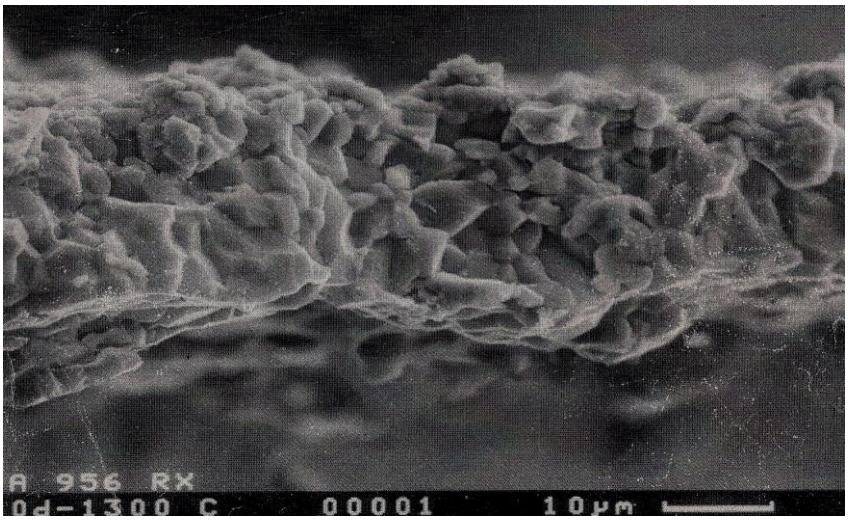
KOROZYON VE YÜZEY KORUMA

Prof.Dr. Mehmet TÜRKER



Gazi Üniversitesi
Teknoloji Fakültesi
Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği Bölümü

2013

ANKARA

BİRİNCİ BÖLÜM

1. GİRİŞ

Malzemelerin çevreleri ile reaksiyonları sonucu bozulmaları olarak bilinen korozyon, büyük ekonomik ve can kayıplarına sebep olacak kazalara neden olmaktadır. Bu nedenle özellikle endüstrileşmiş ülkelerde korozyona karşı malzemeleri koruyabilmek için yılda milyarlarca dolar harcanmaktadır. Bu harcamalar; korozyona uğrama ihtimali olan malzemenin boyanması, korozyona uğrayan kısmın değiştirilmesi veya korozyona direnci fazla olan daha pahalı malzeme kullanımı şeklinde olmaktadır. Avrupa'da COST (European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research) programı adı altında yüksek sıcaklığa uzun süre dayanabilecek malzeme üretimi ve özelliklerini belirleme üzerine yoğun bir çalışma yürütülmektedir. Halen British Gas Londra tesislerinde kullanılan yüksek sıcaklık malzemesi olan Fe bazlı ODM 751 süperalaşım malzeme, Prof. Dr. Mehmet Türker'in de içerisinde bulunduğu bir grup tarafından geliştirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde benzer çalışmalar devam etmektedir. Bu ülkede korozyon için yılda harcanan miktar 8 milyar dolar ila 126 milyar dolar arasında değişmektedir. Ülkemizde ise bir Korozyon Derneği olmasına rağmen, korozyon ve korozyondan koruma ile ilgili dikkate değer çalışmalar yapılmamaktadır. Oysa zor şartlar altında elde edilen metal ve alaşımları, özellikle de demir ve çeliğin büyük bir kısmı, korozyon neticesinde kullanılmaz hale gelmekte ve bu da ciddi ekonomik kayıplara sebep olmaktadır.

Genellikle korozyona karşı yapılan harcamalar ülkelerin gelişmişlik düzeyi ile yakından ilgilidir. Gelişmiş ülkelerde korozyon ve koruma ile ilgili yapılan harcamalara ayrılan ödenek yüksek iken, geri kalmış ülkelerde bu oran çok daha düşüktür. Bu oran gelişmiş ülkelerde gayri safi milli hasılanın % 5'i kadarken, gelişmekte olan ülkelerde % 3'ün altında, az gelişmiş ülkelerde ise % 1 civarındadır.

Korozyon neticesinde bir çok makina parçası kullanılamaz hale gelmekte, bu da sistemin yavaşlamasına veya işletmenin belli bir süre durmasına sebep olmaktadır. Su veya akaryakıt taşıyan boru veya kazanların delinmesi veya ciddi şekilde korozyona maruz kalması sonucu, korozyon ürünü içme suyuna veya akaryakıta karışmakta veya korozyonla meydana gelen hasarlardan kaynaklanan

yakıt sızıntısı çevreye zarar vermektedir. Bunlardan daha önemlisi, metal ve alaşımlarının korozyon neticesinde kullanılmaz hale gelmesi, sınırlı miktardaki ham madde rezervlerinin azalmasına sebep olmaktadır. Bu da gösteriyor ki, korozyon üzerinde ciddi çalışmalar yapılmalı, yeni malzemeler geliştirilmek suretiyle korozyon hızı azaltılmalı ve bu şekilde hem can güveliği sağlanmalı, hem ekonomik kayıplar en aza indirilerek önemli ham madde rezervleri korunmalıdır.

Bu notlarda genel olarak korozyonun mekanizması, oluşum nedenleri, 8 temel korozyonun mekanizması, korozyon deneyleri verilmiş olup, korozyondan koruma metotları ve yüksek sıcaklık oksitlenmesi hakkında lisans düzeyinde bilgiler verilmiştir. Çok farklı makale ve kitaplardan yararlanılan bu çalışmada temel olarak Mars G. Fontana'nın *Corrosion Engineering* [1] kitabı esas alınmıştır.

Prof. Dr. Mehmet TÜRKER
mturker@gazi.edu.tr
Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Bölümü, ANKARA

İKİNCİ BÖLÜM

2. KOROZYONUN TANIMI VE OLUŞUMU

Korozyon metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu özelliklerinin bozulması şeklinde ifade edilebilir. Fiziksel nedenlerden dolayı oluşan bozulmaya korozyon denmez. Korozyonun reaksiyon ürünü katı, sıvı veya gaz olabilir. Çoğu zaman korozyon, metal ve alaşımları ile sınırlanmasına rağmen, metal olmayan malzemelerin de korozyona uğradığı bilinmektedir. Mesela, boya veya polimer esaslı malzemelerin güneş ışınları altında ultraviyole ışınlardan veya kimyasal etkiler ile bozulması, odunun yarılması veya çürümesi buna örnektir.

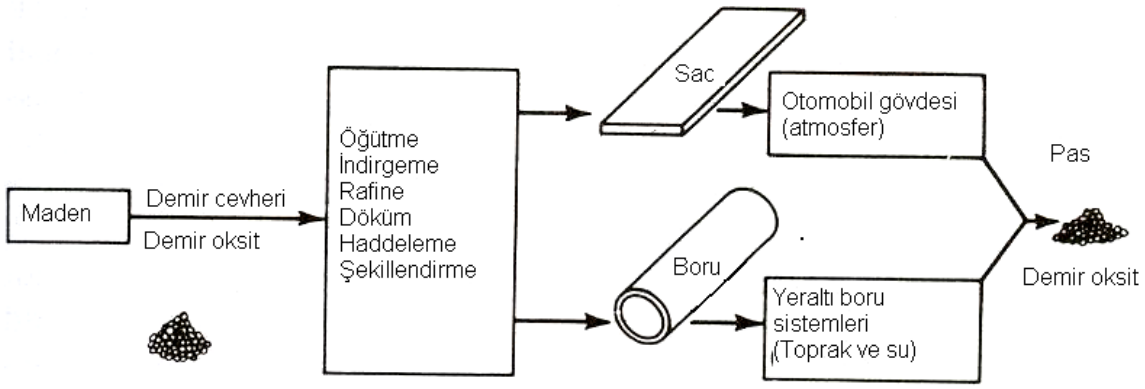
Günlük hayatta sıkça kullandığımız *paslanma* deyimi sadece demir ve demir esaslı malzemelerin korozyonu olarak bilinmektedir. *Pas* deyimi ise bu tür malzemelerin korozyonundan kaynaklanan ürünü olarak bilinmektedir.

Malzemelerde korozyon çok hızlı veya çok yavaş olabilir. Hassas 18-8 paslanmaz çelik politiyonik asit içerisinde birkaç saat içerisinde korozyona ugramaktadır. Demir yollarında kullanılan vagonlar ise çok daha yavaş korozyona uğramakta ve korozyon bu malzemelere yıllarca etki edememektedir. Aslında metal ve alaşımlarının tamamı korozyona uğrama eğilimindedirler. Altın ve platin gibi asal metaller dahi bazı ortamlarda korozyona uğrarlar. Altın cıva ile, platin ise klor gazı ile teması neticesinde korozyona uğrar. Korozyon ve koruma ile ilgili yoğun çalışmalar yapılıyor olmasına rağmen bütün korozif ortamlar için kullanılabilecek tek bir malzeme geliştirmek mümkün olmamıştır. Ancak değişik ortamlara uygun malzemeler geliştirilmiştir. Korozyon genelde *kimyasal korozyon* ve *elektrokimyasal korozyon* olmak üzere iki kısma ayrılmakta ise de, esas olarak her iki korozyonda elektrokimyasal korozyonun mekanizmasıyla oluşmaktadır. Bu konu, ilerdeki bölümlerde daha ayrıntılı bir şekilde verilecektir.

2.1. KOROZYONUN OLUŞUM NEDENLERİ

Metallerin korozyona uğraması Ekstraktif Metalurji'nin tersi olarak düşünülebilir. Bu olay Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Korozyon aslında metallerin tabii hallerine dönmek isteyişlerinden başka bir şey değildir. Metaller tabiatta

çoğunlukla kimyasal bileşikler (oksitler, sülfürler) halinde kararlı bir şekilde bulunurlar. Bu durumlarında çevreleri ile herhangi bir reaksiyona girmezler. Yani mineraller, metallerin en düşük enerji taşıyan ve en kararlı halidirler. Bu mineraller, özel metalurjik metotlarla ve çok büyük enerji harcanarak metalik hale indirgendiklerinde, yüksek enerji seviyesine sahip olurlar. Daha sonra, enerji vererek (ve elektron vererek) daha kararlı oldukları eski düşük enerjili konumlarını tekrar kazanmaya çalışırlar. Bu olay korozyon olayıdır.



Şekil 2.1. Ekstraktif metalurjinin tersi olarak kabul edilen korozyon oluşumunun şematik olarak gösterilişi.

Örnek olarak demiri ele alalım. Demirin tabiatta en çok rastlanan minerallerinden birisi hematit'tir (Fe_2O_3). Hematit'in yüksek fırında işlemlerden geçirilerek indirgenmesi neticesinde metalik demir elde edilir. Elde edilen metalik demir, sulu veya nemli ortamlarda kolaylıkla korozyona uğrar ve '*pas*' denilen korozyon ürününü oluşturur. Pas'ın bileşimi esas itibarı ile demir oksittir (Fe_2O_3). Böylece metal almış olduğu enerjiyi geri vererek eski kararlı haline tekrar dönmüş olur. Tabiatta metalik halde bulunan malzemeler (örneğin Ag, Au, Cu ve Pt gibi değerli metaller) bu eğilimi pek göstermezler. Bu nedenle korozyona karşı diğer malzemelerden daha dayanıklıdırlar. Korozyon reaksiyonlarının hemen hemen tamamı faz sınırlarında oluşmaktadır. Çünkü korozyon reaksiyonunu oluşturan maddeler ayrı ayrı fazlar halinde bulunmaktadır. Bu fazlar ve oluşan reaksiyonlar üç kısma ayrılırlar. Bunlar: *metal aktivitesi*, *ortamın aktivitesi* ve *faz sınırlarının özellikleridir*.

Korozyon reaksiyonunun itici gücü, reaksiyon sırasında açığa çıkan serbest enerji (ΔG) azalışıdır. Bu değer, her metal için farklıdır. Termodinamik kanunlarına göre bir reaksiyonun kendiliğinden yürüyebilmesi için reaksiyon serbest enerji değişiminin negatif olması ($\Delta G<0$) gerekir. Bir metalin korozyona uğrayıp uğramayacağı, serbest enerji değerinin işaretine bakılarak kolayca anlaşılabilir.

Fakat bazı durumlarda korozyon beklendiğinden çok daha yavaş oluşur. Bu durum başta pasiflik olmak üzere korozyon reaksiyonunun devam etmesi için gerekli şartların sağlanmış olamamasından kaynaklanır. Korozyon olayı kimyasal olaylar neticesinde olduğundan, korozyon reaksiyonlarını anlayabilmek için kimyanın temel prensiplerinin bilinmesi gerekir. Ayrıca metalin yapı ve bileşimi, korozyon oluşumunda en önemli etken olduğu için fiziksel metalurjinin bilinmesinde de yarar vardır.

2.2. KOROZYONUN SINIFLANDIRILMASI

Korozyon çok değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Bunlardan bir tanesi *düşük sıcaklık* ve *yüksek sıcaklık* korozyonudur. Diğer bir sınıflandırma ise *direk kombinasyon* (oksidasyon) ve *elektrokimyasal korozyondur*. Fakat en çok tercih edilen ve en yaygın olarak kullanılan korozyon terimleri, *elektrokimyasal* (ıslak korozyon) ve *kimyasal korozyondur* (kuru korozyon). Bu korozyon türleri ile ilgili kısa bilgiler aşağıda verilmiştir.

Elektrokimyasal Korozyon: Metal ve alaşımlarının sulu veya nemli ortamlar içerisinde bozulması olarak bilinir. Bu olay herhangi bir sıvı veya benzer ortamlarda olabilir. Örnek olarak çeliğin suda korozyona uğraması verilebilir.

Kimyasal Korozyon: Metal ve alaşımlarının sıvı veya nem içermeyen kuru ortamlarda oksitlenmesidir. Nemli havadan dolayı oluşan korozyon kimyasal korozyon olarak adlandırılmaz. Kuru korozyon genellikle yüksek sıcaklıkta oluşur. Örnek olarak, çeliğin fırın atmosferi içerisindeki etkileşimi verilebilir.

Çeliğin elektrokimyasal korozyon ürünü *pas* iken, kimyasal korozyon ürünü *tufaldır*. Ortamda çok az miktarda nem bulunması, korozyon oluşum mekanizmasını tamamen değiştirir. Mesela kuru klor ortamı çeliğin korozyonuna sebep olmazken, nemli klor veya suda çözünmüş klor, birçok metal ve alaşımları için çok şiddetli korozyon oluşturur. Bu olay titanyum için tamamen terstir. Kuru klor, nemli klordan çok daha korozif etkiye sahiptir.

Gerçekte her iki tür korozyon da elektrokimyasal mekanizma ile oluşmaktadır. Bunlardan başka birde nadiren rastlanan *metalurjik korozyon* vardır. Buna örnek olarak kalayın düşük sıcaklıklarda kafes dönüşümü yoluyla bozulması verilebilir.

2.3. KOROZYON KAYBI VE HIZININ BELİRLENMESİNDE KULLANILAN BİRİMLER

Korozyon hızı ve kaybı literatürde değişik şekillerde verilmektedir. Bunları belirlemeden önce korozyon büyüklükleri ve birimlerini tanımakta yarar vardır. Bunlar:

Korozyon kaybı: Birim alana düşen metal kaybı miktarıdır.

Korozyon hızı: Birim sürede, birim alana düşen metal kaybı miktarıdır.

Doğrusal korozyon hızı: Birim sürede yüzeyden taşınan tabaka kalınlığıdır.

Korozyon direnci: Birim tabaka kalınlığına uyarlı süredir.

Metal ve metal dışı malzemelerde korozyon dayanımını belirtmek ve bunları birbiri ile karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilmelidir. Literatürde korozyon oranı çok değişik şekillerde belirtilmektedir. Bunlar;

- yüzde ağırlık kaybı,
- bir günde $1cm^2$ de miligram cinsinden kayıp veya,
- 1 inç karede gram cinsinden kayıptır.

Fakat bu pek yaygın olarak kullanılan bir metot değildir. Çünkü korozyon dayanımını nüfuziyet cinsinden vermemektedir. Oysa mühendislik açısından nüfuziyet veya malzemenin korozyondan dolayı kesit alanının daralması, malzeme ömrünü belirlemede kullanılmaktadır. Ağırlıkta meydana gelen değişim malzemenin korozif ortamda kalma süresine bağlıdır. Malzemenin geometrik şekli veya durumu da korozyon hızına etki eden faktörlerdendir. Mesela; aynı bileşime sahip ve aynı ağırlıktaki ince sac levha ile küre malzeme korozyon ortamına aynı süre bırakıldığında, sac levhada hem ağırlık değişiminin, hem de yüzde ağırlık değişiminin küre malzemeden daha fazla olduğu görülür. Bunun sebebi, sac levhanın korozyon ortamında birim hacimde daha fazla yüzey alanına sahip olmasındandır. Bu nedenle korozyon hızı anlatımında belirsizlik ve yanlış anlamalar sebebiyle her iki anlatım yolundan da kaçınılmalıdır. Diğer grup anlatım da ağırlık azalması, birim zaman için birim yüzey başına düşen ağırlık azalması olarak değiştirilmiştir. Çizelge 2.1'de sık kullanılan korozyon büyüklükleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Mühendislik uygulamalarında sık kullanılan korozyon büyüklükleri ve birimleri

Korozyon kaybı	g / cm^2. g / m^2. mg / dm^2 = md
Korozyon hızı	g / cm^2.gün g / m^2.gün mg / dm^2.gün= mdd md / gün = mdd mg / cm^2.saat g / dm^2.gün g / cm^2.saat g / m^2.saat g / $inç^2$.saat mol / cm^2.saat
Doğrusal korozyon hızı	mm / yıl inç / yıl = ipy inç / ay m / yıl miliinç / yıl = mpy
Korozyon dayanımı	yıl /mm yıl /inç

d = gün,

md = desimetre kare başına mg cinsinden malzeme kaybı,

mdd = desimetre kare başına, mg cinsinden bir günde oluşan malzeme kaybı,

mpy = bir yılda miliinç cinsinden kayıp.

Endüstride kullanılan metal ve alaşımlarının korozyon hızı yaklaşık 1-200 mpy arasındadır. Bu nedenle pratikte yılda miliinç cinsinden (mpy) olarak bilinen birim daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra daha az olarak kullanılan birimler yılda inç, ayda inç, yılda milimetredir. Mil cinsinden korozyon hızı kullanıldığında, korozyon ortamındaki metalin ağırlıktaki azalması aşağıdaki bağıntı ile verilebilir. Bu en yaygın olarak kullanılan birimlerdendir.

$$mpy = \frac{534\ W}{DAT}$$

Burada; W = ağırlık kaybı (mg)

D = malzeme yoğunluğu (g/cm^3)

A = malzeme yüzey alanı ($inç^2$)

T = korozyon süresi (saat).

Korozyon hızı (mdd) ile, doğrusal korozyon hızı (ipy) birimleri arasında çeviri yapmak mümkündür. Ancak malzemenin özgül ağırlığının bilinmesi gerekmektedir.

$$mdd = (696 \cdot \rho) \cdot ipy ,$$
$$ipy = (0.00144 / \rho) \cdot mdd$$

Korozyon hızı diğer birimlerle verildiğinde "mpy" ye çevirmek için Çizelge 2.2'de verilen katsayılarla çarpılır.

Çizelge 2.2. mpy birimine çevirme faktörü.

Birim	Çevirme Faktörü
inç / yıl	1000
inç / ay	12000
mm / yıl	39.4
μ m / yıl	0.039
g / m^2 ·saat	345 / ρ
mg / dm^2 ·gün	1,44 / ρ
mg / m^2 ·sn	1,24 / ρ

D = Yoğunluk

2. 4. ELEKTROKİMYASAL HÜCRELER

Elektrokimyasal hücre, iki metal veya alaşımın herhangi bir sıvı veya elektrolit içinde birbiri ile direkt veya elektrolit vasıtası temas halinde olduğu zaman oluşur. Elektrik akımının devreyi tamamlaması, elektro kaplama veya *elektrokimyasal* korozyon oluşmasına neden olur.

2.4.1. Elektrokimyasal Hücrenin Parçaları

İyon içeren sulu çözeltilere elektrolit denir. Esas olarak sulu çözeltiler için kullanılan elektrolit terimi kapsamına zemin, beton ve rutubet içeren maddeler de girer. Elektrolit içerisine daldırılmış bir metalin korozyonu metal-elektrolit ara yüzeyinde metal transferi ile gerçekleşir. Çok farklı nedenlerden dolayı metal yüzeyinde değişik potansiyele sahip alanlar meydana gelir. Bunun sonucu olarak malzeme üzerinde makro ve mikro büyüklükte hücreler oluşur. Elektronlar, metal bünyesi içerisinde potansiyelin daha negatif olduğu bölgelere doğru kayarlar.

Pozitif potansiyele sahip bölgeler anot, negatif potansiyele sahip bölgeler katot olarak rol oynar. Böylece katot bölgesinde biriken elektronlar, katot bölgesinde meydana gelen indirgenme reaksiyonu ile harcanır. Anotta ise oksidasyon reaksiyonu sonucu elektron açığa çıkar. Anotta ve katotta bu iki reaksiyon beraberce yürür.

Elektro kimyasal hücreyi oluşturan dört önemli olay vardır. Bunlar aşağıda kısaca açıklanmıştır:

Anot: Akıma elektron verir ve korozyona uğrar. Anotta metal atomları elektron vererek iyon haline dönüşür. Böylece oluşan iyonlar çözeltiye geçer veya metal yüzeyinde çözünmeyen bileşikler halinde tabaka oluşturur.

Katot: Akım sırasında kimyasal veya katotik reaksiyon vasıtası ile elektron kazanır. İyonun elektronlarla kombinasyonu sonucu katotta ürün elde edilir. Diğer bir deyişle indirgeme olayının meydana geldiği elektrottur.

Temas: Anot ve katot, elektriksel temas halinde olmalıdır. Bunlar genellikle fiziksel temas halindedir ve elektronların anottan katoda doğru akışını sağlarlar.

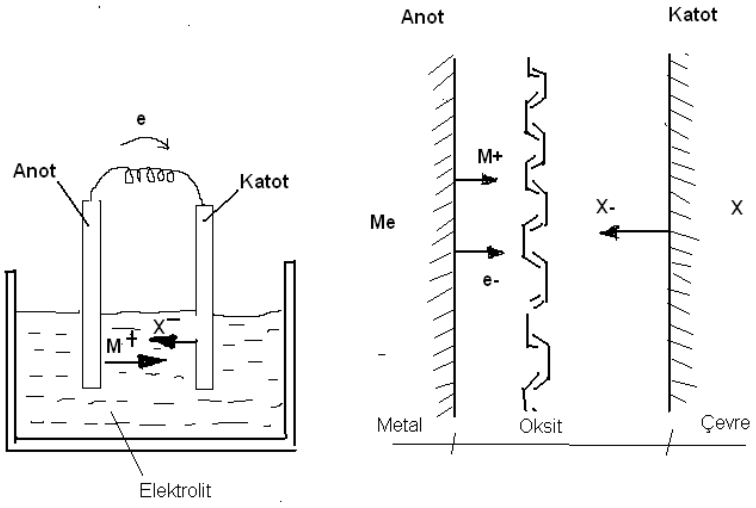
Elektrolit: Herhangi bir sıvı elektrolit hem anot, hem de katotla temas halinde olmalıdır. Elektrolit iletkendir ve akım bu şekilde tamamlanır.

2.5. ELEKTROKİMYASAL HUSUSLAR

Elektrokimyasal olay elektrik yük ayrımını gerektirir ve aşağıdaki şekilde verilen düzen içerisinde meydana gelir. Bu düzen, elektrolit ile anot ve katot adı verilen iki elektrottan oluşur. Elektrolit, iyonik iletkenliğe sahiptir. Katot, elektrokimyasal anlamda daha soy olan metaldir. Bu mekanizmada gerçekleşen tüm olay elektrik yük ayrımı ile oluşan anyon (X^-) ve katyonların (M^+) reaksiyonudur. Aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

$$M^+ + X^- = MX$$

Burada MX, korozyon neticesinde ortaya çıkan korozyon ürünüdür. Şekil 2.2'de kimyasal ve elektrokimyasal korozyonların oluşum şekilleri gösterilmektedir.



$M^+ + X^- = MX$ $M^+ + X^- = MX$

(a) (b)

Şekil 2.2. Korozyon olayının iki temel türünün şematik olarak gösterilişi. (a) Elektrokimyasal korozyon, (b) kimyasal korozyon.

Kimyasal korozyonun da elektrokimyasal mekanizma ile oluştuğu bilinmektedir. Korozyon ürünü olarak ortaya çıkan malzeme ve yüzeyi örten oksit tabakası iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip elektrolittir. Metalden oluşan katyonlarla, çevreden oluşan anyonlar, oksit içerisinde zıt doğrultularda yayılarak birleştikleri yerde reaksiyona girerler. Kimyasal korozyon ortamındaki yüksek elektronik dirence karşılık, elektrokimyasal korozyondaki elektronik direnç ihmal edilecek ölçüde düşüktür. Çizelge 2.3'te kimyasal ve elektrokimyasal korozyonun kısa tarifleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Kimyasal ve elektrokimyasal korozyonun kısa tarifleri.

