımının yüzey alanına bölünmesiyle korozyon (polarizasyon) akım yoğunluğu (i_{corr}) bulunur. Bu da bize korozyon hızı hakkında bilgi

vermektedir. Tafel eğrilerinin ekstrapole kısmı çok önemlidir. Bu bölgenin güvenli olması için korozyon potansiyelinden 40-50 mV sonra başlanmalı ve en az 10 kat olana kadar sürdürülmelidir (Özcan 2000, Yakar 2006, Topal 2007, Çiftçi 2009).

İdeal koşulların altında, Tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerin doğruluğu, geleneksel kütle kaybı yöntemiyle elde edilen değerlere eşittir veya daha fazladır. Çok düşük korozyon hızlarının tespitinde dahi, başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemin, Tafel eğrileri ile korozyon akımının ve korozyon hızının kolayca ve az zaman içersinde bulunması gibi diğer yöntemlere göre avantajları vardır (Gerengi 2008).

2.3.3.3 Lineer Polarizasyon Yöntemi

Korozyon potansiyeli dolayındaki akım-potansiyel eğrisinin doğrusal kısmın eğiminin $(\Delta I/\Delta E)$ tersi ise Rp polarizasyon direnci bulunur (Şekil 2.27). Stern-Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon direnci belirlenebilir.

Icorr. =
$$\frac{\beta a. \beta c}{2,303(\beta a + \beta c)} x \left[\frac{\Delta I}{\Delta E}\right] = \frac{\beta a. \beta c}{2,303(\beta a + \beta c)} x \left[\frac{1}{R_p}\right] = \frac{B}{R_p}$$
 (2.5)

Burada Icorr. korozyon akımı, βa ve βc ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimlerini ifade etmektedir. Eşitlik 2.5'deki bağıntı en çok 10 mV'a kadar uygulanabilmektedir. Ancak 7 mV'dan sonra doğrusallıktan sapmalar görülür. Lineer polarizasyon yönteminde potansiyelin değişme hızı (0,1-10 mV) arasındadır. Yavaş potansiyel değişimlerinde daha doğru sonuçlar elde edilmektedir. Eğer anodik ve katodik tepkimelerin Tafel sabitleri βa ve βc elde edilirse korozyon hızı denklemden doğrudan hesaplanabilir. βa ve βc değerleri bilinmiyor ise literatüre göre $\beta a=\beta c=0,12$ V değerleri alınarak B katsayısı 0,026 V kabul edilir (Özcan 2000, Yakar 2006, Topal 2007, Gerengi 2008, Revie and Uhlig 2008).



Şekil 2.27 Lineer polarizasyon yöntemi ile Rp bulunması (Büyüksağiş 2003).

Lineer polarizasyon yöntemi, kütle kaybı yöntemi gibi zaman alan yöntemlere göre daha çabuk sonuç verir. Bulunan değerlerle korozyon hızı kolayca belirlenir. Ayrıca, uygulanan potansiyel sisteme daha az zarar vermektedir. Bu özellik sayesinde fazla miktarda ve hızlı ölçüm yapılabilir. Düşük korozyon hızına sahip (0,1 mpy değerinden daha küçük) malzemelerin korozyon hızını daha doğru ölçmede kullanılabilir. Kütle kaybı yöntemiyle ölçülemeyecek kadar küçük parçaların korozyon değerleri, lineer polarizasyon yöntemiyle başarılı bir şekilde hesaplanmaktadır (Gerengi 2008).

2.3.3.4 Elektrokimyasal (Alternatif Akım) Empedans Spektroskopi Yöntemi

Alternatif akımın direncine elektrokimyasal empedans denir. Elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) yöntemi 30 yıldan beri korozyon hızı ölçümlerinde, inhibitör etkinliğinin kaplama üzerine etkisinin incelenmesinde, yüzeyde oluşan pasif tabakanın incelenmesinde, malzeme seçiminde başarıyla kullanılan bir yöntemdir. Sistemin elektrokimyasal yapısı hakkında geniş bilgi verdiği için hemen her sektörde kullanılmaktadır. Doğru akım (DC) kaynakları kullanılarak yapılan ölçümlere nazaran Tafel ekstrapolasyonu ve polarizasyon direnci gibi yöntemlerde elektrot üzerinde çok az etkide bulunduğu için daha güvenilir bilgiler vermektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır (Cogger and Evans, 1999, Özcan 2000, Yakar 2006, Gerengi 2008).

Elektrokimyasal empedans spektroskopi yöntemi, metal/çözelti arayüzeyinde oluşan çift tabakada uygulanan alternatif akım ile, empedansının ölçülmesine dayanmaktadır.

EIS yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmakta olup yöntemin esası aşağıda kısaca açıklanmıştır. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın (Şekil 2.28a) C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak Şekil 2.28b'deki elektronik eşdeğer devre verilmektedir. Şekil 2.28b'deki devreye göre toplam empedans (Z) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir (Özcan 2000, Yakar 2006, Çiftçi 2009).

$$Z = R_{s} + \frac{R_{p}}{1 + j.W.C.R_{p}}$$
(2.6)

(2.6) bağıntısında Rs çözelti direncini, W alternatif akım frekansını (W= 2π f) göstermektedir ve j=(-1)^{1/2}dir. (2.6) bağıntısının düzenlenmesi ile birlikte,



Şekil 2.28 Metal/çözelti arayüzeyindeki potansiyel dağılımı (a: Şematik) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları (b: kabul edilen şema, c: önerilen yeni şema)(Çiftçi 2009).

M = Metal, E = Metalin elektrolit içindeki potansiyeli, E = Zeta potansiyeli, OHP = DışHemholtz tabakası, C = Çift tabakanın kapasite eşdeğeri, Rt = Yük transfer direnci,Rp = Polarizasyon direnci, Rs = Çözelti direnci, Rd = Difüzyon direnci.

$$Z = R_{s} + \frac{R_{p}}{1 + (W.C.R_{p})^{2}} - j \frac{W.C.R_{p}^{2}}{1 + (W.C.R_{p})^{2}}$$
(2.7)

bağıntısı elde edilir. Son bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek empedans (Z'), son terim ise kompleks empedans (Z'') olarak tanımlanmaktadır. (2.7) bağıntısının sağ tarafındaki terimlerini,

$$Z' = R_{s} + \frac{R_{p}}{1 + (W.C.R_{p})^{2}}$$
(2.8)

$$Z'' = -\frac{W.C.R_{p}^{2}}{1 + (W.C.R_{p})^{2}}$$
(2.9)

olarak yazıp (2.8) ve (2.9) bağıntıları arasında W yok edilirse aşağıdaki yarım daire denklemi elde edilir.

$$\left[\mathbf{Z}' - \left(\mathbf{R}_{s} + \frac{\mathbf{R}_{p}}{2} \right) \right]^{2} + (\mathbf{Z}'')^{2} = \left(\frac{\mathbf{R}_{p}}{2} \right)^{2}$$
(2.10)

(2.10) bağıntısının ifade ettiği geometrik şekil, Şekil 2.29'da gösterilmiştir. Şekil2.29'den kolayca görülebileceği gibi (2.10) eşitliği yardımıyla,

$$\mathbf{R}_{s} + \mathbf{R}_{p} = \lim_{\mathbf{W} \to \mathbf{0}} (\mathbf{Z}') \tag{2.11}$$

$$\mathbf{R}_{\mathsf{s}} = \lim_{\mathbf{W} \to \infty} (\mathbf{Z}') \tag{2.12}$$

bağıntıları yazılarak kompleks diyagramdan çözelti direnci (Rs) ile polarizasyon direncini (Rp) belirlemek mümkündür. Ancak, teorik olarak elde edilen (2.10) bağıntısına göre yarım daire olması gereken deney sonuçları gerçekte sağlanamamaktadır (Özcan 2000, Yakar 2006, Çiftçi 2009).



Şekil 2.29 Şematik kompleks diyagramı (Çiftçi 2009).

Elektrokimyasal empedans yöntemi, boya ve kaplamalar gibi yüksek dirence sahip numunelerin dirençlerinin bulunmasında etkili bir yöntemdir. Zamana bağlı olarak veri elde edilebilmektedir. Deney esnasında, diğer DC metotlarına göre numuneye daha az zarar vermektedir ve sistemin elektrokimyasal yapısı ile reaksiyon mekanizması hakkında bilgi edinilmektedir (Gerengi 2008).

2.3.4 Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyonu önlemek veya korozyondan korunmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.3.4.1 Katodik Koruma

Korozyona karşı önlemlerin en güçlüsü katodik korumadır. Katodik koruma normal olarak, elektriksel temas durumunda korozyona uğrayan metalin galvanik seride kendisinden daha yukarıda yer alan metal ile birleştirilmesi sonucunda sağlanır. Katodik korumada, korozyondan korunmak istenen metal, katot yapılarak galvanik bir pil oluşturulur. Bu tür koruma sağlamak için, genelde çinko ve magnezyum kullanılır.

Gemilerin katodik yöntemle korunması için dümen veya pervane bölgesinde tekneye çinko ve magnezyum anotlar bağlanır. Ev ve endüstriyel su ısıtıcılarında ve yüksek su tanklarında katodik koruma için yaygın olarak magnezyum anotları kullanılır. Bazı durumlarda dışarıdan bir gerilim kaynağı aracılığıyla akım uygulanır. Bu durumda anot olarak, karbon, grafit veya platin gibi dayanıklı malzemeler kullanılır. Bu uygulamada katodik akımın korunacak metalden çözeltiye geçmesi sağlanır. Yer altındaki borular, gemi gövdeleri ve buhar kazanları gibi yapılar bu yöntemle korunurlar. Yer altındaki boruların korunması için anotlar borudan 2,4-3 metre uzağa gömülür. Anotların her biri kollektör kabloya bağlanır ve bu da boru hattına lehimlenir. Akım anotdan toprağa gönderilerek, boru hattında toplanır ve kolektör kablo vasıtasıyla anoda geri döner. Zemine gömülü ve boyu yüzlerce kilometreyi bulan boru nakil hatlarından evlerde kullanılan sıcak su hazırlama tesislerine kadar hemen her alanda başarılı şekilde uygulanmaktadır (Keleş 2008, Revie and Uhlig 2008, Gürlek 2009, Çolak 2010).

2.3.4.2 Anodik Koruma

Metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemine anodik koruma denir. Anodik koruma bir pasifleşme işlemi olarak kabul edildiğinden dolayı yalnız pasifleşebilen metallere uygulanır. Metalin akım-potansiyel karakteristikleri iyi bilinmelidir. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, metalin daha fazla aşınmasını önler. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyinde pasif bir tabaka oluşturur. Uygulanan anodik pasif potansiyel ile oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Kontrolsüz şekilde yapılan bir anodik koruma uygulaması çok büyük zararlara yol açabilir (Pınarbaşı 1999, Topal 2007, Keleş 2008, Revie and Uhlig 2008).

2.3.4.3 İnhibitör Kullanımı

İnhibitörler, korozif etkiyi azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına katılan maddelerdir. Korozyon metalin kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çözünmesi

olduğuna göre, inhibitör yardımı ile yüzeyi bloke edip açık yüzey kalmasını önleyerek ya da metalin potansiyelini denetimli olarak değiştirerek çözünme koşullarına ulaşmasını önlemek korozyon hızının azalmasını sağlayacaktır. Korozyon inhibitörleri birçok sistemlere eklenirler; temizleme banyoları, soğutma sistemleri, çeşitli rafineri birimleri, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri vb. (Üneri, 1984). Otomobil radyatörlerinde kullanılan antifiriz karışımının içine veya ısıtma sisteminde kullanılan suyun içine de inhibitör katılır. Etkin olarak kullanılabilmeleri için inhibitörlerin ekonomik ve kullanılacağı ortama uygun olmaları gerekir. İnhibitörler, anodik ya da katodik tepkimeler üzerine etkimesi, oksitleyici olup olmaması, organik ya da inorganik olması ve ortamda yeterli miktarda bulunmadığı zaman tehlikeli olup olmaması gibi etmenler göz önüne alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırılmıştır (Pınarbaşı 1999, Keleş 2008, Revie and Uhlig 2008, Çolak 2010).

2.3.4.4 Alaşım Elementi Katma

Alaşım elementi katmak suretiyle bazı metallerin korozyon direnci artırılabilir. Örneğin, östenitik paslanmaz çelikler 880 ile 1380 °C arasındaki sıcaklıklardan soğutulduğunda tane sınırlarında krom karbürler çökelir. Bu çökelme, çeliği taneler arası korozyona duyarlı hale getirir. Bu tür korozyonu önlemek için ya karbon oranını düşürmek ya da karbürleri daha kararlı bir şekle dönüştürmek gerekir. Bunun için çeliğe titanyum ve kolombiyum katılır. Karbona karşı ilgileri yüksek olan bu elementler, yüksek sıcaklıkta östenit fazı içinde çözünmeyen daha kararlı karbürler oluştururlar. Bunun sonucunda, krom ile birleşmesi için çok az karbon kalır ve çelik stabilize edilmiş olur. Bazı alaşım elementleri malzemenin yüzeyinde gözeneksiz oksit filmleri oluşturarak veya oluşmasına yardım ederek malzemenin korozyon direncini arttırırlar. Örneğin; çeliğe katılan molibden ve alüminyuma katılan magnezyum bu malzemelerin korozyon dirençlerini artırır (Keleş 2009, Çolak 2010).

2.3.4.5 Uygun Tasarım

Parçanın korozyon ortamıyla temasını en aza indirmek için uygun tasarım yapılmalıdır. Birden fazla malzemenin kullanılması kaçınılmaz olan sistemlerde hemen yanındaki diğer malzeme tehlikeye atılmamalıdır. Yani galvanik seride birbirine uzak olan elementler arasında temastan kaçınılmalıdır. Eğer bu başarılamazsa, galvanik korozyonu önlemek için plastik veya kauçuk kullanılarak metal malzemelerin teması önlenmelidir. Bunun için bağlantıları izole contalarla ayırmak ya da galvanik davranışları birbirine çok yakın malzemeleri yan yana kullanmak gerekir. Alüminyum, çeliğe göre daha anot olduğundan çelik levhaları birleştirmek için kullanılan alüminyum perçinlerin korozyona uğramaları beklenebilir. Eğer alüminyum levhaları birleştirmek için çelik perçinler kullanılırsa, alüminyum levhada oluşan galvanik korozyon, perçinlerin gevşemesine veya işlevini yapamaz hale gelmesine neden olabilir (Yakar 2006, Keleş 2009, Gürlek 2009, Çolak 2010).

2.3.4.6 Yüzey Kaplama

Metal yüzeyinin kaplanarak iletken ortamla bağlantısının kesilmesi, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Koruyuculuğu yüzeyi örten tabakanın porozitesine bağlıdır. Metal kaplamalar; sıcak daldırma, elektrokaplama, difüzyon ve mekanik kaplama gibi yöntemlerle yapılır. Pratikte korozyona karşı en çok çinko ya da alüminyum kaplama kullanılır. Sıvı metale daldırma yöntemi esas olarak çeliğin çinko, kalay, kadmiyum, alüminyum veya kurşun ile kaplanması için yapılır ve bu yöntemin çok geniş uygulama alanı vardır (Pınarbaşı 1999, Özyılmaz 2004, Yakar 2006, Topal 2007, Revie and Uhlig 2008, Gürlek 2009).

Galvanizasyon olarak bilinen çinko kaplama, daha çok çelik malzemelere uygulanır. Atmosfere açık ortamda kullanılan çatı malzemeleri, levhalar, tel ve tel ürünleri, çelik sacdan üretilen malzemeler, borular, buhar kazanları ve yapı çelikleri genelde çinko kaplanır. Çeliğin ısıya ve korozyona karşı dayanımını artırmak için de alüminyum kaplama kullanılır. Çinko kaplama yerine bazen kadmiyum kaplama uygulanır, ancak bu kaplama atmosfere açık ortamlarda çinko kaplama kadar iyi sonuç vermez. Bazı makine parçalarının veya çeşitli aletlerin korozyon ve aşınma dirençlerini artırmak ve görünümünü iyileştirmek için de krom kaplama yapılır. Krom kaplama daha çok otomobil parçalarına, su tesisatlarına, metal eşyalara ve çeşitli aletlere uygulanır. Nikel kaplamalar esas olarak krom, gümüş, altın ve rodyum kaplamaların altında bir tabaka olarak kullanılır. Nikel korozyona karşı dayanıklıdır, ancak atmosferden etkilenerek matlaşır. Bakır kaplama, özellikle çinko esaslı dökümlerde, nikel ve krom kaplamaların altında kullanılır (Pınarbaşı 1999, Keleş 2008, Revie and Uhlig 2008, Çiftçi 2009).

Boya ve organik maddeler içeren metal olmayan diğer kaplamalar, esas olarak parça yüzeylerinin korunması ve görünümlerinin iyileştirilmesi için kullanılır. Boya, malzeme yüzeyinde koruyucu bir film oluşturur ve bu film çatlamadığı veya soyulmadığı sürece metal malzemeyi korozyondan korur. Metal malzemelerin içinde bulundukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucunda da yüzeylerinde oksit filmi oluşur. Bu tür filmler de koruyucu kaplama görevi yapabilirler (Pınarbaşı 1999, Keleş 2008, Revie and Uhlig 2008, Çiftçi 2009).

2.3.5 AISI 316 L Östenitik Paslanmaz Çeliğin Korozyon Davranışları

AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik, AISI 316 östenitik paslanmaz çeliğin düşük karbonlu versiyonudur. Yüksek sıcaklıklarda iyi korozyon direncinden dolayı endüstrinin çeşitli sektörlerinde (kimya, petro-kimya endüstrisinde, kâğıt endüstrisinde, nükleer mühendislikte, süthane ekipmanlarında) çok geniş kullanım alanına sahiptir. Ayrıca biouyumluluk ve yüksek korozyon direnci sayesinde implant malzemesi olarak da tıp alanında kullanılmaktadır.

Bu üstün özelliklerinin yanında düşük sertlik ve zayıf aşınma performansına sahip olmasından dolayı (Heras et. al.2008) AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerin, çeşitli yüzey kaplama yöntemleri ile yüzey özelliklerini geliştirme, farklı ortamlardaki korozyon ve aşınma davranışlarını iyileştirme üzerine literatürde birçok çalışma yapılmıştır.

Kannan et al. (2004), mükemmel mekanik özelliği, imalat kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin kemik değiştirme ameliyatlarında önemli bir yeri vardır. Ancak in vivo (canlı ortamda ya da yaşayan koşullarda) ortamında korozyon direnci azalmıştır. Bu nedenle AISI 316 L paslanmaz çelik yüzeyinin seramik esaslı hidroksiapatitle (HAP) kaplanması ile korozyon direncinin nasıl değiştiğini incelenmiştir. İmplant ile saldırgan çevrenin sürekli etkileşimi ve seramik ile metalin her ikisinin de dağılmasından dolayı eşleşmiyor olabileceği düşünülmüştür. Kaplamadan önce metal yüzeyindeki yapay indüklenen pasif tabakanın korozyon direncini artırmayı başarmışlardır. Bu çalışmada, AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik üzerine HNO₃ ile muamele edilmesinin kaplamaya etkisi keşfedilmiştir. Ringer çözeltisinde, anodik polarizasyon deneylerini ve empedans analizlerini de içeren elektrokimyasal yöntemlerle kaplamaların korozyon direncini tespit etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, yüzeyin HNO₃ ile muamelesinin HAP kaplamalardaki verimliliği artırdığını göstermiştir.

Kannan et al. (2005), AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik metalik implantının H₂SO₄ ile muamelesinin etkilerini araştırmışlardır. H₂SO₄ ile muamele edildikten sonra implantın korozyon direnci, periyodik polarizasyon deneyleri ve empedans çalışmalarını içeren elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik üzerine H₂SO₄ muamelesinin HAP kaplamalarına olan verimliliği kaplamanın dağılma özellikleriyle de ele alınmıştır. Bu çalışma, % 15'lik H₂SO₄ muamelesinin AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin korozyon direncini artırdığını ortaya koymuştur. Ayrıca % 15'lik H₂SO₄ ile muamele edilmesi üzerine HAP kaplamaları içinde alaşımın dağılmı azalmıştır.

Jordan et al. (2005), AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin üzerine püskürtme yöntemiyle CrB₂ kaplayarak asidik çözeltide korozyon direncini test etmişlerdir. CrB₂ kaplamalar mükemmel korozyon direnci göstermiş fakat 1M HCl elektrolitte yüzeye yaklaşık +1V'dan daha büyük anodik potansiyel uygulandığı zaman kaplamada bozulma meydana gelmiştir. Daha yüksek anodik potansiyelde kaplamanın hasar görmesi, aşırı metal çözünmesiyle yüzeyde oluşan pasif filmin bozulması ve

kaplamanın kırılması nedeniyledir. Kaplamanın kırılması sonucunda AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik hızlı bir şekilde korozyona uğramıştır. Elektrokimyasal veriler ve potansiyel pH diyagramları termodinamik verilerden belirlenmiştir. CrB2'nin korozyon direncinin, aktivasyon korozyonu yokluğunda, Cr(III) oksit pasif filminden kaynaklandığını göstermişlerdir. CrB2 kaplamaları, kendileri olağanüstü korozyon direnci göstermelerine rağmen altındaki ana malzemeyi yeterince koruyamazlar. Çünkü CrB₂ kaplamalarında, püskürtme kaplamalarında olduğu gibi önemli hacim kusurları oluşmaktadır. Ancak paslanmaz çeliklerin korozyon direnci iyi olmasına rağmen asıl problem aşınmadır. CrB₂ kaplamalardan, korozyona direncli ve yüzeyi sert malzeme elde etmek mümkündür. Bu çalışmada, CrB₂ kaplamalarda uygun aşınma direnci olmasına rağmen korozyon önlemede uzun süre yeterlilik sağlamadıklarını tespit etmişlerdir. CrB2 ve paslanmaz çelik üzerinde oluşan pasif filmin kimyasal doğası esasen aynıdır. CrB₂'nin mükemmel korozyon direncini AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik ile karşılaştırıldığında CrB₂ durumunda aktivasyon korozyonu yoktur. PotansiyelpH diyagramlarında görüldüğü gibi CrB_2 'dan oluşan Cr^{2+} 'nin oluşumu saf Cr'dan oluşumuna göre termodinamik olarak daha zordur.