	Katot	Anot	Elektrolit
Kimyasal korozyon	Oksit-çevre arayüzeyi	Metal-oksit arayüzeyi	Oksit tabakası (iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip)
Elektrokimyasal korozyon	Elektrokimyasal anlamda daha soy metal	Elektrokimyasal anlamda daha aktif metal	Sulu çözelti (yalnız iyonik iletkenliğe sahip)

2.5.1. Elektrokimyasal Reaksiyonlar

Elektrokimyasal korozyonun mekanizmasının elektrokimyasal tepkimesi, çinkonun hidroklorik (HCl) asit içerisindeki reaksiyonu ile verilebilir. Çinko, seyreltik hidroklorik içerisine daldırıldığında şiddetli tepkime olur, hidrojen gazı

ortaya çıkar, çinko metali çözünür ve çinko klorür oluşur. Reaksiyon aşağıdaki şekilde meydana gelir:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \qquad (2.1)$$

Klorür iyonlarının tepkimede değişmediği dikkate alınarak reaksiyon aşağıdaki şekildeki gibi basitçe oluşur.

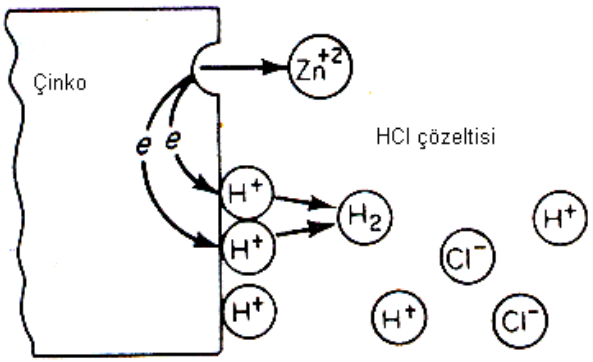
$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \qquad (2.2)$$

Böylece asit çözeltisi içerisinde çinko, hidrojen iyonları ile reaksiyona girerek çinko iyonları ve hidrojen gazı ortaya çıkar. Yukarıdaki reaksiyon incelendiğinde reaksiyon sırasında çinko oksitlenerek çinko iyonları oluştururken, hidrojen iyonlarının indirgenmesi ile hidrojenin oluştuğu görülür. Böylece (2.2) nolu denklem çinkonun oksitlenmesi (yükseltgenme) ve hidrojen iyonların indirgenmesi şeklinde ikiye ayrılabilir.

Yükseltgenme (anodik reaksiyon) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (2.3)$

İndirgenme (katodik reaksiyon) $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad (2.4)$

Yükseltgenme (oksitlenme) reaksiyonu, valans elektronların artması veya elektron verilmesi ile belirlenir. Değerliğin düşmesi veya elektron harcanması katodik reaksiyonu gösterir. Denklem (2.3) ve (2.4) kısmı reaksiyonları göstermekte ve her ikisi de metal yüzeyinde aynı anda ve aynı hızda meydana gelmektedir. Eğer bu gerçekleşmezse, metalin elektrikle yüklenmesi gerekir, bu da mümkün değildir. Buradan korozyonun en önemli temel prensipleri ortaya çıkar. Yani, metalik korozyon sırasında hız yükseltgenme ve indirgenme oranına bağlıdır (elektron üretme ve bu üretilen elektronları tüketme bakımından). Yukarıdaki anlatılanlar, Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Burada bir çinko atomu, çinko iyonuna dönüşmekte, iki elektron yüzeyde kalmakta ve hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle harcanmaktadır. Bazı korozyon reaksiyonlarında yükseltgenme yüzeyde homojen şekilde olurken, bazen da belli bölgelerde lokal olarak gerçekleşmektedir. Yukarda bahsedilen korozyon olayını Şekil 2.3 deki gibi şematik olarak göstermek mümkündür.



Şekil 2.3. Hava içermeyen hidroklorik asit içerisinde çinkonun korozyonu sırasında oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar.

Çinko metalinin hidroklorik asit içerisindeki korozyonu bir elektrokimyasal olaydır. İki veya daha fazla kısmi indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonlarına ayrılabilen tepkimeler elektrokimyasal tepkime olarak adlandırılabilir. Reaksiyon veya diğer elektrokimyasal tepkimeleri kısmi reaksiyonlara ayırmak korozyon olayını anlamamızı kolaylaştırmak açısından yararlıdır. Demir ve alüminyum da çinko gibi hidroklorik asit içerisinde kolayca korozyona uğrar (Şekil 2.4). Bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2 \quad (2.5)$$

$$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2 \quad (2.6)$$

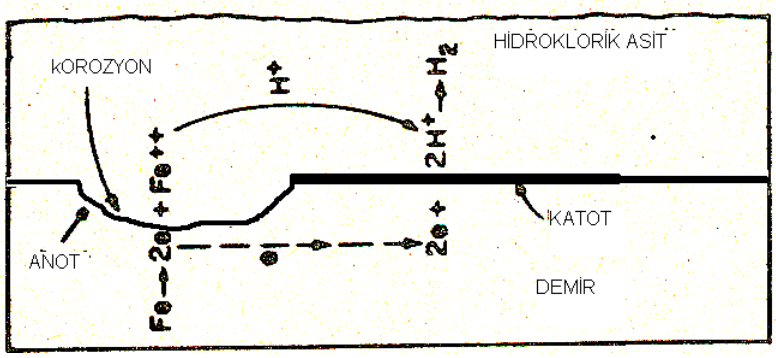
Bu reaksiyonlar oldukça farklı görülmelerine rağmen, kısmı yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile karşılaştırıldığında [Reaksiyon (2.1), (2.5) ve (2.6)] oldukça benzer olduğu görülür. Bütün bu reaksiyonlar hidrojen indirgenme reaksiyonunudur ve birbirlerinden sadece oksitlenme ve anodik reaksiyon bakımından farklıdır.

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \quad (2.3)$$

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \quad (2.7)$$

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e \quad (2.8)$$

Bütün durumlarda, reaksiyon (2.4)'te görüldüğü gibi katodik reaksiyon sonucu hidrojen gazı ortaya çıkışı nedeniyle hidroklorik asit korozyonu problemi basitleştirmiş olur. Bu; sülfürik asit, fosforik asit, hidroflorik asit, formik asit, asetik asit gibi suda çözünen organik asitlere de uygulanabilir. Her üç durumda da yalnızca hidrojen iyonları aktiftir ve sülfat, fosfat ve asetat gibi diğer iyonlar elektrokimyasal reaksiyona katılmazlar.



Şekil 2.4. Demirin hidroklorik asit içerisinde korozyonu[3].

Kısmi yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları bakımından bütün korozyon tepkimeleri, bir kaç gurupta genelleştirilebilir. Bütün korozyon reaksiyonlarında anodik tepkime, metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesi şeklide kabul edilebilir ve genel şekliyle aşağıdaki gibi yazılır:

$$M \rightarrow M^{+n} + ne \qquad (2.9)$$

Bu anodik reaksiyonlara birkaç örnek verilecek olursa;

$$Ag \rightarrow Ag^{+} + e \qquad (2.10)$$
$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e \qquad (2.3)$$
$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e \qquad (2.8)$$

Bütün durumlarda verilen elektron sayısı, iyonun değerliğine eşittir. Çok farklı indirgenme reaksiyonları ve yarı katodik reaksiyonlar vardır ve bunlar genellikle metalik korozyonda görülür. Bunlardan en yaygın olanları aşağıda verilmiştir:

Hidrojen çıkışı	$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$	(2.4)
Oksijen indirgenmesi (asit çözeltisinde)	$O_2 + 4H^{+} + 4e \rightarrow 2H_2O$	(2.11)
Oksijen indirgenmesi (nötr veya bazik çözeltilerde)	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^{-}$	(2.12)
Metal iyon indirgenmesi	$M^{3+} + e \rightarrow M^{2+}$	(2.13)
Metal açığa çıkması (çökelme)	$M^{+} + e \rightarrow M$	(2.14)

Asit veya asit içeren ortamlarda hidrojen çıkışı (Eşitlik 2.4) en yaygın görülen katodik reaksiyondur. Oksijen indirgenmesi (Eşitlik 2.11) çok yaygın görülen bir tepkime türüdür, çünkü herhangi bir sulu çözelti hava ile temas halindeyse reaksiyon oluşabilir. Metal iyon indirgenmesi (Eşitlik 2.13) veya metal çözünmesi (Eşitlik 2.14) çok az görülen tepkimelerdir ve çoğu zaman kimyasal işlem akımları sırasında görülür. Yukarda bahsedilen bütün reaksiyonlar birbirine benzer ve elektron tüketilir.

Yukarda verilen bu kısmi tepkimeler korozyon problemlerini açıklamak için kullanılır. Hava ile temas halinde bulunan su veya deniz suyu içerisinde bir demirde korozyon reaksiyonları sonucunda neler olabileceğini düşünelim. Bütün bu olaylar sonunda malzemede korozyon oluşur. Anodik reaksiyon aşağıdaki şekilde meydana gelir:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad (2.7)$$

Malzeme açık havaya maruz kaldığından dolayı ortamda çözünmüş oksijen bulunur. Su ve deniz suyu yaklaşık nötr olduğundan, katodik reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir.

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \qquad (2.12)$$

Bu reaksiyon sırasında sodyum ve klor iyonları reaksiyona katılmaz ve toplam reaksiyon eşitlik (2.7) ve (2.12) nin toplamıyla oluşur.

$$2Fe + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2 \downarrow \qquad (2.15)$$

Reaksiyonda demir II hidroksit çökelir. Fakat bu bileşik oksijen içeren ortamlarda kararsız olduğu için demir III bileşiklerine yüksetgenir.

$$2\,Fe(OH)_2 + H_2O + 1/2\,O_2 \rightarrow 2\,Fe(OH)_3 \qquad (2.16)$$

Son olarak elde edilen ürün, demir üç hidroksit olarak bildiğimiz pas'tır.

Bilinen yer değiştirme reaksiyonuna örnek olarak, çinkonun bakır çözeltisi içerisindeki etkileşimi ve metal çözünümünü gösterilebilir.

$$Zn + Cu^2 \rightarrow Zn^{2+} + Cu \qquad (2.17)$$

veya kısmi tepkimelere ayırarak aşağıdaki şekilde yazılabilir:

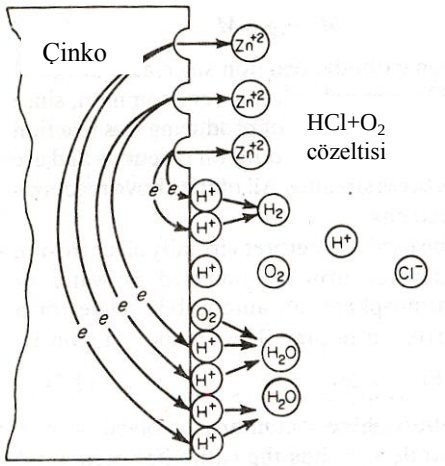
$$Zn \rightarrow Zn^2 + 2e \qquad (2.3)$$

$$Cu^2 + 2e \rightarrow Cu \qquad (2.18)$$

Çinko, önce bakırla kaplanır ve daha sonra oluşan ürün süngerimsi bakır ve çinko sülfat çözeltisidir.

Korozyonun oluşumu sırasında birden fazla yükseltgenme ve bir de indirgenme reaksiyonu oluşabilir. Alaşım korozyona maruz kaldığında, alaşımı oluşturan elamanlar kendi iyonlarını oluşturarak çözelti içerisine geçer. Daha önemlisi korozyon sırasında birden fazla indirgenme reaksiyonu oluşabilir. İçerisinde hava ihtiva eden hidroklorik asit içerisinde çinkonun korozyonunu düşünelim. İki

katodik reaksiyon ihtimali vardır; bunlar hidrojen çıkışı ve oksijen indirgenmesidir. Bu reaksiyonlar şematik olarak Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Çinkonun havalandırılmış hidroklorik asit içersinde korozyonu sırasında oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar.

Çinko yüzeyinde iki çeşit oksijen harcayan tepkime gerçekleşmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme hızlarının birbirine eşit olması gerektiğinden, toplam indirgenme reaksiyonun artırılması, çinkonun çözünme hızını da artıracaktır. Çözünmüş oksijen içeren asit çözeltileri, hava içermeyen çözeltilerden çok daha koroziftir. Oksijen indirgenmesi basit anlamıyla elektron harcanması için ortam oluşturur. Aynı etki, asit çözeltileri içerisinde herhangi bir yükseltici bulunduğunda da gözlenebilir. Hidroklorik asit içerisinde en sık gözlenen safsızlık demir III klorür olarak bulunan demir iyonlarıdır. Bu tip katkılı asitler içerisinde metaller daha çabuk korozyona uğrar. Çünkü hidrojen çıkışı ve demir iyon indirgemesi gibi iki katodik reaksiyon gerçekleşir.

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \qquad (2.19)$$

Korozyonun oluşumu sırasında anodik ve katodik reaksiyonlar birbiri ile ilişkili olduğu için, bunlardan herhangi birini yavaşlatmak korozyon olayının da yavaşlamasına sebep olacaktır. Yukarıdaki saf olmayan hidroklorik asit durumunda, demir iyonlarının uzaklaştırılması toplam katodik reaksiyonun azalmasına sebep olacağından korozyon da azalacaktır. Oksijen indirgenmesi, havanın sulu çözelti ile temasının kesilerek veya çözünmüş havanın uzaklaştırılması ile ortadan kaldırılabilir. Hava içermeyen su veya deniz suyunda demir korozyona uğramaz çünkü, bu şartlarda katodik reaksiyon gerçekleşemez.

Eğer malzeme yüzeyi boya veya herhangi bir iletken olmayan malzeme ile kaplanırsa, hem anodik, hem de katodik reaksiyon hızı önemli ölçüde azalır, bu da korozyon oluşumunu geciktirir. Korozyon ortamına çok az miktarda inhibitör ilave edilmesi de korozyon hızının yavaşlamasına neden olacaktır. Korozyon inhibitörleri, hem anodik hem de katodik reaksiyonlara, hatta bazen her ikisine de etki etmektedir. İhibitörler ile ilgili daha detaylı bilgi, ilerdeki bölümlerde verilmiştir.

2.5.2. Metallerin Standart Elektrot Potansiyelleri

Herhangi bir metale ait elektrot potansiyeli, çözelti içerisinde bulunan iyon cinsi ve konsantrasyonuna bağlıdır. Bu nedenle herhangi bir metalin potansiyeli bulunduğu ortama yani elektrolit ortamına bağlı olarak değişiklik gösterir.

$$E = E^{o} \frac{RT}{nF} Ln\ a_i$$

Burada E^o: Standart elektrot potansiyeli,

a_i: Metal iyonunun elektrolit içersindeki aktifliğidir.

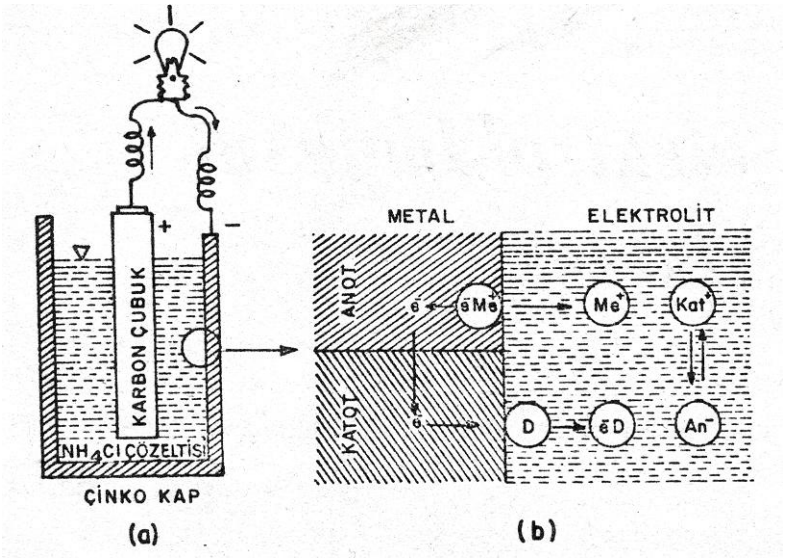
Standart elektrot potansiyeli, aktivitesi 1 olan 25 ^oC'deki bir çözelti içerisine metalin daldırılması durumunda ölçülen potansiyeldir. Referans elektrodu olarak hidrojen kullanılarak ölçülen potansiyel sıraya konularak *Nernst gerilim eğrisi* elde edilmiştir. Aktivitesi fazla olan, diğer bir deyişle daha hızlı bir şekilde korozyona uğrama ihtimali olan metaller çizelgede yukardadır. Çizelgede aşağı inildikçe metallerin aktifliği azalır. Bu çizelgedeki metallerin galvanik çift oluşturmaları durumunda yukarıdaki metal daima aşağıdaki metale anot olur ve daha fazla korozyona uğrar.

Çizelge 2.4. Nernst gerilim sırası.

Metal .	*Yükseltgenme Reaksiyonu*	*Standart Elektrot Potansiyeli (Volt)*
Mg	Mg^{+2} +2e	-2.37
Al	Al^{+3} +3e	-1.66
Zn	Zn^{+2} +2e	-0,76
Cr	Cr^{+2} +2e	-0,56
Fe	Fe^{+2} +2e	-0,44
Ni	Ni^{+2} +2e	-0,23
Sn	Sn^{+2} +2e	-0,14
Pb	Pb^{+2} +2e	-0,12
H_2	$2H^{+}$ +2e	0
Cu	Cu^{+2} +2e	+0.34
Ag	Ag^{+} +e	+0.80
Hg	Hg^{+2} +2e	+0.80
Pt	Pt^{+3} +3e	+0.86
Au	Au^{+3} +3e	+1.36

2.6. KOROZYONUN ELEKTROKİMYASAL OLUŞUM DÜZENLERİ

Elektrokimyasal korozyonun mekanizmasını anlatabilmek için pil modelinden yararlanmak konuya açıklık sağlar. Şekilde (2.6) görülen kuru pil, elektrik yüklü parçacıkların yani iyonların hareketine izin veren elektrolit ile (NH_4Cl çözeltisi) iletken iki elektrottan (karbon çubuk ve çinko kap) oluşmaktadır. Her iki elektrot, elektrolitle temas halindedir. Karbon çubuk ve çinko kap iletken bir telle bağlandığında kapalı devre şartından dolayı pilin elektrik enerjisi ürettiği devrede bulunan bir elektrik lambasının yanmasıyla kolayca anlaşılır. Bu olay, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesidir. Bu dönüşüm elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan elektrot olayları ile sağlanır. Çinko-elektrolit ara yüzeyinde yer alan olay kimyasal oksitlenme olarak nitelenir. Burada çinko çözünür ve sulandırılmış çinko iyonları ($Zn.nH_2O$) olarak çözeltiye karışır. Buna karşılık karbon-elektrolit ara yüzeyinde yer alan olay kimyasal indirgemedir. Bu iki olayın toplamı pil içerisinde gerçekleştirilen tüm kimyasal değişimdir. Bunlardan herhangi bir tanesinin durması veya yavaşlaması durumunda korozyon olayı da gerçekleşemez ve pil görevini yapamaz.



Şekil 2.6.Korozyonun elektrokimyasal oluşum düzeni
(a) pil, (b) Korozyon hücresinde meydana gelen olaylar.

2.7. POLARİZASYON

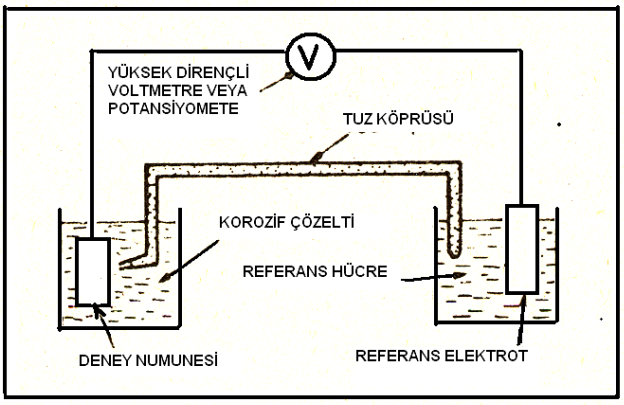
Elektrokimyasal reaksiyonun hızı bazı fiziksel ve kimyasal etkilerle yavaşlar. Bu durumda çevresel etkilerden dolayı elektrokimyasal reaksiyonun polarize olduğu veya yavaşladığı kabul edilir. Polarizasyon; *aktifleşme, konsantrasyon* ve *rezistans polarizasyonu* olmak üzere üçe ayrılır.

Korozyon reaksiyonu başladığında ve hücreden bir miktar akım geçtiğinde anot ve katotta meydana gelen kimyasal reaksiyonların etkisi ile elektrot potansiyellerinde değişme meydana gelir. Katot polarizasyonu neticesinde metal yüzeyinde hidrojen birikmesi görülürken, anotta oluşan korozyon ürünleri, çözünmeyen bileşikler halinde yüzeyi kaplayarak polarizasyona neden olur. İlk zamanlarda çok yüksek olan anot ve katot potansiyel farkı, polarizasyon neticesinde zamanla azalır. Bunun sonucu olarak korozyon akımında dolayısı ile etkisinde de azalma meydana gelir. Korozyon potansiyeli Şekil 2.7'de görüldüğü gibi ölçülür.

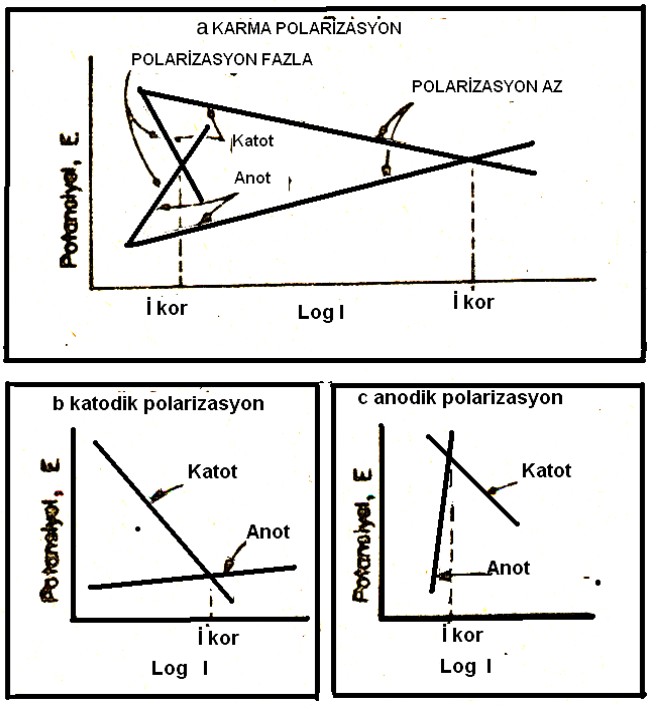
Polarizasyon; bir elektrottan kapalı devre durumundayken akım geçtiği zaman, potansiyelde meydana gelen değişiklik olarak veya bir kapalı devre durumu ile açık devre durumu arasındaki potansiyel farkı olarak ifade edilir. Bu fark, küçük olabileceği gibi Şekil 2.8.a'da olduğu gibi büyük de olabilir. Korozyon hızı polarizasyon hızı ile doğru orantılıdır. Anotta oluşan polarizasyon Şekil 2.8.b'de

olduğu gibi katottakinden az veya Şekil 2.8.c de olduğu gibi anottakinden fazla olabilir.

Bazı durumlarda katot polarizasyonu, bazen da anot polarizasyonu korozyon hızını kontrol eder. Anot ve katot polarizasyon özellikleri pratikte korozyonun önlenmesi açısından önemlidir. Korozyonu önlemek için alınan tedbirlerde polarizasyondan yararlanılır. Metal yüzeyinin kaplanması ile yapılan korumada, anodik polarizasyon artırılmış olur. Katodik korumada ise katot polarize edilebilir.



Şekil 2.7. Karma polarizasyon etkisi [3].



Şekil 2.8. Karma (a), katodik (b) ve anodik (c) polarizasyon etkileri.

2.7.1. Anodik ve Katodik Polarizasyon

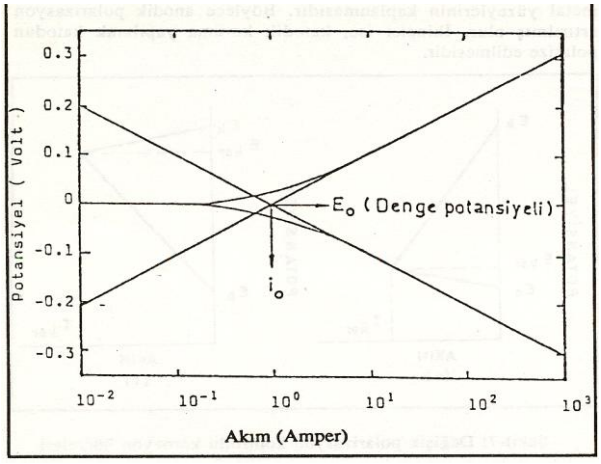
Çözelti içerisine daldırılan bir elektrotta, belli bir süre sonunda elektrot potansiyeli belli bir denge değerine ulaşır. Aslında denge potansiyeli, sabit bir değer olmakla beraber dinamik bir durumdadır. Denge potansiyeli elektrot yüzeyinde anodik ve katodik yönde gelişen polarizasyon olayının bir dengesidir (Şekil 2.9.a). Farklı iki elektrotun birbirleri ile teması sağlaması durumunda elektronların denge potansiyeli, biri anodik yönde, diğeri katodik yönde polarize olur. Elektrot çifti karma bir potansiyel değerinde dengeye ulaşır. Denge halindeki potansiyel değeri korozyon potansiyeli olarak adlandırılır (Şekil 2.9.b).

Şekil 2.9.b'de çözelti içerisine daldırılmış M_1 ve M_2 metallerinin polarizasyon eğrileri verilmiştir. İlk etapta her iki metalin açık devre potansiyelleri E_0,1 ve E_0,2'dir. Bu hücreler birbirleri ile iletkenle bağlandığında, metallerden anot olanın potansiyelinde pozitif, katot olanın potansiyelinde negatif yönde bir artış görülür. Anot ve katot yönündeki polarizasyon değerleri devreden geçen akım şiddetine bağlıdır. Belli bir bölgede polarizasyon potansiyeli ile akımın logaritması doğrusal bir değişim gösterir. Bu bölgeye Tafel bölgesi, bağıntıya da Tafel bağıntısı denir.