Gil et al. (2006), %0,9 NaCl çözeltisinde nitrürlenmiş ve nitrürlenmemiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon ve lineer polarizasyon gibi elektrokimyasal yöntemler kullanarak korozyon davranışına iyon nitrürlemenin etkisini incelemişlerdir. Korozyon testlerinden önce ve sonra yüzey özellikleri EDX ve SEM mikroskobu ile belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, 410 °C'de % 25 N₂ - % 75 H₂ atmosferde gerçekleştirilen iyon nitrürleme ile AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin yüzey sertliğinin arttığını göstermiştir. AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik, 410 °C'de nitrürleme sonrası, 6 μ m tabaka kalınlığı ve 18 GPa knoop mikrosertlik değerine ulaşmıştır.

Bu çalışmada nitrürleme işlemi, gerçekleştirilen deney şartlarında AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin korozyon direncinde beklenen iyileştirmeyi sağlayamamıştır. Bu davranışın asıl nedeni işlem süresince çökelmiş olan CrN ile matristeki kromun tükenmesinden kaynaklanan bir galvanik korozyon mekanizmasına sebep olmasıdır.

Nitrürlenmiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik numunelerinde bol miktarda çukur korozyonu meydana gelmiştir (Şekil 2.30).



Şekil 2.30 Nitrürlenmiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik yüzeyinin SEM görüntüsü (Gil et al. 2006).

Liu et al. (2006), AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik üzerine ark iyon kaplama yöntemiyle çok tabakalı Ti/TiN filmler kaplamışlardır. Kaplamaların yüzey morfolojisini XRD ve SEM yöntemleriyle incelemişlerdir. Kaplanmış numunelerin korozyon direncleri açık devre ve potansiyodinamik polarizasyon test yöntemleriyle SBF sıvısında incelemişlerdir. Buna göre SBF sıvısında Ti/TiN çok tabakalı numunelerinin TiN kaplanmış ve kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğe göre daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Buna ek olarak; çoklu tabaka ile kaplanmış ve kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik numunelerinin dinamik pıhtılaşma ve trombosit yapışma deneylerini cansız ortamda gerçekleştirmişlerdir. Bu deney sonuçlarına göre çoklu tabaka kaplanmış (Ti/TiN) numunelerde pıhtılaşma zamanın uzadığını ve trombosit yapışma deneylerinde kaplamaların yüzeyle etkileşimini kısıtladığını gözlemlemişlerdir.

Parsapour et al. (2007), AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik üzerine iki farklı pasifleştirme yüzey işlemi uygulamışlardır. Bu pasifleştirme işlemi 60 °C'de 30 dakika % 40'lık HNO₃ ve oda sıcaklığında 60 dakika % 15'lik H₂SO₄ çözeltilerine 316 L östenitik paslanmaz çelik daldırılarak yapılmıştır. Örneklerin korozyon davranışları cansız ortamda (in vitro) fizyolojik çözeltiler içinde lineer ve Tafel polarizasyon

elektrokimyasal yöntemleriyle incelemişlerdir. Döngülü voltamogram polarizasyon testlerini çukur korozyona karşı korozyon direncini incelemek için yapmışlardır. İşlem görmemiş ve pasifleştirme işlemi yapılmış numunelerin korozyon davranışları karşılaştırmışlardır. AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin korozyon direncinin pasifleştirme yüzey işlemi ile arttığını tespit etmişlerdir. HNO₃ ile yüzeyi pasifleştirilmiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin korozyon direnci H₂SO₄ ile yüzeyi pasifleştirilmiş korozyon direncinden daha etkili olmuştur. HNO₃ ortamında pasifleştirme ile AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin korozyon direnci artmıştır.

Hyrniewicz et al. (2008a), oda sıcaklığı altında AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin Ringer çözeltisinde elektroparlatma, mekanik parlatma ve magnetik elektroparlatma yaptıktan sonra korozyon davranışlarını incelemişler. Bu sonuçlara göre Şekil 2.31'deki polarizasyon eğrisinden de anlaşılacağı gibi en iyi sonuç magnetik elektroparlatmadan, en kötü değer de mekanik parlatmada elde edilmiştir. Şekil 2.31'deki ok işareti çukur korozyonu başlangıçı EP (Standart elektroparlatma), MEP (Magnetik elektroparlatma) ve MP (Mekanik parlatma)'den daha erken oluşmaktadır.



Şekil 2.31 Üç önyüzey işlemden sonra Ringer çözeltisinde AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin polarizasyon eğrileri (Hyrniewicz et al. 2008a).

Şekil 2.32'de ise üç işlemden sonra elde edilmiş korozyon hızları verilmiştir. Bu şekle göre en büyük korozyon hızı MP'den sonra, en iyi korozyon direnci de MEP'ten sonra tespit edilmiştir.



Şekil 2.32 MP, EP, MEP işlemlerinden sonra Ringer çözeltisinde AISI 316 L paslanmaz çeliğin korozyon hızlarının karşılaştırılması (Hyrniewicz et al. 2008a).

Hyrniewicz et al. (2008b), dıştan bir magnetik alan uygulanarak standart bir elektro parlatma işlemi yapmışlar ve AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin yüzey karakterizasyonunu incelemişlerdir. Magnetik bir alanda yapılmış elektro parlatma neticesinde oluşan yüzey pürüzlülüklerin korozyon direncine etkisini elektrokimyasal yöntemlerle incelemişlerdir. Standart elektroparlatma (EP) ve magnetik elektroparlatma (MEP) yapılmış biyomalzemelerin fiziksel ve kimyasal farklılıkları tespit edilmiştir. Magnetik bir alanda elektroparlatma yapılmış olan numunelerin Ringer vücut sıvısında daha iyi korozyon direnci ve daha üniform bir yüzey pürüzlüğü sağladığı sonucunu bulmuşlardır. Yüzey pürüzlülük sonuçları Şekil 2.33'de ve EIS özelliklerinin sonuçları Şekil 2.34'de verilmiştir.



Şekil 2.33 MP, EP, MEP işlemlerinden sonra Ringer çözeltisinde AISI 316 L paslanmaz çeliğinin yüzey pürüzlülük sonuçları (Hyrniewicz et al. 2008b).



Şekil 2.34 EP, MEP işlemlerinden sonra elde edilen EIS özelliklerinin sonuçları (% 3 NaCl'de a: MEP'den sonra, b: EP'den sonra, Ringer çözeltisinde c: EP'den sonra, d: MEP'den sonra) (Hyrniewicz et al. 2008b).

EIS sonuçlarına göre, AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik üzerine yapılmış iki farklı işlem sonucunda korozyon davranışlarında önemli bir farklılık görülmektedir. % 3'lük NaCl çözeltide elektroparlatma yapılmış olan numunelerde daha iyi korozyon direnci elde edilmiştir. Ringer çözeltisinde magnetik alanda yapılmış elektroparlatılmış numunelerin korozyon direnci daha iyi olduğu görülmektedir. Polarizasyon eğrileri Şekil 2.35'de verilmiştir.



Şekil 2.35 EP, MEP işlemlerinden sonra elde edilen Polarizasyon eğrileri a: % 3 NaCl'de, b: Ringer çözeltisinde (a:EP'den sonra b: MEP'den sonra) (Hyrniewicz et al. 2008).

Şekil 2.35 incelendiğinde % 3'lük NaCl'de a eğrisine karşı, b eğrisi önemsiz bir değişim göstermektedir. Yani magnetik alanda yapılan elektroparlatma işlemi sonucunda NaCl ortamında AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin korozyonunda bir iyileşme olmamıştır. Ancak Ringer çözeltisinde potansiyel eksende b eğrisinde -1500 mV'dan yaklaşık -1000 mV'a önemli bir kayma görülmektedir. Standart elektroparlatılmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğe göre magnetik alanda yapılmış elektroparlatılmış numunelerin korozyon direncinin artması anlamına gelmektedir.

Nosei et al. (2008), iki farklı nitrürleme zamanında iyon nitrürlenmiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin korozyon hassasiyetini işlemsiz AISI 316 L ile karşılaştırarak incelemişler. Nitrürlenmiş ve işlemsiz numunelerin korozyon direncini değerlendirmek için oda sıcaklığında 1M NaCl de anodik potensiyodinamik polarizasyon eğrileri ve daldırma testleri gerçekleştirmişlerdir. Korozyon direncinin nitrürleme zamanına bağlı olduğunu bulmuşlardır. 30 dakika nitrürlenmiş numunelerin korozyon direncinin 6 saat nitrürlenmis numunelerinkinden cok daha iyi olduğu ve işlemsiz numunenin korozyon direncine yakın olduğu bulunmuştur. 30 dakika nitrürlenmis numunelerde genişletilmiş östenit fazında bandlarının kayma gelişmesinden dolayı muhtemelen yüksek tokluk göstermiştir. Ayrıca 6 saat nitrürlenmiş numunelerde korozyonun, şiddetli ve büyük yüzey hasarlarına neden olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada kısa zaman periyotlarında nitrürleme işlemiyle korozyon direncinde biraz azalma olmasına rağmen çeliğin yüzey sertliği artmıştır. Uzun nitrürleme zamanlarında yüzeyde bir nitrür tabakasının oluşmasından dolayı korozyon direncinde şiddetli bozulmalar tespit edilmiştir.

2.4 Aşınma

Aşınma; malzemelerin başka malzemelerle (katı, sıvı veya gaz) teması neticesinde, mekanik etkenler ile yüzeyden küçük parçacıkların ayrılması sonucu istenmeyen yüzey bozulmasının meydana gelmesi şeklinde tanımlanmaktadır (Özbek 1999).

Makinalarda ortaya çıkan arızaların ve konstrüksiyon elemanlarının kullanım dışı kalmasının en önemli sebeplerinden birisi aşınmadır. Sürtünme nasıl bir enerji kaybı nedeni ise, aşınmada tekrar geriye kazanılamayan bir madde kaybı sebebidir. Bu yüzden dünyada her yıl önemli ölçüde ekonomik kayıplar meydana gelmekte buna paralel olarak kayıpların önlenebilmesi için çeşitli tedbirler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Endüstride aşınmadan dolayı meydana gelen hasarların aşınma tiplerine göre yaklaşık oranları şu şekildedir (Eyre 1991) :

- Abrazif aşınma, % 50
- Adhezif aşınma, % 15
- Erozif aşınma, %8
- Kimyasal aşınma, % 8
- Korozif aşınma, %5
- Yorulma ve diğer aşınmalar, %14

2.4.1 Adhezif (Yapışma) Aşınması

Adhezif aşınma en genel olarak, karşılıklı etkileşim içerisinde birbirlerine göre relatif hareket eden iki yüzeyin birisinden bir parçacığın koparak diğer yüzeye yapışması sonucunda, bir yüzeyden diğer yüzeye malzeme taşınımı olarak tanımlanabilir. Basınç

altında bir araya getirilmiş malzemelerde bulunan karşılıklı pürüzler, sürtünme ile oluşan ısı ve soğuk kaynaklaşma etkisi ile birbirlerine bağ yaparlar. Yüzeylerin relatif teğetsel hareketi, bağ kuvvetinin en zayıf olduğu noktadan kopmaya neden olur. Bunun neticesinde Şekil 2.36'de görüldüğü gibi bir yüzeyden diğerine malzeme transferi meydana gelir (Holberg 1994).



Şekil 2.36 Adhezif aşınmanın temel mekanizması (Holberg, 1994).

Archard, adhezif aşınmanın ağırlıklı olduğu hallerde, bu aşınma tipi için aşağıdaki bağıntıyı deneylerden çıkarmıştır.

$$\mathbf{V} = \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{s}}{\mathbf{H}} \tag{2.13}$$

Burada; V = Aşınma hacmi, K = Malzemeye ait bir sabit, W = Normal kuvvet (yük), H = Malzemenin sertliği, s = Kayma yolu.

Bu konuda yapılan deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen veriler ile teorik yaklaşımlardan elde edilen veriler hemen hemen aynı sonuçlara vermiştir. Bunlar şu şekilde özetlenebilir:

- Adhezif aşınma miktarı, uygulanan yük ve kayma yolu ile doğru, malzemenin plastik akma mukavemeti ve sertliği ile ters orantılıdır.
- b) Sonuçlardaki farklılıklar, sadece malzeme sabitleri diyebileceğimiz katsayılarda olmaktadır.
- c) Yüksek hız, yüksek sıcaklık ve aşırı yükleme durumlarında, bu bağıntılarda sapmalar olabilir (Ulukan 1993).

Soydan vd. (2010), AISI 1050, 4140 ve 8620 çeliklerine Ekabor I tozuyla 950 °C'de 2 ve 8 saat süreyle kutu borlama uygulamışlardır. Borlama sonucunda süreye bağlı olarak 100 ve 200 µm borür tabakası elde etmişlerdir. Borlanmış çeliklerin aşınma direncinin borlanmamış çeliklere göre daha yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Borlanmış her üç çeliğin aşınma oranlarında önemli bir farklılığın olmadığını tespit etmişlerdir. Yüksek yüklerde aşınma deneyleri sonucunda aşınma bölgesinde oksit yüzey filmlerinin kırıldığını ve yoğun adhezif aşınmaların meydana geldiğini görmüşlerdir. Önce borür tabakası üzerinde çok sayıda küçük çatlakların oluştuğunu, sonra bu çatlaklar kritik yoğunluğa ulaşınca çatlamaların ve bal peteği şeklinde kopmaların oluştuğunu da tespit etmişlerdir. Yüksek aşınma hızları sonucunda adhezif aşınmaların meydana geldiğini gözlemişlerdir.

Ünlü ve Atik (2010) TS-DDK 40 dökme demir ve SAE 1020 çeliğini 950 °C'de 4 saat süreyle kutu borlamışlar ve yağlı ortamda aşındırmışlardır. Borlama sonrasında sürtünme katsayılarının arttığını belirlemişlerdir. Aşınma işlemi sonucunda yüzey pürüzlülük değerlerinde azalma meydana geldiğini gözlemişlerdir. Borlanmamış numunelerde adhezif aşınmanın oluştuğunu görmüşlerdir. Borlanmış çeliklerin yağlı ortamda aşındırılmasının adhezif aşınmayı azalttığını tespit etmişlerdir. Borlanmamış numunelerin aşınma yüzeylerinin borlanmışlara göre daha pürüzlü olduğunu saptamışlardır.

Selçuk vd. (2003) AISI 1020 ve 5115 çeliklerini farklı sıcaklık (860, 930 ve 950 °C) ve sürelerde (1,5, 3 ve 3,5 saat) karbürleme ve borlama işlemine tabi tutmuşlar ve aşınma davranışlarını incelemişlerdir. Borlama sıcaklık ve süresine bağlı olarak 60-80 µm borür tabaka kalınlığı elde etmişlerdir. Borlanmış çeliklerde aşınma kaybının karbürlenmişlere göre daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Borlanan numunelerin yüksek yüklerde çatladığını, ince tabakalar halinde çatlamaların olduğunu ve adhezif aşınmaların meydana geldiğini gözlemişlerdir.
2.4.2 Abrazif Aşınma

Abrazif aşınma, malzeme yüzeylerinin kendisinden daha sert olan partiküllerle temasta olması ve sert partiküllerin malzeme yüzeylerinden parçalar koparması ile meydana gelir. Sert partiküller ya dışarıdan sisteme girer veya adhezif aşınma ürünleri olarak sistem içinde ortaya çıkar. Buna göre, abrazif aşınma iki elemanlı veya üç elemanlı olarak gerçekleşir. İki elemanlı abrazif aşınma, sürtünen elemanların doğrudan birbirleri ile etkileşimleri sonucu oluşur. Üç elemanlı abrazif aşınma ise, ana ve karşı malzeme arasında aşınma sonucunda yüzeylerden ayrılan parçacıkların birer ara malzeme gibi davranmalarıyla oluşur (Ashby 1996). Sert bir yüzey yumuşak bir yüzey üzerine bastırıldığında, sert yüzey üzerindeki pürüzler yumuşak malzeme üzerinde lokal plastik akış meydana getirir. Teğetsel hareketin etkisiyle sert yüzey yumuşak yüzeyden malzeme kaldırır (Lipson 1961). Abrazif aşınma mekanizmasında, sertlik aşındırıcı tane veya pürüzün boyut ve şekli, uygulanan normal yük, kayma hızı ve malzemelerin kırılma tokluğu önemli faktörlerdir.

Hutchings (1992), abrazif aşınma mekanizmasının plastik deformasyon veya gevrek kırılma olmak üzere iki şekilde meydana geldiğini belirlemiştir. Malzeme kaybı birinci durumda metallerdeki gibi plastik deformasyonla, ikinci durumda ise özellikle seramiklerde ve düşük kırılma tokluğuna sahip malzemelerde olduğu gibi gevrek kırılma ile meydana gelmektedir. Çatlaklar, uygulanan yük kritik bir değeri (W*) aştıktan sonra meydana gelmekte ve bu değer malzemelerin kırılma tokluğu ve sertliğine bağlı olarak

$$W^* \alpha \left(\frac{K_c}{H}\right)^3 . K_c$$
 (2.14)

şeklinde değişim göstermektedir.

Bejar ve Moreno (2006), AISI 1020, 1045, 4140 ve 4340 çeliklerini farklı boraks ve SiC karışım oranlarında 950, 1000 ve 1050 °C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle borlamışlardır. En düşük ağırlık kaybının 1000 °C'de 8 saat süreyle borlanan çeliklerde olduğunu belirlemişlerdir. Abrazif testlerden sonra borlanmış AISI 1020, 1045, 4140 ve 4340

çeliklerinin yüzeylerinde çatlakların ve yivlerin (olukların) oluştuğunu görmüşlerdir. En iyi abrazif aşınma direncini AISI 1020 çeliğinin gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Er ve Par (2006), SAE 950C pulluk çeliğini 950 °C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle hem karbürlemişler hem de borlamışlardır. Karbürlenen ve borlanan numuneleri 42 N yük altında, 0,31 m/s kayma hızında aşınma işlemine tabi tutmuşlardır. Borlanan numunelerde aşınma kayıplarının karbürlenmişlere göre daha az olduğunu saptamışlardır. Ayrıca borlama sıcaklığının artmasıyla birlikte ağırlık kayıplarında düşüşlerin devam ettiğini gözlemişlerdir. Aşınma işlemi sonunda karbürlenmiş ve borlanmış SAE 950C çeliğinin aşınma bölgesinde çiziklerin, derin yarıkların, oyukların ve abrazif aşınmasının meydana geldiğini tespit etmişlerdir.

Tabur vd. (2009a), Hardox 400 çeliğini katı ortamda borlama tekniği kullanarak borlamışlardır. Borlama malzemesi olarak ticari şekilde piyasada bulunan EKabor®-II tozunu kullanmışlardır. Borlama ısıl işlemi, sırası ile her bir numuneye 2, 4 ve 6 saat sürelerde 850, 900 ve 950 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Farklı süre ve sıcaklıklarda borlanan numunelerin abrazif aşınma davranışları incelenmiştir. Borlanmış ve borlanmamış numuneler pin-on-disk aşınma cihazında 80 ve 120 mesh zımparalar ve 10, 20 ve 30 N yükler altında aşınma testine tabi tutulmuşlardır. Aşınma testleri 20 metre kayma mesafesinde ve 0,2 m/s kayma hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin mikroyapı görüntüleri ile aşınma yüzeyleri SEM ve optik mikroskop ile incelenmiştir. Daha uzun borlama süresinin daha kalın katman oluşmasını sağladığı görülmüştür. Aşınma testi sonuçlarına göre, 850 °C'de 6 saat borlanmış Hardox 400 çeliği en iyi abrazif aşınma direncini göstermiştir.

Akbayır (2005), AISI 1030 çeliğini 900, 950, 1000 ve 1050 °C'de 2, 4 ve 6 saat sürelerde, EKabor-II tozunda borlayarak numunelerin abrazif aşınma direncini incelemiştir. Borlanmış AISI 1030 çeliğinin Alüminalı zımpara kâğıtları ile yapılan abrazif aşınma deney sonuçları incelendiğinde en az aşınmanın 950 °C'de 6 saat, en çok aşınmanın da 1050 °C'de 4 saat işlem uygulanmış numunelerde olduğu tespit edilmiştir.

Borlanmış AISI 1030 çeliğine SiC'lü zımpara kâğıtları ile yapılan abrazif aşınma deney sonuçları incelendiğinde en az aşınmanın 900 °C'de 4 saat, en çok aşınmanın da 1050 °C'de 2 saat işlem uygulanmış numunelerde olduğu tespit edilmiştir

Yünker (2000), St 37-2, St 60-2, X155 CrVMo121, X5CrNi189 çeliklerini 900 °C 'de 2, 4, 6, 8 saat sürelerde ve katı ortamda Ekabor-III tozu ile borlama, 565 °C sıcaklıkta amonyak gazı atmosferinde gaz nitrürasyon işlemi St 37-2 ve St 60-2 çeliklerine 930 °C de tuz banyosunda sementasyon işlemi, X155CrVMo121 çeliğini de 1020 °C sıcaklığa kadar ısıtıp yağda su vererek dönüşüm sertleştirmesi işlemi yapmıştır. Aşındırıcı olarak ortalama 1 mm çapındaki 0,157 m/s hızla dönen kum içinde sabit duran numunler her 5 saat süreler sonunda kumdan çıkararak alkolle temizlemiş ve ağırlık kayıpları belirlenmiştir. Her tartımdan sonra numuneler tekrar aynı yüzeyi aşınacak şekilde aşınma kabına yerleştirilmiş ve toplam 40 saat boyunca aşındırma işlemine devam edilmiştir. En iyi aşınma dayanımını borlanmış numunelerde elde etmiştir.

Atik vd. (2003), AISI 1010,1040, D2 ve 304 çeliklerini 900 °C sıcaklıkta, 2, 4, 6 ve 8 saat sürelerle Ekabor-III tozu içerisinde borlayarak 0,157 m/s hızda 40 saat süreyle 1 mm çapındaki kum içerisinde çeliklerin abrazif aşınma dirençlerini belirlemişlerdir. Sertlik değerleri ile aşınma arasında lineer bir ilişki olmadığını tespit etmişlerdir. Yüksek sertlik değerlerindeki D2 ve 304 çeliklerinin aşınmasının negatif etkilendiği, aşınma mukavemetine tabaka kalınlığı ve sertlik değerlerinin doğrudan ilişkili olmadığı sonucuna varmışlardır.

Tabur vd. (2009b), AISI 8620 çeliğini 850, 900 ve 950 °C sıcaklıkta 2, 4 ve 6 saat süreyle borlayarak abrazif aşınma davranışını incelemişlerdir. 10, 20 ve 30 N yük altında 80 ve 120 mesh'lik Al₂O₃ aşındırıcı ile 0,2 m/s hızda aşındırma işlemine tabi tutmuşlardır. Aynı borlama zamanında artan borlama sıcaklığıyla numunelerin aşınma direncinin azaldığını ve artan yükle birlikte aşınma hızının arttığını tespit etmişlerdir.

2.4.3 Yorulma ve Delaminasyon Aşınması

Yorulma aşınması, değişken tekrarlı yüklemeler sonucu meydana gelir. Tribolojik zorlanmalar genel olarak yüzeyde görülen, büyüklüğü zamana ve konuma göre değişen mekanik gerilmeler sonucu oluştuklarından, yorulma aşınması birçok aşınma prosesinde görülür. Neticede, malzeme yüzeyinde çatlaklar oluşur. Bu ise, yüzeyden parçacıkların ayrılması, çukur ve oyukların meydana gelmesine sebep olur (Holberg 1994).

Delaminasyon aşınması ise, birbiri üzerinde kayan yüzeylerde mikroskobik ölçekte ortaya çıkan bir çeşit yorulma aşınmasıdır. Temas bölgesinde oluşan basıncın sonucu yüzeyin hemen altında çatlaklar oluşur. Yükün daha fazla artması ve çatlağın deformasyonu, çatlağın yayılmasına ve diğer çatlaklarla birleşmesine neden olur. Çatlak yayılması yüzeye paraleldir. Nihayetinde plaka şeklinde yüzeyden kopmalar olur (Holberg 1994).

Delaminasyon aşınma teorisi ilk defa Suh (Suh 1973) tarafından açıklanmıştır. Bu teoriye göre, aşınma esnasında malzemenin yüzeyi veya yüzeyine çok yakın yerler yüksek dislokasyon yoğunluğuna sahip değildir. Kayma hareketinin devam etmesi ile, yüzeyden sonlu uzaklıktaki dislokasyonlar pekleşmeye uğrar. Bunun neticesinde küçük boşluklar oluşur. Malzeme içerisinde ikinci bir sert fazın olması bu boşlukların oluşumunu kuvvetlendirir. Zamanla, boşluklar büyür ve nihayetinde yüzeye paralel çatlaklar ortaya çıkar. Bu çatlaklar kritik bir kalınlığa ulaştıklarında, yüzey ile çatlak arasındaki malzeme, plaka şeklinde partiküller halinde kesilir. Bu partiküllerin şekli, uzunluğa ve iç gerilmelere bağlıdır. Suh, kendi teorisine dayanan aşınma denklemi de geliştirmiştir. Bu teoriye göre aşınma hızı, normal yük ve kayma uzunluğu ile doğru orantılıdır. Archard'ın aşınma denkleminin tersine sertliğe direk olarak bağlı değildir.

Venkataraman ve Sundararajan (1995) sürtünme dinamometresi kullanarak borlanmış orta karbonlu çeliğin yüksek hız kayma aşınması ve sürtünme davranışını incelemişlerdir. Aşınma deneylerini 8 m/s hızda 2 MPa'lık yükle yapmışlardır. Yüksek kayma hızlarında borlanmış çeliğin sürtünme katsayısının borlanmamış çeliğin sürtünme katsayısının borlanmamış çeliğin sürtünme katsayısından büyük olduğunu tespit etmişlerdir. Borlanmış çelikte

delaminasyon aşınması baskınken borlanmamış çelikte oksidasyon aşınmanın baskın olduğunu görmüşlerdir.

2.4.4 Oksidasyon Aşınması

Oksidasyon aşınması, en yaygın karşılaşılan kimyasal aşınma proseslerinden biridir. Metallerin yüzeyinde ince bir oksit tabakası her zaman oluşabilmektedir. Bu tabaka aynı zamanda, sürtünme ve aşınmaya karşı koruyucu tabaka özelliğine sahip olabilir (Holberg 1994). Oksidasyon aşınması teorisine göre, kayan iki yüzey arasında ortaya çıkan sürtünme ısısı, metal yüzeyi üzerindeki oksit filminin kalınlığını artırmak için enerji sağlayabilir. Oksit filmi kritik bir kalınlığa ulaştığında çıkıntılar (asperities), aşınma partikülleri oluşturarak kırılırlar. Bu yığıntılar (debris) abrazif aşınmayı başlatabilir. Oksidasyon aşınmasının adhezif aşınmadan bir derece daha düşük olduğu düşünülür. Bu şekilde aşındırıcı partikül oluşturma ihtimali temas basıncı, kayma hızı, sıcaklık ve çevre gibi aşınma ortamı özelliklerine ve korozyon potansiyeli, oksidasyon kinetiği, metalin oksijene afinitesi, mukavemet ve sertlik gibi aşınan metalin özelliklerine bağlıdır. Şartlar ince, sert ve yapışkan oksit filminin büyümesine izin verirse aşınma hızı, temas eden yüzeyler arasındaki adhezyonun azalmasına bağlı olarak azalabilir (Holberg 1994).

Subrahmanyam ve Gopinath (1984), tek fazlı borür tabakasının çift fazlı borür tabakasından daha iyi aşınma direnci gösterdiğini belirlemişlerdir. FeB ve altlık malzemenin aşınma mekanizması abrazif ve oksidasyon, Fe₂B fazınınki ise oksidasyon yorulma aşınma mekanizması olarak belirlemişlerdir.

Soydan vd. (2008), AISI 1050, 4140 ve 8620 çeliklerini Ekabor1 tozunda 950 °C'de 2 ve 8 saat süreyle borladıktan sonra pin-on-disk aşınma cihazında 30-300 N yük altında 2 m/s kayma hızında aşındırmışlardır. Ağırlık arttıkça aşınma artmıştır. Borlanmış çelikler oksidasyon aşınma rejimi göstermiştir. Borlanmış tabakanın alt kısmındaki Fe₂B tabakalarında oksidasyon yorulma aşınma mekanizması görülmüştür.

Borlama adhezif aşınmayı minimize etmiştir. Borlanmış AISI 8620 çeliğinin sertliği diğer iki çeliğe göre daha yüksek olmasına rağmen aşınma hızının en yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

Bu bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan çelik malzeme, deney cihazları ve metotlar hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan Ø15 ve Ø20 mm ebatlarındaki AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik malzeme ANIL PASLANMAZ ÇELİK'ten temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin kimyasal analizi Çizelge 3.1'de ve mikroyapı görüntüleri Şekil 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi.

Çelik Türü	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)										
	С	Cr	Ni	Si	Mn	Мо	S	Р	Cu	Ν	Ti
AISI 316 L	0.02	16.89	10,62	0.39	01,50	2,11	0.03	0.033	0,34	0.054	0.008



Şekil 3.1 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin satıldığı durumda a) Optik, b) SEM mikroyapısı.

3.1.1 Deney Numuneleri

Deneylerde kullanılan korozyon ve aşınma numuneleri ve boyutları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 Aşınma ve korozyon deney numunelerinin şematik gösterimi.

3.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Yöntem

3.2.1 Borlama Firini

Tez çalışmasında, borlama işleminde tel rezistanslı kuyu firini kullanılmıştır. Firin atmosferik şartlara açık olup, firinin hassasiyeti ± 1 °C 'dir. Borlama işlemlerinin yapıldığı firin Resim 3.1'de görülmektedir.



Resim 3.1 Borlama işleminde kullanılan firinin fotoğrafi.

3.2.2 Borlama Potası

Borlama işleminde, şekil ve boyutları Şekil 3.3'de verilen paslanmaz çelikten yapılan potalar kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Borlama deneylerinde kullanılan AISI 316 paslanmaz çelik potanın geometrik şekli ve boyutları.

3.2.3 Borlama İşlemi



Şekil 3.4 Borlama işleminin yapılış yönteminin şematik gösterimi.

Borlama işleminde Şekil 3.4'de şematik olarak gösterilen kutu borlama yöntemi kullanılmıştır. Deney numuneleri paslanmaz çelik kutu içerisinde Ticari Ekabor®-2 tozuna gömüldükten sonra, üste 10 mm kadar Ekrit serpilerek kapakla kapatılmıştır. Numunelerin içinde bulunduğu paslanmaz çelik pota fırın içine yerleştirilerek 800, 850 ve 900 °C'de 2, 4 ve 6 saat bekletme süresinde borlama işlemi yapılmıştır.

3.2.4 Metalografik Çalışmalar

.

Metalografik incelemeler için hazırlanan parçalar kesitten kesildikten sonra, sırasıyla 120, 240, 320, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı zımparalardan geçirilmiştir ve 3µm'lik elmas pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur (Resim 3.2). Parlatılan yüzeyler paslanmaz çelik dağlayıcısıyla (1 birim HNO₃, 1 birim HCl, 1 birim saf su) dağlanarak mikroyapıları ortaya çıkarılmıştır. Mikroyapılar, Olympus BX-60 marka optik mikroskop (Resim 3.3) ve LEO 1430 VP marka SEM mikroskobu (Resim 3.4) ile incelenmiş ve fotoğrafları çekilmiştir. Tabaka kalınlıkları ise yine aynı optik mikroskoba takılı optik mikrometre yardımıyla ölçülmüştür. Tabaka kalınlığı, metalografi numunesinin yüzünden yapılan en az onbeş ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir.



Resim 3.2 Metalografik numune zımparalama ve parlatma cihazı.



Resim 3.3 Optik mikroskop.



Resim 3.4 Taramalı elektron mikroskobu.

3.2.5 Kontur Diyagramı

Borlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak borür tabaka kalınlığının değişimi SigmaPlot 11.0 programı kullanılarak kontur diyagramı çizilmiştir.

3.2.6 Mikro Sertlik Ölçümleri

Numunelerin yüzeylerinde oluşan borürlerin sertlik ölçümleri SHIMADZU HMV-2 model sertlik cihazı ile yüzeyden 50 gr. yük altında Knoop uç kullanılarak yapılmıştır. Borlanmış numunelerin yüzeyinden 10 ölçüm alınarak ortalamaları hesaplanmıştır.

3.2.7 Borür Tabakasının Büyüme Kinetiği

Borlama işleminin kontrolü için, sıcaklık ve zaman gibi bazı kinetik parametrelerin bilinmesi gerekmektedir. Yapılan bu çalışmada borlama işleminin borlama sıcaklığı ve süresinin borür tabakasının büyüme kinetiği üzerine etkisi araştırılmıştır. Borlama işleminde elde edilen borür tabakası kalınlığı, borlama işleminin yapıldığı sıcaklığa ve işlem süresine bağlı olarak değişmektedir.

Kinetik çalışmaları Eşitlik 3.1'de verilen Arrhenius denklemine göre ilerlemektedir (Efe vd. 2008).

D=Do. exp (**Q**/**R**.**T**)

- Do: Difüzyon sabiti (cm^2/sn)
- Q : Aktivasyon enerjisi (J/mol)
- T : Sicaklik (°K)
- R : Gaz sabiti (8,314 J/mol.°K)

Öncelikle Eşitlik 3.2 yardımıyla çizilen (x^2-t) diyagramlarının eğiminden difüzyon katsayıları hesaplanmıştır (Genel vd. 2003).

$$\mathbf{x}^2 = \mathbf{D}.\mathbf{t} \tag{3.2}$$

- x : Borür tabaka kalınlığı (cm)
- D: Difüzyon katsayısı (cm²/sn)
- t : Borlama işlem süresi (sn)

Eşitlik 3.2'den, Eşitlik 3.3 elde edilir. 1/T ile lnD arasında çizilen diyagramın eğiminden Q aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Diyagramlarda elde edilen eğrilerin ordinat kesim noktası frekans faktörü değerini (Do), eğrinin eğiminden aktivaston enerjisi (Q) tespit edilmektedir (Yu et al. 2006).

lnD=lnDo-Q/R.T

(3.3)

(3.1)

3.2.8 X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

X-ışını difraksiyon analizi, borlama işlemi ile yüzeyde oluşan kaplama tabakasının karakterizasyonu için yapılmıştır. Numunelerin X-ışınları difraksiyon analizleri 20-90 derece arasında, CuK_{α} (λ = 1.5406 °A) radyasyonu kullanılan Shımadzu XRD–6000 marka X-ışınları Difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.9 Daimler-Benz Rockwell-C Adhezyon Testi

Borlanmış numunelerdeki borür tabakalarının adhezyon davranışı Daimler-Benz Rockwell-C indentasyon testi (VDI 3198) ile belirlenmiştir. Test sonucu ortaya çıkan hasar görünüşlerinin haritaları Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Bu haritaya göre 1-4 şekiller adhezyon bakımından kabul edilebilir. 5 ve 6 ise kabul edilemez olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.5 VDI 3198 indentasyon testinin prensipleri (Vidakis et.al.2003).

Farklı sıcaklık ve sürelerde borlanan numunelerin yüzeyinde Daimler-Benz Rockwell-C test tekniği ile 1471 N (150 kg) yük uygulanarak 3 iz oluşturulmuştur. Oluşturulan izlerden uygun olanı SEM'de görüntülenerek Daimler-Benz VDI 3198 standartlarına göre kabul edilebilir olup olmadığı değerlendirilmiştir.

3.2.10 Elektrokimyasal Korozyon Deneyleri

Elektrokimyasal deney sonuçları, A.K.Ü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan ve Echem Analyst Soft Programı ile desteklenen Gamry Referance 600 Potansiyotat/Galvanostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Resim 3.5'de akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan deney düzeneği verilmiştir. Korozyon deneylerine başlamadan önce sırasıyla 30 °C'de 15 dk aseton, 15 dk. etil alkol ve 15 dk. çift distile edilmiş suda ultrasonik olarak temizlenen numuneler daha sonra 40 °C'de Etüv firini içerisinde kurutulmuştur (Resim 3.6).



Resim 3.5 a) Deney düzeneği, b) Deney hücresi.



Resim 3.6 a) Etüv firm, b) Çift distile edilmiş su üretme cihazı, c) Ultrasonik banyo.

Temizlenen numuneler 1M HCl, % 0,9 NaCl, 1M NaOH ve SBF (Simule Body Fluid) çözeltilerinde 1 saat ve 168 saat bekletilmiş ve arkasından aynı çözeltilerde 37 °C'de potansiyodinamik korozyon deneyleri başlatılmıştır. SBF sıvısı NaHCO₃, MgCl₂6H₂O, CaCl₂2H₂O, K₂HPO₄3H₂O, Na₂SO₄, KCl, NaCl, NaN₃'den oluşmaktadır. Elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden korozyon akımı (I_{corr}), korozyon hızı, polarizasyon direnci (Rp) korozyon potansiyeli (E_{corr}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β a ve β c) tespit edilmiştir. Daha sonra korozyon akımının yüzey alanına bölünerek korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) bulunmuştur. Herbir işlem için 5 deney yapılarak aritmetik ortalaması alınmıştır.

3.2.11 Yüzey ve Yapı Analizleri

SEM görüntüleri A.K.Ü, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan LEO 1430 VP marka SEM mikroskobunda çekilmiştir. EDX analizleri ise SEM mikroskobuna bağlı Röntec EDX cihazı ve Quantax soft programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.12 Aşınma Deneyleri

Borlanmış numuneler bilye-disk sisteminde kuru ve ıslak (SBF sıvısında) ortamlarda aşınma deneyine tabi tutulmuştur. 20 mm çapında borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik disk numuneler, 8 mm çapında WC-Co bilyeye karşı aşındırılmıştır. Deneyler 5 N yük altında, sabit kayma hızında (yaklaşık 0,3 m/s), oda sıcaklığında yapılmıştır. Aşınma hızı, Rugosimeter marka pürüzlülük cihazından aşınma hacim miktarı belirlenmiş ve Eşitlik 3.4'deki bağıntıdan aşınma hızı hesaplanmıştır. Deneyler 3 kere tekrar edilerek ortalaması alınmıştır. Resim 3.7'de aşınma deneylerinde kullanılan cihaz görülmektedir.

Aşınma hızı=Aşınan hacim miktarı / (Uygulan yük x Kayma mesafesi),mm³/Nm (3.4)



Resim 3.7 Aşınma cihazının görünüşü.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

4.1 Mikroyapı Özellikleri

Sekil 4.1-4.3'de 800, 850 ve 900 °C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat sürelerde kutu borlama yöntemi ile borlama işlemine tabi tutulan AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin mikroyapı 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 yapıdadır. Bunun nedeni olarak AISI 316 L östenitik paslanmaz celiğinin yüksek miktarda alasım elementlerine (Cr, Ni) sahip olmasından dolayı difüzyon işleminin zorlaşması gösterilmektedir (Meriç vd. 2000, Özbek vd. 2002). Çelikteki Cr bileşimi arttığı zaman çelikte oluşan borür tabakası daha da incelmekte ve matris ile borür tabakası arasındaki ara yüzey gittikçe düzleşmektedir (Hünger and True 1994, Meriç vd. 2000, Özbek vd. 2002, Taktak 2006, Taktak 2007). Bu incelme karbon iceriğine bağlı olarak farklılık göstermektedir (Uzun 2002, Efe vd. 2008). Kromun atom numarası (24), demirin atom numarasından (26) düşük olduğundan, ana malzemeden ziyade borür tabakasında (Fe,Cr)B ve (Fe, Cr)₂B'de daha fazla çözünür ve yüzeye doğru yayınmaktadır. Ayrıca matristeki Cr ve Ni miktarı arttıkça, borür tabakası/matris arayüzeyi kolonsal yapıdan düz hale gelmektedir. Ayrıca kaplamalardaki porozitelerin artmasının nedeni, alaşım elementlerinin borür tabakası içerisinde demir atomlarının yerini almasıdır (Özbek 1999, Meriç vd. 2000, Efe vd. 2008). Cr elementi tercihli olarak demir-borür'e girip borlama esnasında yüzeye doğru yayılırken, aksine Ni tabaka altında konsantre olur ve düşük nikel borürlerin oluşmasına neden olur. Bundan dolayı mikroyapı özellikleri; kimyasal bileşime, borlama sıcaklığına ve borlama süresine bağlıdır (Sinha 1991, Uzun 2002, Özbek vd. 2004, Efe vd. 2008).



Şekil 4.1 800 °C'de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin mikroyapıları.



Şekil 4.2 850 °C'de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin mikroyapıları.



Şekil 4.3 900 °C'de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin mikroyapıları.

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi AISI 316 L östenitik paslanmaz çelikte oluşan kaplama tabakası 3 bölgeden oluşmaktadır. 1.Bölge; Borür tabakası (FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B, NiB ve Ni₂B), 2.Bölge; Borür tabakasının altında kalan bölgedir. Borun katı çözelti yaptığı ve bor tabakasının sertliğinden daha az sertliğe sahip olduğu bölgedir. 3.Bölge; Çeliğin matris kısmıdır. Borlama işleminden etkilenmeyen bölgedir (Özbek vd. 2002, Özbek vd. 2004, Taktak 2006, Taktak 2007, Özdemir vd. 2009).



Şekil 4.4 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SEM görüntüsü.

Borlama işlemi sonrasındaki optik mikroskop incelemelerinde borür tabakasının tüm numunelerde homojen bir kalınlığa sahip olduğu görülmektedir. Tabaka kalınlığı zaman ile parabolik olarak değişmektedir. Borlama süresinin ve sıcaklığının etki ettiği tabaka kalınlığı Şekil 4.5'de görülmektedir. Borür tabakasının kalınlığı difüzyon kurallarına uygun bir şekilde işlem süresine bağlı olarak artmakta ve artış hızı zamanla azalmaktadır. Borür tabakasının kalınlığı altlık malzemenin kimyasal kompozisyonuna, borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak 2,3 µm ile 25 µm arasında değişmektedir (Şekil 4.5a). Borür tabakasının kalınlığı borlama sıcaklığı ve süresinin artması ile artar (Özbek vd. 2004, Taktak 2007, Efe vd. 2008).

Metalografik olarak hazırlanan ve kesitten incelenen numunelerin borür tabaka kalınlık ölçümleri, numunelerin tüm kenarlarından ölçülen değerlerin ortalamaları alınarak yapılmıştır. AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerin farklı sıcaklık ve sürelerdeki borür tabaka kalınlık değerleri Çizelge 4.1'de verilmektedir. Aynı şekilde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak borür tabaka kalınlıklarındaki değişim ile kontur diyagramı Şekil 4.5b'de gösterilmiştir. Kontur diyagramı iki amaç için kullanılır. Bunlardan biri sıcaklık ve süre gibi işlem parametrelerine göre büyüme hızını ve kaplama tabakasının kalınlığını tayin etmek için, diğeri ise önceden belirlenmiş büyüme hızı ve kaplama tabaka kalınlıklarını elde etmede işlem zamanı ve sıcaklığını tespit etmek için kullanılır (Uslu vd. 2007, Özdemir vd. 2009).

Çizelge 4.1 Borlanmış AISI 316	L östenitik paslanmaz çeliğin	farklı sıcaklık ve	e sürelerdeki
bc	rür tabaka kalınlık değerleri.		

Çelik	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Tabaka Kalınlığı (um)
		2	2,3
	800	4	4,2
		6	7,5
316 L		2	7,3
	850	4	7,8
		6	13,9
		2	13,5
	900	4	23,5
		6	25



Şekil 4.5 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak tabaka kalınlığındaki değişimi a) tabaka kalınlıkları, b) kontur diyagramı.

Borür tabakasının diğer çeliklere göre az olmasının sebebi AISI 316 L östenitik paslanmaz çelikteki Cr ve Ni elementlerinin yüksek miktarda bulunmasındandır. Krom elementi, çeliklerde borür tabakasının hem morfolojisine, hem de derinliğine etki etmektedir. % 4 Cr içeren çeliklerde 65-95 µm kalınlıkta kolonsal yapıda borür tabakası elde edilirken, % 12 Cr içeren çeliklerde borür tabakası/matris ara yüzeyi düz olan 65 µm kalınlıktaki kaplamalar elde edilmiştir. % 26 Cr içeren çeliklerde ise borür tabakası 5 µm civarındadır (Bindal 1991, Özbek 1999, Uzun 2002, Efe vd. 2008). Nikel hem borür tabakasının kalınlığına hem de tabaka morfolojisi üzerine olumsuz etki

yapmaktadır. Altlık malzemede % 9'a kadar nikel bulunması, tabaka geometrisini olumsuz yönde etkilemez iken bu değerin üstüne çıkıldığında kaplama/matris arayüzeyinde kolonsal yapının düzlemsel yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Bu durum kaplamadaki porozitenin artmasına neden olurken kaplamanın mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler (Özbek 1999, Uzun 2002).