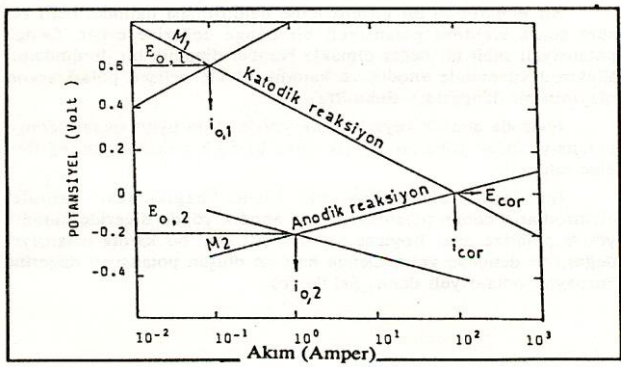
$$\eta_a = \beta a \log i_a / i_{oa}$$

$$\eta_c = \beta c \log i_c / i_{oc}$$

η_a, η_c : Anodik veya katodik polarizasyon, V,
βa, βc : Anodik veya katodik Tafel sabitleri, V
i_a, i_c : Anodik veya katodik akım yoğunlukları, A/cm^2



Şekil 2.9.a Denge potansiyelinin tek elektrotlu sistemde gösterilişi.

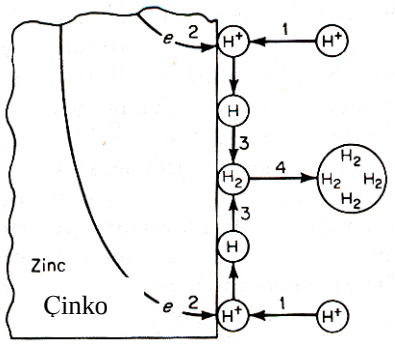


Şekil 2.9.b Karma potansiyelinin çift elektrotlu sistemde gösterilişi.

Konunun daha iyi anlaşılabilmesi için bir örnek verelim. Demir, hidroklorik asit içerisinde korozyona uğradığı zaman katotta hidrojen iyonları indirgenerek hidrojen gazı açığa çıkar. Hidrojen molekülü, korozyon reaksiyonu için artık gerekli değildir. Aksine bu hidrojen molekülleri katot bölgesinde birikirse, diğer hidrojen iyonlarının katot yüzeyine gelerek indirgenmesini engeller. Hidrojen gazı katodun polarizasyonuna sebep olur. Polarizasyon durumunda korozyon hızı yavaşlar. Üç çeşit polarizasyon kaynağı vardır. Bunlar; *aktifleşme polarizasyonu, konsantrasyon polarizasyonu* ve *rezistans Polarizasyonu'*dur.

Aktifleşme Polarizasyonu: Korozyondan dolayı meydana gelen bir reaksiyonun herhangi bir basamağının yavaş cereyan etmesinden kaynaklanan bir polarizasyon türüdür. Aktifleşme polarizasyonu, elektrokimyasal olayı temsil eder ve metal-elektrolit ara yüzeyinde peş peşe oluşan tepkimelerle kontrol edilir. Bu olay bir asit çözeltisi içerisinde çinkonun korozyonu sırasında, yüzeyinde hidrojen çıkışı tepkimesi ile izah edilebilir. Şekil 2.10'de çinko yüzeyindeki hidrojen çıkışının (indirgenmesi) muhtemel basamakları şematik olarak gösterilmektedir. Bu basamaklar metal yüzeyinde oluşan diğer türlerin de indirgenmesine uygulanabilir. 1. basamağa göre reaksiyonun yürümesi için tepkime verecek iyon veya diğer tür, öncelikle metal yüzeyine adsorbe olmalı ve bağlanmalıdır.

Buna müteakip, (2.adım) iyonların indirmesi sonucunu doğuran elektron transferi oluşmalıdır. Son adım olan 3. basamakta da gösterildiği gibi iki hidrojen atomu birleşerek hidrojen gazı kabarcığını oluşturur. Hidrojen iyonlarının indirgenme hızı bu basamakların en yavaşı ile kontrol edilir. Şekil 2.10'de gösterilen şema, hidrojen indirgenmesini oldukça basit şekliyle ifade etmektedir. Bu olayı anlatmak için geliştirilen birçok mekanizma bundan daha karmaşıktır.

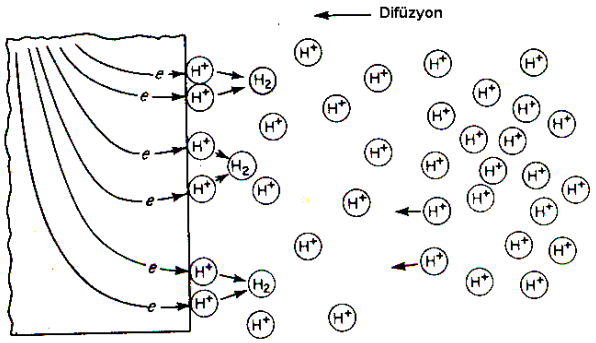


Şekil 2.10. Aktifleşme polarizasyon kontrolünde hidrojen (iyonu) indirgenme reaksiyonu.

Konsantrasyon Polarizasyonu: Korozyonun oluşumu ile birlikte anot ve katot yüzeyindeki iyon konsantrasyonunda değişme görülebilir. Örneğin; iyonlar elektrolit içinde yeterli hızda ilerleyemezse, anotta yüksek oranda metal iyonları üretilebilir. Çözelti içerisinde hidrojen iyonları azdır ve korozyon hızı da hidrojen iyonlarının metal yüzeyine difüzyonu ile kontrol edilir.

Bu örneklerin her birinde, akım ve buna bağlı olarak korozyon konsantrasyon polarizasyonundan dolayı korozyon hızı düşer. Normalde veya elektrolit konsantrasyonunun yüksek ve sıcaklığın artırılması veya elektrolitin şiddetli karıştırılması durumunda polarizasyon önemli değildir. Bu faktörlerin her biri akım yoğunluğunu artmasına sebep olur ve elektro kimyasal olayını da hızlandırır.

Konsantrasyon polarizasyonu elektrotta tepkime veren iyonun difüzyonu ile ilgilidir ve bu olay Şekil 2.11'de hidrojen çıkışı ile gösterilmektedir. Bu şekilde çözeltide bulunan hidrojen iyonları elektroda doğru difüze olarak orada indirgenirler. Metal yüzeyindeki indirgenme hızı, metal yüzeyine doğru akan hidrojen iyon miktarı ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.11. Hidrojen indirgenmeni sırasında konsantrasyon polarizasyonu.

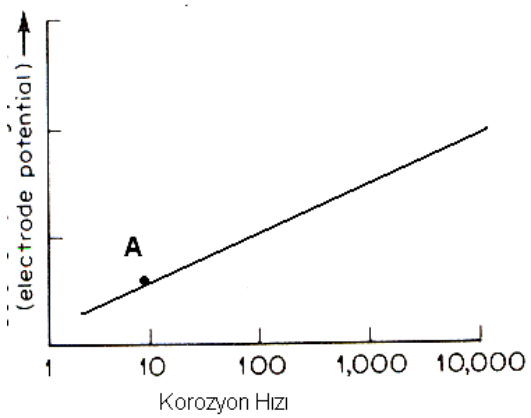
Rezistans Polarizasyonu: Ortamda bulunan elektrolitin elektriksel direncinin bir sonucudur. Şayet elektrik akımı, akış sırasında büyük oranda dirence maruz

kalırsa, korozyon olayında da azalma meydana gelir. Korozyon olayı sırasında elektrolitin kompozisyonun değişmesi durumunda da yine polarizasyonunun derecesinde değişme görülebilir.

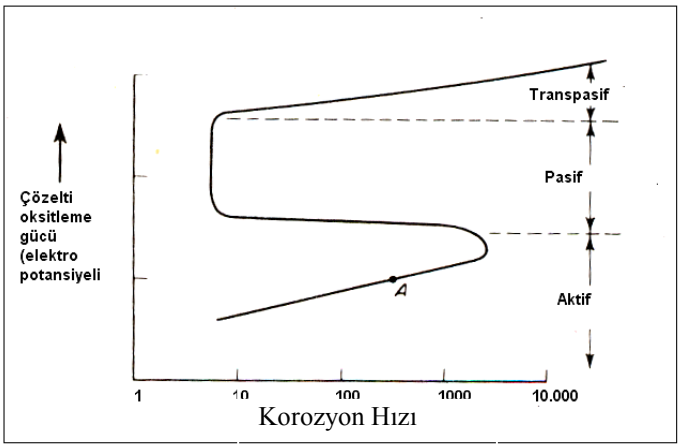
2.8. PASİFLEŞME

Bir metalin, normal standart elektrot potansiyeli serisinde bulunduğu konumdan daha soy bir metal gibi davranması olayıdır. Bazı metal ve alaşımlarının bazı durumlarda aktivitelerini kaybetmelerine *pasiflik* denir. Yani bu metal ve alaşımları bazı şartlar altında soy olarak davranır ve altın veya platin gibi tutum sergiler. Bu olaya *pasivite* denir. Bazı metaller hem aktif, hem de pasif tutum sergilerler. Bu metallere örnek olarak; krom, nikel, titanyum, alüminyum, magnezyum ve demir verilebilir. Mesela demir, sulandırılmış nitrik asit içerisinde oldukça fazla miktarda korozyona uğrarken, derişik nitrik asit içerisinde daha asal davranır. Bunun sebebi yüzeyde metal ile ortamın ilişkisini kesen veya yavaşlatan ince pasif bir oksit tabakasının oluşmasındandır. Bazı durumlarda pasif haldeki malzemelerdeki korozyon hızı, aktif durumdaki malzemelerin korozyon hızından binlerce hatta milyonlarca kat daha azdır. Pasifleştirme çok etkili bir korozyon kontrol metodudur.

Herhangi bir ortamda pasifleşen bir metal, demir örneğinde verildiği gibi başka bir ortamda bu özelliği göstermeyebilir. Pasiflik, metal ile çevresi arasındaki sürekli oluşan bir reaksiyon sonucunda meydana gelir. Pasifleşen bir metal, çok azda olsa korozyona uğrar. Pasiflikle diğer kaplama metotlarını karıştırmamak gerekir. Herhangi bir ortamda pasifleşmeyen bir metalin anodik polarizasyon eğrisi Şekil 2.12'deki gibidir. Pasifleşebilen bir metalin anodik polarizasyonu ise Şekil 2.13'de görüldüğü gibidir.



Şekil2.12. Pasifleşmeyen bir metalde elektrot potansiyeline bağlı olarak korozyon oranı.



Şekil 2.13. Aktif-pasif tavır gösteren bir malzemede elektrot potansiyeline bağlı olarak korozyonun özelliği.

Şekil 2.13'de aktif-pasif özelliği gösteren malzeme tavrı görülmektedir. Bu metalin durumu üç bölgede incelenebilir. Bunlar *aktif, pasif* ve *transpasif* bölgelerdir. Aktif bölgedeki metalin tavrı, normal bir malzemenin (pasifleşmeyen) tavrı gibidir. Çözeltinin oksitleme gücünün biraz artırılması, korozyon oranında da artmasına sebep olmaktadır. Daha çok oksitleyici elemanın ilavesi, korozyon hızında ani bir düşüşe sebep olur. Bu, pasif bölgenin başlamasına isabet eder. Oksitleyici elemanın daha fazla artırılması, korozyon hızını çok az veya hiç değiştirmez. Son olarak, oksitleyicinin yüksek konsantre durumunda veya çok güçlü oksitleyici durumunda korozyon hızında tekrar bir artış görünür. Bu bölge *transpasif bölge* olarak adlandırılır.

Aktif bölgeden pasif bölgeye geçişte, korozyon hızındaki azalma genellikle 10^3-10^6 arasında değişir. Yukarda bahsedilen aktif, pasif ve transpasif mekanizmaları tam olarak anlaşılamamıştır. Fakat bazı özel durumlarda metal yüzeyinde koruyucu bir yüzey filmi oluşması, bariyer olarak metali oksitleyici ortamdan korumaktadır.

Özet olarak pasif ve transpasif geçiş gösteren metaller orta ve yüksek oksitleyici ortamlarda pasifleşirler. Fakat çok fazla oksitleyici ortamlarda korozyona dayanıklılık özelliklerini kaybederler. Metallerin pasiflik özelliklerinden yola çıkarak korozyona karşı yeni koruma metotları ve korozyon mukavemet tahminleri geliştirilmiştir.

2.9 METALURJİK VE DİĞER ETKİLER

Bir çok farklı metalurjik etkiden dolayı, metal ve alaşımları korozyona uğrama eğilimindedirler. Metallerin çevreleri ile etkileşimleri sırasında bazı bölgelerde

yoğun korozyon görülürken bazı bölgelerde daha az korozyon meydana gelebilir. Enerjinin yüksek olduğu bölgeler korozyona hızla uğrarken, düşük enerjili bölgelerde etkileşim daha sınırlıdır. Tane veya faz sınırları yüksek yüzey enerjili bölgeler olduğundan buralarda korozyon daha hızlı olur. Bunlara ilave olarak farklı faz içeren bölgelerde fazlar arası potansiyel farkından dolayı galvanik etki oluşarak korozyon olayı hızlanmış olur. Bu ve bunun gibi bir çok sebepten dolayı metalurjik etkenlerin de korozyonun oluşumunda ve ilerlemesinde dikkate alınması gereklidir.

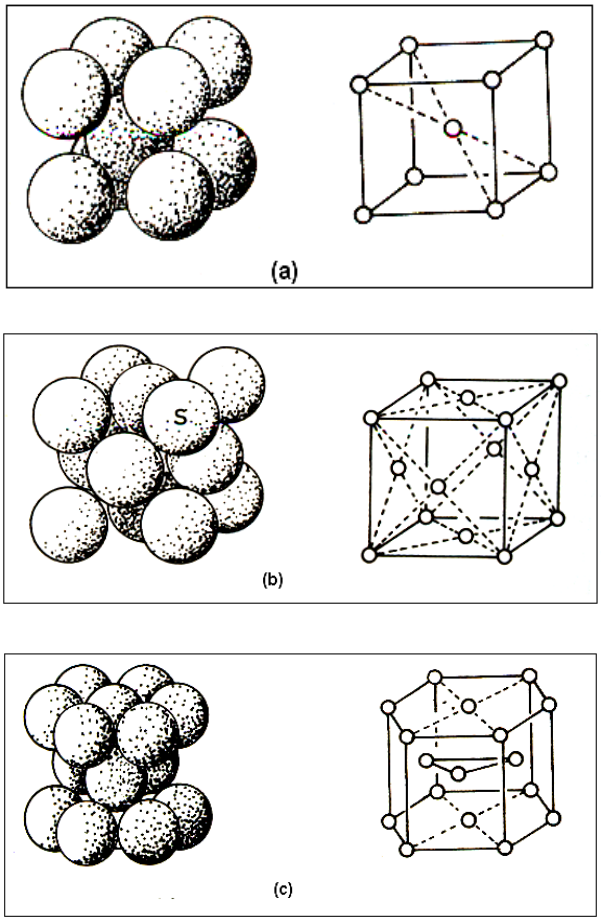
2.9.1.Metalurjik Özellikler

Bütün metal ve alaşımlarını oluşturan atomlar düzgün şekillerde ve üç boyutlu olarak sıralanmışlardır. Bu diziliş şekline *kristal yapı* denir. Kristal yapıda metal atomları uzayda atomların düzenli bir şekilde tekrarı ile oluşur. Zaman zaman bu düzenli dizilişte kristal hataları bulunur. Bu hatalar, kabaca noktasal hatalar, çizgisel (dislokasyonlar) hatalar ve yüzey hataları şeklinde tanımlanır. Yapıdaki bu hatalar, malzemenin iç enerjisini ve dolayısı ile korozyon oluşumunu etkiler.

Metallerde rastlanan en yaygın üç kristal diziliş şekli aşağıda (Şekil 2.14) verilmiştir. Bunlar, Hacim Merkezli Kübik (HMK), Yüzey Merkezli Kübik (YMK) ve Hekzagonal Sıkı Paket (HSP) dizilişidir. Demir ve çelik HMK yapıya sahipken, ostenitik paslanmaz çelik ve alüminyum YMK yapıya, magnezyum ise HSP yapıya sahiptir. Bazı önemli metal ve alaşımlarına ait kristal yapıları Çizelge 2.5'te verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi bazı metallerin kristal yapıları sıcaklıkla değişmektedir. Bu metalle allotropik özellik gösteren metaller denilmektedir.

Kristal yapılı malzemeler seramikler ve polimerler gibi diğer katı yapılı malzemelerden farklı özellikler gösterirler. Çok iyi şekillendirilebilme özelliklerinin yanında elektrik ve ısı iletkenlikleri iyidir.

Bu özellikler metalik malzemelerin yönlü olmayan metalik bağlarından dolayıdır. Bu dizilişte bir atom birden fazla komşu atomla çevrelenmiştir. Bazı düzlemde bu atomların kayması daha kolay olmaktadır. Buna malzemelerin kayma düzlemleri denilmektedir. Bu kolay kayma, metallerin en önemli özelliklerinden birisi olan plastik şekillendirilmeyi kolaylaştırmaktadır. Metaller yüksek gerilme altında kaldıkları zaman genellikle kırılmadan önce plastik olarak akma gösterir. Bu özellikleri mühendislik uygulamalarında çok önemlidir.



Şekil 2.14. Metallerde en sık görülen kristal yapıları. (a) Hacim merkezli kübik yapı, (b) yüzey merkezli kübik yapı ve (c) hekzagonal sıkı paket yapı.

Çizelge 2.5. Bazı önemli metallere ait kristal yapıları

Metal	Kristal Yapı	Metal	Kristal Yapı
Al	YMK	Ni	YMK
Cr	HMK	Pt	YMK
Co	HSP	Si	YMK
Cu	YMK	Ag	YMK
Au	YMK	Sn	YMK
Fe	HMK (YMK)	Ti	HSP (HMK)
Pb	YMK	W	HMK
Mg	HSP	V	HMK
Zn	HSP	Mo	HMK

Metaller sıvı haldeyken atomları gelişigüzel durumdadırlar. Alaşımlar dökümleri sırasında katılaşırken kristal yapıya geçmeleri esnasında atomlar düzenli bir

diziliş gösterirler. Katılaşmanın başlangıcı, çekirdekleşme diye bilinen noktalardan başlar. Büyüme bu noktalardan üç boyutlu olarak devam eder ve neticede taneler meydana gelir. Büyümenin devamı, tanelerin birbiri ile karşılaşmalarına kadar devam eder. Bu karşılaşma *tane sınırları* diye bilinen bölgelerde olur. Tane içerisinde atomlar düzenli bir diziliş gösterirken, tane sınırlarında atom boşluları ve düzensiz diziliş görülür. Bu durum Şekil 2.15'te şematik olarak gösterilmiştir. Tane içleri düzenli atom sıralamasından dolayı düşük enerjilidir. Buna karşılık tane sınırları yüksek enerjili ve kimyasal olarak daha aktif bölgelerdir. Bu nedenle korozif ortamda bulunan bir metalde tane sınırları daha hızlı bir şekilde korozyona uğrar. Malzemelerin tane yapılarının incelenmesi amacıyla dağlanması sırasında öce tene sınırları dağlayıcıdan etkilenir. Dolayısı ile mikroyapı resimlerinde daha fazla etkilenmiş bu bölgeler daha koyu olarak görülür (Şekil 2.16). Alaşımlar iki veya daha fazla element içerir. İki tür alaşımdan bahsetmek mümkündür. Bunlar, *homojen* ve *heterojen* alaşımlardır.

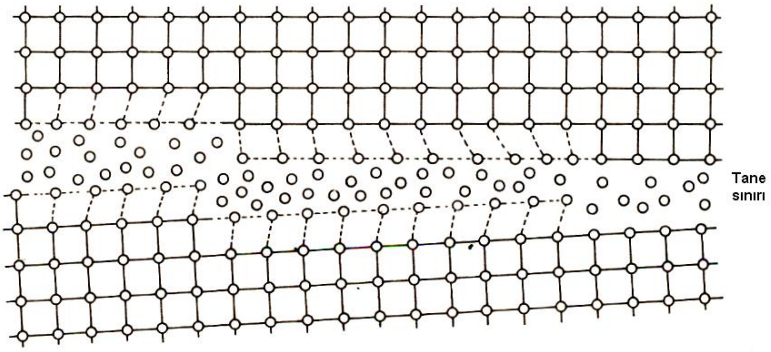
Homojen alaşımlar katı çözelti şeklinde bulunur. Alaşımı oluşturan elementler yapı içersinde tamemen çözünmüş haldedir ve yapı tek fazlıdır. 18-8 paslanmaz çelik tek fazlı alaşıma örnek olarak verilebilir. Demir, nikel, krom ve karbon malzemenin içersinde tamamen çözünmüş haldedir ve yapı homojen bir görünüm verir.

Heterojen alaşımlar ise, yapılarında iki veya daha fazla sayıda faz ihtiva ederler. Alaşım elementleri yapı içersinde tamamen çözünmezler ve ayrı fazlar şeklinde bulunurlar. Bu alaşımların kompozisyonu ve yapısı homojen değildir. Düşük karbonlu çelik heterojen alaşımlara örnek olarak verilebilir. Yapıda bulunan karbonun bir kısmı demirle birleşerek lamelli yapıdaki demir karbürleri oluşturur. Her bir tip alaşımın avantajı ve dezavantajları vardır. Katı ergiyik alaşımları genelde daha sünektir ve daha düşük dayanım gösterirler. Bunların seçimi, kullanılacakları yerlerdeki istenilen mekanik özellikler ve korozif duruma göre belirlenir. Bu alaşımlardan katı ergiyik oluşturanlar diğer bir deyişle homojen alaşımlar daha yüksek korozyon direnci gösterir. Heterojen alaşımlar ise yapısında bulunan iki (veya daha fazla) fazın galvanik eşleşmeden dolayı daha hızlı bir şekilde korozyona uğrar.

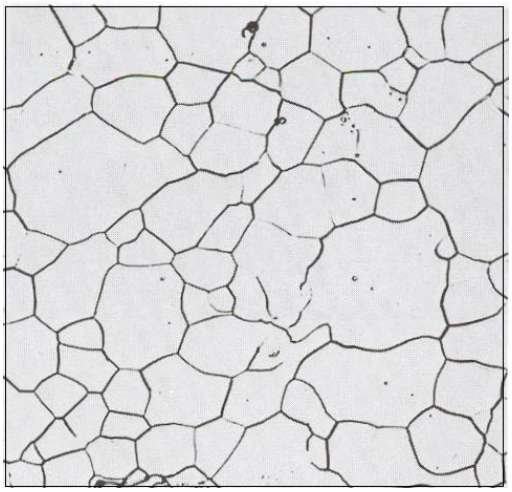
Alaşımlar yüksek sıcaklıkta sulu çözeltilere benzer davranışlar sergiler. Yüksek sıcaklıkta bazıları çözünürken bazılarında değişiklik görülmez. Genel olarak sıcaklığın artışı ile birlikte çözünürlülüklerinde artış görünür. Örneğin; yüksek sıcaklıkta, demir karbürler demirin içerisinde tamamen çözünür. Bunun sonucu

olarak da yüksek sıcaklığa çıkarıldığı zaman katı ergiyik meydana gelir. Aşırı doymuş katı ergiyikten fazların çökelmesi görülebilir. Bu olay özellikle yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa soğuma sırasında görülür. Yukarıda belirtildiği gibi gerek faz, gerek çökeltiler, gerekse tane sınırları yüksek enerjili bölgeleredir.

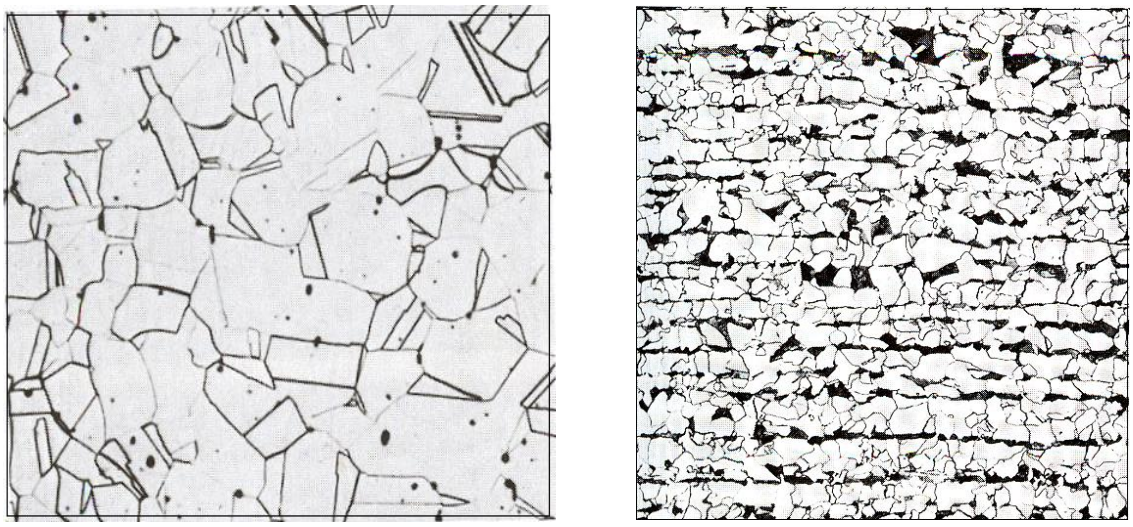
Metal içersinde karşımıza çıkan farklılıklar, kimyasal, metalurjik veya mekanik olabilir. Örnek olarak oksit ve inklüzyonlar gibi safsızlıklar, tufallar, tane yönlenmesi, dislokasyonlar, yapıdaki kimyasal bileşim farklılıkları, lokal gerilme bölgeleri, çizikler ve çentikler verilebilir. Yüzeyi parlatılmış metaller ancak çok özel durumlarda kullanılırlar. Çok saf metaller ticari saflıktaki metallere oranla korozyona karşı daha dayanıklıdır. Ancak bunlar daha pahalı ve mekanik özellikleri daha düşük olduğu için çok özel durumlar dışında pek kullanılmazlar. Aşağıda metalografik yöntemlerle hazırlanmış ve dağlanmış Fe malzemeye ait tane yapısı görülmektedir.