4.2 Mikrosertlik Değerleri

Borür tabakasının tabaka kalınlığı 2,3-25 μ m arasında olduğu için mikrosertlik değerleri Knoop uç kullanılarak yapılmıştır. Borlanmış numunelerin yüzeyinden 10 ölçüm alınarak ortalamaları hesaplanmıştır. Borlanmış çeliğin borür tabakasının ve borlanmamış çeliğin yüzey sertlik değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Borür tabakasının sertliği 1836 HK_{0,05} ile 2227 HK_{0,05} arasında bulunmuştur. Oysaki ana malzemenin sertliği 334 HK_{0,05} 'dir. Malzemelerin yüzey sertliğinin borlama işlemiyle arttığı yapılan birçok literatür çalışmasında tespit edilmiştir.

Genel (2006) H13 çeliğini Ekabor-I tozuyla 800, 900 ve 1000 °C'de 1-5 saat süresince borlamış ve 1650-2000 HV arasında değişen sertlik değerini tespit etmiştir. Özdemir ve arkadaşları (2008) AISI 316 paslanmaz çeliğini 800, 875 ve 950 °C'de 2, 4 ve 8 saat süresince Ekabor-I tozuyla kutu borlamışlardır. Borlama sonucunda 1700 HV borür tabaka sertlik değerine sahip olduğunu bulmuşlardır. Özbek ve arkadaşları (2002) AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğini boraks, borik asit ve ferrosilisyumla 850, 900, 950 ve 1000 °C'de 2, 4 ve 6 saat süreyle borlamışlar ve 1500 HV üzerinde sertlik değeri tespit etmişlerdir.

Borür tabaka sertliğinin altlık malzemenin sertliğinden çok yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun sebebi olarak kaplama tabakasında FeB, CrB gibi çok sert fazların oluşması gösterilebilir. Ayrıca borür tabakasının sertliği krom miktarının artması ile artmaktadır (Bandini et. al 1987, Özbek vd. 2002, Genel 2006, Özdemir vd. 2008).

Kaplamasız Sertlik Değeri (HK _{0,05})	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Mikrosertlik Değeri (HK _{0,05})		
		2	1836		
	800	4	1980		
		6	2022		
		2	2017		
334	850	4	1836 1980 2022 2017 2054 2070 2082 2119		
		6	2070		
		2	2082		
	900	4	2119		
		6	2227		

Çizelge 4.2 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin mikrosertlik değerleri.

4.3 Borür Tabakasının Difüzyon Kinetiği

Borlama işleminin kontrolü için sıcaklık, zaman gibi bazı kinetik parametrelerin bilinmesi gerekmektedir. Yapılan borlama işlemlerinde, borlama sıcaklığı ve süresinin borür tabakasının büyüme kinetiği üzerine etkisi araştırılmıştır. Borür tabakasının kalınlığı, borlama işleminin yapıldığı sıcaklığa, işlem süresine bağlı olduğu gibi alaşım elementlerinden de büyük ölçüde etkilenmektedir (Uslu vd. 2007, Efe vd. 2008).

Şekil 4.6'da 800, 850 ve 900 °C'de 2, 4 ve 6 saat süresince kutu borlama yöntemiyle borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin borlama işlemi sonucunda oluşan borür tabaka kalınlığının karesi ile borlama süresi (x^2 -t) değişimini veren diyagram ve Çizelge 4.3'de bu diyagram yardımıyla belirlenen difüzyon katsayılarının değerleri verilmiştir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, borür tabaka kalınlığı ile borlama süresi arasında yaklaşık olarak parabolik bir ilişki mevcuttur.

Borlama sıcaklığının 800 °C'den 900 °C'ye yükselmesiyle birlikte difüzyon katsayısı değerlerinde artış meydana gelmesi literatürle uyumludur (Şen vd. 2005, Taktak 2006, Uslu vd. 2007, Efe vd. 2008). Sıcaklığın artmasıyla birlikte difüzyon işlemi hızlandığından dolayı daha kalın borür tabakaları elde edilmiştir.



Şekil 4.6 AISI 316 L paslanmaz çeliğinin (x^2 -t) diyagramı.

Çizelge 4.3 AISI 316 L paslanmaz çeliğinin farklı sıcaklıklardaki difüzyon katsayı değerleri.

Borlama Sıcaklığı	Difüzyon Katsayısı
(°C)	(cm ² /sn)
800	1,521.10 ⁻¹¹
850	6,857.10 ⁻¹¹
900	30,886.10 ⁻¹¹

Şen vd. (2005a) AISI 4140 çeliğini 850, 900 ve 950 °C'de 2, 4, 6 ve 8 süresince boraks, borik asit ve ferrosilisyum ile sıvı borlamışlardır. 850 ve 950°C sıcaklıklarda sırasıyla 0.3×10^{-8} cm²/s ve 2×10^{-8} cm²/s difüzyon katsayısı değerlerine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Şen ve arkadaşları (2005b) AISI 5140, AISI 4340 ve AISI D2 çeliklerini 850, 900 ve 950 °C'de 2, 4, 6 ve 8 saat süreler boyunca borlamışlardır. Kinetik incelemeler sonunda AISI 5140 çeliğinde sırasıyla 2,95 $\times 10^{-13}$ cm²/s, 4,73 $\times 10^{-12}$ ve 2,12 $\times 10^{-12}$ cm²/s, AISI 4340 çeliğinde sırasıyla 2,05 $\times 10^{-13}$ cm²/s, 3,99 $\times 10^{-13}$ ve 1,61 $\times 10^{-12}$ cm²/s, AISI D2 çeliğinde ise sırasıyla 5,37 $\times 10^{-14}$ cm²/s, 2,31 $\times 10^{-13}$ ve 1,08 $\times 10^{-12}$ cm²/s difüzyon katsayısı değerlerini elde etmişlerdir. Taktak (2006) AISI

H13 ve AISI 304 çeliklerini 800, 850, 900 ve 950 °C'de 3, 5 ve 7 saat sürelerde sıvı borlama yöntemi ile borladıktan sonra borür tabakasının büyüme kinetiğini incelemiştir. Bu inceleme sonunda AISI H13 çeliğinde sırasıyla $5,64\times10^{-11}$, $1,79\times10^{-11}$ ve $6,26\times10^{-10}$ cm²/s, AISI 304 çeliğinde ise sırasıyla 2×10^{-11} , $1,05\times10^{-11}$ ve $3,25\times10^{-10}$ cm²/s difüzyon katsayısı değerlerine sahip olduklarını bulmuştur. Uslu vd. (2007) AISI 1040 ve P20 çeliğini 800, 875 ve 950 °C'de 2, 4, 6 ve 8 saat süreyle Ekabor II tozuyla borlama sonucunda, borlama sıcaklığına bağlı olarak AISI 1040 çeliğinde sırasıyla $1,35\times10^{-9}$, $2,65\times10^{-9}$ ve $12,9\times10^{-9}$ cm²/s, AISI P20 çeliğinde ise sırasıyla $0,8\times10^{-9}$, $2,48\times10^{-9}$ ve $11,33\times10^{-9}$ cm²/s difüzyon katsayısı değerlerine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Efe vd. (2008) 31CrMoV9 ve 34CrAlNi7 çeliklerinin 800, 900 ve 950 °C'de 2, 4, 6 ve 8 saat sürelerde Ekabor-II tozuyla borlayarak kinetik incelemeler sonucunda 31CrMoV9 çeliğinde sırayla $2,5\times10^{-9}$, $6,9\times10^{-9}$ ve $17,4\times10^{-9}$ cm²/s, 34CrAlNi7 çeliğinde ise sırayla $2,45\times10^{-9}$, $3,83\times10^{-9}$ ve $11,28\times10^{-9}$ cm²/s difüzyon katsayısı değerlerini bulmuşlardır.

Eşitlik 3.3'den faydalanarak lnD ile 1/T arasında çizilen diyagramın eğiminden aktivasyon enerjisinin (Q) değeri hesaplanmıştır. Şekil 4.7'de 800, 850 ve 900 °C'de 2, 4 ve 6 saat süresince kutu borlama yöntemiyle borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin lnD-1/T diyagramı ve Çizelge 4.4'de elde edilen aktivasyon enerji değeri ile elde edilen formül verilmiştir. Diyagramdan elde edilen eğrilerin ordinatı kesim noktası frekans değerini (Do), eğrinin eğiminden aktivasyon enerjisi (Q) hesaplanmaktadır.



Şekil 4.7 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin lnD-1/T grafiği.

	Elde Edilen Formüller		
Çelik	$D = 25591, 102. exp. \left(-\frac{312930, 972}{R.T}\right) \left[\frac{cm^2}{s}\right]$	Aktivasyon Enerjisi	
	$x = \sqrt{25591.102 e^{\left(\frac{37637.5}{T}\right)}} t.1000 [um]$	(kJ/mol)	
AISI 316 L		312,930	

Çizelge 4.4 Aktivasyon enejisi ve elde edilen formuller.

Borlama sıcaklığına bağlı olarak AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin borür tabaka kalınlığından yola çıkılarak yapılan kinetik incelemesinde, difüzyon katsayılarının sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. 800 °C'de 1,521.10⁻¹¹, 850 °C'de 6,857.10⁻¹¹ ve 900 °C 'de 30,886.10⁻¹¹ cm²/sn iken aktivasyon enerjisi 312,930 kj/mol olarak belirlenmiştir. Elde ettiğimiz formüllerden 316 L paslanmaz çelik için istediğimiz sıcaklıkta oluşan borür tabakasının kalınlığını ve difüzyon katsayısını hesaplayabiliriz (Çizelge 4.4).

Şen vd. (2005a, 2005b) yaptıkları çalışmalarda AISI 5140, AISI 4340, AISI D2 ve AISI 4140 çeliğinin sıvı borlanması sonucunda borür tabakalarının büyüme kinetiklerini incelemişlerdir. Kinetik hesaplamalar sonucunda sırasıyla 223 kJ/mol, 234 kJ/mol, 170 kJ/mol ve 215 kJ/mol aktivasyon enerjilerini elde etmişlerdir. Taktak (2006) H13 ve AISI 304 paslanmaz çeliği sıvı borlama işlemine tabi tuttuktan sonra borür tabakasının büyüme kinetiğini incelemesi sonunda sırasıyla 244,37 kJ/mol, 253,35 kJ/mol aktivayon enerjisine sahip olduğunu belirlemiştir. Yoon et. al. (1999) tarafında AISI 304 paslanmaz çeliği plazma pasta borlama işlemi ile borladıktan sonra kinetik incelemeler sonunda aktivasyon enerjisini 123 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Uslu vd. (2007) AISI 1040 ve AISI P20 çelikleri Ekabor-II tozuyla borladıktan sonra borür tabakasının büyüme kinetiği incelemelerinde sırasıyla 168 kJ/mol, 200 kJ/mol aktivasyon enerjilerine sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Efe vd. (2008) 31CrMoV9 ve 34CrAlNi7 Ekabor-II tozuyla borladıktan sonra borür tabakasının büyüme kinetiği incelemelerinde sırasıyla 230 kJ/mol, 270 kJ/mol aktivasyon enerjilerine sahip olduğu tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.5'de farklı ortamlarda borlanmış çeliklerin kinetik incelemeler sonucunda elde edilen aktivasyon enerji değerleri verilmektedir. Bu çalışmanın kinetik sonuçları daha önce yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırıldığında aktivasyon enerjisinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin çok yüksek miktarda Cr ve Ni elementine sahip olmasıdır. Bu durum, alaşım elementinin artmasıyla aktivasyon enerjisini arttırmakta ve dolayısıyla tabaka kalınlığı azalmaktadır. Alaşım elementleri bor atomlarının yüzeye doğru difüzyon hızını düşürür ve böylece borür tabakasının oluşmasını zorlaştırır (Şen vd. 2005, Taktak 2006, Uslu vd. 2007, Efe vd. 2008).

Çizelge 4.5 Farklı çeliklerde ve ortamlarda yapılmış borun difüzyonu için aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması.

Çelik	Sıcaklık Değişimi (°K)	Borlama Ortamı	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Kaynaklar
AISI 4140	1123-1223	Sıvı Borlama	215	Şen vd. 2005a
AISI 5140, 4340,	1123-1223	Sıvı Borlama	223, 234, 170	Şen vd. 2005b
D2				
AISI 304	1023-1223	Plazma Pasta Borlama	123	Yoon et.al. 1999
AISI H13, 304	1073-1223	Sıvı Borlama	244,37-253,35	Taktak 2006
AISI 1040, P20	1073-1223	Kutu Borlama	168, 200	Uslu vd. 2007
31CrMoV9,	1123-1223	Kutu Borlama	230-270	Efe vd. 2008
34CrAlNi7				
AISI 316 L	1073-1173	Kutu borlama	312,930	Bu çalışmada

4.4 Borür Tabakasının XRD Analizleri

Şekil 4.8-4.10'de 800, 850 ve 900 °C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat sürelerde borlama işlemine tabii tutulan AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik numunelerinin yüzeyinde oluşan borür tabakasındaki mevcut fazların tayini için X-ışınları difraksiyon analizi kullanılmıştır. XRD analizlerine baktığımızda borür tabakasının FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B, NiB ve Ni₂B fazlarından oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.8 800 °C de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin XRD analizleri.

Bunlardan FeB ve Cr_2B ortorombik, Fe₂B ve CrB tetragonal sistemde kristalleşmektedir. 800 °C borlama sıcaklığında 2 saat borlama süresinde borür tabakasına Fe₂B fazı hakim iken borlama süresinin ve sıcaklığın artmasıyla tabakaya FeB fazı hakim olmaktadır. Yani borlama süresinin ve sıcaklığının artmasıyla FeB ve CrB fazlarının arttığı buna karşın Fe2B, Cr2B fazlarının piklerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.9 850 °C de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin XRD analizleri.

Ayrıca borlama sıcaklığının artmasıyla borür tabakasında FeB ve CrB fazlarının piklerinin artmasının yanında NiB ve Ni₂B fazları oluşmaktadır. 850 °C borlama sıcaklığında 4 ve 6 saat borlama sürelerindeki numunelerde, Ni₂B fazında borlama süresinin artmasıyla gözle görülen büyük bir artış söz konusudur (Şekil 4.9).



Şekil 4.10 900 °C de a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin XRD analizleri.

Borlama sıcaklığının 900 °C'de olması ile FeB ve CrB fazları daha baskındır. Bununla beraber Fe₂B, Cr₂B fazlarının piklerinde azalmalar meydana gelmektedir. Şekil 4.11'de gösterilen EDX analizlerinde AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin yüzeyinde oluşan borür tabakasında Fe, Cr ve Ni elementlerinin yoğun olduğu görülmektedir. FeB ve Fe₂B fazlarında demirin yerine kaplama içine tercihli olarak krom ve manganez girmektedir (Özbek vd. 2004, Taktak 2006, Uslu vd. 2007). Kaplama arayüzeyinde Ni yoğunluğu, hem matrisden hem de borür tabakasından daha yüksektir. Bu durum borür tabakası altında nikelce zengin bir bölgenin olduğu söylenebilir.



Şekil 4.11 900 °C'de a) 2 saat, b) 6 saat borlanmış numunelerin yüzeyden matrise doğru EDX analizleri.

Diğer araştırmacılar tarafından yapılan önceki çalışmalara göre paslanmaz çeliklerde oluşan borür tabakası altında zengin Ni ve Si tabakası oluştuğu anlaşılmaktadır. Nikel, silisyum elementleri demir bor da çözünmek için çok daha az eğilim gösterdiğinden kaplamanın altında ana malzemede yoğunlaşmaktadırlar (Özbek vd. 2002, Taktak 2006, Uslu vd. 2007a, 2007b, Özdemir vd. 2009).

4.5 Daimler-Benz Rockwell-C Adhezyon Testi

Rockwell-C yöntemi ile indentasyon testi Şekil 3.5 deki haritaya göre Daimler Benz tarafından çıkarılmıştır. Bu haritalarda dört kabul edilebilir iki kabul edilemez hasar vardır.

Borlanmış numunelere VDI 3198 adhezyon testine göre yüzeyine Rockwell-C uç batırılmış ve elde edilen izlerin SEM mikroskobu ile çekilmiş resimleri karşılaştırılmıştır. Genelde adhezyon mukavemet kalitesi Şekil 3.5.1-3.5.4 yeterli olarak tanımlanırken, Şekil 3.5.5-3.5.6 yetersiz olarak tanımlanır (Benz 1992, Vidakis et. al.2003).

Şekil 4.12-4.14'de 800 °C, 850 °C ve 900 °C'deki borlama sıcaklıklarında 2, 4 ve 6 saat borlama sürelerinde borlanan AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik numunelerin VDI-3198 test sonuçlarının SEM görüntüleri verilmiştir.

Şekil 4.12 ve 4.13'de borür tabakasının adhezyonunda indentasyon izlerinde radyal çatlaklar vardır ve haritadaki (1) ve (2) numaralı standartlara göre kabul edilebilir. Şekil 4.14'deki indentasyon izlerinde radyal çatlakların azalarak indentasyon izinin dış kenarının etrafında dairesel derin çatlakların arttığı görülmektedir. Bu durumun borür tabakasının kalınlığının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Ziegele et. al. 1998, Taktak 2007). Borlanmış numuneler borlama sürelerine göre incelendiğinde borlama süresi arttıkça tabakada daha derin kırıklar meydana geldiği anlaşılmıştır. Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin Daimler-Benz Rockwell-C adhezyon testlerine göre adhezyon mukavemet kalitesinin iyi olduğu görülmektedir.

Ziegele et. al. (1998) de laser ark tekniği yöntemi ile sert Al-C çok tabakalı filmler oluşturmuşlardır. Bu filmlerin adhezyonunu Rockwell-C indentasyon yöntemiyle incelemişlerdir. Al kalınlığının arttığı arayüzeylerinde indentasyon izinin etrafında radyal çatlaklar yerine dairesel çatlaklar meydana gelmiştir. Taktak (2007) de AISI H13 ve AISI 304 çeliklerine sıvı borlama yöntemi ile 800-950 °C'de 3, 5 ve 7 saat sürelerde borlayarak, Daimler-Benz Rocwell-C adhezyon testi ile borür tabakasının

adhezyonunu incelemiştir. Bu inceleme sonucunda borlama sıcaklığı ve süresinin artmasıyla, sert ve gevrek olan FeB fazının derinliğinin artmasından dolayı borür tabakasının adhezyonunun azalmakta olduğunu belirlemiştir.



Şekil 4.12 800 °C'de a) 2 saat b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin Daimler-Benz Rockwell-C adhezyon testi sonrası İndentasyon izlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.13 850 °C'de a) 2 saat b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin Daimler-Benz Rockwell-C adhezyon testi sonrası İndentasyon izlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.14 900 °C'de a) 2 saat b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış numunelerin Daimler-Benz Rockwell-C adhezyon testi sonrası İndentasyon izlerinin SEM görüntüleri.
4.6 Elektrokimyasal Korozyon Testleri

Elektrokimyasal deneyler Tafel ve lineer polarizasyon yöntemleriyle 1M HCl, % 0,9 NaCl, 1M NaOH ve SBF (Simule Body Fluid) çözeltilerinde 37 °C 'de 1 saat ve 168 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik, karşılaştırma elektrodu olarak doygun kalomel elektrod (DKE) ve karşıt elektrod olarak da platin tel kullanılmıştır. Deneylerde elde edilen akımpotansiyel eğrilerindeki tüm potansiyeller DKE'a karşı ölçülmüş ve sonuçlarda bu elektroda göre verilmiştir.

4.6.1 Tafel ve Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları

4.6.1.1 1M HCl Ortamı

Borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin 1M HCl ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme süreleri sonucunda Tafel ve lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Borlanmış ve borlanmamış numunelerin 1M HCl ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri.

37 °C'de 1M HCl'de	βa(x10 ⁻³) (V/d)	βc(x10 ⁻³) (V/d)	E _{corr.} (mV)	i _{corr} [μA/cm ²]	Rp (kΩ)	Korozyon Hızı (mpy)				
1 saat										
900 °C 2 saat	61,100	117,100	-303	6,209	0,810	2,850				
800 °C 6 saat	61,280	223,800	-271	13,565	0,431	6,254				
800 °C 2 saat	47,767	259,300	-251	15,314	0,242	7,124				
900 °C 6 saat	45,575	215,430	-244	15,564	0,203	7,025				
Kaplanmamış	48,450	119,375	-404	31,413	0,131	14,453				
168 saat										
800 °C 2 saat	39,300	84,550	-327	7,615	0,254	1,335				
900 °C 6 saat	49,300	167,250	-348	8,838	0,235	4,060				
800 °C 6 saat	51,050	406,400	-357	19,678	0,229	9,021				
900 °C 2 saat	68,166	$1 \ge 10^{18}$	-320	32,240	0,246	14,79				
Kaplanmamış	53,625	280,575	-356	40,147	0,116	18,060				

Çizelge 4.6 incelendiğinde borlanmış numunelerin 1M HCl ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme sonrası polarizasyon (korozyon) akım yoğunluk (i_{corr}) değerleri azalmıştır. Polarizasyon akım yoğunluğu değerleri kaplanmamış durumda 31,413-40,147 μ A/cm² iken, borlanmış numunelerde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak polarizasyon akım yoğunluğu değeri 6,209-32,240 μA/cm² aralığında değişmektedir. AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin korozyon direncinin çok iyi olmasına rağmen asidik ortamlarda metal yüzeyi çıplak olduğu için korozyon direnci azalmıştır. HCl ortamında ise çözeltide bulunan Cl⁻ iyonları çukur korozyonuna neden olarak AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerin korozyon direncini azaltmaktadır. Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin korozyon direnci oluşan borür tabakasıyla artmıştır (Sinha 1991, Kariofillis et.al 2006).