Şekil 2.15. Tane sınırında atomik dizilişin şematik gösterilişi.



Şekil 2.16. Saf Fe malzemede dağlama neticesinde tane yapısının görünümü. Tane içleri dağlayıcıdan daha az etkilenirken, tane sınırları yüksek enerjiden dolayı daha fazla etkilenerek daha derin dağlanmıştır.



Şekil 2.16. Fe esaslı malzemelerde tane yapısının görünümü. (a) 18-8 paslanmaz çelik ve (b) düşük karbonlu çelik malzeme.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

3. KOROZYON TÜRLERİ

Malzemelerde oluşan korozyonu sınıflara ayırmak çoğu zaman işimizi kolaylaştırmaktadır. Sınıflandırma genellikle korozyona uğrayan metalin görünümü yardımı ile yapılmaktadır. Birçok korozyon türünü çıplak gözle ayırt etmek mümkündür. Fakat bazı durumlarda korozyon türünü belirleyebilmek için büyütmeye ihtiyaç duyulur. Bu nedenle birçok kaynakta korozyon makroskobik ve mikroskobik korozyon şeklinde tanımlanmaktadır. Aslında korozyonu tanımlarken üç temel faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlar:

- *Korozif ortamın türüne göre*: Elektrolitin durumuna göre kuru veya ıslak korozyondan bahsetmek mümkündür.
- *Korozyon mekanizmasına göre*: Kimyasal veya elektrokimyasal korozyon. Aslında kimyasal korozyon da elektrokimyasal reaksiyonları ile oluşmaktadır.
- *Korozyona maruz metalin durumuna göre*: Homojen dağılımlı korozyon (korozyon metal yüzeyinde homojen bir görünüm verir) veya yerel (bölgesel) korozyon.

Korozyona uğramış malzemelerin dikkatle incelenmesi korozyon problemlerinin çözümünde önemlidir. Özellikle korozyona uğradığı biçimde, yani temizlemeden önce incelenmesi çok önemlidir.

Elektrokimyasal korozyonun oluşabilmesi için iyonların hareketine imkan veren ortamların olması lazımdır. Çevremizde çok fazla sayıda korozyona imkan veren ortam bulunmaktadır. Mekanik gerilmeler, kaçak akım vb. bunlara örnektir. Korozyona imkân veren ortamlardaki bu çokluk ve çeşitliliğin sonucu, korozyon olayı da çeşitli şekilde karşımıza çıkmaktadır. Başlıca 8 korozyon türü vardır. Bunlar:

- *homojen dağılımlı korozyon,*
- *galvanik korozyon*,
- *aralık korozyonu,*
- *oyuk korozyonu*,
- *tanelerarası korozyon,*
- *seçici korozyon,*
- *erozyonlu korozyon ve*
- *gerilmeli korozyon'dur*.

Bu korozyon sırası uygulayıcının seçimine bağlıdır, ancak bütün korozyon bozulmalarını ve problemlerini kapsar. Aşağıda bu korozyon türleri hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

3.1. HOMOJEN DAĞILIMLI KOROZYON

En yaygın karşılaşılan korozyon türü olup, malzemenin her tarafının eşit olarak korozyona uğradığı kabul edilir. Bu tür korozyon geniş bir yüzeyde veya malzemenin bütün yüzeyinde kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonun aynı anda ve homojen bir şekilde oluşmasından kaynaklanır. Metalin kesit alanında daralma görülür ve zamanla malzeme kullanılmaz hale gelir. Ağırlık kaybı veya polarizasyon deneyleri ile korozyon kolayca tespit edilebilir. Sıcak haddeleme sonucu çelik yüzeyinde oluşan oksit tabakasının uzaklaştırılmasında kullanılan metot bu tür korozyon şartlarının gerçekleştirildiği dekopaj işlemi olarak bilinen kimyasal bir işlemdir.

Bir demir parçası veya çinko seyreltik sülfürik asit içerisine daldırıldığında her yerinden yaklaşık aynı oranda çözünür. Sac çatı kaplamaları da aynı şekilde her yerinden yaklaşık aynı oranda korozyona uğrar. Bu tür korozyon genellikle alaşımsız çeliklerde, düşük alaşımlı-yüksek mukavemetli sulama amaçlı çeliklerde, çinkoda, galvanizli çeliklerde, kadmiyum kaplı çeliklerde ve bazı bakır ve bakır alaşımlarında görülür. Bu korozyon türü en çok atmosfere açık yerlerde ve homojen ortama tamamen daldırılmış sistemlerde görülür.

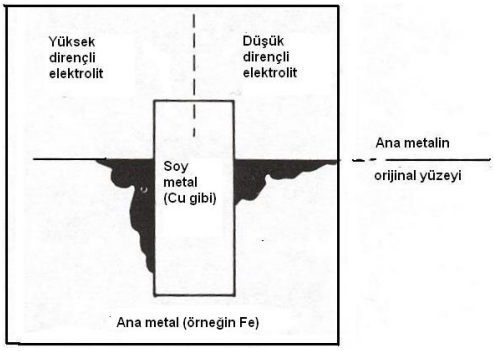
Homojen dağılımlı korozyondan dolayı meydana gelen metal kaybı, diğer korozyon türlerine oranla çok daha fazladır. Ancak bu korozyon türü teknik açıdan en az korkulan korozyon türüdür. Çünkü, korozyon hızı basit laboratuar deneyleri ile kolayca belirlenebilir. Böylece saldırgan ortama terk edilen parçanın ömrüne ilişkin yapılan tutarlı tahminlere ulaşmak mümkün olur. Bu tür korozyona karşı malzemeleri korumak veya korozyon hızını azaltmak için; uygun malzeme seçimi veya kaplanması, inhibitör kullanımı, katodik veya anodik koruma metotlarına başvurulabilir.

Homojen dağılımlı korozyonda metal bir elektrolit içine yerleştirildiği zaman bazı bölgeler diğer bölgelere anodik tutum sergilerler. Fakat bu bölgeler hareket eder, hatta zaman zaman anot bölgesi katot, katot bölgesi de anot olarak görev yapar. Anot ve katot bölgelerinin sürekli olarak değişmeleri neticesinde metal herhangi

bir metalle temas halinde olmadan homojen olarak korozyona uğrar. Bu nedenle malzemenin her tarafında aynı oranda korozyon olduğu kabul edilir.

3.2. GALVANİK KOROZYON

Galvanik korozyon genellikle sulu veya iletken bir ortamda iki farklı metalin birbiri ile temas halinde olmalarından veya aralarından akım geçişine müsait bir ortamda bulunmalarından dolayı oluşan bir korozyon türüdür. Bu iki metal arasındaki potansiyel farkı, korozyonun oluşumu için ilk atağı oluşturur ve korozyon hızı malzemelerin yüzey reaksiyonu ile ilgilidir. Galvanik potansiyelden yararlanarak günümüzde piller yapılmaktadır. Metaller birbiri ile temas halindeyse potansiyel farkından dolayı elektronların birbirine doğru akışı sağlanır. Korozyona daha az dayanıklı metalin korozyonu, temas halinde olmayan aynı malzeme ile kıyaslandığında önemli ölçüde artar ve daha dayanıklı malzemeninkinde ise azalır. Meydana gelen korozyonda daha aktif metal anot ve daha soy olan metal ise katot olarak görev alır (Şekil 3.1). Çizelge 3.1'de demirin farklı metallerle teması durumunda elektrolit direncine bağlı olarak korozyon hızı görülmektedir.



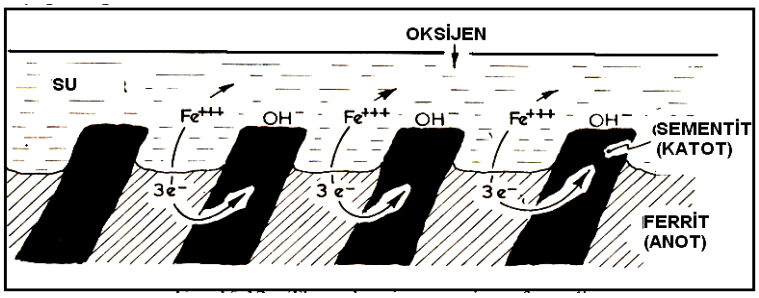
Şekil 3.1. Farklı potansiyele sahip metal çiftinde galvanik korozyon. (Yüksek dirençli elektrolit durumunda korozyon metallerin ara yüzeyinde görülürken, düşük dirençli elektrolitlerde korozyon, ara yüzeyden uzak mesafelerde görülmektedir)

Dubleks yapıdaki alaşımlar tek fazlı malzemelere oranla galvanik korozyona daha hızlı bir şekilde maruz kalır. Çeliğin içerisinde perlit şeklinde oluşan faz tamamen sertleştirilmiş martenzitik yapıdan daha hızlı bir şekilde korozyona sebep olur. Çelik içersindeki perlitik yapıda ferrit lamelleri sementit lamelerine anodik etki yapar. Bunun sonucu olarak ferrit Fe^{+++} iyonlarına dönüşür ve korozyon meydana gelir. Aynı kimyasal bileşimdeki çelik malzemeye su verildiği zaman yapı tamamen martensitiktir. Ancak yapıdaki homojenlik nedeni ile galvanik korozyon

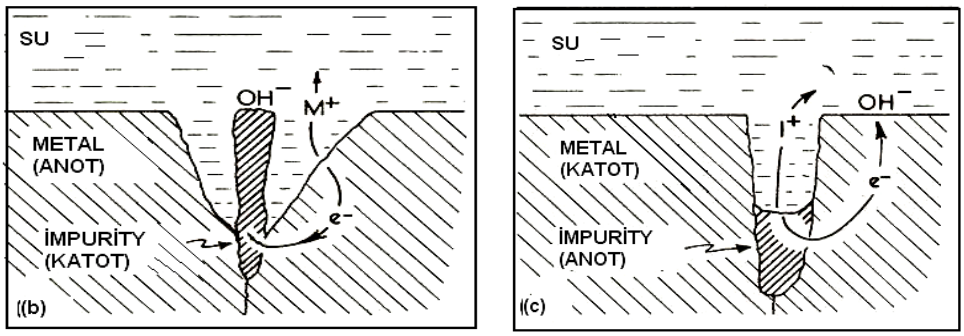
en az seviyede olacaktır. Sıcaklık artışı ile beraber korozyon hızında artma meydana gelir. Şekil 3.2'de perlitik yapıda (a) ve tane sınırında bulunan impuritilerden kaynaklanan galvanik korozyon görülmektedir. Şekil 3,3'te ise galvanizli ve kalay kaplı çelikte meydana gelen galvanik korozyon şematik olarak verilmiştir.

Çizelge 3.1. Demirin %1'lik sodyum klorür çözeltisi içerisinde farklı metallerle teması neticesinde oluşan korozyon hızları.

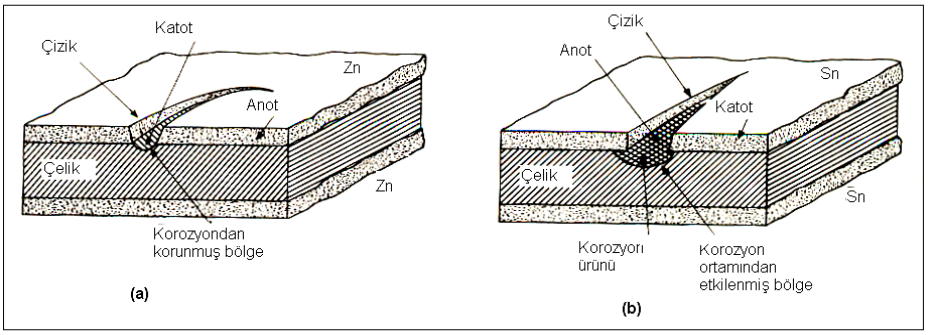
İkinci metal	Korozyon hızı (Fe) mg	Korozyon hızı (ikinci metal) mg
Mg	0,0	3104,3
Zn	0,4	688,0
Cd	0,4	307,9
Al	9,8	105,9
W	176,0	5,2
Pb	183,2	5,2
Sn	171,1	2,5
Ni	181,1	0,2
Cu	183,1	0,0



(a)



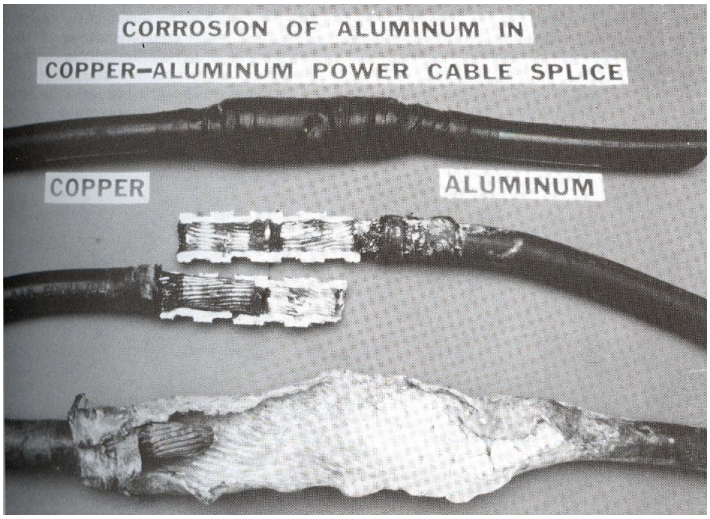
Şekil 3.2.Faz farkından ve tane sınırındaki impuritelerden kaynaklanan galvanik korozyon örnekleri. (a) Perlitte galvanik korozyon,(b)tane sınırında impurite katot, metal anot ve (c) impurite anot metal katot.



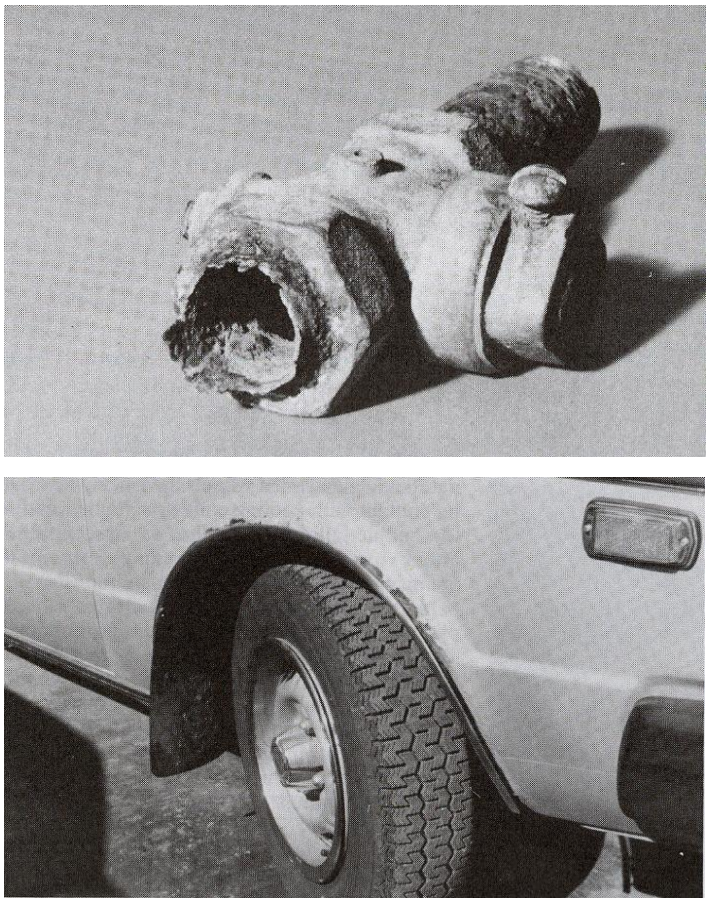
Şekil 3.3. Galvanizli sac malzemenin kesit görünüşü (a). Burada çinko anot, demir ise katot olur. Demir yüzeyindeki çinkonun bir kısmı uzaklaştırılsa dahi demiri korozyondan korur. Kalay kaplı çelikte ise (b)yüzeydeki sürekli kalay kaplaması bulunması durumunda kalay, çeliği korozyona karşı korur. Çelik üzerinde bir miktar kalay tabakası kaldırıldığında ise çelik kalaya karşı anot olacağından hızlı bir şekilde korozyona uğrar.

Katot veya katodik malzeme, galvanik korozyon durumlarda ya hiç veya çok az miktarda korozyona uğrar. Malzemeler arasındaki elektrik akımından dolayı veya farklı iki metalin temas halinde bulunmasından kaynaklanan bu tür korozyon *galvanik* veya *metal çifti* korozyonu şeklinde adlandırılır. Bu tür galvanik eşlenme çoğunlukla isteğimiz dışında bir tasarım veya imalat gerekliliğinden dolayı karşımıza çıkar. Mesela, otomobil motorunun soğutma sisteminde farklı türden malzemeler soğutucu ortamla temas halinde olduğundan bu malzemeler korozyona maruz kalır. Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te farklı potansiyele sahip malzemelerin galvanik eşleşmeleri neticesinde ortaya çıkan galvanik korozyon örnekleri görülmektedir.

Endüstriyel uygulamalarda metallerden çok alaşımlar kullanılmaktadır. Bu sebeple mevcut alaşımlara ait galvanik bir dizinin de verilmesi gerekmektedir. Genel olarak çok kullanılan alaşımlara ait galvanik seriler, deniz suyu gibi iletken bir ortamda yapılan korozyon potansiyelinin ölçümleri neticesinde çizelgeler halinde verilmiştir. Bu çizelgeler metal ve alaşımlarına ait galvanik ilişkinin tahmini için faydalı olmakta ve hangi metal ve alaşımın aktif galvanik çift olduğunu belirlemeye yaramaktadır. Çizelge 3.2'de bazı metal ve alaşımlarına ait galvanik seri gösterilmektedir. Seride aşağıda bulunan ve aktif olarak belirtilen metaller anot, yukarıda ve asal olarak gösterilen metal ve alaşımları da katot olurlar. Korozyon olayı ve dolayısı ile çözünme anotta görülürken katot olarak bulunan metal veya alaşımı korunur.



Şekil 3.4. Toprağa gömülü güç kablosunda alüminyumun galvanik korozyonu[11].



Şekil 3.5 Galvanik korozyon örnekleri: (a) Çelik boru ve pirinç bağlantı elamanı arasında nemli ortamda meydana gelen galvanik korozyon, (b) Otomobil kaportasında boyalı kısım ile paslanmaz çelik eşleşmeden kaynaklanan galvanik korozyon.

Çizelge 3.2. Bazı metal ve alaşımlarına ait galvanik seri.

Asal veya Katodik	Platin
	Altın
↑	Grafit
	Titanyum
	Gümüş
	Chlorimet 3 (62 Ni,18 Cr,18Mo)
	Hastolloy C (62 Ni,17 Cr, 15 Mo)
	18-8 Mo Paslanmaz çelik (Pasif)
	18-8 Paslanmaz çelik
	Krom paslanmaz çelik (%11-30 Cr,pasif)
	Inconel (Pasif) (80 Ni,13 Cr, 7 Fe)
	Nikel (Pasif)
	Gümüş lehim
	Monel (70 Ni, 30 Cu)
	Kupronikel (60-90 Cu,40-10 Ni)
	Bronz (Cu-Sn)
	Bakır
	Pirinç (Cu-Zn)
	Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
	Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1Mn)
	Inconel (Aktif)
	Nikel (Aktif)
	Pb
	Pb-Sn alaşımları
	18-8 Mo paslanmaz çelik (aktif)
	18-8 paslanmaz çelik (aktif)
	Krom paslanmaz çelik %13 Cr (aktif)
	Dökme demir
	Çelik veya demir
	2024 Alüminyum (4,5Cu, 1,5 Mg, 0.6Mn)
	Kadmiyum
↓	Ticari saflıkta Al (1100)
Aktif veya Anodik	Çinko
	Magnezyum ve alaşımları

Çizelgede köşeli parantez ile belirtilen malzemeler, birbirlerine elektropotansiyel bakımından galvanik çift teşkil ettirilebilecek malzemelerdir. Mesela, bakır ve bakır alaşımları birbirleri ile eşleştirilebilir. Çizelgede birbirinden uzak malzemeler eşleştirildiğinde galvanik problemi ortaya çıkar. Gerçek deney ortamının olmadığı durumlarda galvanik seri bize mümkün olan galvanik etki hakkında bilgi verir. Mesela, monelden yapılmış bir yat teknesi çelik perçinlerle birleştirilmiş ise, perçinler kısa sürede korozyona uğrar. Pirinç dirsekle birleştirilmiş olan alüminyum boru, alt kısmından kısa sürede korozyona uğrar. Bunlardan başka evlerimizde kullandığımız çelikten yapılmış sıcak su tankı bakır borularla donatılmış ise yine kolayca korozyona uğrar.

3.2.1. Galvanik Korozyon Üzerine Ortamın Etkisi

Metal çiftinin galvanik korozyonunda çevrenin saldırganlığının etkisi büyüktür. Genellikle bulunduğu ortamda daha az dirence sahip olan metal, metal çifti içerisinde anot görevini üstlenir. Bazen bu çiftin potansiyeli değişik ortamlarda birbirinin tersi olur. Çizelge 3.3'de çelik ve çinkonun sulu ortamdaki tipik davranışları görülmektedir. Genellikle hem çinko, hem de çelik kendi kendilerine korozyona uğrarlar, ancak bir çift oluşturduklarında çinko hızla korozyona uğrar ve çelik korunur. Bazı istisnai durumlarda, mesela çeşme suyunda 180 °F (82,2 °C)' ın üzerinde galvanik çift ters yönde çalışır ve çelik anot olur. Bu durumda çinko yüzeyinde oluşan korozyon ürününü, çinko yüzeyini çeliğe oranla daha soy olacak şekilde oluşturur.

Çizelge 3.3. Çelik ve çinkonun çiftli ve tekli durumlarındaki ağırlık değişimi (g).

Ortam	Tekli Çinko - Çelik	Çiftli Çinko - Çelik
0,05 M $MgS0_4$	0,00 – 0,04	-00,5 + 0,02
0,05 M Na_2S0_4	-0,17 – 0,15	-0,48 + 0,12
0,05 M NaC1	-0,15 – 0,15	-0,44 + 0,01
0,005 M NaC1	-0,06 – 0,10	-0,13 + 0,02

Tantalyum korozyona karşı oldukça mukavemetli bir metaldir. Platin ve karbonla eşleştirilmesi durumunda anodiktir. Ancak, oluşan korozyon hücresi sadece yüksek sıcaklıkta aktiftir. Bu çiftin sıcaklığı 110°C'ye ulaşıncaya kadar hücreden akım geçmeye başlamaz ve 265°C de 100 mA/ft² akım geçer. Tantalyum ayrıca temiz, yüksek silisyum ihtiva eden demire karşı sülfürik asit içerisinde katodiktir,

ancak akım hızla sıfıra düşer. 145 °C'nin üzerinde kutupların işareti tersine döner. Tantalyum mümkünse hiçbir zaman anodik metallerle temas halinde kullanılmamalıdır. Çünkü katodik hidrojeni absorbe ederek kırılgan hale geçer.

Galvanik korozyon atmosferde de oluşur. Korozyon derecesi nem miktarına ve çeşidine önemli ölçüde bağlıdır. Mesela, deniz kenarındaki korozyon iç kısımlardaki korozyondan daha fazladır. Deniz kenarında yoğunlaşan su tuz içerir ve bu yüzden daha iletkendir. İç kısımlardaki yoğunlaşan sudan eşit nem oranı ve sıcaklıkta bile daha iyi iletkendir, dolayısıyla daha koroziftir. Ülkenin değişik yerlerinde atmosferik şartlar altında yapılan deneylerde çinko bütün durumlarda çeliğe karşı anot olurken, alüminyuma karşı ise bazen anot, bazen katot olmaktadır. Kalay ve nikel ise çinko ile eşleştiğinde her zaman katodik tavır sergiler.

3.2.2. Galvanik Korozyon Üzerine Ortamın İletkenliği

Galvanik korozyonun etkinliğini belirleyen diğer bir faktör de ortamın iletkenliğidir. Aktif metal veya alaşım üzerinde oluşan bozulma, iletkenliğin artışı ile doğru orantılıdır. Bu durumda metal kaybı çok geniş bir alana dağılır. Ortamın iyi bir iletken olması, bozulmanın homojen dağılımlı korozyonun bozulmasına benzer bir görünüm vermesine neden olur. İletkenliği sınırlı olan ortamda metal kaybı daha az olur ve korozyon, homojen görünüm yerine eşleme sınırı yakınlarında daha yoğun görülür. Metallerin tamamen kuru ortamda bulundukları durumda, her iki elektrot arasında akımı taşıyacak elektrolit olmadığından dolayı korozyon oluşmaz.

3.2.3. Galvanik Korozyon Üzerine Mesafe Etkisi

Galvanik korozyonda iki farklı potansiyele sahip malzemelerin birleşme yerlerine yakın bölgelerde oluşan korozyon genelde en fazladır ve bu bölgeden uzaklaştıkça korozyonun etkisi de azalır. Mesafe etkisi, çözeltinin iletkenliği ile de ilgilidir. Musluk suyunda bakır ile demir arasındaki kritik mesafe 0,5 cm, deniz suyunda ise birkaç desimetredir. İki metalin galvanik korozyona uğradığı birleşme yerlerine yakın bölgelerde oluşan korozyonla kolayca tanımlanabilir. Kaynakla birleştirilen iki farklı metal boru malzemede elektrolit akımı sırasında korozyonun en fazla olduğu bölgenin kaynaklı birleştirme olan bölgeye yakın yerlerde ve anotta oluştuğu görülür.

3.2.4. Galvanik Korozyon Üzerine Alan Etkisi

Galvanik korozyon üzerine etkili olan diğer bir faktör de yüzey alan etkisidir. Burada katot yüzey alanı ile anot yüzey alanı arasındaki oran önemlidir. Şayet katot yüzey alanı, anot yüzey alanına oranla çok büyük olursa korozyon hızlı olur. Bir hücreden geçen akım yoğunluğu küçük elektrotta, büyük elektroda oranla daha fazla olacaktır. Anot bölgesinde akım yoğunluğunun fazla oluşu, korozyonun da fazla oluşuna sebep olur. Anodik bölgedeki korozyon eşit yüzey alanı durumunda katodik alandan 100 veya 1000 kat daha fazla oluşur. Alan etkisi ile ilgili bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$P = Po\ (1+Ac/Aa)\ . \qquad (3.1)$$

Burada:

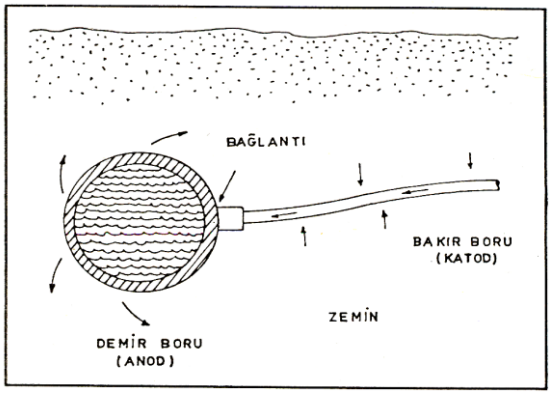
P; Aktif metalin galvanik çift oluşturduğunda korozyon nüfuziyeti,

Po;Aktif metalin galvanik çift oluşturmadığında normal korozyon nüfuziyeti,

Ac; Katot durumundaki metalin yüzey alanı,

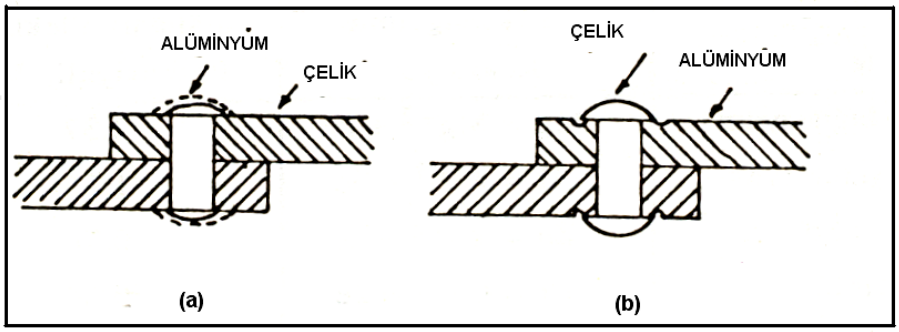
Aa; Anot durumundaki metalin yüzey alanı.

Ac/Aa yüzey alan oranı arttıkça malzemede oluşan korozyon hızı da benzer şekilde artacaktır. Şekil 3.6 ve 3.7'de galvanik korozyonda yüzey alanlarının etkisi göstermektedir.



Şekil 3.6. İki farklı metalin teması sonucu oluşan galvanik korozyon.

Şekil 3.6'da bir demir boruya bağlanmış bakır boru görülmektedir. Bu durumda demir anot, bakır katot olur. Ancak anot yüzey alanının katot yüzey alanına göre çok büyük olması nedeniyle anodik akım yoğunluğu oldukça küçüktür. Galvanik etki sonucu oluşan korozyon katot/anot yüzey oranının büyüklüğüne bağlı olarak etkili olur. Tersine, anot yüzey alanı katoda göre çok büyükse, korozyon olayı olmakla beraber pratikte pek önemli değildir.



Şekil 3.7. Katot/anot yüzey alanının galvanik korozyon üzerine etkisi.

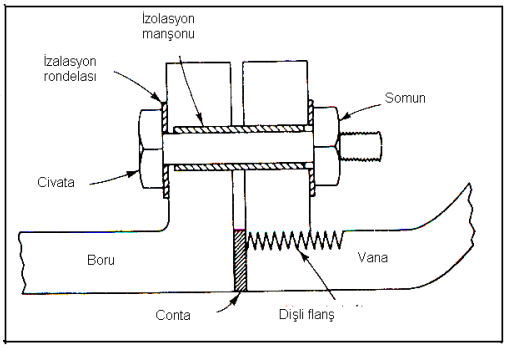
Şekil 3.7'de galvanik korozyonda yüzey alanı etkisini belirlemek amacıyla çelik sacın Al perçinle, ve Al sacın çelik perçinle birleştirilme durumunda korozyon etkisi gösterilmektedir. Her iki durumda da çelik katot, alüminyum anot olur. Her iki halde de daha negatif potansiyelli olan alüminyum korozyona uğrar. Ancak (a) da görüldüğü gibi Al perçin yüzey alanının katot yüzey alanına göre çok küçük olması halinde perçin kısa sürede korozyona uğrayarak parçalanır.

3.2.5. Galvanik Korozyona Karşı Koruma

Galvanik korozyonu kontrol altına almak için çeşitli önlemler alınabilir. Bazan bunların bir kaçı birden uygulanır. Başlıca kontrol metotları kısaca şöyle özetlenebilir:

- Malzeme seçimi yapılırken mümkün olduğu ölçüde galvanik dizide birbirine yakın malzemeler seçilmelidir,
- Küçük anot ve büyük katot oranından kaçınılmalıdır. Bazı durumlarda bağlayıcı gibi küçük malzemelerin daha az dayanıklı malzemelerden seçilmesinde yarar vardır,
- Farklı malzemeleri mümkün olduğu ölçüde izole etmek gereklidir (Şekil 3.8)
- Malzemeler kaplanabilir,
- Ortamın korozifliğini azaltmak için inhibitörler ilave edilebilir,
- Kaynaklı birleştirmeli parçalarda kaynak metalinin birleştirilen malzeme ile aynı malzemeden olmasına dikkat edilmelidir,
- Her iki metale anot olabilecek üçüncü bir metal kullanılabilir,

- Anodik parçaların et kalınlığının fazla olması ve sistem tasarımında anodik parçaların kolay değiştirilebilecek şekilde düzenlenmesi gereklidir.
- Elektrolit direncinin az olması durumunda korozyon hızlı gerçekleşir. Bu nedenle mümkün olduğu durumlarda direnç artırılmalıdır.



Şekil 3.8. Flanşlı birleştirmede galvanik korozyona karşı uygun izolasyon.

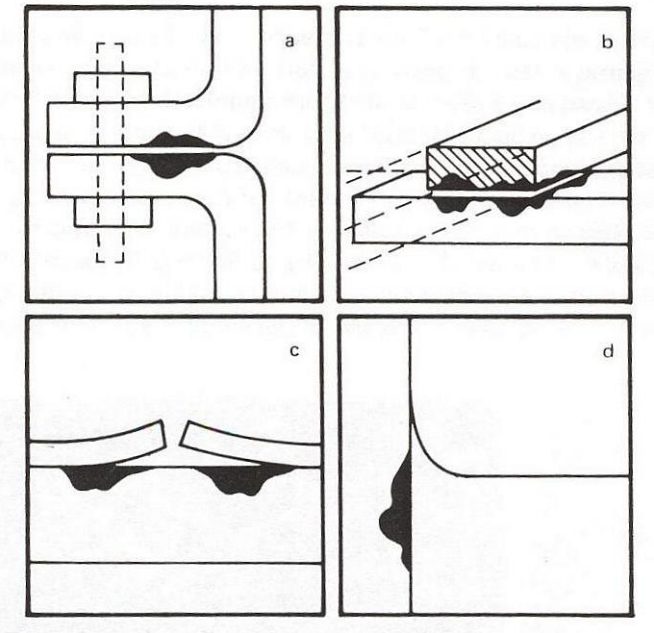
3.3. ARALIK KOROZYONU

Perçin ve cıvata gibi birleştirmelerden dolayı oluşan veya kaplamaların altında kalan dar aralıkta meydana gelen bir korozyon türüdür. Bu tür dar aralıklar, içerisinde durgun çözelti bulunduran yerlerdir. Bu bölgelere oksijen difüzyonu zordur. Metaller üzerinde biriken kir ve birikintilerin altında da bu tür korozyona rastlamak mümkündür. Bazı makina parçalarında montaj sırasında yok edilemeyen dar bölgeler ve aralıklar mevcuttur ve aralık korozyonun oluşumu bu bölgelerden başlar Aralık korozyonuna sebep olabilecek tasarımlarla ilgili örnekler Şekil 3.9-3.10'da verilmiştir.

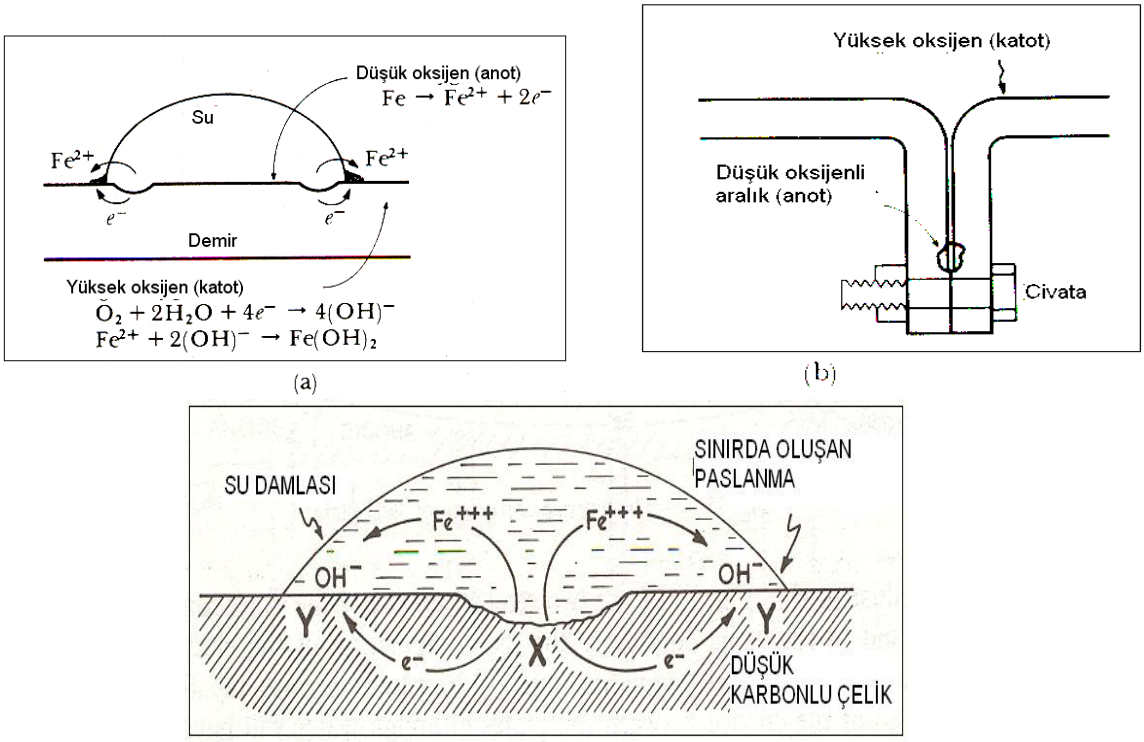
Şekil 3.9'de görülen su çizgisi korozyonu su içerisine gömülü ancak hava ile de temas eden metallerde daha fazla görülür. Korozyon özellikle çözeltide oksijen derişim farklılığından kaynaklanır. Korozyon hasarı metalin hemen su ile temas eden yüzeyinin altında görülür. Metalle suyun temas yüzeyinde, suyun yüzey gerilmesinden dolayı oluşan ince sıvı menüsküsü yüzeyinde çözünen oksijenin metal yüzeyine erişmesi için kat edeceği mesafe metalin su içersindeki alt kısımlarına göre daha kısadır. Bu ara yüzey katot görevi yaparak Eşitlik 2.12'deki tepkimeye göre oksijen indirgenmesi OH^- iyonları oluşur. Su yüzeyinden daha aşağılarda oksijen difüzyonunun daha zor olmasından dolayı demir Eşitlik 2.7'deki tepkimeyle yükseltgenir. Ortaya çıkan Fe^{++}ve OH^- iyonları derişimlerinin demir II hidroksit'in çözünürlüğünü aştığı zaman anot ve katot bölgeleri arasında

3.15'deki tepkimeyle $Fe(OH)_2$ çökelir ve oksijenin yükseltgeyici etkisi ile pas oluşur (Eşitlik 3.16).

Aralık korozyonunun oluşabilmesi için aralığın, sıvının içerisine girebileceği kadar geniş, ancak durgun bir bölge oluşturabilmesi için yeterince dar olması gereklidir. Bu mesafe milimetrenin onda biri veya daha küçük boşluklardır. Aralık genişledikçe korozyon etkenliğini kaybeder ve genişliğin bir kaç milimetre olduğu durumlarda korozyon nadiren görülür. Aralığı oluşturan malzemelerin ikisinin de metal olması gerekmez. Conta gibi metal ve metal olmayan malzemelerin metalle temas yerlerinde aralık korozyonu oluşabilir. Ağaç, plastik, cam, beton, kauçuk, asbest ve tekstil gibi maddeler de aralık korozyonuna sebep olabilir. Ayrıca ortamda bulunan katı parçacıkların metal yüzeylerine çökelmesi, yollardan araçların metal kısımlarına yapışan kum, tuz parçacıkları da aralık korozyonu için uygun ortam hazırlarlar.

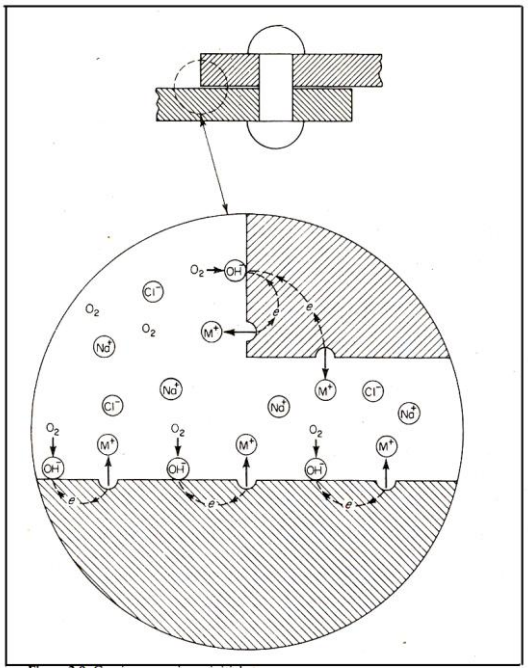


Şekil 3.9. Aralık korozyonu oluşum ile ilgili örnekleri. (a) flanş, (b) karşılıklı kirişler, (c) yüzey kaplama hasarı, (d) su çizgisi korozyonu(sıvı menüsküsü).

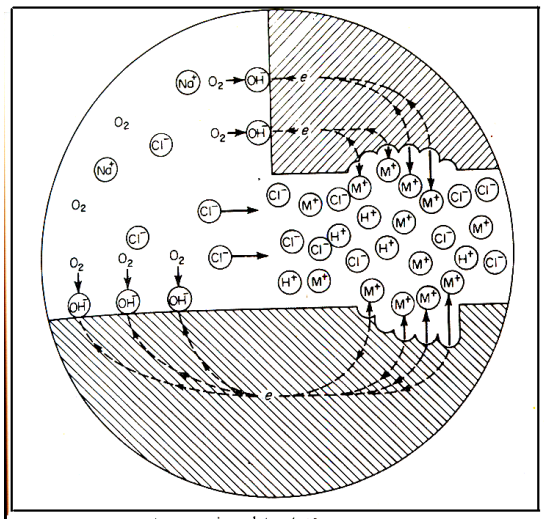


Şekil 3.10. Aralık korozyonuna sebep olan tasarım ve çevre etkileri. (a)Su damlası altında meydana gelen korozyon, (b) cıvatalı bir bağlantıda meydana gelen korozyon, (c) kir veya tufal altında meydana gelen korozyon.

Aralık korozyonunun oluşumu aralık içerisinde ve dışında oluşan oksijen reaksiyonu ile başlar. Aralık içerisine kapiler etki ile giren sıvının içerdiği oksijenin az oluşu nedeni ile kısa sürede harcanır. Aralığın dışı hava ile temas halinde olduğundan buradaki elektrolit oksijence daha zengindir. Ancak elektrolit aralığı kaplayarak aralığın oksijen almasını engeller. Bundan sonra oksijen reaksiyonu aralık dışında oluşmaya devam eder. Metal çözünümünün aralığı oluşturan yüzeyler üzerinde yoğunlaşması nedeniyle ortam metal iyonları bakımından giderek zenginleşir. Elektrolitteki oksijen konsantrasyonunun farkı, oksijenin çok olduğu bölgelerin katot oksijence daha fakir olan iç bölgenin anot olması nedeni ile anot bölgesinde korozyon oluşur. Şekil 3.11'de aralık korozyonunun başlangıcı ve Şekil 3.12'de ise ilerlemiş aşaması şematik gösterilmektedir.



Şekil 3.11 Aralık korozyonunun başlangıç aşaması.

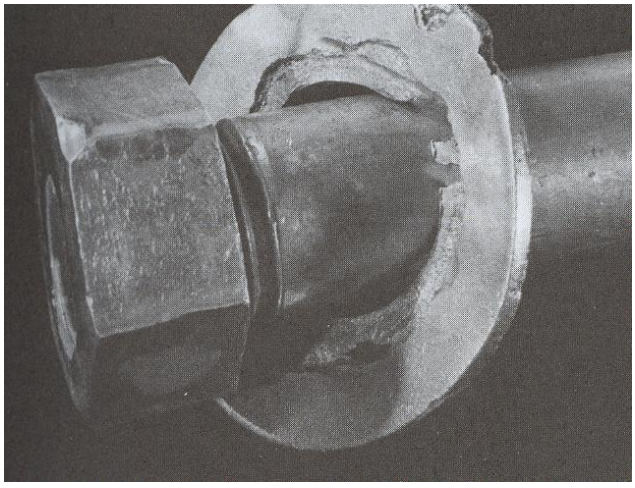


Şekil 3.12 Aralık korozyonunda ileri aşama.

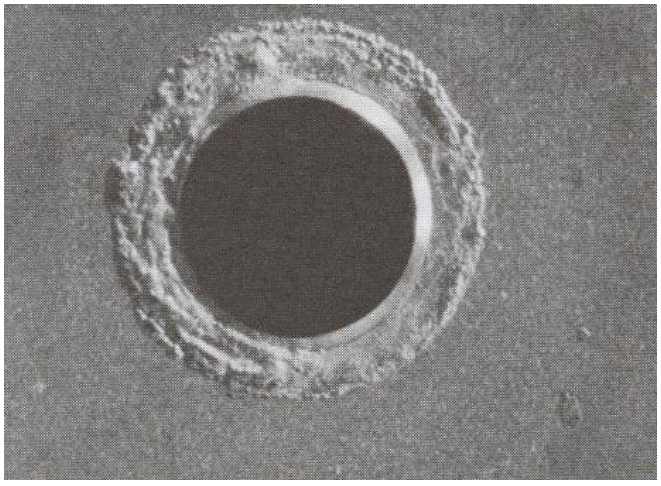
Aralık korozyonu genellikle pasiflik gösteren malzemelerde daha çok görülür. Bir çok ortamda meydana gelmesine rağmen özellikle Cl^- iyonu bulunan ortamlarda daha şiddetli olarak oluşmaktadır. Aralık korozyonunun başlayabilmesi için uzun zaman dilimine ihtiyaç vardır. Bu süre 6 ay ila 1 yıl, hatta daha uzun zaman olabilir. Fakat korozyon başladıktan sonra çok süratli bir şekilde devam eder. Paslanmaz çelik ve alüminyum gibi yüzeyinde pasif tabaka meydana gelerek korozyona dayanıklı olan metal ve alaşımları da H^+ ve Cl^- iyonlarının yüksek konsantrasyonları nedeniyle bozulur. Şekil 3.13 ve 3.14'te paslanmaz çelik malzemelerde çeşitli ortamlarda meydana gelen aralık korozyon şekilleri görülmektedir.

Elektrolitteki O_2 derişikliği farkı, aralık korozyonuna benzer bir mekanizma ile denizlerdeki çelik taşıyıcılarda görülür. Deniz suyundaki O_2 derişikliği yüzeyde en fazladır. Yüzeyin altında ise giderek azalır. Çelik taşıyıcıların korozyonu, deniz yüzeyinin biraz altında yani yüzeydeki oksijenli bölgeye nazaran daha az O_2 içeren daha aşağıdaki bölgede başlar. Su seviyesinden çok aşağıda ise elektronların kat etmeleri gereken mesafe fazla olduğundan, bu bölgelerdeki korozyon hızı su seviyesinin hemen altına nazaran çok düşüktür. Bu tür korozyona "*su seviyesi korozyonu*" adı verilir. Oksijenin derişikliğinin farklı olması nedeniyle bir su damlası altında da benzer türden korozyon oluşur (Şekil 3.10.c).

Özellikle pasif alaşımlar ve düşük Mo 'li paslanmaz çeliklerde de bu tür korozyon çok görülür. Nötr veya asidik klor ihtiva eden ortamlarda yüksek alaşımlı nikel esaslı malzemelerde de bu tür korozyon çok görülür. Fakat Al, Cu, ve Ti alaşımlarda da görülmesine rağmen en fazla paslanmaz çeliklerde ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle 300 serisi paslanmaz çelik ve yüksek Mo ihtiva eden bir çok östenitik, dubleks ve ferritik alaşımlar geliştirilmiştir.



Şekil 3.13. 304 paslanmaz çelik ve bağlama elamanı arasında deniz suyunda meydana gelen aralık korozyonu.



Şekil 3.14. 304 paslanmaz çeliğin SO_2 ortamında asit çiğlenmesinden kaynaklanan aralık korozyonu.

3.3.1. Aralık Korozyonunu Kontrol Edebilmek İçin Alınabilecek Önlemler

- En etkili önlem dar bölge oluşumunu sağlayan tasarımlardan sakınmaktır. Bunların başında mümkünse cıvata veya perçinle birleştirme yerine, kaynaklı veya lehimle birleştirme yapılmalıdır.
- Aralıklar, macun, lehim veya kaynakla sürekli olarak doldurulmalıdır.
- Kaplar veya kazanlar, içerisindeki çözeltinin tam olarak boşaltılabileceği bir biçimde tasarımlanmalıdır. Keskin köşelerden ve durgun sıvı bulunduran bölgelerden kaçınmak gereklidir.
- Reaksiyon kapları sık sık muayene edilmeli ve diplerindeki birikintiler temizlenmelidir
- Metal yüzeyinde oluşan çökeltilerin sık sık uzaklaştırılması gereklidir.
- Üretime ara verilmesi durumunda sistemdeki ıslak conta gibi bağlantı elemanları çıkartılmalıdır.
- Birleştirmelerde teflon gibi adsorblanma özelliği olmayan contalar kullanılmalıdır.
- Toprak altındaki boru hattının üzerinin örtülmesi sırasında mümkün olduğu ölçüde toprak cinsinin homojen olmasını sağlamak gereklidir.

3.4. OYUK KOROZYONU

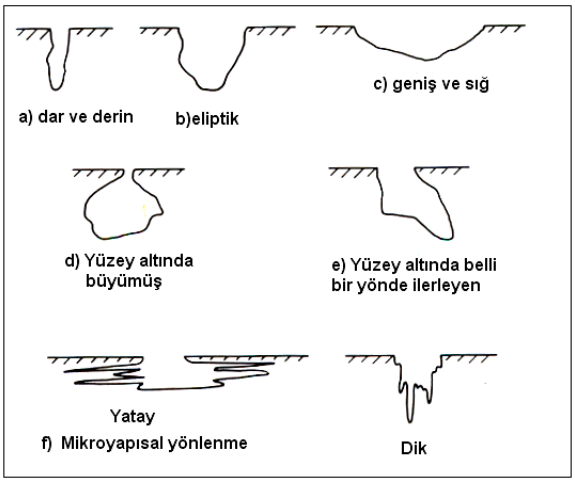
Korozyon olayının metal yüzeyinde belirli dar bölgelerde küçük çukurcuklar, oyuklar veya karıncalanma şeklinde ortaya çıkmasıdır. Bu oyuklar çoğunlukla küçük olmakla beraber bazen büyük oyuklara da rastlanmaktadır. Oyuklar bazen birbirinden izole edilmiş durumda, bazen da birbirine çok yakın bulunurlar. Birbirlerine yakın olarak büyümeleri durumunda yüzeyde pürüzlülük şeklinde görülür. Oluşan oyukların çapı, derinliği ve sıklığı korozyon ortamına ve malzeme cinsine göre değişir. Bu korozyon türü diğer korozyonlara oranla daha tehlikelidir.