Bu çalışmada da borür tabakasının 1M HCl ortamında korozyonu önlediğini tafel ve lineer polarizasyon yöntemleri ile tespit edilmiştir. 1M HCl çözeltisinde 1 saat bekletmede en yüksek inhibisyon 900 °C'de 2 saat borlanmış numunelerde % 80 olarak hesaplanmıştır. 168 saat bekletme süresinde ise en yüksek korozyon önleme inhibisyon 800 °C'de 2 saat borlanmış numunelerde % 81 olarak hesaplanmıştır. 1M HCl ortamında 1 saatlik bekletme sürelerinde E_{corr} değerleri daha pozitif potansiyellere kaymıştır. Bu da borür tabakasının yüzeyi daha soy potansiyellere götürdüğünü ve korozyonu bu şekilde azalttığını göstermektedir. β a (anodik Tafel eğimi) en büyük ve β c (katodik Tafel eğimi) en küçük değerleri korozyon önleme yüzdeleri ile paralellik göstermektedir. Ayrıca Rp (polarizasyon direnci) ve korozyon hızı değerlerinin (mpy), i_{corr} değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmektedir.

Borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin 1M HCl ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme süreleri sonucunda Tafel polarizasyon yöntemi ile elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.15'de verilmektedir. Şekil 4.15 ve Çizelge 4.6'ya bakıldığında, en düşük polarizasyon akım yoğunluğunun 1 saat bekletme sonucunda 900 °C'de 2 saat borlanmış numune ile 168 saat bekletme sonucunda ise 800 °C'de 2 saat borlanmış numunede olduğu görülmektedir.

1M HCl ortamında kısa bekletme sürelerinde elde edilen borür tabakasının korozyona karşı direncinin yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin de kısa sürelerde borür kabakasının kalınlığının az olması ve dolayısıyla kaplamalarda olan gözeneklerin demirin oksitlenme ürünleri ile dolması sonucunda korozif ortam ile metal teması kesildiği için korozyonun azaldığı ifade edilmiştir (Campos et.al. 2006).



Şekil 4.15 1M HCl ortamında a) 1 saat, b) 168 saat bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri.

Tafel sonuçlarına göre 1 saat bekletme süresinde 800 °C'de 6 saat borlanmış numunelerin korozyon hızları 800 °C'de 2 saat borlanmış numunelere göre daha düşüktür. Bu da çeliğin 1M HCl ortamında 1 saat bekleme sonrası çözeltide bulunan Cl⁻ iyonlarının borür tabakaları arasında mikroçatlaklar oluşturarak tabaka içine girdiği ve borür tabakasını 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 (Üneri 1998, Schweitzer 2007). 168 saat bekleme sonrası çelik yüzeyinde oksit tabakası 1 saatlik beklemeye göre daha kalın ve koruyucu olmuştur. Bu nedenle 168 saatlik beklemede yüzey daha homojendir. AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin 1M HCl çözeltisinde yapılan deneyler sonucunda elde edilen korozyon hızları Şekil 4.16'de verilmiştir.



Şekil 4.16 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin 1M HCl çözeltisinde korozyon hızları.

En yüksek korozyon hızı 168 saat bekletilmiş kaplamasız AISI 316 L östenitik paslanmaz çelikte görülürken, en düşük korozyon hızı ise 168 saat bekletilmiş 800 °C'de 2 saat borlanmış numunelerde elde edilmiştir. 900 °C'de 6 saat borlama sonrası 1M HCl ortamında 168 saat beklemede kırılan oksit filmin kendini onardığı ve korozyon hızının 1 saat beklemeye göre nerdeyse yarıya düştüğü söylenebilir.

4.6.1.2 % 0,9 NaCl Ortamı

Borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin % 0,9 NaCl ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme süreleri sonucunda Tafel ve lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Borlanmış ve borlanmamış numunelerin % 0,9 NaCl ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri.

37 °C'de % 0,9 NaCl'de	βa(x10 ⁻³) (V/d)	βc(x10 ⁻³) (V/d)	E _{corr} (mV)	i _{corr} [μA/cm ²]	Rp (kΩ)	Korozyon Hızı (mpy)				
1 saat										
Kaplanmamış	455,485	133,225	-204	0,161	136,950	0,0724				
800 °C 2 saat	256,933	136,467	-517	8,801	2,146	4,028				
800 °C 6 saat	60,100	90,800	-592	14,052	2,051	6,760				
900 °C 2 saat	$1 \ge 10^{18}$	259,167	-586	33,500	2,048	15,360				
900 °C 6 saat	368,500	$1 \ge 10^{18}$	-598	38,296	1,242	17,478				
168 saat										
Kaplanmamış	500,250	125,500	-186	0,131	161,600	0,059				
900 °C 2 saat	202,800	199,150	-357	0,717	33,648	0,328				
800 °C 2 saat	198,525	291,100	-345	1,362	25,473	0,625				
900 °C 6 saat	170,500	241,175	-374	1,879	14,123	0,861				
800 °C 6 saat	153,950	371,550	-370	3,046	8,656	1,397				

Çizelge 4.7 incelendiğinde borlanmış numuneler %0,9 NaCl ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme sonrası polarizasyon akım yoğunluk (i_{corr}) değerleri artmıştır. Polarizasyon akım yoğunluğu değerleri kaplamasız durumda 0,131-0,161 μ A/cm² iken, borlanmış numunelerde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak polarizasyon akım yoğunluğu değeri 0,717-38,296 μ A/cm² aralığında değişmektedir.

%0,9 NaCl ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme de E_{corr} değerleri daha negatif (aktif) potansiyellere kaymıştır. Bu kayma 1 saat bekletmede daha fazladır ve bu da korozyon hızlarının yüksek olması ile uyumludur. Daha negatif potansiyeller metalin çözünmesini yani korozyondan sorumlu katodik reaksiyon hızını artırmaktadır. % 0,9 NaCl çözeltisi nötr olduğu için, nötr ortamlarda katodik reaksiyon oksijen ya da su moleküllerinin indirgenmesi şeklinde olmaktadır. Oluşan OH⁻ iyonları yüzeyde bulunan metallerle oksit ve hidroksitler oluşturarak metal yüzeyini kapatır (Üneri 1998, Schweitzer 2007). Bu da 168 saat bekletmede korozyon hızlarının 1 saat bekletme sürelerine göre daha düşük olması ile açıklanabilir. 1 saat bekletmede 900 °C'de 2 saat borlanan numunede anodik difüzyon kontrollü (β c: 1 x 10¹⁸), bir reaksiyon olduğu için yüksek korozyon hızıları elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak tabaka boyunca oluşan poroziteler ve tabakada oluşan fazların termal gerilme farklılıklarından oluşan mikroçatlaklar gösterilebilir (Campos et.al. 2006). Borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin % 0,9 NaCl ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme süreleri sonucunda Tafel polarizasyon yöntemi ile elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.17'de verilmektedir.



Şekil 4.17 % 0,9 NaCl ortamında a) 1 saat, b) 168 saat bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri.

Şekil 4.17 ve Çizelge 4.7 incelendiğinde bor kaplanmış numunelerin korozyon hızlarının, kaplanmamışlara göre arttığı görülmektedir. Bu artış % 0,9 NaCl ortamında 1 saat bekletmede kaplanmamış numuneden 238 kata kadar artmakta ve oldukça yüksek korozyon hızlarına karşılık gelmektedir. 168 saat bekletme sonrası da korozyon hızı 5 ile 23 kat artmaktadır. 168 saat bekletme süresinde korozyon hızlarının daha düşük olması çelik yüzeyindeki potansiyelin zamanla kararlı hale geçtiğini, yüzeyde oluşan oksitlerin bunu desteklediğini göstermektedir. AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin % 0,9 NaCl çözeltisinde yapılan deneyler sonucunda elde edilen korozyon hızları Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerin % 0,9 NaCl çözeltisinde korozyon hızları.

900 °C'de 2 saat ve 6 saat borlama sonrası 1 saat bekletilen numuneler karşılaştırıldığında 2 saatlik borlanmış numunelerin yüzeyinde çatlakların oluştuğu ve 6 saatlik borlanmış numunelerin yüzeyinde kırılmaların olduğu görülmektedir (Bkz. Şekil 4.26). Bu kırılmalar ile 6 saat borlanan numunelerin korozyon hızları artmıştır. Borlama sıcaklığı ve süresinin artmasıyla % 0,9 NaCl çözeltisinde 1 saat bekletme süresinde korozyon hızı artmıştır. % 0,9 NaCl ortamında kırılan film kendi kendini tamir edememiştir. 168 saatlik bekletme süresinde borlama sıcaklığının artması korozyon hızının azalmasına, borlama süresinin artması ise korozyon hızının artmasına neden olmuştur.

4.6.1.3 1M NaOH Ortamı

Borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin 1M NaOH ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme süreleri sonucunda Tafel ve lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

37 °C'de 1M NaOH'de	βa(x10 ⁻³) (V/d)	βc(x10 ⁻³) (V/d)	E _{corr} (mV)	i _{corr} [μA/cm ²]	Rp (kΩ)	Korozyon Hızı (mpy)				
1 saat										
Kaplanmamış	200,225	361,050	-297	0,784	43,210	0,319				
900 °C 2 saat	468,900	458,400	-457	4,750	11,541	2,179				
800 °C 2 saat	404,700	378,100	-457	5,560	9,707	2,552				
900 °C 6 saat	607,400	499	-390	13,063	7,439	5,984				
800 °C 6 saat	540,050	203,610	-341	19,320	5,715	8,855				
168 saat										
Kaplanmamış	$1 \ge 10^{18}$	328,520	-321	0,120	270,080	0,155				
900 °C 2 saat	$1 \ge 10^{18}$	123,300	-291	0,179	131,250	0,084				
800 °C 6 saat	$5 \ge 10^{17}$	148,300	-299	0,326	103,180	0,149				
800 °C 2 saat	556	206,500	-300	0,371	92,025	0,170				
900 °C 6 saat	1×10^{18}	136,500	-273	0,374	79,300	0,172				

Çizelge 4.8 Borlanmış ve borlanmamış numunelerin 1M NaOH ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri.

Çizelge 4.8 incelendiğinde 1M NaOH çözeltisinde kaplanmamış numunelerin korozyon direncinin daha iyi olduğu görülmektedir. 1M NaOH çözeltisinde 1 saat bekletme sürelerinde kaplanmamış durumda polarizasyonun akım yoğunluğu (i_{corr} :0,784 µA/cm²), borlanmış numunelerin polarizasyon akım değerlerine (i_{corr} : 4,750-19,320 µA/cm²) göre daha düşüktür. Borlanmış numuneler arasında en iyi korozyon direnci 900 °C'de 2 saat borlanan numunelerde elde edilmiştir. Çözeltide bekletme süresinin 1 saatten 168 saate çıkarılmasıyla polarizasyon akım yoğunluğu değerleri (i_{corr} : 0,120-0,374 µA/cm²) daha da azalmıştır. Ayrıca polarizasyon direncinin de polarizasyon akım yoğunlukları ve korozyon hızları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

 E_{corr} değerleri 1 saat beklemede daha negatif değerlere gitmiştir. 168 saat bekletilmiş numunelerin E_{corr} değerleri daha pozitif değerlere gitmiştir. Bu da çeliğin çözünerek yüzeyde oksit oluşturduğunu ve oluşan oksit tabakasının potansiyelleri pozitif yöne kaydırdığı söylenebilir (Kariofillis et.al. 2006). Bunu da βa değerleri doğrulamaktadır. 800 °C'de 2 saat borlama hariç 168 saat bekletilmiş numunelerin korozyon reaksiyon kinetiğinin anodik difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir. Borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin 1M NaOH ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme süreleri sonucunda Tafel polarizasyon yöntemi ile elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.19'de verilmektedir.



Şekil 4.19 1M NaOH ortamında a) 1 saat, b) 168 saat bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri.

AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin 1M NaOH çözeltisinde yapılan deneyler sonucunda elde edilen korozyon hızları Şekil 4.20'de verilmiştir. 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.



Şekil 4.20 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerin 1M NaOH çözeltisinde korozyon hızları.

4.6.1.4 SBF Ortamı

Borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SBF ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme süreleri sonucunda Tafel ve lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 incelendiğinde borlanmış numuneler SBF ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme sonrası polarizasyon akım yoğunluk (i_{corr}) değerleri artmıştır. Polarizasyon akım yoğunluğu değerleri kaplanmamış durumda 0,058-0,074 μ A/cm² iken, borlanmış numunelerde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak polarizasyon akım yoğunluğu değeri 0,908-14,79 μ A/cm² aralığında değişmektedir.

37 °C'de	βa(x10 ⁻³)	βc(x10 ⁻³)	Ecorr	i _{corr}	Rp	Korozyon Hızı				
SBF'de	(V/d)	(V/d)	(V/d) (mV) $[\mu A/cm2]$ $($		(kΩ)	(mpy)				
1 saat										
Kaplanmamış	$1 \ge 10^{18}$	34,470	-266	0,074	128,900	0,033				
800 °C 2 saat	185	273	-504	11,2	2,120	5,130				
900 °C 2 saat	230,770	291,400	-390	11,84	2,566	5,428				
800 °C 6 saat	310,900	308,100	-508	13,73	2,352	6,301				
900 °C 6 saat	178,100	268	-574	14,79	1,654	6,772				
168saat										
Kaplanmamış	$5 \ge 10^{18}$	36,400	-255	0,058	180,430	0,024				
900 °C 2 saat	209,600	262,100	-396	0,908	31	0,328				
800 °C 6 saat	230,700	226,400	-462	0,931	29,600	0,571				
800 °C 2 saat	376,180	151,530	-413	1,324	21,660	0,607				
900 °C 6 saat	286.800	692,300	-386	6.392	7,594	2.942				

Çizelge 4.9 Borlanmış ve borlanmamış numunelerin SBF ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri.

Her iki bekletme süresinde de kaplanmamış durumda anodik Tafel eğrisi (β a) değerleri korozyon hızının anodik difüzyon kontrollü olduğu göstermektedir. E_{corr} değerleri iki bekletme sürelerinde de daha negatif değerlere kaymıştır ve bu kayma 1 saatlik bekletme sürelerinde % 0,9 NaCl ve 1M NaOH ortamlarındaki gibi yüksektir.

SBF ortamında borlanmış numunelerin korozyon direnci oldukça düşüktür. Yani borlama işlemi ile AISI 316 L östenitik paslanamaz çeliğin i_{corr} değerlerinin kaplanmamış durumdan yüksek olması ve Rp değerlerinin kaplanmamış durumdan çok düşük olmasından dolayı korozyon direncinde beklenen iyileştirme elde edilememiştir.

Borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SBF ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme süreleri sonucunda Tafel polarizasyon yöntemi ile elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.21'de ve korozyon hızı grafikleri Şekil 4.22'de verilmektedir.



Şekil 4.21 SBF ortamında a) 1 saat, b) 168 saat bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri.

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de görüldüğü gibi SBF ortamında 1 saatlik bekletme sürelerinde korozyon hızları 168 saat bekletme sürelerindeki korozyon hızlarından yine yüksektir. En düşük korozyon hızları (kaplanmamış durumdaki hariç) 800 °C'de 2 saat ve 900 °C'de 2 saat borlanmış numunelerde elde edilmiştir. Ortamda bekletme süresinin artmasıyla korozyon direncinin arttığı görülmektedir. Bu da zamanla oluşan oksitlerin

yüzeyi kaplayarak anodik çözünmeyi azalttığını ve böylece bor tabakasının uzun sürelerde daha etkili koruma sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.22 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerin SBF çözeltisinde korozyon hızları.

4.6.2 SEM Analizleri

Elektrokimyasal testler sonunda borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin 1M HCl, % 0,9 NaCl, 1M NaOH ve SBF çözeltilerinde 1 saat ve 168 saat bekletme sürelerinden sonra alınan SEM görüntüleri Şekil 4.23-4.31'de verilmiştir. Borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin korozyon deneyleri öncesi SEM görüntüleri Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23 Borlanmış ve borlanmamış numunelerin korozyondan önceki SEM görüntüleri (a: Kaplanmasız, b: 800 °C 2 saat, c: 800 °C 6 saat, d: 900 °C 2 saat, e: 900 °C 6 saat).

1M HCl çözeltisinde 1 saat ve 168 saat bekletilen borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri Şekil 4.24-25'de verilmiştir.



Şekil 4.24 1M HCl ortamındaki 1 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri. (a: Kaplamasız, b: 800 °C 2 saat, c: 800 °C 6 saat, d: 900 °C 2 saat, e: 900 °C 6 saat).

SEM görüntüleri incelendiğinde işlemsiz AISI 316 L paslanmaz çeliğin yüzeyinin oldukça homojen olduğu görülmektedir (Şekil 4.23). Şekil 4.24-4.25'daki 1 saat ve 168 saatlik bekletme sürelerinde SEM görüntüleri incelendiğinde 168 saat de farklılıklar görünmesine rağmen korozyon hızları 1 saat bekletilen numunelere göre düşüktür. Bunun nedeni yüzeyde oluşan farklı yapıların korozyonu azaltıcı bir etki yaptığı söylenebilir. 1M HCl ortamında 1 saat bekletildiğinde yüzeyindeki homojen yapı bozulmakla birlikte yüzeyin fazla miktarda yıprandığı görülmektedir. 168 saat beklemede ise çukurların oluştuğu ve 800 °C'de 2 saat borlanan numunelerde 1M HCl ortamında 1saat bekletildiğinde borür tabakasında çatlaklar oluştuğu gözlenmektedir. Aynı numunenin 168 saat 1M HCl ortamında bekletilmesiyle bu çatlakların azaldığı gözlenmiştir. Bor kaplanmış çeliklerin korozyon dirençleri genellikle kaplamaların karakteristik özelliklerinden olan mikroçatlakların ve porozitelerin miktarına bağlıdır. Bu poroziteler kaplamaların sıkılığını negatif yönde etkiler ve kaplamaların önemli derecede korozyon direncini azaltır. Bu oluşan boşlukların miktarı kaplamadaki mikroyapı ile ilişkilidir (Liu et.al. 2005, Campos et.al. 2007). SEM görüntülerinde yüzeyde çözünmelerin olduğu ve kaplamanın bozulduğu görülmektedir. 900 °C'de 6 saat borlanmış numunelerde 1M HCl ortamında 1 saat bekletildiğinde filmde kırılmalar olmuştur ve korozyon hızı değeri kaplanmış numuneler arasında en yüksek değere sahiptir.

Oluşan oksit filmi kırılınca saldırgan Cl⁻ iyonları çelik yüzeyine daha kolay ulaşmaktadır. Küçük anot, büyük katot etkisiyle malzeme hızlı bir şekilde korozyona uğramaktadır. Hem sıcaklığı, hem de kaplama süresinin arttırılması ile daha kalın bir borür tabakası oluşmaktadır. Bu ise borür tabakasının çeliğin yüzeyinden daha kolay ayrılmasına ve hatta borür kaplama tabakasında çatlak oluşumuna neden olmaktadır (Campos et.al. 2007).



Şekil 4.25 1M HCl ortamında 168 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri (a: Kaplamasız, b: 800 °C 2 saat, c: 800 °C 6 saat, d: 900 °C 2 saat, e: 900 °C 6 saat).

% 0,9 NaCl çözeltisinde 1 saat ve 168 saat bekletilen borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri Şekil 4.26-27'de verilmiştir. Şekil 4.26 incelendiğinde % 0,9 NaCl ortamında 1 saat bekletilmiş numenin SEM görüntüsü oldukça homojendir. Ayrıca döküm hatalarından kaynaklanan siyah noktalar mevcuttur. Bu siyah noktalar çukur korozyonun başlangıcı olabilir (Liu et.al. 2006). Aynı durum 168 saat bekletmede mevcutdur. 168 saat bekletilmiş numunede renk farklılıklarının olması yapının homojen olmadığını göstermektedir.

1 saat ve 168 saatlik bekletme sürelerinde SEM görüntüleri incelendiğinde 168 saat'de farklılıklar görünmesine rağmen korozyon hızları 1 saat bekletilen numunelere göre daha düşüktür.



Şekil 4.26 % 0,9 NaCl ortamında 1 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri (a: Kaplamasız, b: 800 °C 2 saat, c: 800 °C 6 saat, d: 900 °C 2 saat, e: 900 °C 6 saat).



Şekil 4.27 % 0,9 NaCl ortamında 168 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri (a: Kaplamasız, b: 800 °C 2 saat, c: 800 °C 6 saat, d: 900 °C 2 saat, e: 900 °C 6 saat).

1M NaOH çözeltisinde 1 saat ve 168 saat bekletilen borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri Şekil 4.28-29'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde kaplanmamış numuneler 1 saat bekletildikten sonra yüzeyinde bölgesel birikintiler olduğu görülmektedir (Şekil 4.28). Yüzey sanki o noktalarda delinmiş ve korozyon ürünleri kenarlarda birikmiş gibidir. 168 saat bekleme sonrasında ise farklı yapılar ile homojen olmayan bir yüzey görülmektedir(Şekil 4.29).

Borlanmış numunelerin çözeltide 1 saat bekletilmesiyle yüzeyde çok farklı yapılar gözlenmiştir. Farklı yapılar farklı potansiyeller oluşturduğu için 1 saat bekletmede korozyon hızları da yüksek çıkmaktadır. Bu durum galvanik korozyon nedeniyle olabilir.



Şekil 4.28 1M NaOH ortamında 1 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri (a: Kaplamasız, b: 800 °C 2 saat, c: 800 °C 6 saat, d: 900 °C 2 saat, e: 900 °C 6 saat).

Yüzeylerde ağaç benzeri yapılar oluşturmuştur. Çelik yapısında Cr, Ni gibi alaşım elementleri bulunmasından dolayı farklı galvanik piller oluşturarak korozyon hızının artmasına neden olmuş olabilir. Çözeltide 168 saat bekletmede ise ağaç benzeri yapıların üzerinde ince bir oksit filmi ile kaplandığı görülmektedir. Bu oksit film 800 °C'de uygulanan borlama işlemlerinde daha belirgindir.



Şekil 4.29 1M NaOH ortamında 168 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri (a: Kaplamasız, b: 800 °C 2 saat, c: 800 °C 6 saat, d: 900 °C 2 saat, e: 900 °C 6 saat).