Metal kaybı homojen dağılımlı korozyona oranla çok azdır. Ortaya çıkan oyukların çapları genellikle derinliklerinden daha küçüktür. Oyuk boyutlarının küçük olmasından ve korozyon ürününün bu oyukları doldurmasından dolayı korozyonu tespit etmek oldukça zordur. Oluşan oyukların çapları ve derinliklerindeki farklılıklar nedeniyle, nicel olarak ölçüm yapmak ve laboratuar

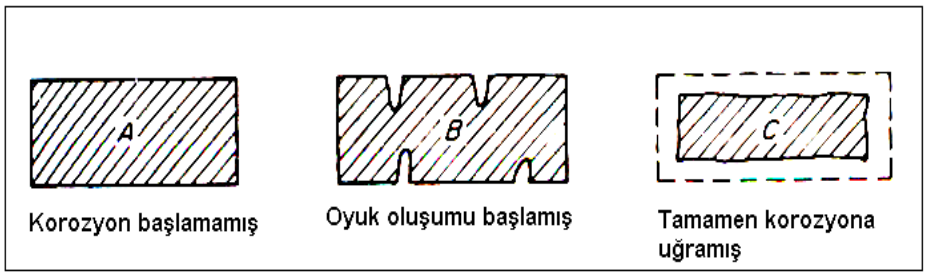
deneyleri ile önceden tahmin etmek güçtür. Ayrıca oyuk diplerinde oluşan gerilme yoğunlaşması dayanım kaybına sebep olduğu gibi, korozyonlu yorulma ve gerilmeli korozyon şartlarındaki malzemede hızlı bir şekilde hasara neden olmaktadır. Bu nedenle oyuk korozyonu en tehlikeli korozyon türlerinden birisi olarak kabul edilir. Oyuk korozyonun meydana gelmesi bir kaç ay ile bir kaç yıl arasında değişebilir.

3.4.1. Oyuk Korozyonunun Şekli ve Büyümesi

Oyuk korozyonu birçok metal ve alaşımlarında görülebilir. Ancak aktif-pasif özelliği gösteren alüminyum, paslanmaz çelik gibi malzemelerde klor ve bromür iyonları içeren ortamlarda daha çok görülür. Kaplamalar ve homojen olmayan korozif ortamlar da oyuk korozyonuna sebep olabilir. Oyuklar genelde yerçekimi doğrultusunda büyür. Çoğu oyuk yatay yüzeylerde aşağı doğru oluşur. Şekil 3.15'te çok sık görülen oyuk şekilleri şematik olarak gösterilmiştir Korozyonun başlaması aylar, hatta yıllar almasına rağmen başladığında hızlı bir şekilde büyüyerek malzeme içerisine nüfuz eder. Çok az oyuk ise düşey yüzeyde ve yukarı doğru oluşur. Korozyondan dolayı malzeme yüzeyinde oluşan oyuklar hiç korozyona uğramamış malzeme ile, korozyona uğramış malzeme arasında bir ara duruma benzemektedirler. Bu durum Şekil 3.16'da şematik olarak gösterilmektedir. Şekil (a) da korozyon henüz başlamamış, (b) de oyuklar oluşmuş ve (c) de ise malzeme tamamen korozyona uğramıştır. Şekil 3.17 ve 3.18'de oyuk korozyonundan kaynaklanan korozyon görünümleri şematik olarak verilmiştir.

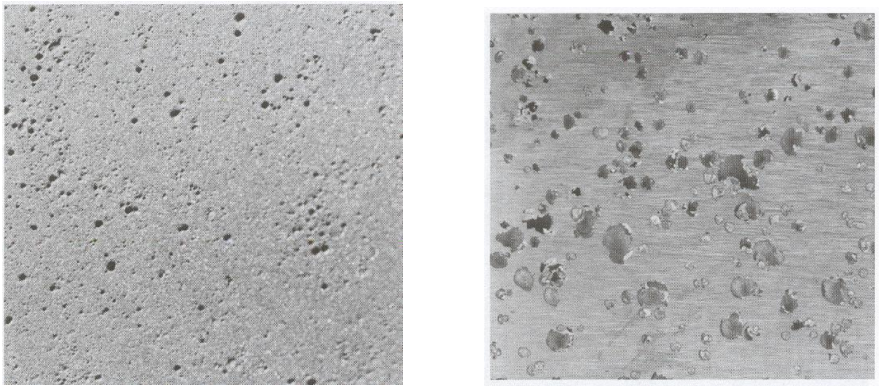


Şekil 3.15. Korozyondan kaynaklanan oyukların kesit görünümü.

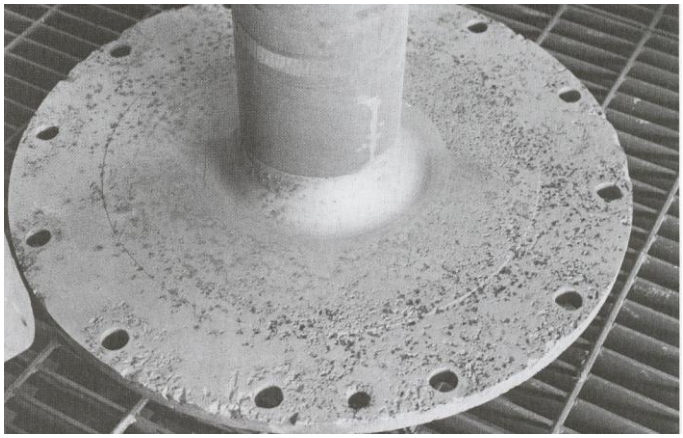


Şekil 3.16. Oyuk korozyonunun safhaları.

Yukarıdaki şekle (Şekil 3.16) örnek olarak; 18-8 paslanmaz çeliğin $FeCl_3$ içerisinde tavrını gösterebiliriz. 18-8 paslanmaz çelik seyreltik ve soğuk $FeCl_3$ içerisinde kısa sürede hiç korozyon oluşmaz (Şekil 3.16 a). Konsantrasyon ve sıcaklığın artırılması oyuk korozyonunun başlamasına sebep olur Şekil 3.16. b. Fe Cl_3' ün çok derişik ve sıcaklığın çok fazla olduğu durumlarda Şekil 3.16 c'ye benzer şekilde homojen dağılımlı korozyon ortaya çıkar.



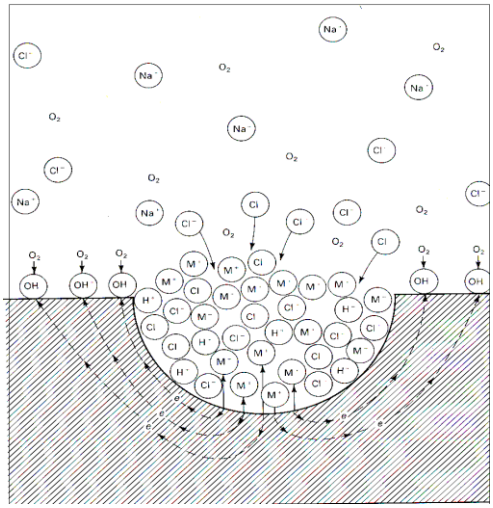
Şekil 3.17. Metalik malzemede oluşan sığ ve derin oyukların görünümü.



Şekil 3.18. 316 paslanmaz çelikte $CaCl_2$ çözeltisi içerisinde oluşan oyuk korozyonunun görünümü.

3.4.2. Oyuk Korozyonunun Mekanizması

Korozyon oyukları anodik reaksiyon sonucu meydana gelir. Oto katalitik bir işlemdir. Yani oyuk, içerisinde olayı başlatan ve devam ettiren şartları oluşturmaktadır. Korozyon devam ettiği sürece oyuk daima anot rolü oynarken, dışarıdaki metal yüzeyi ise katot durumunda bulunur. Bu durum Şekil 3.19'da şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.19. Oyuk korozyonunun oto katalitik sistemle oluşumu.

Yukarıdaki şekilde havalandırılmış sodyum klorür (NaCl) içerisinde bir "M" metalinin korozyonu ele alınmaktadır. Oyuklar içerisinde çok hızlı bir şekilde korozyon oluşurken yakın bölgelerde de oksijen indirgenmesi oluşur. Bu olay birtakım etkenler başladıktan sonra hızla devam eder ve metal başka noktalarına doğru göç eder.

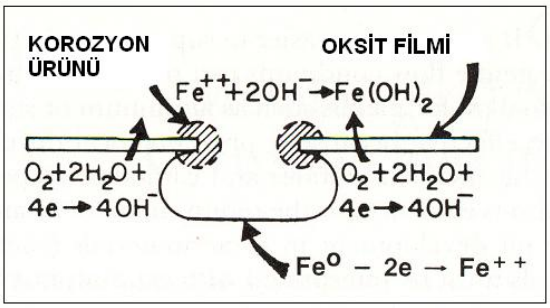
Metalde yükseltgenme reaksiyonu sonucu ortaya çıkan elektronlar, komşu yüzeyler üzerinde oksijenler tarafından tüketilirler. Oluşan oyuk içerisine metal iyonlarının dolması sonucu, bu bölgede pozitif yük artışı olur. Bu durumda elektro-nötrlüğün sağlanabilmesi için NaCl çözeltisindeki Cl^- iyonları oyuk içerisine hareket eder ve Cl^- iyonları korozyonun hızlanmasına sebep olur. Bunun sebebi, metalin ($M+Cl^-$) aşağıdaki reaksiyon uyarınca hidrolize uğrayarak hidrojen iyonlarının büyük bir miktarda ortaya çıkmasındandır.

$$M^+Cl^- + H_2O \rightarrow MOH \downarrow + H^+Cl^- \qquad (3.2)$$

Oto katalitik olarak devam eden bu olayın oyuklar içerisindeki ortama asit karakteri kazandırmasından dolayı korozyon hızında sürekli bir artış görülür.

Fakat bu mekanizma (Şekil 3.19) oyukların nasıl büyüdüğünü göstermekle beraber nasıl başladığı hakkında bilgi vermemektedir. Evans'a göre ise oyuğun başlaması herhangi bir sebeple bir noktada metalin çözünme hızı bir an için büyük olduğunda, klor iyonları bu noktaya göç etmesinden kaynaklanmaktadır. Klor iyonları metalin çözünmesini hızlandırdığından bu bölgelerde daha fazla korozyon oluşur. Yerel korozyon, yüzeydeki çizik ve kusurlardan veya çözelti bileşimindeki değişiklikten dolayı oluşabilir.

Bu açıklamalar, oyuk korozyonunun büyüme mekanizmasının aralık ve çökelme korozyonun büyüme mekanizması ile hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir. Bu benzerlik yüzünden bazı araştırmacılar oyuk korozyonunu aralık korozyonunun bir türü olarak görmektedir. Bu görüş bir bakıma geçerlidir. Çünkü oyuk korozyonuna duyarlı olan malzemeler aralık korozyonuna da kolayca maruz kalmaktadır. Ancak bunun tersi her zaman doğru değildir. Aralık korozyonuna uğrayan birçok sistemde oyuk korozyonu gözlenmez. Oyuk korozyonu aralık ve çökelti korozyonuna benzese de oyuk korozyonu aralık korozyonunun kendi kendine başlayan türüdür. Yani, korozyonun başlaması için bir aralığın bulunmasına gerek yoktur. Oyuk kendiliğinden oluşur.



Şekil 3.20. Oyuk korozyonunun oluşum mekanizması. Oyuk içerisi anodiktir ve burada metal çözünerek metal iyonu oluşturur. Bu iyonlar oyuk ağızlarına nüfuz eder ve hidroliz olarak hidroksit çökeltileri oluşturur. Oyuk içerisinde hidroksit iyonları tükendikçe asitlik artar. Bazı iyonlar alkali üretilen dış bölgeden gelir.

3.4.3. Çözelti Bileşiminin Oyuklu Korozyona Etkisi

Pratikte çoğu oyuk korozyonun klorür/veya klor içeren iyon ortamlarında olduğu kabul edilmektedir. Klor iyonları çoğu sularda veya su içeren çözeltilerde bulunur. Ancak klor iyonları dışında bazı iyonların da oyuklu korozyona sebep olduğu bilinmektedir. Bunların başında hipoklorürler, bromür iyonları sayılabilir. Birçok aletin deniz içinde, yani tuzlu su içerisinde çalıştığı düşünülürse çözeltinin oyuk korozyon üzerine etkisi daha iyi anlaşılır. Bunlardan başka evlerimizde

kullandığımız hipokloritin (çamaşır suyu) yüksek oyuk oluşturma eğiliminden dolayı elle temasından mümkün olduğu ölçüde kaçınılmalıdır.

Fe^{+3} ve Cu^{+2} iyonları indirgenebilen iyon olduklarından oksijenin bulunmadığı ortamlarda oyuklu korozyonun devam etmesini sağlarlar. Bu iyonlar aşağıdaki gibi indirgenirler.

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad (3.3)$$

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{+2} \qquad (3.4)$$

Hidroksit (OH^-), kromat (CrO_4) ve silikat tuzlarıyla (SiO_3^{-2}) iyonları çoğu kez korozyonu azaltmada kullanılmaktadır. Ancak bu maddeler ortamda çok az bir miktarda bulunursa korozyon hızında artış görülür.

3.4.4. Hızın Oyuk Korozyon Üzerine Etkisi

Oyuk korozyonu genellikle durgun ortamlarda daha çok görülür. Mesela tank içerisinde durgun halde bulunan sıvı veya boru sisteminde durgun olarak bulunan sıvı, oyuk korozyonuna sebep olmaktadır. Akışkanlığın artırılması ise oyuk korozyonunun azalmasına sebep olur. Paslanmaz çelikten yapılmış olan bir su pompası, deniz suyunda sürekli çalıştırdığında korozyona uğramadığı halde, kesikli olarak çalıştığında kolaylıkla korozyona uğrar.

316 paslanmaz çelikten yapılan üç numune 18 saat süreyle asit+Fe^+Cl_3 ortamında değişik hızlarda test edilmişlerdir. Yüksek hızda (40 ft/saniye) deneye tabi tutulan numune en az korozyona maruz kalırken en fazla korozyonun az hareket eden numunede görüldüğü tespit edilmiştir.

3.4.5. Metalurjik Değişkenlerin Oyuklu Korozyona Etkisi

Bir sınıflama yapıldığında paslanmaz çelikler diğer grup metal ve alaşımlarına oranla oyuk korozyonuna daha fazla maruz kaldığı söylenebilir. Bu sebeple paslanmaz çeliğin oyuk korozyonuna karşı direncini artırmak için çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalar ışığı altında ortaya çıkan sonuçların özeti Çizelge 3.4'te gösterilmektedir.

304 ve 316 tipi paslanmaz çelikler 950-1450 °F arasında bir müddet tutulacak olursa malzemenin oyuk korozyon direncinin düştüğü görülür. Östenitik paslanmaz çelikler 180 °F den soğutulduğu zaman oyuk korozyonun direncinin arttığı görülmüştür. Büyük oranda soğuk deformasyona maruz kalan 18-8

paslanmaz çelik malzemenin $FeCl_3$ içerisinde oyuk korozyonuna direncinin arttığı tespit edilmiştir.

Yüzey pürüzlülüğünün de oyuk korozyon üzerinde etkisi büyüktür. Yüzeyi parlatılmış numunelerdeki oyuk korozyon, çizik içeren veya dağlanmış numunelere oranla daha az olmaktadır. Fakat parlatılmış yüzeyde korozyon oluştuğu taktirde korozyon hızı daha büyük olmakta ve numuneyi daha derin etkilemektedir. Düşük karbonlu çelik malzeme, oyuk korozyonuna karşı paslanmaz çelikten daha dayanıklıdır.

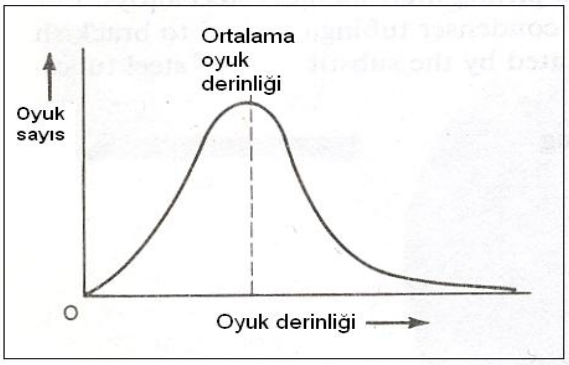
Çizelge 3.4. Paslanmaz çelikteki alaşım elemanlarının oyuk korozyonuna etkisi.

Element	*Oyuk korozyonuna etkisi*
Krom	Artırır
Nikel	Artırır
Molibden	Artırır
Silisyum	Azaltır, fakat Mo ile beraber olduğunda artırır.
Titanyum ve Kolombiyum	$FeCl_3$ içinde azaltır, diğer ortamlarda etkisiz
Kükürt ve Selenyum	Azaltır
Karbon	Azaltır, özellikli, hassas şartlarda
Azot	Azaltır

3.4.6. Oyuk Korozyonu Tahribatının Değerlendirilmesi

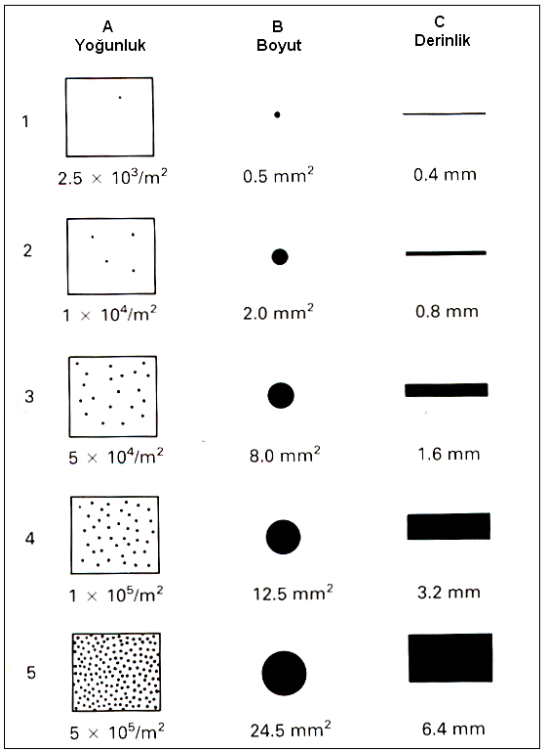
Bu korozyon türü lokal korozyon olduğundan, klasik ağırlık kaybı metodu ile korozyon hızını belirlemek mümkün değildir. Çünkü bu korozyon türünde metal kaybı çok azdır dolayısı ile penatrasyon derinliğini tespit etmek mümkün değildir. Oluşan oyukların derinliğini ölçmek zordur ve istatistik değerlendirme yapmak mümkündür. Şekil 3.21 olduğu gibi ortalama oyuk derinliğini belirlemekte çok iyi bir metot değildir, çünkü tek bir tane dahi olsa çok derin olarak oluşan oyuk, sistemin çöküşüne sebep olabilir.

Oyuk korozyonun ölçümünde maksimum oyuk derinliğini belirlemek daha güvenilir bir metot olabilir. Fakat bu tür bir ölçümde malzeme ömrünü tahminde kullanılmaz, çünkü oyuk derinliği numune boyutunun bir fonksiyonudur. Aşağıda sık kullanılan metotlardan bazıları kısaca açıklanmıştır.



Şekil 3.21. Korozyon yüzeyinde oluşan oyuk sayısı- oyuk derinliği ilişkisi.

Standart resim metodu: Oyuklar standart resimler esas alınarak yoğunlukları, boyutları ve derinliklerine göre Şekil 3.22'de görüldüğü gibi oranlanır. Sütun A ve B, metal yüzeyindeki oyukların kapladıkları bölge ile ilgilidir (Sütun A, her bir birim alandaki oyukların sayısını, B ise bu bölgedeki ortalama oyuk boyutunu gösterir). C sütun oyukların yoğunluğunu veya ortalama korozyon derinliğini gösterir. A-3, B-2, C-3 şeklindeki tipik sıralama, oyuk yoğunluğu $5x10^4$ oyuk/m^2, ortalama oyuk ağız genişliği 2 mm^2 ve ortalama oyuk derinliği 1,6 mm şeklinde bir sıralamayı verir.



Şekil 3.22 Oyuklar için standart sıralama şekilleri.

Bu metot resimlere alışık olan kişiler için korozyon hasarını değerlendirmede etkin bir araç olup, diğer deney sonuçları ile mukayese yapmak amacıyla veri toplamanın basit bir yoludur. Bütün oyukların sayılması oldukça zahmetli ve zaman alıcı ise de zaman harcamaktan kaçınmayarak en büyük derinliği (örnek oyuk derinliklerini) bulmak gereklidir. Çünkü bu değerler ortalama değerlerden daha anlamlıdır.

Metalin içerisine doğru oyuğun ilerlemesi: Metale doğru oyuğun ilerlemesi, en derin oyuk derinliğinin ölçülmesiyle veya 10 oyuğun ortalama oyuk derinliğinin bulunması ile ve tercihen her ikisi ile de ifade edilir. Bu tip ölçümler, özellikle ortamda sıvı veya gaz bulunması durumunda önemlidir ve bu boşluklar sıvı kaybına sebep olabilir.

Metalin içine doğru oyuğun ilerlemesi oyuk faktörü olarak ifade edilebilir. Bu, metal kaybını belirlemek için en derin oyuğun ortalama oyuğa oranıdır ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$\text{Oyuk faktörü} = \frac{En\ büyük\ oyuk\ derinliği}{Ortalama\ oyuk\ derinliği} \qquad (3.5)$$

Oyuk faktörünün 1 olması homojen dağılımlı korozyonu gösterir. Bulunan değerlerin büyük olması metale penatrasyonun daha fazla olduğunu gösterir. Bu faktör, oyuk korozyonunun veya homojen dağılımlı korozyonun çok az olduğu durumlarda uygulanmaz. Çünkü bir değerin sıfıra yakın olması durumunda sıfır veya sonsuz değeri kolaylıkla elde edilir.

İstatistiki değerlendireme: Oyukların metal yüzeyinde başlaması ihtimali, metalin oyuk korozyonuna eğilimi, çözeltinin korozifliği, numune yüzey alanı ve numunenin korozif ortamda bekleme süresi gibi bir çok faktöre bağlıdır. Metallerin oyuk korozyonuna hassasiyetini belirlemek için oyuk ihtimal deneyi yapılır, fakat bu deney oyukların büyüme hızı hakkında bilgi vermez ve sonuçlar sadece o korozyon ortamına uygulanabilir. Oyuk korozyon ihtimali, P, yüzde olarak bir seri şartlar altında deneyden sonra aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$P = (Np/N)x100 \qquad (3.6)$$

Burada; Np: Oyuk oluşan numune sayısı,
N: Toplam numune sayısı

Boru hatlarında toprak altında en büyük oyuk derinliği, D, ve alan, A, arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde bulunur:

$$D=bA^{a} \qquad (3.7)$$

Burada; a ve b, y- ekseninde ortalama oyuk derinliğinin logaritması ve buna karşılık gelen alanların logaritması işaretlenerek elde edilen eğrinin y-eksenini kestiği noktada eğimden çıkarılan sabitlerdir. Korozyon büyük bir alanda meydana geldiğinde oyuk derinliğinin artacak olmasından dolayı daha derin oyuklara rastlama ihtimali yüksektir.

Su içeren farklı ortamlara maruz bırakılan alüminyumda oluşan en büyük oyuk derinliği; D, aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi zamanın, t, küp kökü olarak farklı bulunur.

$$D=Kt^{1/3} \qquad (3.8)$$

Burada; K; su ve alaşımın kompozisyonunun bir fonksiyonu olarak bir sabittir. Bu ilişki farklı su ortamına maruz bırakılan bir çok alüminyum alaşımına uygulanır.

3.4.7. Oyuk Korozyonunun Önlenmesi

Oyuk korozyonuna karşı alınacak tedbirlerin başında öncelikle uygun malzeme seçimi gelmektedir. Deniz suyu gibi saldırganlığı önlenemeyen ortamlarda korozif ortamın etkinliğini azaltmak mümkün değildir. Bu nedenle uygun malzeme seçimi, hem pratik, hem de ekonomik açıdan önemlidir. Bunun için deneyler yapılarak uygun malzeme seçimi mümkün olabilir. Bununla birlikte mevcut bilgi birikiminden yararlanılarak gerekli tedbirler almak en akıllıca yol olur. Genellikle aralık korozyonunun önlenmesi için alınan tedbirler oyuk korozyon için de geçerlidir. Oyuklu korozyon eğilimi gösteren malzemeler büyük bina ve benzer yerler için kullanılmamalıdır. Bazı malzemeler oyuk korozyonuna karşı diğer malzemelerden daha dayanıklıdır. Oyuk korozyonuna karşı Mo ilavesi genelde olumsuz sonuç vermesine rağmen, bazı durumlarda Mo ilavesi korozyon direncini artırıcı etki yapmaktadır. Mesela 18-8S (304 tipi) malzemeye % 2 molibden ilavesi ile elde edilen 18-8S Mo (316 tipi) malzeme oyuk korozyonuna karşı daha dayanıklıdır. Bu ilave neticesinde elde edilen daha koruyucu veya dengeli pasif yüzey, korozyonu yavaşlatmaktadır. Bu iki numune bazen çok değişik korozyon tavrı gösterirler. Biri deniz suyunda oldukça kararsızken bir diğeri daha dengeli davranabilmektedir. En iyi yol, oyuk korozyonuna direnci fazla olan malzeme kullanımdır. Genellikle aşağıda metal ve alaşımların verildiği

çizelgede uygun malzeme seçiminde bir fikir verebilir. Çizelge 3.5'te yukarıdan aşağı doğru inildikçe korozyon direnci artmaktadır.

Çizelge 3. 5 Oyuk korozyonuna dayanıklı malzemeler.

304 tipi paslanmaz çelik (X 5 CrNi 18 9)
316 tipi paslanmaz çelik (X 5 CrNi 18 12)
Hastelloy F, Nionel veya Durimet 20
Hastelloy C veya Chlorimet 3
Titanyum

Ortama pasifleştirici ilavesi de (örneğin OH^- veya NO^{-}_{2} gibi) oyuk korozyonunun hızını azaltacaktır. Ancak bunların yeterli miktarda ve oyuk korozyonu başlamadan önce uygulanması gereklidir. Korozyon ortamına inhibitör ilavesi bazen faydalıdır, fakat korozyon tamamen durmadıkça bu yol tehlikeli olur. Eğer korozyonu durduramazsa korozyonu hızlandırıcı bir etki gösterebilir.

3.5. TANELERARASI KOROZYON

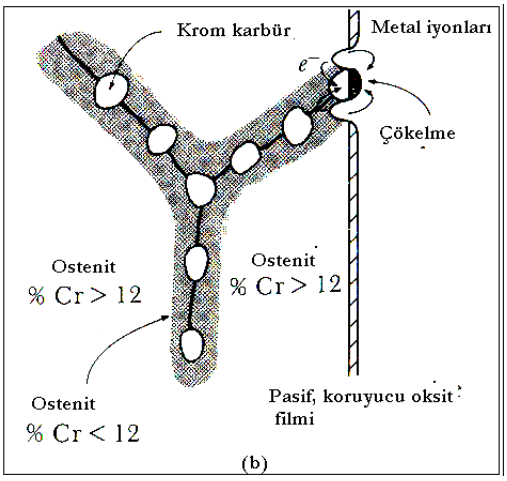
Kristallerin birbirine bağımlılığının azalması yolu ile tane sınırları boyunca oluşan bir korozyon türüdür. Saf metallerde tane sınırları, tane içlerine göre daha kolay korozyona uğramaktadır. Metallerin dağlanması sırasında bunu görmek mümkündür. Tane sınırlarının dağlayıcılardan tane içlerine göre daha hızlı bir şekilde etkilenmesi, sınırlarda atom yoğunluğunun tane içlerine göre çok daha düşük, buna karşılık enerjilerin kırık bağlardan ve oluşan farklı fazlardan dolayı daha yüksek olmasındandır. Bu yüksek yüzey enerjisi tane sınırlarında korozyon oluşumunu hızlandırmaktadır.

Taneleraası korozyonun esas nedeni, tane sınırı bölgesi ile tane içindeki konsantrasyon farkından dolayıdır. Ferritik veya östenitik paslanmaz çeliklerin uygun olmayan ısıl işlemlerinden dolayı yeni fazlar oluşması ile tane sınırları korozyona karşı daha hassas olur. Malzemenin belli sıcaklık ve sürede korozyona daha duyarlı olmasına neden olan ısıl işlem *hassaslaştırma ısıl işlemi* olarak bilinir. Özellikle yüksek sıcaklıkta tek fazlı, düşük sıcaklıkta ise çift fazlı malzemelerin oda sıcaklığına yavaş soğutulması sırasında tane sınırlarında oluşan çökeltilerden kaynaklanan kompozisyon farkından dolayı oluşur. Bilindiği gibi tane sınırları çökelti ve segregasyon oluşum bölgeleridir ve bu bölgeler tane içleri ile hem fiziksel hem de kimyasal bileşim olarak farklıdır. Taneleraası korozyonda, tane

içlerinde herhangi bir korozif etki olmazken, tane sınırlarının veya civarının seçici olarak çözüldüğü görülür. Tane sınırları bölgesi potansiyeli ile, tane sınırında oluşan çökelti ve intermetalik fazlar veya impuriteler arasındaki potansiyel birbirinden farklıdır. Bu çökeltiler bazı malzemelerin yüksek sıcaklığa tabi tutulmaları durumunda (üretim, fabrikasyon ve kaynak gibi) özellikle tane sınırlarında tercihli olarak çökelirler. Taneleraras korozyon birçok malzemede belli ortamlarda olmasına rağmen özellikle östenitik paslanmaz çeliklerde, östenit alanına kadar tavlama durumunda oluşur. Ayrıca alüminyum-bakır alaşımlarında ve çinko alaşımlarında görülen bir korozyon türüdür.

Tane sınırı korozyonu olarak da bilinen taneleraras korozyonunun en belirgin özelliği, çok küçük ağırlık kaybına karşın, korozyon hızının tane sınırlarına yakın bölgelerde daha fazla olmasıdır. Bu şekilde parçalar kısa sürede tüm kesit alanı boyunca korozyona uğrayarak bozulmalarına sebep olur. Taneler bütünlük ve şekillerini korurlarken taneleraras bağ bozulmaya uğrar. Bozulma çok şiddetli olur. Mesela taneleraras korozyon ile bozulan östenitik krom-nikelli çeliği parmaklar arasında ezerek toz haline getirmek mümkündür. Buna karşın parçanın dış görünümü ve ölçülerinde önemli bir değişiklik görülmez.

Taneleraras korozyon karbür çökelmesi ile önemli ölçüde krom kaybeden tane sınırları asıl krom zenginliğini koruyan tane işleri yanında anodik tutuma geçerek hızla çözünürler. Şekil 3.23'te östenitik paslanmaz çelikte krom karbür çökeltilerinin oluşumu neticesinde ortaya çıkan tane sınırı korozyonu görülmektedir.



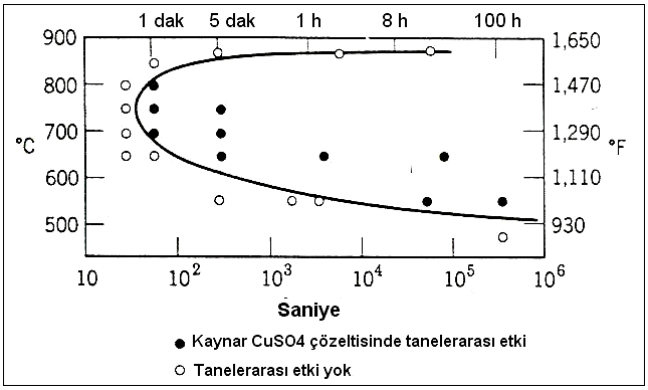
Şekil 3.23. Östenitik paslanmaz çelikte tane sınırlarında krom karbürlerin çökelmesi neticesinde tane sınırlarının (koyu bölge) anodik tavır sergileyerek korozyona uğraması.

Kaynak sırasında veya diğer yüksek sıcaklık uygulamalarında tane sınırlarında karbürler oluşur, bu nedenle tane içi ve tane sınırı kompozisyonu değişir ve korozyon meydana gelir.

3.5.1. Östenitik Paslanmaz Çeliklerde Tanelerarası Korozyon

18-8 paslanmaz çelik bir çok durumda tanelerarası korozyona uğrar. Bu bozulma, malzemenin çok iyi özellik göstermesi beklendiği ortamlarda da olmaktadır. Malzeme, 510-787°C'ye kadar tavlandığı zaman tanelerarası korozyona çok duyarlı olur ve korozyona uğrar. Bu sıcaklık bazı kaynaklara göre 400-870°C aralığındadır. Malzemenin etkilenme derecesi, sıcaklık ve bekletilme süresine bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta birkaç dakikada korozyona hassaslaşan metalin daha düşük sıcaklıklarda birkaç saat bekletilmesi gerekir. Şekil 3.24'te bu durum şematik olarak gösterilmektedir.

Tanelerarası korozyonun hemen hemen herkes tarafından kabul edilen teorisi; tane sınırlarının krom kaybetmesi temeline dayanmaktadır. Adi çeliklere krom ilavesi bir çok ortamda korozyon dayanımını artırmaktadır. Genellikle paslanmaz çelik elde etmek için %10'dan fazla krom ilavesi gerekmektedir. Eğer krom seviyesi bu orandan aşağı ise malzemenin korozyon dayanımı adi çeliklerinkine benzemektedir.



Şekil 3.24. İçerisinde%18,2 Cr, % 11 Ni, % 0,05 C ve %0,05 N ihtiva eden paslanmaz çelikte sıcaklık ve zamanın malzemenin tanelerarası korozyona karşı hassaslaşmaya etkisi.

Bilindiği gibi krom, paslanmaz çeliğin korozyon dayanımını artırmaktadır. Çeliğe krom ilave edildiği zaman belli sıcaklıklarda krom karbonla birleşerek $Cr_{23}C_6$ bileşiğini oluşturur. Bu çökeltiler özellikle karbon oranın % 0,02 den fazla olduğu zaman oluşmaktadır. Oluşan çökeltiler ısıl işlem sırasında duyarlı sıcaklık aralığında kromun katı çözeltiden difüzyon yolu ile ayrılarak tane sınırlarında

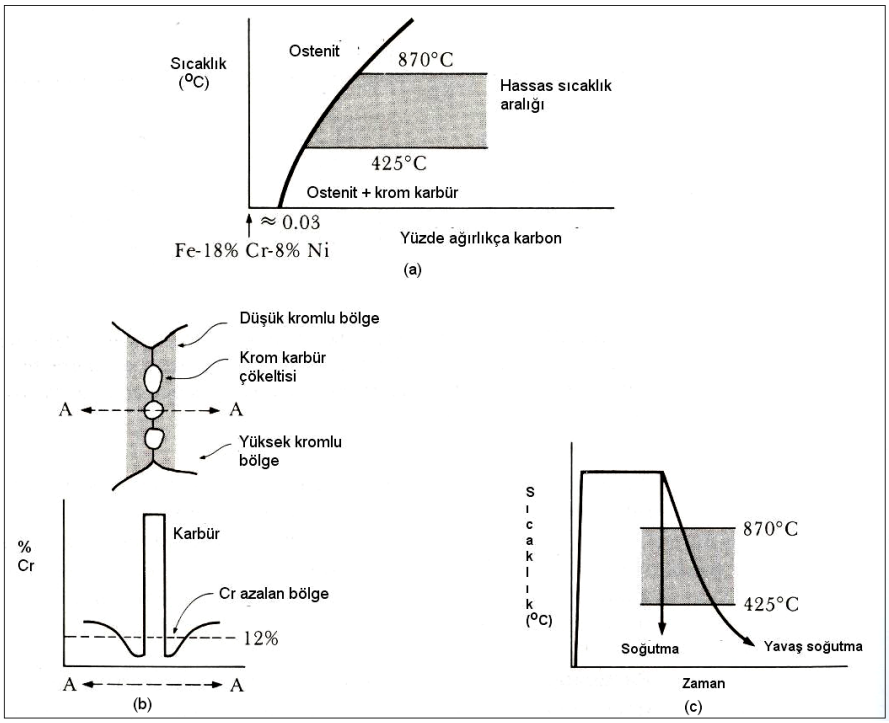
teşekkül etmesi ile olur. Östenitik paslanmaz çeliklerde söz konusu sıcaklık aralığında numune bir müddet tutulacak olursa bu $Cr_{23}C_6$ bileşiği tane sınırlarında çökelerek ayrılır. Bu şekilde tane sınırı ve tane içlerinde kromca bir farklılaşma görülür. Tane sınırlarında çökelmiş bulunan $Cr_{23}C_6$ korozyondan etkilenmezken kromca fakirleşen tane sınırlarına yakın bölgeler korozyonda etkilenirler.

304 tipi 18-8 paslanmaz çelikler genellikle % 0,06-0,008'e kadar karbon içerir. Karbon oranının bu değerlerden fazla olması krom karbür çökeltilerinin daha kolay oluşmasına neden olur. Bu durum Şekil 3.25'te şematik olarak gösterilmektedir.

Bazı durumlarda krom oranı çok düşük değerlere iner, hatta tamamen kaybolur. Bu durumlarda iki farklı metalin teması söz konusu olduğundan korozyon bu bölgelerde görülür. Tane içleri ise korozyona uğramaz.

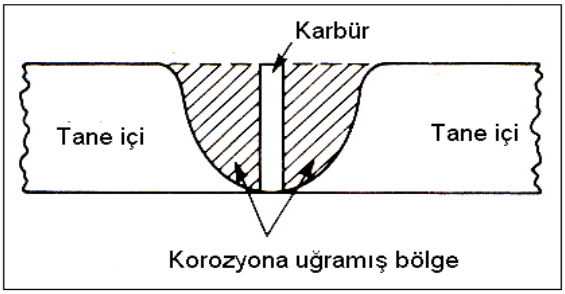
Malzemenin tanelerarası korozyona hassaslaşması büyük ölçüde yapıdaki karbon oranına bağlıdır. İçerisinde % 1 C ihtiva eden 18-8 paslanmaz çelik yaklaşık 600 ° C' de 5 dakika içerisinde korozyona ciddi şekilde hassaslaşırken, içerisinde % 0,06 C ihtiva den aynı alaşım aynı şartlarda daha az hassaslaşır. % 0,03 C bulunduran alaşım ise hemen hemen hiç hassaslaşmaz. Benzer şekilde yapı içerisinde Ni miktarı artıkça hassaslaşma süresi düşer. Ancak Mo ilavesi bu zamanı artırır. Ticari alaşımlarda yüzde birkaç oranında bulunan ve krom nitrür oluşturan azot, tanelerarası korozyon oluşumunda karbon kadar etkili değildir. Bu, muhtemelen oluşan nitrürlerin yapı içerisinde homojen olarak çökelmesinden kaynaklanmakta veya tane sınırlarında adacıklar şeklinde çökelerek korozyon elamanlarının hareketini engellemek suretiyle olmaktadır.

Hassaslaşan paslanmaz çeliklerin fiziksel özelliklerinde ciddi bir değişiklik görülmez. Hassaslaşma ile beraber oluşan karbür çökeltileri az miktarda dayanımı artırır ve sünekliği düşürür. Malzemedeki hasar korozif ortama maruz bırakma ile başlar. Tane sınırlarında görülen korozyon, malzemenin hassaslaşma oranı ve korozif etkiye bağlıdır. Örneğin; hassaslaşmış paslanmaz çelik deniz suyunda haftalar, hatta aylar sonra bozulma gösterirken, kaynayan $CuSO_4.5H_2O$ (13g/l) ve H_2SO_4 (47 ml derişik asit/litre) çözeltileri bozulmayı hızlandırır ve malzeme birkaç saat içerisinde ciddi şekilde korozyona uğrar.

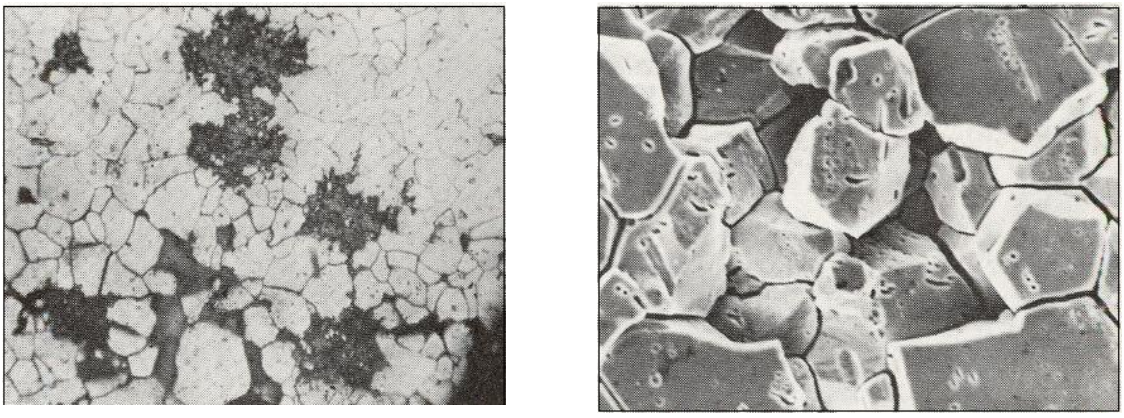


Şekil 3.25. (a) 18-8 östenitik paslanmaz çelikte sıcaklık-karbon oranına bağlı olarak hassas bölge oluşumu, (b) yavaş soğutma neticesinde krom karbür çökelmesi sonucu paslanmaz çeliğin tane sınırı ve civarındaki krom yüzdesi, (c) çözündürme ısıl işlemi ve akabinde hızlı soğutma neticesinde tanelerarası korozyondan koruma.

Duyarlı sıcaklık aralığında karbon, tane sınırlarına kolaylıkla difüze edebilir, ancak kromun hareketi çok daha yavaştır. Malzemeden ince bir katman kesilerek incelenirse aşağıdaki gibi bir görünüm elde edilir. Bu bölge derin ve dar çukur şeklinde gözükür. Kromca fakir olan bu bölge taneleri korur. Bu şekilde kromca fakirleşen bölge hızlı korozyona maruz kalırken tane sınırlarındaki karbür parçacıklarında çok az veya hiç korozyon oluşmaz (Şekil 3.26). Şekil 3.27'de farklı ortamlarda tanelerarası korozyona maruz kalan malzemelerin mikroyapıları görülmektedir.



Şekil 3.26. Tanelerarası korozyonuna uğramış çökelti-metal ara yüzeyinin kesit görünümü.

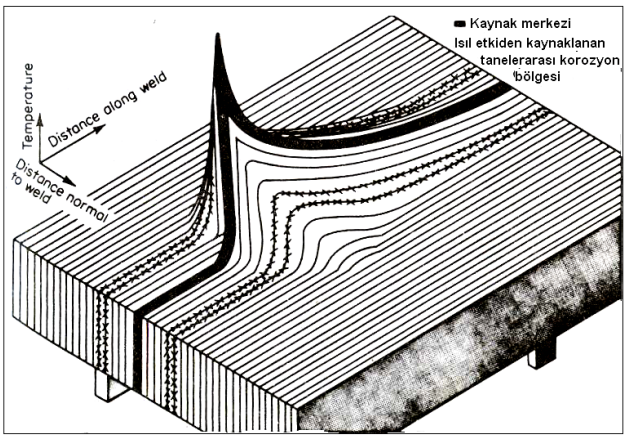


Şekil 3.27.Çeşitli ortamlarda korozyona uğramış malzemelerin görünümleri. (a) Kostik soda ortamında (b) Kaynayan % 65'lik nitrik asit içerisinde 304 tipi paslanmaz çelikte oluşan tanelerarası korozyonun mikroskobik görünümü.

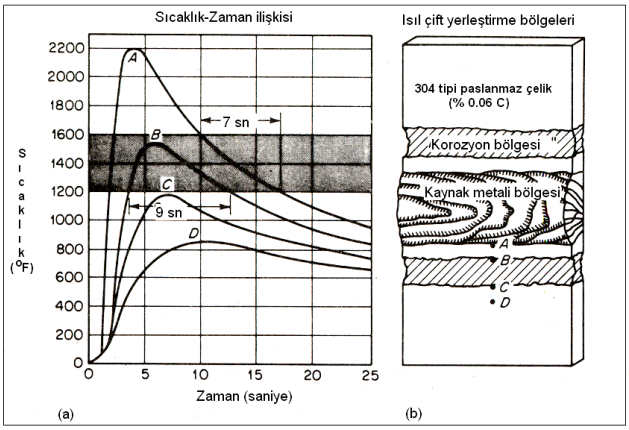
3.5.2. Kaynak Bozulması

Paslanmaz çeliklerin kaynağında tane sınırlarında görülen bozulmalar tanelerarası korozyon bilinmediği zamanlar kaynak hatası olarak bilinmekteydi. Kaynaklı bölgelerde meydana gelen bu bozulma, *kaynak çürümesi* veya *kaynak bozulması* olarak bilinir. Korozyona hassas bu bölgeler, genelde bir bant şeklinde ve kaynak bölgesinden birkaç milimetre uzakta oluşur. Bu bölgenin oluşması için malzemenin duyarlı sıcaklık aralığına kadar ısıtılmış olması gerekmektedir. Şekil 3.28 de böyle bir bölgenin şematik resmi görülmektedir. Şekilde koyu çizgi ile gösterilen kısım kaynağın en sıcak bölgesi olan esas kaynak bölgesini göstermektedir. Şekil üzerindeki en yüksek bölgeler kaynağın yapıldığı noktaları göstermekte, yani kaynak yapılan malzeme üzerinde sıcaklığın yer yer yükselip alçaldığını göstermektedir. En tepe nokta, ergime noktasının üzerinde bir sıcaklığı temsil etmektedir. "x" ile gösterilen hat, duyarlı bölge, yani kaynak hatasının olduğu bölgeyi göstermektedir. Şekil 3.29'da ise kaynak malzemesinin değişik yerlerine yerleştirilen termokopullar sayesinde ölçülen sıcaklıkların zamana göre değişimi görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi B ve C noktaları belli bir süre duyarlı sıcaklık aralığında kalmaktadır. Sıcaklık ve zaman ilişkisi kaynaklanan malzemenin boyut veya kalınlığına, kaynak şekli ve zamanına bağlıdır. Mesela ince bir parça çok kısa bir sürede kaynak yapılabilirken kalın bir plaka bir kaç kaynak dikişi ile ancak kaynaklanabilmekte ve karbür çökeltilerinin oluşumuna sebep olmaktadır. İnce parça ise duyarlı sıcaklık bölgesinde daha kısa süre kaldığı

için çok korozif bir ortam olmadığı taktirde kolay kolay tanelerarası korozyona maruz kalmaz.

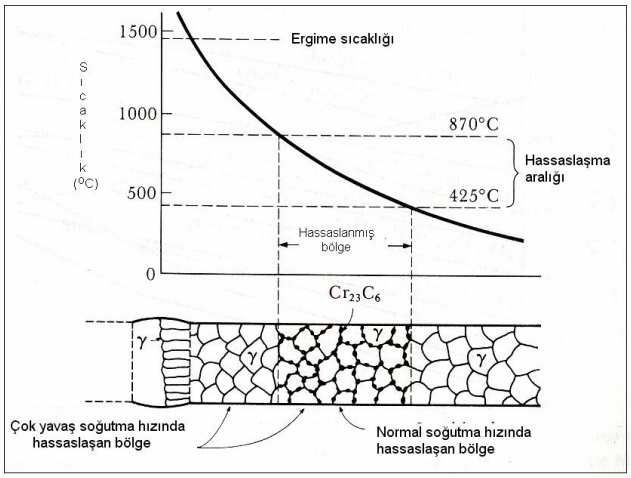


Şekil 3.28. Kaynak sırasında ortaya çıkan termal etki.

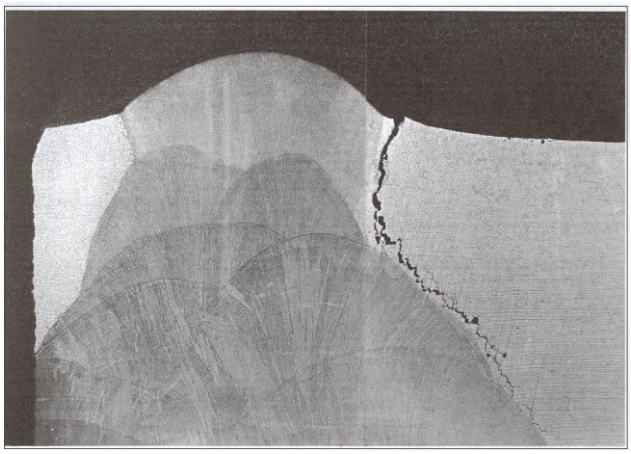


Şekil 3.29. 304 tipi paslanmaz çeliğin elektrik ark kaynak sırasında sıcaklık dağılımı.

Paslanmaz çeliklerin kaynağında zaman ve sıcaklık etkileri göz önünde bulundurularak elektrik ark kaynağı, oksi-gaz kaynaklarına tercih edilir. Elektrik ark kaynağında kısa sürede güçlü bir ısı girdisi olurken, oksi-gaz kaynağında daha uzun sürede ve daha geniş bir alan duyarlılık sınırında kalır. Bu sıcaklık ve süre malzemede karbür oluşumuna neden olur ve malzeme tanelerarası korozyona daha çabuk maruz kalır. Direnç kaynağında numuneler çok kısa sürede kaynak sıcaklığına çıkıp kısa sürede soğuduğu için tanelerarası korozyon hiç oluşmaz. Şekil 3.30'da kaynak sırasında sıcaklığa ve soğutma hızına bağlı olarak korozyona hassas bölgelerin oluşum görülmektedir. Şekil 2.31'de ise 304 tipi paslanmaz çelikte kaynak sonrası hassaslaşan bölgede gerilmeden dolayı oluşan çatlama görülmektedir.



Şekil 3.30. Östenitik paslanmaz çeliğin kaynağında karbür çökelmesi ve çeliğin tanelerarası korozyona hassas hale gelmesi. Kaynaktan sonra hızlı ve yavaş soğuma durumunda hassaslaşan bölgelerde korozyon görülür.



Şekil 3.31. 304 tipi paslanmaz çelikte kaynak sırasında oluşan hassas bölgede gerilme korozyon çatlağı oluşumu.

3.5.3. Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Korozyona Karşı Kontrolü

Östenitik paslanmaz çeliklerde oluşan tanelerarası korozyonu minimuma indirmek için beş önemli metot vardır. Bunlar:

- Yüksek sıcaklık çözelti ısıl işlemi,
- Karbür yapıcı alaşım elemanları ilave etmek (dengeleyiciler),
- Karbon oranını % 0,03 ten düşük tutmak,
- Yüksek kromlu çelik kullanmak,
- Hassas sıcaklık aralığından kaçınmak.