SBF çözeltisinde 1 saat ve 168 saat bekletilen borlanmış ve borlanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri Şekil 4.30-31'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde 1 saatlik bekletilmiş numunelerin ağacımsı yapılara sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30 SBF ortamında 1 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri (a:Kaplamasız, b:800 °C 2 saat, c: 800 °C 6 saat, d: 900 °C 2 saat, e: 900 °C 6 saat).

Daha yüksek büyütmelerde bu ağacımsı yapıların bor tabakasının biraz bozulmuş şekli olarak görülmektedir. 900 °C'lerde tabaka kırılmaları net bir şekilde görülmektedir. 900 °C'de 2 saat ve 6 saatlik borlama işlemlerinde korozyon hızlarının yüksek olması SEM görüntüleriyle de desteklenmektedir.



Şekil 4.31 SBF ortamında 168 saat bekletilen borlanmış numunelerin korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri (a:Kaplamasız, b:800 °C 2 saat, c: 800 °C 6 saat, d: 900 °C 2 saat, e: 900 °C 6 saat).

168 saat bekletme deneylerinde ağacımsı yapıların daha da azaldığı ve daha büyük büyütmelerde oksit film kırılmalarının daha belirgin olduğu görülmektedir. Ama 1 saat bekletme sonuçlarına göre kırılmalar daha azdır, bu nedenle korozyon hızı daha düşüktür.

4.6.3 EDX Analizleri

Şekil 4.32'de AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin kaplanmamış durumdaki halinin yüzey EDX analizi verilmektedir. Şekil 4.33-4.40'da elektrokimyasal deneyler sonucunda her ortam için (1M HCl, % 0,9 NaCl, 1M NaOH ve SBF) 1 saat ve 168 saat bekletme sürelerinde en iyi ve en kötü korozyon direnci olan numunelerin yüzey EDX analizleri yapılarak karşılaştırılmıştır.

Kaplanmamış durumda yapıda sadece Fe, Cr ve Ni elementleri var iken korozyon işleminden sonra SBF, % 0,9 NaCl, 1M HCl ve 1M NaOH ortamında 1 saat ve 168 saat bekletilen numunelerin EDX analizlerinde Na⁺, Cl⁻, O²⁻ gibi çözeltiden gelen iyonların olduğu görülmektedir. Korozyona karşı koruyucu element olan Cr miktarlarında azalmaların olduğu ve bu yüzden numunelerin korozyona uğradığı söylenebilir (Soncu 2008). Ancak en düşük Cr miktarı 800 °C'de 6 saat borlanmış 1M NaOH çözeltisinde 1 saat bekleyen numunede olduğu ve numune yüzeyine yüksek miktarda Na⁺ ve O²⁻'lerin yapıştığı görülmüştür (Pardo et.al. 2008). EDX analizleri, polarizasyon akım yoğunluğu ve polarizasyon direnci değerleri ile uyumludur.

800 °C'de 6 saat borlama işleminden sonra % 0,9 NaCl ortamında 168 saat bekletme ile yüzeyde Cr miktarı azalmış ve Ni miktarı artmıştır. Nikel ile demirin galvanik korozyonu söz konusudur. Nikel demirin çözünmesini artırmıştır. Krom miktarının azalması da bunu desteklemiştir. Cl⁻ miktarı da artmıştır. Bu da Fe'in Cl⁻ ile çözünerek kompleks tuz oluşturduğunu ve korozyonu artırdığını göstermektedir.

Borlama	Elementler	Fe	Cr	Ni	Na	Cl	0	Si	Р	K	Mo	
Şartları	Şartları Çözelti		% Atom									
	Şartları											
	Normal	70,8	17,8	10,3	-	-	-	-	-	-	2,1	
	HCl-1 saat	69,9	17,5	10,3	-	0,4	-	0,2	-	-	1,8	
s	HCl-168 saat	60,3	15,1	8,4	-	1,3	13,0	0,2	-	-	1,8	
I	NaCl-1 saat	70,2	17,4	10,5	-	-	-	0,1	-	-	1,8	
ima	NaCl-168 saat	62,9	16,3	9,1	6,7	2,9	-	0,3	-	-	1,9	
lan	NaOH-1 saat	55,9	14,3	8,2	10,5	-	9,3	0,3	-	-	1,5	
Cap	NaOH-168	70,4	17,7	9,9	-	-	-	0,2	-	-	1,8	
×	saat											
	SBF-1saat	70,0	17,6	10,1	-	-	-	0,2	-	-	2,1	
	SBF-168 saat	68,0	17,1	10,8	1,7	0,6	-	0,2	-	-	1,6	
800 °C	HCl-168 saat	66,7	10,3	17,5	-	0,7	-	2,7	-	-	2,1	
2 saat												
	NaCl-168 saat	54,6	4,5	15,9	7,5	16,4	-	1,2	-	-	-	
800 °C	NaOH-1 saat	8,7	1,4	3,8	31,0		55,3					
6 saat	NaOH-168	53,0	8,1	22,9	2,4	-	8,5	5,3	-	-	-	
	saat											
	86-HCl-1saat	60,9	17,8	8,9	-	8,6	-	1,4	-	-	2,5	
900 °C	92-HCl-1 saat	69,9	16,4	8,8	-	2,7	-	0,5	-	-	1,8	
2 saat												
900 °C	NaCl-1 saat	59,9	6,9	15,6	11,9	4,2	-	1,7	-	-	-	
6 saat	SBF-1 saat	47,4	9,1	14,8	5,4	1,8	15,2	3,2	0,9	0,9	1,4	
	SBF-168 saat	14,2	4,1	7,2	33,0	24,7	13,6	1,1	0,9			

Çizelge 4.10 EDX analizleri sonrasında elde edilen elementleri atom değerleri (%).

SBF ortamında yapılan korozyon deneylerindeki numunelerin EDX analizleri incelendiğinde SBF çözeltisinin içerisinde bulunan Na⁺, P³⁺, K⁺ gibi katyonlar Cl⁻ gibi anyonlar vardır. Bu yüzden Cl⁻ açısından oldukça çok zengindir. Bu nedenle yüzeylerde diğer çözeltilere oranla daha fazla anyon ve katyonlar bulunmaktadır. 168 saat bekletilen numunelerde oksijen miktarı artmıştır. Bu da yüzeyde oksit oluşturarak korozyonun azaldığını göstermektedir. Ayrıca kaplanmamış numunelerin SBF ortamında korozyonu sonrasında EDX analizleri ile yüzeyde Mo elementi varken, SBF ortamında en kötü 900 °C'de 6 saat borlanmış numunelerin yüzeyinde EDX analizi sonunda Mo elementi tespit edilememiştir. Bunun sonucunda Mo elementinin azalması korozyon direncini düşürmüştür.

Çizelge 4.10 incelendiğinde 1M HCl, % 0,9 NaCl ve SBF ortamlarında bekletilmiş numuneler arasında en iyi korozyon direncine sahip olan numunelerin yüzeyinde EDX analizlerinde Mo elementinin arttığı, korozyon direncinin kötü olduğu numunelerde yüzeydeki Mo oranının azaldığı görülmüştür. Buna göre molibden elementi genelde

hem ferritik hem de östenitik çeliklerin korozyon direncini arttırır. Krom ile molibdenin bileşimi klorürlü ortamlarda pasif filmin kararlılığı açısından çok etkilidir. Molibdenin Cr-Ni östenitik paslanmaz çeliklere ilavesinin amacı, deniz suyunda ve klorlu ortamlarda oyuklanma (pitting) ve aralık korozyonunun başlama direnci ile sülfürik asit, fosforik asit çözeltilerinde genel korozyon direncini arttırmasıdır (Metals Handbook 1998, Atay 2001, Soncu 2008).





Şekil 4.32 Kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin yüzey EDX analizi.



numunelerin yüzey EDX analizi.





numunelerin yüzey EDX analizi.



numunelerin yüzey EDX analizi.





numunelerin yüzey EDX analizi.





Şekil 4.37b'de görüldüğü gibi 800 °C'de 6 saat borlanan numunenin 1 saat 1M NaOH çözeltisinde bekletilmesi ile yüzeyde kristal şeklinde çekirdeklenenlerin EDX analizi sonrasında Na⁺ ve O²⁻ olduğu tespit edilmiştir. Kaplamaların karakteristik özelliği olan boşluklara Na⁺ ve O²⁻ elementleri ile dolar ve burada çekirdeklenerek korozyonun başlamasını sağlamaktadır (Pardo et.al. 2008).

Şekil 4.41'de görünen 800 °C'de 6 saat borlanıp 1M HCl de 1 saat bekletilen numunenin EDX analizinde yüzeyde Cr miktarının fazla olduğu görülmektedir. Yüzeyde Mo'in bulunması korozyonun azalmasına yardımcı olmuştur. Yüzeyde oluşan Cr ve Mo oksitler çelik yüzeyini kapatarak korozyonu azaltmıştır (Wydorska and Flis 2008, Campos et.al. 2007).





Şekil 4.41 800 °C'de 6 saat borlanmış ve 1M HCl ortamında 1 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi.

4.7 Aşınma Özellikleri

Aşınma deneyleri borlama süresine ve sıcaklığına bağlı olarak ASTM G-77 standartına göre aşınma cihazında disk üzerinde bilya metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde WC-Co esaslı 8 mm çapında bilyalar kullanılmıştır. Aşınma deneyleri kuru ve sıvı (SBF sıvısında) ortamlarında ve oda sıcaklığında, 5 N yük altında 8 mm iz yarıçapı kullanılarak, 359 devir/dakika hızda 0,3 m/s kayma hızında 500 metre mesafede gerçekleştirilmiştir. Her deney için ayrı bir WC-Co bilya kullanılarak, yüzeyin bozulmasından kaynaklanabilecek hatalar ortadan kaldırılmıştır. Deney sistematiği Çizelge 4.11'de verilmiştir. Aşınma deneyi öncesinde her bir numune ve WC-Co bilya alkol ile temizlenmiştir. Sürtünme katsayıları, kayma mesafesine bağlı olarak kaydedilen sürtünme kuvvetinden elde edilmiştir. Aşınma deneyleri sonucunda elde edilen aşınma izlerinin, aşınma alanları ve derinlikleri Rugosimeter marka pürüzlülük cihazı yardımıyla belirlenmiştir (Şekil 4.42). Aşınma deneyleri sonucunda borlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak sürtünme katsayısı, aşınma hızı grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.42 Kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin kuru ortamda aşınma izi profili.

Ticari Ekabor-II bor tozuyla kutu borlanmış ve herhangi bir işlem görmemiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin 5 N yük altında, 0,3 m/sn kayma hızında, 500 metre mesafe boyunca aşınma deneyleri sonucunda elde edilen aşınma hızı, sürtünme katsayısı, yüzey pürüzlülükleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.
Borlama sıcaklığı ve süresi arttıkça borlanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerinde artış tespit edilmiştir. Bu durum literatürle de uyum içerisindedir (Taktak 2007, Şahin 2009).

AŞINMAYA TABİ TUTULAN BORLANMIŞ NUMUNELER			DENEY PARAMETRELERİ		
	Borlama	Borlama	Kayma	Uygulanan	Deney
Aşınma Ortamı	Sıcaklığı	Süresi	Hızı	Yük	Süresi
	(°C)	(saat)	(m/sn)	(N)	(dak.)
	İşlemsiz	-	0,3	5	28
Kuru Ortamda	800 900	2 2	0,3	5	28
	800 900	6 6	0,3	5	28
Sıvı Ortamda (SBF)	İşlemsiz	-	0,3	5	28
	800 900	2 2	0,3	5	28
	800 900	6 6	0,3	5	28

α^{*} 1 1 1		1	• ,	
170000/111	Aginma	denev	CICTON	nation
	лэшша	utile v	anaton	Iauzi.
7				

Cizel	lge 4.	12 Asi	ınma d	lenev	sonucları.
Y120	·			<i>a</i> ene <i>j</i>	50maynam

AŞINMA DENEY SONUÇLARI						
Aşınma Ortamı	İşlem Sıcak. (°C)	İşlem Süresi (saat)	Tabaka Kalınlığı (µm)	Yüzey Pürüz. Ra	Sürtünme Katsayısı	Aşınma Hızı x 10 ⁻⁶ (mm ³ /Nm)
	İşlemsiz	-	-	0,04	0,710	304
Kuru	800	2	2,3	0,06	0,561	40,60
Ortamda	800	6	7,5	0,08	0,523	14,50
	900	2	13,5	0,18	0,564	11,30
	900	6	25	0,24	0,579	10,40
	İşlemsiz	-	-	0,04	0,330	7,81
S1V1	800	2	2,3	0,06	0,095	5,31
Ortamda (SBF)	800	6	7,5	0,08	0,086	4,50
	900	2	13,5	0,18	0,186	3,70
	900	6	25	0,24	0,269	2,19

Şekil 4.43-4.44'de AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin 0,3 m/s kayma hızında, 5 N yük altında, 500 metre mesafe boyunca elde edilen sürtünme katsayısı değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.43 Kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin, kuru ortamda 0,3 m/s kayma hızında, 5 N yük altında, 500 metre mesafe boyunca elde edilen sürtünme katsayısı değişimi.



Şekil 4.44 800 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin, SBF ortamında 0,3 m/s kayma hızında, 5 N yük altında, 500 metre mesafe boyunca elde edilen sürtünme katsayısı değişimi.

Şekil 4.45'de borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin borlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak kuru ve SBF ortamında aşındırılan numunelerin sürtünme katsayısı değişimi görülmektedir. En düşük sürtünme katsayısı değeri 800 °C'de 6 saat sürede SBF ortamında aşındırılan numunede, en yüksek sürtünme katsayısı ise kuru ortamda aşındırılan kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik numunesinde tespit edilmiştir. Kaplanmamış numunelerin kuru aşınma ortamda sürtünme katsayısı 0,72 iken borlama işlemi sonucunda sürtünme katsayılarının 0,523 ile 0,579 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Literatüre göre borlanmış çelik numunelerin sürtünme katsayısı 0,65'e kadar yükselmektedir (Şen 1997, Selçuk vd. 2003). Sıvı (SBF) ortamda ise kaplanmamış numunelerin sürtünme katsayısı 0,330 iken borlama işlemi sonucunda sürtünme katsayılarının 0,086 ile 0,269 arasında değiştiği belirlenmiştir. Riberio et.al. (2006) tarafından 940 °C'de 2, 4 ve 6 saat sürelerde borlanmış saf niobiyumun kuru ve sıvı (SBF) ortamında pin-on-disk aşınma cihazında 5 N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucunda elde ettikleri sürtünme katsayıları sırası ile 0,65 ile 0,20'dir. Bu çalışmada elde edilen sürtünme katsayı değerleri literatür ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.45 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin farklı aşındırma ortamlarına bağlı olarak sürtünme katsayısı değişimi.

Şekil 4.46'da Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin farklı aşındırma ortamlarına bağlı olarak aşınma hızı değişimi grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.46 Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin farklı aşındırma ortamlarına bağlı olarak aşınma hızı değişimi.

Yapılan aşınma deneyleri sonucunda elde edilen aşınma hızları incelendiğinde, kuru ortamda elde edilen aşınma hızlarının 10,4x10⁻⁶ mm³/Nm ile 304x10⁻⁶ mm³/Nm, SBF ortamda elde edilen aşınma hızlarında ise 2,19x10⁻⁶ mm³/Nm ile 7,81x10⁻⁶ mm³/Nm arasında değişiklik göstermiştir. Borlama süresi ve sıcaklığının artmasına bağlı olarak, aşınma hızında azalma tespit edilmiştir. Her iki ortamda da borlanmış numunelerin aşınma direnci, kaplanmamış numunelere göre çok yüksek değerler elde edilmiştir. Literatürde bilindiği gibi oluşan borür fazlarının aşınma direnci oldukça yüksektir (Tabur vd. 2009, Çelikyürek vd. 2006).

Borlanan numunelerde hem kuru hem de SBF ortamında, borlama işlem sıcaklığının artmasıyla aşınma hızlarında düşüş gözlenmiştir. En yüksek aşınma hızı herhangi bir işlem görmemiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin kuru ortamda aşındırıldıktan sonra görülürken, en düşük aşınma hızı SBF ortamında aşındırılmış 900 °C'de 6 saat

süreyle borlanmış numunelerde görülmüştür. 900 °C'de borlama sıcaklığında borlanmış numunelerde borür tabaka kalınlığının fazla olmasından dolayı daha uzun süre aşınmaya karşı direnç göstermiştir. Ancak kuru ortamda aşındırılan 800 °C'de 2 saat süreyle borlanmış numunelerin borür tabaka kalınlıklarının çok küçük olmasından dolayı borür tabakasının kırılıp alttaki matris yapının aşınmaya başlamış ve aşınma hızı değerlerinde artış tespit edilmiştir. Borlama sıcaklığının artmasıyla birlikte borür tabaka kalınlıklarında artış gözlenmiş ve aşınma hızlarında düşme tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda Fe₂B fazı hacimce daha fazla elde edilirken, yüksek sıcaklıklarda FeB ve CrB fazları baskın hale geldiği X-ışınları analizi ile doğrulanmaktadır. FeB ve CrB fazlarından dolayı yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. Yüksek sertlik değerlerinde yüksek aşınma direnci elde edilmiştir (Şen vd. 2001, Martini et al. 2004, Meriç vd. 2006, Uslu vd. 2007).

Çizelge 4.13'de herhangi bir işlem görmemiş ve borlanan AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin aşınma derinliği, aşınma alanı, borlama sıcaklığı ve tabaka kalınlığı değerleri verilmiştir.

Borlanma işlem sıcaklığı ve süresinin artmasıyla aşınma iz derinliklerinde ve alan değerlerinde düşüşler tespit edilmiştir. En yüksek aşınma iz derinliği kuru ortamda aşındırılmış kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik numunede meydana gelirken, en düşük aşınma iz derinliği 900 °C'de 6 saat sürede borlanıp, SBF ortamında aşındırılan numunede meydana gelmiştir. Genelde borlanmış numunelerin aşınma deneyleri sonucunda, borür tabaka kalınlıklarına göre aşınmanın borür tabakasında kaldığı görülürken, sadece 2,3 µm tabaka kalınlığına sahip olan 800 °C'de 2 saat borlanmış numunelerin kuru ortamda yapılan aşınma deneylerinde 6,21 µm aşınma

Herhangi bir işlem görmemiş numunelerin kuru ortamda aşınma deneyleri sonucunda aşınma derinliği 38,6 µm iken, SBF ortamındaki aşınma deneyleri sonucunda 3,19 µm'a düşmüştür. SBF sıvısının aşınma hızını düşürdüğü görülmüştür.

AŞINMA DERİNLİĞİ ve ALANI SONUÇLARI						
Aşınma Ortamı	İşlem Sıcak. (°C)	İşlem Süresi (saat)	Tabaka Kalınlığı (µm)	Aşınma Derinliği (µm)	Aşınma Alanı (µm ²)	
Kuru Ortam	İşlemsiz			38,6 μm	27332	
	800	2	2,3	6,21 µm	3657	
	800	6	7,5	4,30 μm	1303	
	900	2	13,5	4,01 μm	1016	
	900	6	25	3,67 µm	939	
Sıvı Ortamı (SBF)	İşlemsiz			3,19 μm -1 -2 -3	703	
	800	2	2,3	1,80 µт -0.5 -1 -1.5	478	
	800	6	7,5	1,41 μm 0.5 0.25 0 0.25 0 0.25 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	405	
	900	2	13,5	1,50 μm -0.5 -1 -1.5	333	
	900	6	25	1,33 μm	197	

Çizelge 4.13 Aşınma derinliği ve alanı sonuçları.



Şekil 4.47 AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SEM aşınma izi görüntüleri a) Kuru ortamda kaplanmamış, b) Kuru ortamda 800 °C'de 6 saat, c) SBF ortamında 800 °C'de 6 saat, d) Kuru ortamda 900 °C'de 6 saat, e) SBF ortamında 900 °C'de 6 saat.

Aşınma izleri incelendiğinde (Şekil 4.47) kaplanmamış numunelerde adhesiv aşınmanın etkili olduğu görülmektedir. Kaplanmış numunelerde hem abrazif, hem de adhezif aşınmanın olduğu aşınma izi SEM görüntülerinde tespit edilmiştir. Kuru ortamda yapılan aşınma deneylerinde kazıma neticesinde derin çizgilerin oluşmasından dolayı

aşınma mekanizması daha çok abrazif karakterli olmuştur. Aşınma izleri yüzeylerinin kuvvetli derecede oksitlendiğini göstermektedir. SBF ortamında yapılan aşınma deneylerinin oksidasyon baskın bir aşınma davranışı göstermiştir. Oluşan aşınma debrislerinin SBF sıvı ile birlikte aşınma izinden, aşınma izi kenarlarına toplanması EDX analizleri ile desteklenmektedir. Bu toplanma ile aşınma izinde debrisler kalmayarak abrazif aşınmayı azalttığı düşünülmektedir.

Şekil 4.48-4.53'de borlanan, herhangi bir işlem görmemiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çelik ve aşındırıcı malzemenin aşınma izi SEM görüntüsü ve SEM görüntüsündeki A ve B noktalarından alınan noktasal EDX analizleri görülmektedir. Aşınma deneyleri sonucunda 800 °C'de 2 saat borlanmış numunelerde borür tabakası kalınlığının altına inildiği aşınma iz derinliklerinden ve noktasal EDX analizlerinden tespit edilmiştir.

Şekil 4.48 incelendiğinde SBF ortamında yapılan aşınma deneyi sonucunda kaplanmamış numunelerde derin aşınma izleri görülmektedir. Bu derin aşınma izleri içine SBF sıvısının dolduğu ve katılaştıktan sonra çatladığı EDX analizleriyle belirlenmiştir (Riberioro et.al. 2006)

Şekil 4.49 ve Şekil 4.50 incelendiğinde ise kuru ortamda aşınma sonucunda düşük borür kalınlığına sahip olan 800 °C de 2 saat süreyle borlanmış numunenin tabakasının kırıldığı ve kırılan parçaların aşındırıcı bilya üzerine yapışarak numunenin yüzeyini kazıması neticesinde derin çizgiler oluşturduğu EDX analizlerinde görülmekdir.

Şekil 4.51 ve Şekil 4.52 incelendiğinde ise SBF ortamda aşınma sonucunda düşük borür kalınlığına sahip olan 800 °C de 6 saat süreyle borlanmış numunenin aşınma izinin kenarlarına SBF sıvısı ve aşınan borür takasının toplandığı ve SBF sıvısının katılaşmasından oluşan çatlaklar EDX analizleri ile belirlenmiştir (Şekil 4.51). Ayrıca SBF ortamında yapılan aşınma deneylerinde SBF sıvısının aşındırıcı bilya üzerine sıvanarak aşınma hızını azalttığını düşünülmektedir. Aşınma deneyleri sonucunda aşındırıcı bilyanın aşındığına dair bir bulgu bulunmamıştır.



Şekil 4.48 SBF ortamında aşındırılmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin aşınma izinden alınan EDX analizi.



Şekil 4.49 Kuru ortamda aşındırılmış 800 °C'de 2 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin aşınma izinden alınan EDX analizi.



Şekil 4.50 800 °C'de 2 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin Kuru ortamdaki aşınma deneyinde kullanılan WC-Co aşındırıcı bilyanın EDX analizi.



Şekil 4.51 SBF ortamında aşındırılmış 800 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin aşınma izinden alınan EDX analizi.



Şekil 4.52 800 °C'de 2 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin SBF ortamındaki aşınma deneyinde kullanılan WC-Co aşındırıcı bilyanın EDX analizi.



Şekil 4.53 Kuru ortamda aşındırılmış 900 °C'de 6 saat borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin aşınma izinden alınan EDX analizi.

SBF ortamında yapılan aşınma deneyleri sonucunda aşınma hızının düşük olmasının SBF sıvısının reaksiyona girerek ince oksit tabakası oluşturduğu düşünülmektedir. Bu oksit tabakası EDX analizleriylede tespit edilmiştir (Riberio et al.2006 and 2007).

Kuru ortamda aşındırılmış 900 °C'de 6 saat borlanmış numunenin EDX analizleri incelendiğinde ise aşınma izi ve aşınma kenarından alınan noktasal EDX analizindeki A ve B noktalarının EDX analizleri sonucunda A noktasının oksijence, B bölgesinin ise Fe bakımından daha baskın olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.53). Aşınma SEM görüntülerinde oksit tabakalarının kayma yönünde parçalandıkları görülmektedir. Aşınma bölgesinde Fe esaslı oksit tabakaları oluşmuştur. Oluşan oksit tabakalarının kayma yönünde parçalandıkları görülmektedir. Aşınma bölgesinde Fe esaslı oksit tabakaları oluşmuştur. Oluşan oksit tabakalarının kayma yönünde parçalandıkları boluşan oksit tabakalarının kayma yönünde parçalandıkları ve iz boyunca taşındığı tespit edilmiştir. Kaplanmamış numunedeki aşınma izi derinliği ve genişliği, kaplanmış diğer numunelere göre oldukça büyüktür. Bu durum Çizelge 4.13'den açıkça görülebilmektedir.

Literatüre göre aşınma deneyleri sırasında bor kaplamalar üzerinde oksitlenme meydana geldiği ve bu oksitlenmenin aşınma hızını azalttığı açıklamıştır. Ayrıca aşınma sırasında sürtünme nedeniyle oluşan ısı neticesinde, oksitlenmenin oluşmasının muhtemel olduğu belirtilmiştir (Takeuchi et.al.1979, Erdemir 1991).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Borlanmış numunelerin metalografik incelemeleri sonucunda, kaplama-matris arayüzey morfolojisinin pürüzsüz ve düz bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Çelikteki alaşım elementlerinin (Cr, Ni) miktarı arttığı zaman çelikte elde edilen borür tabakası daha da incelmekte ve matris ile borür tabakası arasındaki ara yüzey gittikçe düzleşmektedir. AISI 316 L östenitik paslanmaz çelikte oluşan kaplama tabakası 3 bölgeden oluşmaktadır. 1.Bölge; Borür tabakası (FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B, NiB ve Ni₂B), 2.Bölge; Borür tabakasının altında kalan bölgedir. Borun katı çözelti yaptığı ve bor tabakasının sertliğinden daha az sertliğe sahip olduğu bölgedir. 3.Bölge; Borlama işleminden etkilenmeyen çeliğin matris kısmıdır.

Borlama işlemi sonrasındaki optik mikroskop incelemelerinde borür tabakasının tüm numunelerde homojen bir kalınlığa sahip olduğu görülmüştür. Tabaka kalınlığı zaman ile parabolik olarak değişmektedir. Borür tabakasının, kalınlığı difüzyon kurallarına uygun bir şekilde işlem süresine bağlı olarak artmakta ve artış hızı zamanla azalmaktadır. Borür tabakasının kalınlığı altlık malzemenin kimyasal kompozisyonuna, borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak 2,3 µm ile 25 µm arasında değişmektedir.

Borlama işlemi ile AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin yüzey sertliği yaklaşık 7 kat artmıştır. AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin matris sertliği 334 HK_{0,05} iken, borlama işlemi sonucunda yüzey sertliği borlama işleminin sıcaklık ve süresine bağlı olarak 1836 HK_{0,05} ile 2227 HK_{0,05} arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Borlama sıcaklığına bağlı olarak AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin borür tabaka kalınlığından yola çıkılarak yapılan kinetik incelemede, difüzyon katsayılarının sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Borlama sıcaklığına bağlı olarak difüzyon katsayılarının 800 °C'de 1,521.10⁻¹¹, 850 °C'de 6,857.10⁻¹¹ ve 900 °C 'de 30,886.10⁻¹¹ cm²/sn değiştiği tespit edilmiştir. Çelikte yüksek miktarda bulunan alaşım elementlerinden dolayı aktivasyon enerjisi 312,930 kj/mol olarak belirlenmiştir. Alaşım elementinin artmasıyla aktivasyon enerjisini artmakta ve dolayısıyla tabaka kalınlığı

azalmaktadır. Alaşım elementleri bor atomlarının yüzeye doğru difüzyon hızını düşürmekte ve böylece borür tabakasının oluşmasını zorlaştırmaktadır.

X-ışınları difraksiyon analizi sonuçlarında, borlama sonucunda FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B, NiB ve Ni₂B fazları elde edilmiştir. Düşük sıcaklık ve sürelerde Fe₂B fazı baskın iken, sıcaklık ve süresinin artmasıyla FeB ve CrB fazları baskın olmasının yanında NiB ve Ni₂B fazlarının da olduğu görülmüştür. Kaplama arayüzeyinde Ni yoğunluğu hem matris, hemde borür tabakasından daha yüksektir. Bu durum borür tabakası altında nikelce zengin bir bölgenin olduğu EDX analizleri ile tespit edilmiştir.

Rockwell-C yöntemi ile indentasyon test sonuçlarında, düşük borlama sıcaklıklarda oluşan borür tabakasının adhezyonunda indentasyon izlerinde radyal çatlaklar görülmüştür. Borlama sıcaklığının ve süresinin artmasıyla tabakada daha derin kırıklar meydana geldiği belirlenmiştir. Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğinin Daimler-Benz Rockwell-C adhezyon testlerine göre adhezyon mukavemet kalitesinin iyi olduğu tespit edilmiştir.

Borlanmış numunelerin elektrokimyasal deney sonuçlarında, 1M HCl ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme sonrası polarizasyon akım yoğunluk (i_{corr}) değerleri azalmıştır. Polarizasyon akım yoğunluğu değerleri kaplanmamış durumda 31,413-40,147 μ A/cm² iken, borlanmış numunelerde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak polarizasyon akım yoğunluğu değeri 6,209-32,240 μ A/cm² değiştiği tespit edilmiştir. %0,9 NaCl ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme sonrası polarizasyon akım yoğunluk değerleri artmıştır. Polarizasyon akım yoğunluğu değerleri kaplanmamış durumda 0,131-0,161 μ A/cm² iken, borlanmış numunelerde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak polarizasyon akım yoğunluğu değerlerinin 0,717-38,296 μ A/cm² arasında değiştiği belirlenmiştir. 1M NaOH çözeltisinde kaplanmamış durumda polarizasyonun akım yoğunluğu (0,120-0,784 μ A/cm²), borlanmış numunelerin polarizasyon akım değerlerine (0,326-19,320 μ A/cm²) göre çok daha düşük olduğu bulunmuştur. SBF ortamında 1 saat ve 168 saat bekletme sonrası polarizasyon akım yoğunluk değerleri artmıştır. Polarizasyon akım yoğunluğu değerleri kaplanmamış durumda 0,058-0,074 μ A/cm² iken, borlanmış numunelerde borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak polarizasyon akım yoğunluğu değeri 0,908-14,79 μ A/cm² olarak değişmektedir.

AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerin 1M HCl ortamında korozyon direncinin borlama işlemi ile arttığı görülmüştür. Ancak diğer ortamlarda (% 0,9 NaCl, 1M NaOH ve SBF) korozyon direncine borlama işleminin olumlu bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ancak çözelti ortamında, bekletme süresinin artmasıyla korozyon direncinin arttığı belirlenmiştir.

Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliklerinin aşınma deneyleri sonucunda sürtünme katsayısı değerlerinin kuru ortamda 0,523-0,579, SBF ortamında 0,088- 0,269 arasında değiştiği belirlenmiştir. Borlama süresi ve sıcaklığı arttıkça yüzey pürüzlülük değerlerinde artış tespit edilmiştir. Kaplanmamış numunelerin 0,04 µm yüzey pürüzlük değeri tespit edilirken, borlama işlemi ile birlikte 0,06-0,24 µm arasında yüzey pürüzlülük değerleri belirlenmiştir.

Asınma işlemi sonucunda borlama sıcaklığı ve sürenin artmasıyla aşınma hızı azalmıştır. Kaplanmamış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin aşınma hızı kuru ortamda 304x10⁻⁶ mm³/Nm iken, borlandıktan sonra 10,4 x10⁻⁶ mm³/Nm'a kadar düştüğü belirlenmiştir. SBF ortamında 7,81x10⁻⁶ mm³/Nm iken, borlandıktan sonra 2,19 x10⁻⁶ mm³/Nm kadar azaldığı tespit edilmiştir. Borür tabaka kalınlığı artıkça aşınan numunelerdeki aşınma hızında azalma gözlenmiştir. En yüksek aşınma hızı kuru aşınma ortamında herhangi bir işlem görmemiş AISI 316 L östenitik paslanmaz çelikte görülürken, en düşük aşınma hızı SBF aşınma ortamında 900 °C'de 6 saat süreyle borlanmış numunelerde görülmüştür. 800 °C'de 2 saat süreyle borlanan numunelerde borür tabaka kalınlıklarının daha küçük olmasından dolayı aşınma sırasında borür tabakası hemen kırılıp, alttaki matris yapının aşınmaya başlamasıyla aşınma hızı değerlerinde artış tespit edilmiştir. Borlama sıcaklığının artmasıyla birlikte borür tabaka kalınlıklarında artış gözlenmiş ve aşınma hızlarında azalma tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda Fe₂B fazı hacimce daha fazla elde edilirken, yüksek sıcaklıklarda FeB, CrB fazları baskın hale gelmiştir. FeB, CrB fazlarından dolayı yüksek sertlik değerlerinde yüksek aşınma direnci elde edilmiştir

176

Aşınma deneyleri sonucunda 800 °C'de 2 saat süreyle borlanmış numune hariç, diğer borlanmış numunelerde aşınmanın borür tabakasında kaldığı aşınma iz derinliklerinden ve noktasal EDX analizlerinden tespit edilmiştir. Aşınma bölgesinden alınan noktasal EDX analizlerine göre SBF ortamdaki aşınmalarda ince oksit bir tabakanın oluştuğu belirlenmiştir. Aşınma izleri SBF sıvısının etkisiyle aşınan debrisler aşınma izi kenarlarına toplanmıştır. Kuru ortamdaki aşınma izi SEM görüntülerinde oksit tabakalarının kayma yönünde parçalandıkları görülmektedir. Aşınma bölgesinde Fe esaslı oksit tabakaları oluşmuştur. Oluşan oksit tabakalarının kayma yönünde parçalandıkları görülmektedir.

Sonuç olarak mükemmel korozyon direncine sahip olan AISI 316 L paslanmaz çeliğin zayıf olan yüzey sertliğinin ve aşınma performanslarının borlama işlemi ile çok yüksek seviyelere çıktığı tespit edilmiştir. Ayrıca 1M HCl ortamında korozyon davranışlarının da borlama işlemi ile iyileştiği belirlenmiştir. Ancak 1M HCl'deki bu iyileşme, diğer ortamlarda (% 0,9 NaCl, 1M NaOH ve SBF) görülmemiştir. Aksine korozyon dirençleri azalmıştır.

5.2 Öneriler

Bu çalışmada 800 ve 900 °C'de 2 ve 6 saat sürelerde borlanmış numunelerin korozyon davranışları 1 ve 168 saat bekletme sürelerinde farklı çözeltilerde incelenmiştir. Ayrıca aşınma davranışları 5 N yük altında kuru ve sıvı (SBF) ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara ilave olarak;

- Borlanmış AISI 316 L östenitik paslanmaz çeliğin kullanılan çözeltilerde bekletme sürelerini daha geniş tutarak pasifleşme özelliklerinin araştırılması faydalı olacaktır.
- Aşınma deneyleri farklı ortam, yük, hız ve mesafede yapılarak aşınma davranışları geniş bir aralıkta incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

Allaoui, O., Bouaouadja, N., Saindernan, G., 2006, "Characterization of boronized layers on a XC38 steel" Surface & Coatings Technology 201, pp. 3475–3482.

ASM Metals Handbook, 8. Baskı, Cilt 1 ve 9. Baskı, Cilt 3 ve ASTM standartları, 1998.

- Atar, E., Kayalı, E.S., Çimenoglu, H., 2008, "Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy", Surface & Coatings Technology 202, pp. 4583– 4590.
- Atay, E., 2001" Malzeme mekanik özelliklerinin parça tasarımı ve analizine etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Atik, E., 2003, "The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE1040, D2 and 304 steels", Tribol. Int., Vol.36, pp.155-161.
- Atik, E., Yünker, U., Meriç, C., 2003, "The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels", Tribology International 36, pp. 155–161.
- Badini, C., Cianoglio C., Paradelli G., 1987, "The Effect of Carbon and Chromium on the Hardness of Borided Layers", Surface and Coatings Technology, Vol.30, pp.157-170.
- Bayça, S.U., Şahin, S., 2004, "Borlama", Mühendis ve Makine Dergisi, Cilt.45, sayfa: 51-59.
- Bejar, M.A, Moreno, E., 2006, "Abrasive wear resistance of boronized carbon and lowalloy steels", Journal of Materials Processing Technology, Vol.173, pp.352-358.

- Bindal C., 1991, "Ticari Karbon Çelikleri ve Düşük Alaşımlı Çeliklerin Yüzeyine Borlamayla Seramik Kompozit Kaplama ve Bazı Malzeme Özelliklerine Etkileri", Doktora tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Bozkurt, N., 1984, "Bor yayınımı ile çeliklerde yüzey sertleştirme", Doktora tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bülbül Ş., 2009, "Yüksek alaşımlı çeliklerin %10 H₂SO₄ ve %10 HCl çözeltileri içerisindeki korozyon davranışlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- Campos-Silva, I., Balankin, A.S., Sierra A.H., Lo'pez-Perrusquia, N., Escobar-Galindo, R., Morales-Matamoros, D., 2008, "Characterization of rough interfaces obtained by boriding", Applied Surface Science, Vol.255, pp.2596-2602.
- Campos, I., Palomar, M., Amador, A., Ganem, R., Martinez, J., 2006, "Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process" Surface & Coatings Technology 201, pp.2438–2442.
- Carbucicchio, M., Badini, C., Palombarini, G., 1980, "Mössbauer and Metallographic Analysis of Borided Surface Layers on Armco Iron", J. Mater. Sci., 15, pp. 711-719.
- Carbucicchio, M., Palombarini, G., Sambogna, G.,1984, "Composition and Structure of Boride Laters Grown On Low Manganese Ternary Iron Alloys", J.Mater. Sci. 19, pp. 4035-4039.
- Carbucicchio, M., Sambogna, G.,1985, "Influence of Chromium on The Boride Coatings Produced on Iron Alloys", Thin Solid Films, 126, pp. 299-305.
- Carbucicchio, M., Palombarini G., 1987, "Effect of Alloying Elements on The Growth of Iron Boride Coatings", J.Mater. Sci. Let., Vol. 6, pp.1147-1149.

- Chernega, S.M., Zaulichnyi, Ya.V., Karpets, M.V. ve Belous M.V., 2000, "Effect of Chromium On The Structure and Properties of Diffusion Coatings", Powder Metallurgy and Metal Ceramics 39C. pp.594-598.
- Chang, C.N., Chen, F.S., 2003, "Wear Resistance Evaluation of Plasma Nitrocarbuized AISI 316 L Stainless Steel", Materials Chemistry and Physics 82, pp.281-287.
- Cogger, N.D., Evans, N.J., 1999, An Introduction to EIS Measurement Technique Report, No. 6, Solartron Instruments.
- Çalık, A., Özsoy, A., 2002, "Termal Çevrimli Borlama İşleminin Ç1010 Çeliği Üzerine Etkileri, 11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 187-194.
- Çamlıdere, T., 1999, "Kromit, Ferrokrom, İnsan Kaynakları ve Paslanmaz Çelik, ETi KROM A.S. Darboğaz Raporu" Eti Holding A.S., Nisan.
- Çetin, M., 2003, "Borlanmış Haldfield Çeliklerinin Aşınma Dayanımının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Makine Eğitimi Bölümü, Kütahya.
- Çiftçi, N., 2009, "Sol-Gel Yöntemi ile 316 L SS ve Ti İmplant Malzemelerin Üzerine Hidroksiapatit(Hap) Kaplamaların Üretilmesi ve Korozyon Davranışlarının Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Çolak, E., 2010, "İyon Nitrürlenmiş AISI 5140 Çeliğinin Korozyon Davranışının İncelenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Daimler Benz adhesion test, 1992, Verein Deutscher Ingenieure (VDI) Richlinie 3198; p. 7.

- Doruk, İ., 2005, "Gıda sanayinde kullanılan paslanmaz çelikler ve bu çeliklere uygulanan kaynak yöntemleri", Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üni.,Fen Bil.Ens., Denizli.
- Efe, G.Ç., İpek,M., Özbek, İ., Bindal, C., 2008, "Kinetics of borided 31CrMoV9 and 34CrAlNi7 steels" Materials Characterization 59, pp.23-31.
- Er, U., Par, B., 2006, "Wear of plowshare components in SAE 950 °C steel surface hardened by powder boriding", Wear, Vol.261, pp.251-255.
- Erdemir, A., 1991, "Tribological properties of boric acid and boric acid forming surfaces. Part 1: Crystal Chemistry Mechanism of Self-Lubrication of Boric Acid, J.Soc.Tri.& Lub. Eng., pp.168-172.
- Erdoğan, M., 2000, "Mühendislik alaşımlarının yapı ve özellikleri" Cilt 1, 2 baskıdan çeviri, Ankara, Nobel Yayın.
- Eren, H., 2005, "Ferritik paslanmaz çeliğin korozyon davranışına karbür yapıcı alaşım elementlerinin etkilerinin incelenmesi", Doktora Tezi, Fırat Üni., Fen Bil.Ens., Elazığ.
- Ertek, C., 2006, "Plazma ortamında iyon aşılanmış 304 ve 316 L paslanmaz çeliklerin korozyon davranışlarının incelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üni.,Fen Bil.Ens., İstanbul.
- Eyre, T. S., 1991, "Friction and Wear Control in Industry", Surface Engineering, Vol. 7, 143–148.
- Fichtl, W., Trausner, N., Matuschka, A. G., 1987, "Borieren mit Ekabor", ESK GmbH.

- Fırat, M., 1998, "AISI 304,310,316 ve 430 tip paslanmaz çeliklerin sulu ortamdaki korozyon davranışlarına etkileri", Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üni.,Fen Bil.Ens., Niğde, Haziran.
- Genel K., 2006, "Boriding kinetics of H13 steel" Vacuum 80, pp. 451-457.
- Genel, K., Özbek, I., Kurt, A., Bindal, C., 2002, "Boriding Response of AISI W1 Steel and Use of Artificial Neural Network for Predictiyon of Borided Layer Properties", Surface and Coatings Technology, vol.160, pp. 38-43.
- Genel, K., Ozbek, I., Bindal, C., 2003, "Kinetics of Boriding of AISI W1 steel", Materials Science and Engineering, Vol. 347, pp.311-314.
- Geoeuriot, P., Fillet, R., Thevenot, F., Driver, J.H., Bruyas, H., 1982, "The Influence of Alloying Element Additions on The Boriding of Steels", Mater. Sci. and Eng. 55, pp. 9-19.
- Gerengi, H., 2008, "Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'un İnhibitor Etkisinin Araştırılması" Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Gil, L., Brühl, S., Jiménez, L., Leon, O., Guevara, R., Staia, M.H., 2006, "Corrosion performance of the plasma nitrided 316 L stainless steel" Surface & Coatings Technology 201, pp. 4424–4429.
- Goeuriot, F.P., Thevenot, J. And Driver, H., 1981, "Surface treatment of steels:Boridif, a new boriding process", Thin Solid Films, Vol.78, pp.67-76.

- Graf, A., Matushcka, W., 1977, "Borieren", Carl Hanser Verlag, München, Wien, pp.1-87.
- Güneş, İ., Ülker Ş., Taktak, Ş., 2011, "Plasma Paste Boronizing of AISI 8620, 52100 AND 440C Steels", Materials and Design, In Press,
- Güneş, İ., Kayalı, Y., Taktak, Ş., 2005, "AISI H13 Sıcak İş Takım Çeliğinin Bor Mineral Esaslı Bir Tuz Banyosunda Borlanması" I.Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, 22-24 Nisan, 175-181.
- Gürlek, Z.K., 2009, "Asidik ve bazik akımsız nikel kaplamaların korozyon davranışlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Heras, E.D.L., Egidi, D.A., Corengia, P., Santamaria, D.G., Luis, A.G., Brizvela, M., Lopez, G.A., Martinez, M.F., 2008, "Dublex Surface Treatment of an AISI 316 L Stainless Steel; Microstructure and Tribological Behaviour", Surface&Coating Technology 202, pp.2945-2954.
- Hutchings, I. M., 1992, "Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials", Adward Arnold, London.
- Holmberg, K., Matthews A., 1994, "Coating Tribology", Elsevier Science B.V., pp: 45-74.
- Hryniewicz, T., Rokosz, K., Rokicki, R., 2008a, "Electrochemical and XPS studies of AISI 316 L stainless steel after electropolishing in a magnetic field" Corrosion Science 50, pp.2676–2681.
- Hryniewicz, T., Rokicki, R., Rokosz, K., 2008b, "Surface characterization of AISI 316 L biomaterials obtained by electropolishing in a magnetic field" Surface & Coatings Technology 202, pp.1668–1673.

- Jain, V., Sundararajan, G., 2002, "Influence of the Pack Thickness of the Boronizing Mixture on the Boriding of Steel", Surface and Coatings Technology, 149, pp.21-26.
- Jordan, L.R., Betts, A.J., Dahm, K.L., Dearnley, P.A., Wright, G.A., 2005, "Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel" Corrosion Science 47, pp. 1085–1096.
- Kaluç, E., 1989a, "Ferritik kromlu paslanmaz çeliklerin kaynağı" 5-6, Gedik Holding Kaynak dünyası, İstanbul.
- Kaluç E.,1989b, "Martenzitik kromlu paslanmaz çeliklerin kaynağı" 1-2,Gedik Holding Kaynak dünyası, İstanbul.
- Kannan, S., Balamurugan, A., Rajeswari S., Electrochimica Acta 50, s.2065–2072, 2005.
- Kannan, S., Balamurugan, A., Rajeswari, S., Electrochimica Acta 49, s. 2395–2403, 2004.
- Kariofillis, G.K., Kiourtsidis, G.E., Tsipas, D.N., 2006, "Corrosion behavior of borided AISI H13 hot work steel" Surface & Coatings Technology 201, pp. 19–24.
- Karslı, A. M., 2005, "AISI 440c ve 52100 Yatak Çelikleri üzerinde oluşturulan Karbür ve Borürlerin Yüksek Sıcaklıklarda Aşınma Davranışlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, A.K.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Kartal, G., Kahvecioglu, O., Timur, S., 2006, "Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel" Surface & Coatings Technology 200, pp. 3590-3593.

- Kayalı, Y., 2006, "Bortemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Mekanik Özellikleri ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi A.K.Ü., Fen Bil. Ens., Afyon.
- Kayır, Y. Z., 2003, "Türkiye paslanmaz çelik üretebilir mi?", II. Demir Çelik Sempozyumu ve Sergisi,Zonguldak.
- Kayır, Y.Z., 2007, Dünyada ve Türkiyede paslanmaz çelik, Metalurji Dergisi 146, sayfa 43.
- Keleş, H., 2009, "Yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyonuna bazı organik maddelerin inhibitör etkilerinin incelenmesi ", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Keleşoğlu, E., 1993, "304 kalite paslanmaz çelikte gerilmeli korozyon çatlaması", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üni., Fen Bil.Ens., İstanbul.
- Kocabekir, B., 2006, "Isı girdisi ve kaynak atmosferinin 316 L paslanmaz çeliklerin direnç kaynak birleştirmelerine etkisi", Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üni., Fen Bil.Ens., Karabük.
- Korg, H., 2007, "Östenitik paslanmaz çeliklerin robot kaynağı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üni., Fen Bil.Ens., Sakarya.
- Küçükyıldırım, B.O., 2008, "Ortodontik Tellerin Farklı Ortamlardaki Korozyon Davranışlarının İncelenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Li, C., Shen, B., Li, G., Yang, C., 2008, "Effect of boronizing temperature and time on microstructure and abrasion wear resistance of Cr12Mn2V2 high chromium cast iron" Surface & Coatings Technology, Vol.202, pp.5882-5886.

- Lipson, C., Colwell, L.V., 1961, "Handbook of Mechanical Wear", University of Michigan, Michigan.
- Liu, C., Lin, G., Yang, D., Qi, M., 2006, "In vitro corrosion behavior of multilayered Ti/TiN coating on biomedical AISI 316 L stainless steel" Surface & Coatings Technology 200, pp.4011 – 4016.
- Martini, C., Palombarini, G., Poli, G., Prandstraller, D., 2004, "Sliding and abrasive wear behaviour of boride coatings" Wear 256, pp. 608–613.
- Matuschka, A.G., 1980, "Boronizing" Carl Hanser Verlag München.
- Meriç, C., Şahin, S. ve Yılmaz, S.S., 2000, "Investigation of The Effect on Boride Layer of Powder Particle Size Used in Boronizing with Solid Boron-yielding Substances", Materials Research Bulletin, vol. 35C. pp.2165-2172.
- Meriç, C., and Şahin, S., 2002 "Investigation of Effect Boronizing on Welding zone", Science Technology of Welding and Joining 7, pp.107.
- Meriç, C., Şahin, S., Backir, B., Köksal, N.S., 2006, "Investigation of the boronizing effect on the abrasive wear behaviour in cast irons", Mater. Des. Vol. 27, pp. 751-757.
- Nosei, L., Farina, S., Ávalos, M., Náchez, L., Gómez, B.J., Feugeas, J., 2008, "Corrosion behavior of ion nitrided AISI 316 L stainless steel" Thin Solid Films 516, pp.1044–1050.
- Odabaş, C., 2004, "Paslanmaz Çeliklerin Temel Özellikleri, Kullanım Alanları, Kaynak Yöntemleri", Askaynak, İstanbul.

- Ok, M., 2009, "AISI 304 paslanmaz çeliklerin frezelenmesinde işlenebilirliğin incelenmesi ve tahmin modellerinin oluşturulması", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üni., Fen Bil.Ens., Konya.
- Okamoto, H., 2004, "Supplemental Literature Review: Section IIIB-Fe (Boron-Iron)", ASM International, Vol. 25. pp.297-298.
- Özbek, İ., Sen, Ş., Ipek, M., Bindal, C., Zeytin, S., Ucisik, A.H., 2004, "A mechanical aspect of borides formed on the AISI 440C stainless-steel" Vacuum 73, pp.643–648.
- Özbek, İ., Konduk, B.A., Bindal, C., Ucisik, A.H., 2002, "Characterization of borided AISI 316 L stainless steel implant" Vacuum 65, pp.521–525.
- Özdemir, O., Omar, M.A., Usta, M., Zeytin, S., Bindal, C., Ucisik, A.H., 2009, "An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel" Vacuum 83, pp. 175–179.
- Özbek, İ., 1999, "Borlama Yöntemiyle (AISI M50 ve AISI M2) Yüksek hız çeliklerinin ve AISI W1 çeliğinin Yüzey Performanslarının Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Özbek, İ., Şen, S., İpek, M., Bindal, C., Zeytin, S. ve Üçışık, A.H., 2004, "A Mechanical Aspect of Borides Formed On The AISI 440C Stainless-steel", Vacuum, 73C. pp.643-648.
- Özcan, M., 2000, "Organik kaplamalı metalik malzemelerde kaplama etkinliği ve metal korozyonunun belirlenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Özsoy, A., 1991, "Çeliğin Borlanmasında Borür Tabakası, Geçiş Zonu ve Ana Matriksin Özelliklerinin İyileştirilmesi" Doktora Tezi, Anodolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Özyılmaz, A.T., 2004, "Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polianilin (PANI) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Palombarini, G., Carbucicchio, M., 1987, "Growth of Boride Coatings on Iron" J. Mater. Sci. Let., pp.415-416.
- Palombarini, G., Carbucicchio, M., 1987, "Growth of Boride Coatings on Iron", J. Mater. Sci. Let., 415-16.
- Parsapour, A., Fathi, M.H., Salehi, M., Saatchi, A., Mehdikhani, M., 2007, "The Effect of Surface Treatment on Corrosion behavior of Surgical 316 L Stainless Steel Implant" International Journal Of ISSI, Vol.4, pp.34-38.
- Pertek, A. ve Kulka, M., 2002, "Characterization of Complex (B+C) Diffusion Layers Formed on Chromium and Nickel-Based Low-Carbon Steel", Applied Surface Science, 202C, pp.252-260.
- Philip, A.S., P.E. 2003, "Metallic Materials", New York: Marcel Dekker.
- Pınarbaşı A., 1999, "Saf Aluminyumun 0.1 M Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Korozyonuna Bazı Heterosiklik Bileşenlerin İnhibitör Etkisi", Doktora Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Revie, R.W., and Uhlig, H.H., 2008, Corrosion and Corrosion control, 4th ed., Hoboken New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc.

- Reymond, A. C., 1991, "Engineering Properties of Borides", Engineering Materials Handbook, Vol.4, Ceramic and Glases, ASM International, pp. 787-803.
- Ribeiro, R., Ingole, S., Usta, M., Bindal, C., Ucisik A.H., Lianga H., 2006 "Tribological characteristics of boronized niobium for biojoint applications "Vacuum 80, pp. 1341–1345.
- Ribeiro, R., Ingole, S., Usta, M., Bindal, C., Ucisik A.H., Lianga H., 2007, "Tribological investigation of tantalum boride coating under dry and simulated body fluid conditions", Wear 262, pp. 1380–1386
- Roberge P.R.,1999, Handbook of Corrosion Engineering, Vols. 1–4, New York; McGraw-Hill.
- Samsonov, G.V., Epik, A.P., 1973, Refractory Coatings. Second Edition, Metallurgy, pp.34-35.
- Schweitzer, P.A., 2004. Corrosion Resistance Tables, Vols. 1–4, 5th ed., New York: Marcel Dekker.
- Schweitzer, P.A., 2007. Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and media corrosion of metals, Chapter 1-6, 2th ed., New York: CRC press.
- Selçuk, B., İpek, R., Karamış, M.B., 2003, "A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels", Journal of Materials Processing Technology, Vol.141, pp.189-196.
- Sinha, A. K., 1991, "Boriding(Boronising)", ASM Handbook, Vol. 4, J. Heat Treating, pp. 437–447.

- Soncu, M., 2008, "G-X10CrNiMoNb18-10 östenitik paslanmaz çeliğin asidik çözeltilerdeki korozyon özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üni., Fen Bil.Ens., Kocaeli.
- Soydan, Y., 1996, "Katı Ortamda Bor Yayınımı ile Sertleştirilen Çelik Yüzeylerin Aşınma Davranışları", Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bil. Ens., İstanbul.
- Soydan, Y., Köksal, S., Demirer, A., Çelik, V., 2008, "Sliding friction and wear behavior of pack-boronized AISI 1050, 4140, and 8620 steels", Tribology Transactions, Vol.51, pp.74-81.
- Subrahmanian, J. and Gopinath, K., 1984, "Wear Studies on Boronized Mild Steel", Wear, Vol. 95, 293–311.
- Suh, N.P., 1973, "The Delamination Theory of Wear", Wear, vol. 25, pp.111-124.
- Şahin, S., 2009, "Effects of boronizing process on the surface roughness and dimensions of AISI 1020, AISI 1040 and AISI 2714", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 209, pp. 1736-1741.
- Şen U., Şen Ş., Yılmaz, F., 2004, "Structural Characterization of Boride Layer on Boronized Ductile Irons", Surface and Coatings Technology 176, 222-28.
- Şen, Ş., Özbek İ., Şen U., Bindal, C., 2001, "Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel", Surface and Coatings Technology 135, pp.173-177.
- Şen, Ş., 2005, "The Characterization of Vanadium Boride Coatings on AISI 8620 Steel, Surface & Coatings Technology, vol.90, pp.1- 6.
- Şen, Ş., Şen, U. ve Bindal, C., 2005, "An Approach to Kinetic Study of Borided Steels", Surface & Coatings Technology, Vol. 191, pp.274-285.

- Şen, Ş., Şen, U., Bindal, C., 2005, "The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel", Vacuum, Vol. 77, pp. 195-202.
- Şen, U., 1997, "Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Bor Kaplanması ve Kaplama Özellikleri", Doktora tezi İ.T.Ü., Fen Bil. Ens., İstanbul.
- Tabur M., Izciler M., Gulb F., Karacanc I., 2009, "Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel" Wear 266, 1106–1112.
- Takeuchi, E., Fujii, K., Katakırı, T., 1979, "Sliding Wear Characteristics of Gas Boronized Steel", Wear 55,pp.121-130.
- Taktak, Ş., 2007, "Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels" Materials and Design 28, pp.1836–1843.
- Taşçı, A., 1993, "Borlanmış Çeliklerin Aşınma ve Korozyon Davranışlarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi İ.Ü., Fen Bil. Ens., İstanbul.
- Tekin, C., 1999, "Plazma iyon nitrürlenmiş 304 ve 410 paslanmaz çeliklerin aşınması" Yüksek lisans tezi , Sakarya Ün., Fen Bilimleri Ens., Sakarya.
- Topal, E., 2007, "Bazı Aminoasitlerin Sulu Çözeltilerde Paslanmaz Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tülbentçi, K., Kaluç, E., Yılmaz, M., 1989, "Çökelme Sertleşmeli Paslanmaz çeliklerin Kaynağı", 16, Gedik Holding Kaynak Dünyası, İstanbul.
- Türkyılmazoğlu, A., 2006, "Dubleks, martenzitik ve ferritik paslanmaz çeliklerin kaynağı", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üni., Fen Bil.Ens., Sakarya.
- Ulukan, L., 1993, "Makine Elemanları III", Ders Notu, İstanbul.

- Ünlü, B.S., Atik, E., 2010, "Investigation of tribological properties of boronized Febased SAE 1020 and TS-DDK 40 journal bearings at high loads", Materials and Design, Vol.31, pp.2690-2696.
- Uslu, I., Comert, H., Ipek, M., Ozdemir, O., Bindal, C., 2007, "Evaluation of borides formed on AISI P20 steel" Materials and Design 28, 55–61.
- Uysal, M., 2006, "CrN, TiN Kaplanmış ve Kaplanmamış AISI 304 paslanmaz çeliğin korozyon özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üni., Fen Bil.Ens., Ankara.
- Uzun, H.A., 2002, "Borlama ile Yüzeyleri Sertleştirilen Çeliklerin Aşınma ve Korozyona Karşı Dayanımları", Yüksek Lisans Tezi S.D.Ü., Fen Bil. Ens., Isparta.
- Üneri, S., 1984, "Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği", Segem, Ankara, s.121.
- Üneri, S.,2000, "Korozyon ve önlenmesi", Korozyon derneği yayını, Ankara.
- Vidakis, N., Antoniadis, A., Bilalis, N., 2003, "The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds", Journal of Materials Processing Technology 143–144, pp.481–485.
- Yakar, E., 2010, "Elektropolimerizasyon yöntemiyle polipirol ve polianilin ile kaplanmış alüminyum asidik korozyonunun önlenmesinde farklı anyonların etkileri", Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yalcin, Y., Taktak, Ş., Yazıcı, A.M., 2005, "Küresel grafitli dökme demirin bortemperlenmesi", 4. International Advanced Technologies Symposium, Şelçuk Üni, Konya, 934-940.

- Yetim, A.F., Yıldız, F., Alsaran, A., Çelik, A., 2008, "Surface Modification of 316 L Stainless Steel with Plasma Nitriding" Kovave Mater.46, pp.105-115.
- Yeyen, H.E., 2006, "AISI 303 östenitik paslanmaz çeliklerin işlenebilirliğinin deneysel olarak araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üni., Fen Bil.Ens., Ankara.
- Yu, L.G., Khor, K.A., Sundararajan, G., 2006, "Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the Spark Plasma Sintering (SPS) technology", Surface & Coatings Technology, Vol. 201, pp. 2849-2853.
- Yurtseven, R., 2008, "Tel Çekme Sanayinde Borlamanın Endüstriyel Uygulaması", Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Yünker, U., 2000, "Borlanmış Çeliklerin Aşınma Davranışlarının Belirlenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Ziegele, H., Rebholz, C., Scheibe, H.J., Schultrich, B., Matthews, A., 1998, "Mechanical and tribological properties of hard aluminium–carbon multilayer films prepared by the Laser-Arc technique", Surface and Coatings Technology 107, pp.159–167.

6.1 İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

[1] <u>http://www.iskapaslanmaz.com.tr</u>	04.02.2010.
[2] <u>http://www.ridsan.com</u>	04.02.2010.
[3] <u>http://www.worldstainless.org</u>	04.02.2010.
[4] http://www.korozyondernegi.org.tr	19.10.2010.
[5] <u>http://www.enerjiplatformu.org</u>	19.10.2010.
[6] <u>http://www.corrosion-doctors.org</u>	28.10.2010.
[7] <u>http://www.uzarpaslanmaz.com</u>	26.11.2010.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yusuf KAYALI Doğum Yeri : Emet Doğum Tarihi : 25.07.1979 Medeni Hali : Evli Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : Afyon Kocatepe Üniv., Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi 2004 Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi 2006

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Afyon Kocatepe Üniv., Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, 2006

Yayınları (SCI ve diğer)

Y. Kayalı, S. Ulu, Ş. Taktak, Y. Yalçın, 2009, "High temperature wear and friction properties of duplex surface treated bearing steels", Materials & Design, 202, 3367-3377.

Y. Kayalı, A. Büyüksağış, Y. Yalçın, 2010, "Corrosion Behavior of Boro-Tempered Ductile Iron" Protection of Metals, vol:46, no:3, 345-349.

Y. Kayalı, Y. Yalçın, 2011, "The Effects of Boro-Tempering Heat Treatment on Microstructural Properties of Ductile Iron", Materials&Design, 32, 1414-1419.
Y. Kayalı, A.Büyüksağış, N. Çiftci, Y. Ergün, 2011, "The Producing of hydroxyapatite (HAP) coating on 316LSS and Ti implant materials by sol-gel method and examination of corrosion behaviours by electrochemical method", Protection of Metals, In Pres.

Y.Kayalı, İ.Ucun, K.Aslantaş, 2009, "Contact Fatigue Failure of a Tapered Roller Bearing Used in a Lorry Wheel", J Fail. Anal. and Preven, Volume:9, Number 3, 288– 294.

Y.Kayalı, İ.Güneş, Ş.Ülker, Ş.Taktak, Y.Yalçın, 2006, "TiC Kaplanmış Yatak Çeliğinin Yüksek Sıcaklıklarda Aşınma Davranışlarının İncelenmesi", 11. Uluslararası Malzeme Sempozyumu, 19-20-21. 04.2006, Denizli.

Y.Kayalı, İ.Güneş, Ş.Ülker, Ş.Taktak, Y.Yalçın, 2006, "Borlanmış AISI 4140 Çeliğinin Farklı Sıcaklık ve Yüklerde Aşınma Davranışlarının İncelenmesi", 11. Uluslararası Malzeme Sempozyumu, 19-20-21.04.2006, Denizli.

Y.Kayalı, Ş.Taktak, Y.Yalçın, 2006, "Ticari EKabor-II Tozunun Borlama İşleminde Tekrar Kullanma Sayısının Araştırılması", 3. Uluslararası Bor Sempozyumu, 2-4.11.2006, Ankara.

Y.Kayalı, Y.Yalçın, 2006, "Bortemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması", 13.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 9-12 11.2006, İstanbul.

Y.Kayalı, A.Döngel, Y.Yalçın, 2008, "Bortemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Aşınma Davranışına Sıcaklığın Etkisi", 12th.International Materials Symposium, 15-17 October 2008, 186, Denizli.

Y.Kayalı, A.Büyüksağış, Y.Yalçın, 2008, "Bortemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirin Korozyon Davranışı, XI. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, 22-23.10.2008, İzmir. Y.Kayalı, Y.Yalçın, 2009, "Östemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirin Mikro-Aşınma Davranışına Östemperleme Sıcaklığının Etkisi", 5.Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, 13-15 MAYIS, 833-836, Karabük.

Y. Kayalı, A.Büyüksağış, N. Çiftci, Y. Ergün, 2009, "The Producing of hydroxyapatite (HAP) coating on 316LSS and Ti implant materials by sol-gel method and examination of corrosion behaviours by electrochemical method", 8th. International Electrochemical Meeting, 8-11.October, 88.

Y.Kayalı, A.Büyüksağış, Y.Yalçın, 2010, "Farklı Ortamlarda Borlanmış 316 L
Paslanmaz Çeliğin Korozyon Davranışları", XII. International Corrosion Symposium,
6-8 Ekim 2010, 304, Eskişehir.

Y.Kayalı, A.Büyüksağış, F.N. Akan, E. Bulut, 2010, "Tİ6Al4V Alaşımı ve 316 L Paslanmaz Çelik Altlıklar Üzerine Biomimetik Hidroksiapatit Kaplamaların Korozyon Davranışları", XII. International Corrosion Symposium, 6-8 Ekim 2010, Eskişehir.

Y.Kayalı, A.Büyüksağış, F.N. Akan, E. Bulut, 2010, "Ti Altlıklar Üzerine Biomimetik Hidroksiapatit Kaplamaların Korozyon Davranışları", XII. International Corrosion Symposium, 6-8 Ekim 2010, 116, 2010, Eskişehir.

Y.Kayalı, S.Özbay, Y,Yalçın, M.S. Başpınar, 2010, "Atık Borlama Tozlarının Sinterlenme Davranışının İncelenmesi", 13th International Materials Symposium (IMSP'2010), 13-15 Ekim, Denizli.

Y.Kayalı, Y.Yalçın, 2010, "Bortemperlenmiş Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Mikro-Aşınma Davranışlarının İncelenmesi", 13th International Materials Symposium (IMSP'2010), 13-15 Ekim, Denizli.

Y. Kayalı, S. Ulu, İ. Güneş, 2010, "Borlanmış Çift Fazlı Çeliğin Mikroyapı ve Mmekanik Özelliklerinin İncelenmesi", 13th International Materials Symposium (IMSP'2010), 13-15 Ekim, Denizli.

Y. Kayalı, İ. Güneş, Ş.Taktak, 2005, "H13 Sıcak İş Takım Çeliğinin Bor Esaslı Tuz Bonyosunda Borlanması", I. Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara.

Diğer konular

"Dökme Demirlere Uygulanan Isıl İşlemler", AKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Bilimsel Etkinlikler Haftası 2006.

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü "Takdir Belgesi"

Afyon Kocatepe Üniversitesi "Üstün Onur Belgesi"

Afyon Kocatepe Üniversitesi Başarı Bursu 2004.