Yüksek sıcaklık çözelti ısıl işlemi: Bu metotta paslanmaz çelik 1065-1120 °C (1950-2050 °F) sıcaklığa kadar tavlanır ve daha sonra hızlı bir şekilde su ile

soğutulur. Bu sıcaklıkta krom karbürler çözünür ve daha homojen bir alaşım elde edilir. Birçok paslanmaz çelik malzeme bu şekilde tedarik edilir. Fabrikasyon veya montaj sırasında malzemeye kaynak işlemi yapılmışsa, kaynak bozunumunu önlemek için numune hızlı bir şekilde soğutulmalıdır. Çözelti ısıl işlemi özellikle kaynak işlemi sonunda tavsiye edilmektedir. Bu metotta çabuk soğutma önemlidir. Şayet yavaş soğuma olursa malzemede tanelerarası korozyon oluşma ihtimali büyüktür.

Karbür yapıcı alaşım elemanları ilave etmek (dengeleyiciler): Bu metotta güçlü karbür yapıcılar veya dengeleyici olarak bilinen kolombiyum, (kolombiyum + tantalyum) ve titanyum kullanılarak 347 tipi ve 321 tipi paslanmaz çelikler elde edilir. Bu elementlerin karbona olan ilgileri kromdan daha fazla olduğu için yeterli miktarda ilaveleriyle çelik içerisindeki bütün karbonu bağlarlar. Bu şekilde kararlı hale getirilen çeliklerde duyarlı sıcaklık aralıklarında krom karbür oluşumu engelleneceğinden, tanelerarası korozyona maruz kalmadan kullanılmaları mümkün olacaktır. Bu malzemelere *kararlılaştırılmış kalitede çelikler* denir (örneğin 312, 347 ve 348 tipi paslanmaz çelikler). Bu çelikler ciddi korozyon tehlikesi olmadan kaynaklanabilirler. Tanelerarası korozyona karşı 675 °C civarında optimum dayanım; yaklaşık 900 °C civarında birkaç saat ön dengeleme ısıl işlemi ile elde edilebilir.

Karbon oranını % 0,03 ten düşük tutmak: Karbon oranının % 0.03 den (304 L tipi) daha aşağı çekilmesi durumunda tanelerarası korozyonu oluşturacak miktarda karbür oluşmayacaktır. Bu çok düşük karbon içeren çelik "*ekstra düşük karbon*" çeliği olarak bilinmektedir.

Yüksek kromlu çelik kullanmak: Yüksek krom içeren paslanmaz çelik kullandığında, yüksek sıcaklıkta krom karbür oluşsa dahi malzeme içerisindeki krom kritik oran olan % 12'nin altına düşmeyeceği için problem oluşmayacaktır.

Hassas sıcaklık aralığından kaçınmak: Üretim veya montaj sırasında kritik sıcaklık aralığı olan 400-870 ^{o}C sıcaklından kaçınmak tanelerarası korozyon oluşumunu engelleyecektir.

3.5.4. Diğer Alaşımlarda Tanelerarası Korozyon

Bazı yüksek dayanımlı alüminyum alaşımları da tanelerarası korozyona karşı duyarlıdır. Bu alaşımlar özellikle yaşlandırma veya diğer bir değişle çökelme sertleşmesi uygulanabilen Al alaşımlarıdır. Yaşlandırma sertleşmesi gösteren ve

içerisinde yaklaşık % 4,5 Cu ihtiva eden Al alaşımları (duralimin) yapı içerisinde $CuAl_2$ partikülleri nedeniyle yüksek mekanik özellikler gösterir. Ancak çökeltilerin olduğu bölgelerin civarında Cu azalması nedeniyle farklılaşan kimyasal bileşim, potansiyel farkına ve neticede korozyon oluşumuna sebep olur. Diğer Al alaşımlarında oluşan $FeAl_3$, Mg_5Al_8, Mg_2Si, $MgZn_2$, $MnAl_6$ gibi tane sınırlarında veya kayma doğrultuları boyunca oluşan çökeltiler, taneleraras korozyona yola açar. Fakat bunlar benzer özellik göstermelerine karşın fazla tehlikeli değildir.

Yüksek mukavemetli Al alaşımlarının üretimi sırasında uygulanan ısıl işlem, taneleraras korozyon açısından çok önemlidir. Örneğin 490 ^oC civarında yaklaşık 60 dakika süreyle çözeltiye alma işleminin ardından 35 saniye süreyle suda soğutulan 2024 alaşımı, oda sıcaklığında yaklaşık 100 saat sonunda tabi olarak yaşlandırıldığında taneleraras korozyona duyarlı olmayan bir malzeme elde edilir.

2xxx serisi Al alaşımlarında tane sınırlarının her iki yanında ince bir hatta Cu azalması meydana gelir. 5xxx serisi alaşımlarda Mg_2Al_3 tane sınırlarında sürekli hat şeklinde oluştuğunda anodik etki yapar. Cu içermeyen 7xxx serisi alaşımlarda anodik çinko ve Mg içeren bileşenler tane sınırlarında oluşur. Cu içeren 7xxx serisi Al alaşımında ise tane sınırları civarında Cu azalması görülür. 6xxx serisi alaşımları bu tür korozyona dayanıklılığı ile bilinir ancak çok etkili korozif ortamlarda çok az korozyon görülebilir.

Çinko alaşımlarında katılaşma sırasında alüminyum, kalay elementlerinin tane sınırında segregasyonu sonucu bu bölgeler tane içlerine anodik etki yaparak korozyona uğrarlar.

Ferritik alaşımlarda yoğun krom karbür oluşması neticesinde taneleraras korozyona karşı hassaslaşır. Numune içerisindeki yüksek krom oranı ve ferrit içerisinde kromun hızlı difüzyonu, oluşan karbürlerden kaynaklanan problemi elimine eder. Ferritik paslanmaz çeliklerde hassaslaşma 925 ^oC'nin üzerinde olur ancak 650-815 ^oC sıcaklıklar arasında kısa süreli ısıl işlem korozyon dayanımını artırır. Bu ısıl işlem östenitik paslanmaz çeliklere uygulanan ısıl işlemden oldukça farklılık gösterir. Ancak etkili korozif ortamlarda benzer tavır sergilerler.

Ferritik çeliklerin kaynağında hassasiyet hemen kaynağa bitişik esas metalde ve kaynak metalinde görülür. Östenitik çeliklerde ise hassaslaşma kaynak metalinin birkaç milimetre uzağına meydana gelir. Ferritik paslanmaz çeliklerle ostenitik

paslanmaz çelikler tanelerarası korozyon açısından karşılaştırıldığında ister düşük kromlu, ister yüksek kromlu olsun (% 16-28) ferritik çelikler daha iyi dayanım gösterirler. Östenitik çeliklerde olduğu gibi karbon oranı düşürülmek suretiyle dayanımı artırılabilir, ancak karbon miktarını oldukça düşük tutmak gereklidir. 430 tipi ferritik paslanmaz çelik %0,009 C içermesine rağmen halâ tanelerarası korozyona hassastır.

Martensitik paslanmaz çelikler yapılarında genellikle düşük krom (% 11-12) ihtiva ettiklerinden tanalerarası korozyona karşı dayanımları iyidir.

3.6. SEÇİCİ (SELEKTİF) KOROZYON

Seçici korozyon, alaşım elementlerinden veya fazlarından birinin korozyona uğrayarak ayrılmasıdır. Genelde galvanik seride birbirinden çok uzak metallerin bir arada bulunması durumunda daha çok fazla görülür. En yaygın örneği pirinçten çinkonun ayrılmasıdır. Bu olaya "*dezinfikasyon*" veya "*çinko kaybı*" denir. Benzer olay diğer alaşımlar için de geçerlidir. Yapıdan Al, Fe, Co, Cr veya diğer alaşım elementleri ayrışır. Mesela altın-gümüş alaşımı seyreltik nitrik asit çözeltisi içine daldırıldığında gümüşün çözündüğü ve geriye sadece altının kaldığı görülür. Bakır çinko alaşımlarında çinko azalması veya dökme demirlerde matrisin çözünümü ve oluşan grafitleşme olayı da bu tür korozyona örnek olarak verilebilir.

Seçici korozyona uğrayan malzemenin mekanik özelliklerinde önemli düşmeler görülür. Korozyonun etkili olduğu durumlarda çekme dayanımının indiği kabul edilir. Yapı gözenekli bir hal alır, sertlik ve süneklikte önemli düşme görülür. Mekanik özelliklerdeki bu ciddi düşüşe karşın malzemenin dış görünümünde fazla bir değişiklik görülmez. Bazı durumlarda sadece renk değişimi veya beneklenmeler görülür. Dış görünüşte değişiklik olmaması bozulmanın şiddetinin tahminini zorlaştırır. Bu nedenle korozyona uğrayan malzemede kırılma veya ayrışmalar beklenmedik bir anda meydana gelebilir. Bu nedenle seçici korozyon tehlikeli korozyon türlerinden kabul edilir. Çizelge 3.6'da seçici korozyona sebep olan alaşım-çevre ilişkisi verilmiştir.

Çizelge 3.6. Alaşımın bozulmasına ve bazı alaşım elementlerinin ayrışmasına sebep olan alaşım-çevre ilişkisi.

Alaşım	**Ortam**	**Ayrılan element**
Pirinç	Su (özellikle durgun ortamlarda)	Çinko (dezinkifikasyon)
Gri dökme demir	Toprak, su	Demir (grafit korozyonu)
Alüminyum bronz	Hidro florik asit, klor iyonu ihtiva eden asitler	Alüminyum
Silisyum bronz	Yüksek sıcaklıkta buhar ve asidik ortamlar	Silisyum
Kalay bronzu	Sıcak tuzlu su veya buharı	Kalay
Cu-Nikel	Yüksek ısı veya düşük su akışı (rafine yoğunlaştırıcı boruları)	Nikel
Cu-Au (tek kristalli)	Demir III tuzu	Bakır
Monel	Hidro florik ve diğer asitler	Bazı asitlerde Cu, bazılarında Ni
Au alaşımı (Cu veya Ag'li)	Sülfat çözeltisi, ter veya salya	Bakır, gümüş
Yüksek Ni alaşımları	Ergiyik tuz	Cr, Fe, Mo, W
Orta ve yüksek karbonlu çelikler	Oksitleyici ortamlar, hidrojen (yüksek sıcaklıkta)	Karbon (dekarbürizasyon)
Fe-Cr alaşımları	Yüksek sıcaklık oksitleyici ortamlar	Krom (koruyucu bir tabaka oluşturur)
Ni-Mo alaşımları	Oksijen (yüksek sıcaklıklarda)	Mo

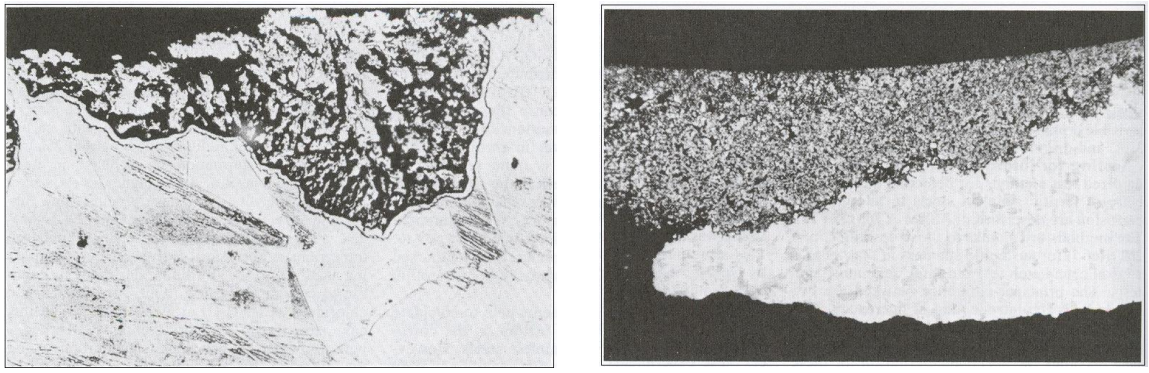
3.6.1. Bakır Çinko Alaşımlarının Tutumu (Çinko Kaybı)

Genellikle % 15'in üzerinde çinko ihtiva eden Cu-Zn alaşımlarında görülür. Pirinçte çinkosuzlaşma, çinkonun yapıdan ayrılarak geriye gözenekli, zayıf mekanik özellikli, bakır veya bakır oksit bırakmasıdır. Yapılan analizlerde genelde %90-95 Cu, % 5-10 bakır oksit kaldığı tespit edilmiştir.

Bilinen adî sarı renkli pirinç yaklaşık % 30 çinko, % 70 bakır ihtiva eder. Çinko kaybı olan, yani korozyona uğrayan numune kırmızı renk alır ve çıplak gözle rahatlıkla fark edilebilir. Pirinçte oluşan seçici korozyonda, çinko ve bakırın beraber çözündükleri, ancak çinko iyonları ortamda kalırken daha soy olan bakır iyonlarının indirgenerek yeniden metalik duruma geçtiği kabul edilir. Bu esnada çinko tamamen çözünür ve ortama karışır. Bakır-çinko alaşımlarında korozyondan sonra geriye bakır ve korozyon ürünlerinin oluşturduğu gözenekli yapı kalır. Korozyon neticesinde sarı renkli pirinç yerini kızıla terk eder.

Genelde iki tür çinko fakirleşmesi vardır. Bunlar homojen dağılımlı veya katman tipi diğeri ise bölgeseldir. Bölgesel korozyonda malzemede belirli bir bölge korozyona uğrarken etrafı ya hiç korozyona uğramaz veya çok az etkilenir. Şekil 3.32'de bölgesel tipi ve homojen korozyona maruz kalmış malzemelerin durumları gösterilmektedir.

Homojen dağılımlı çinko kaybı, çinko miktarı yüksek olan pirinç malzemelerde görülür. Genelde, korozyon ürünlerinin tamamen çözünür olduğu ortamlarda ortaya çıkar. Buna karşılık çinko miktarı düşük olan pirinçler nötr, bazik veya hafif asidik ortamlarda bölgesel korozyona uğrar. Bu tür korozyona uğrayan malzeme yüzeylerinde kırmızı lekeler oluşur. Yüzeyde çökelen boşluklu inorganik maddeler, pirincin kimyasal bileşimi ve içyapısında mevcut farklılıklar leke türü çinko kaybını kolaylaştırırlar. Ayrıca sıcaklık çözünmeyi hızlandırıcı etki yaparken, ortamın akış hızı ters etki yapmaktadır. Durgun ortamlarda çinko fakirleşmesindeki hızlanmanın nedeni, metal yüzeyinde oluşan birikintilerdir. Bu durum malzemede su damlası korozyonuna benzer bir mekanizma ile çalışır. Çok yüksek miktarda (% 35 gibi) Zn ihtiva eden pirinçlerde zengin çinkolu β fazı oluşur bölgesel seçici korozyon meydana gelir.



Şekil 3.32.(a) Alfa pirinçte (70 Cu-30Zn) 1 M NaCl ortamında 79 gün sonunda bölgesel olarak oluşan gözenekli (koyu bölge) korozyon bölgesi, ve (b) admiral pirincinde ısı değiştirici ortamında oluşan homojen çinko kaybı.

3.6.1.1. Çinko Bozulmasının Mekanizması

Çinkosuzlaşma genelde pirincin uzun süreli yüksek O_2 veya CO_2 ihtiva eden sulu ortamlarda kalmasıyla oluşur. Durgun veya yavaş hareket eden ortamlarda daha çok karşımız çıkar. Düşük asidik ve düşük tuz ihtiva eden ortamlarda oda

sıcaklığında homojen etki görülürken, nötr veya alkali ortamlarda yüksek tuz içeren ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda bölgesel bozulma görülür.

Genelde kabul edilen mekanizmaya göre çinko bozulması üç aşamadan meydana gelir. (1) *Pirinç çözünür,* (2) *Çinko iyonları çözeltiye karışır* ve (3) *Bakır iyonları indirgenerek tekrar metalik duruma geçer.* Burada çinko oldukça reaktif, bakır ise soydur. Saf suda çinko suyun katodik ve indirgenmesi ile yavaş yavaş korozyona uğrarken hidrojen gazı çıkar ve hidroksit iyonları oluşur. Bu sebeple ortamda çinko olmasa da alaşımda çinko ayrışması oluşur. Oksijen olduğu durumda katodik (indirgenme) reaksiyonuna karışır ve korozyonu hızlandırır. Çinko bozulması olan yerde yapılan analizlerde % 90-95 bakır ve bir miktarda bakır oksit olduğu tespit edilmiştir. Oluşan bakır oksidin oranı ortamdaki oksijen miktarına bağlıdır. Çökeltinin gözenekli yapısı nedeniyle çözelti ve pirinç arasında kolay bir iletkenlik sağlanır.

3.6.1.2. Çinko Bozulmasının Önlenmesi

Çinko bozulması çevrenin saldırganlığının (oksijen oranı) azaltılması ile veya katodik koruma metoduyla önlenebilir. Ancak birçok durumda bu metotlar ekonomik değildir. Bunun için korozyona daha az duyarlı malzeme seçimi yapılmalıdır. Kırmızı pirinç (%15 Zn) hemen hemen hiç korozyona uğramaz.

Daha iyi bir pirinç üretmek için ilk adım % 1 kalayın 70-30'luk pirince katılarak admiral metalini elde etmektir. Daha iyi bir malzeme elde edebilmek için α–pirince az miktarda arsenik, antimon veya fosfor inhibitör olarak ilave edilmektedir. Mesela arsenikli admiral malzeme yaklaşık % 70 Cu, 29 Zn, 1 Sn, 0.04 As ihtiva eder. Bu inhibitör elementler malzeme yüzeyinde çökelerek malzemenin çözünmesini önler.

Dezinfikasyon problemi durumunda kırmızı pirinç, ticari bronz, inhibite edilmiş admiral metali ve inhibite edilmiş alüminyum bronzu başarı ile kullanılabilir. Düşük çinko ihtiva eden alaşımların kullanılması istenmediğinde inhibite edilmiş sarı pirinç kullanılır.

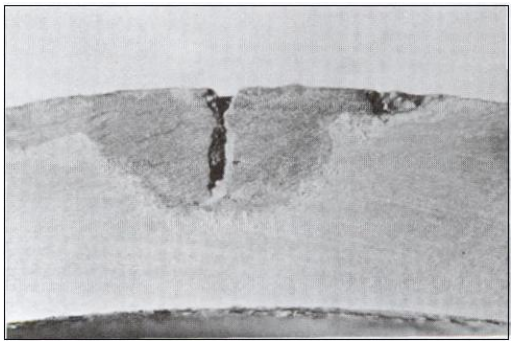
3.6.2. Dökme Demirde Grafitleşme

Pirinç alaşımlarında görülen seçici korozyon kadar olmasa da gri dökme demirlerde de seçici korozyon görülür. Gri dökme demirler bazen çok korozif olmayan ortamlarda seçimli korozyona uğrayabilir. Özellikle toprağa gömülü

borularda görülebilen bir korozyon türüdür. Korozyon neticesinde dökme demirin yüzeyi grafit görünümü alır ve bıçakla kolayca kesilebilen bir hal alır. Bu olay grafitleşme olarak ta adlandırılır. Bilindiği gibi gri dökme demirlerin yapısında ferrit ve lameller halinde grafitler vardır.

Grafitleşmenin nedeni, grafitin demire göre katodik davranması ve bu ikilinin çok etkili bir galvanik hücre oluşturmasındandır. Bu nedenle demir çözünür ve geriye kalan gözenekli malzemede çok miktarda grafit, gözenek ve pas kalmaktadır. Dökme demir metalik özelliklerini ve dayanımını önemli ölçüde yitirir. Fakat malzeme boyutlarında ciddi bir değişiklik görülmez. Malzeme boyutunda herhangi bir değişiklik gözlenmez fakat tehlikeli durum devam edebilir. Malzeme yüzeyi paslı bir görünüm alır ve malzeme özelliklerini yitirir. Dayanımı yitirme miktarı korozyon oranına bağlıdır. Bu olay her zaman meydana gelmez, geldiğinde ise çok yavaş oluşur. Eğer hızlı bir korozyon ortamı mevcutsa, oluşan korozyon homojen dağılımlı korozyona benzer bir durum arz eder. Grafitleşme neticesinde oluşan korozyon Şekil 3.33'te verilmiştir.

Küresel grafitli dökme demirde veya temper dökme demirlerde grafitleşme çok daha az olur. Bunun sebebi grafit küreciklerinin grafit lamellerinin aksine boşluklu bir ağ oluşturması ve aralarında grafit ağı teşekkül etmesindendir. Beyaz dökme demirde grafit bulunmadığından bu tür korozyon söz konusu değildir.



Şekil 3.33 Gri dökme demir boruda etkili grafit korozyonu neticesinde yüzeyde oluşan korozyonun görünümü.

3.6.3. Diğer Alaşımlarda Seçimli Korozyonun Oluşumu

Seçici korozyon sulu ve özellikle asitli ortamlarda uygun şartlar oluştuğunda diğer alaşımlarda da görülür. Hidroflorik (Hf) ve diğer asitlerde alüminyumun alüminyum bronzlarda (tunç) ayrışması ile alaşım fakirleşmesi meydana gelir.

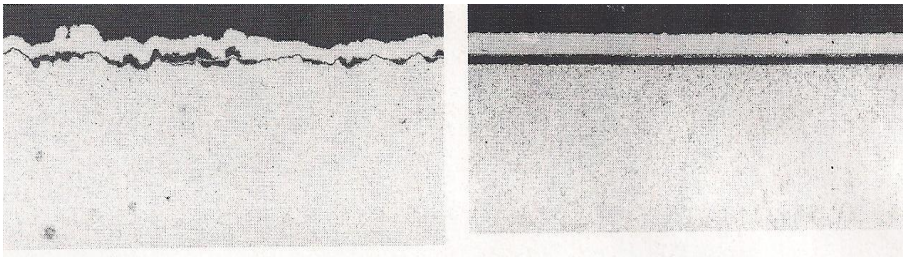
Özellikle %8'den fazla Al ihtiva eden bakır-alüminyum alaşımlarında alüminyum azalması görülür. Genellikle sürekli γ fazı ihtiva eden alaşımlarda bölgesel olarak alaşım azalması görülür.

70Cu-30 Ni alaşımlarında (C71500) çok sık olmamakla beraber 100 ^{o}C civarında durgun ortamlarda ve yüksek bölgesel ısıl akış durumlarında Ni azalması görülür.

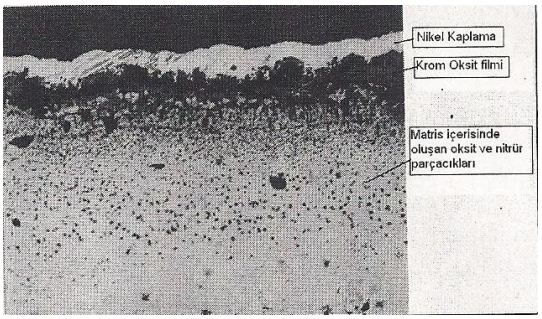
Silisyum-bronzlarda (Cu-Si) silisyum fakirleşmesi ve Cu-W-Cr alaşımlarda kobalt fakirleşmesi olur. Seçici korozyon iki fazlı veya dubleks yapılarda daha fazla olmaktadır. Fakat bazen seçici korozyonun oluşumu faydalıdır. Mesela paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan oksit içerisinde silisyum oranın fazla oluşu pasifleşmenin daha iyi oluşu ve oyuk korozyonuna karşı mukavemetin artımına sebep olur.

3.6.4. Yüksek Sıcaklıkta Seçimli korozyonun Oluşumu

Paslanmaz çeliğin yüksek sıcaklıkta düşük oksijen ortamında oksitlenmesi sırasında kromun seçimli olarak oksitlendiği bilinmektedir. İçerisinde % 5 alüminyum ihtiva eden ferritik süper alaşımlarda yine benzer ortamlarda alüminyumun seçimli olarak oksitlenmesi neticesinde yüzeyde ince Al_2O_3 filmi oluşturmaktadır (Şekil 3.34). Oksijene ilgisi fazla olan elementler veya başka bir deyişle oksitlenmek için yüksek serbest negatif enerjiye sahip olan elementler daha fazla oksitlenerek seçimli korozyon oluşumuna sebep olurlar. Fakat özellikle yüksek sıcaklıkta nikel esaslı süperalaşımlarda oksitlenme sırasında yüzeyde Cr_2O_3 film oluşması durumunda oksit filminin hemen altında malzeme yüzeyine yakın bölgelerde seçimli korozyon neticesinde krom azalması olmaktadır. Bu azalma, nikel esaslı alaşımlardan MA 754'te (Ni-Cr-Al) 1200°C de 100 saat sonunda %20 den %10'lara düşmekte, 430 tipi paslanmaz çelikte ise%17 den %11'e kadar düşmektedir. Cr azalması olan bu bölgelerde malzemede gözenekler oluşmakta (Kirkendall etkisinden dolayı) ve görünüm oyuklu korozyon görüntüsüne benzemektedir. Şekil 3.35'te %98 azot %2 oksijen ortamında Fe-Cr-Al alaşımının (MA 956) yüzeyinde oluşan Cr_2O_3 filmi ve yüzeyin hemen altında oluşan oksit ve nitrür parçacıkları görülmektedir.



Şekil 3.34. Fe esaslı PM2000 süperalaşımında 1200 ^{o}C'de 100 saat sonunda yüzeyde seçimli olarak oluşan Al_2O_3 filmi (a) pürüzlü yüzeyde kırılmış oksit filmi, (b) düzgün yüzeyde oluşan koruyucu oksit filmi.



Şekil 3.35. %98 N_2-%2 O_2 ortamında Fe-Cr-Al alaşımının (MA 956) yüzeyinde oluşan Cr_2O_3 filmi ve yüzeyin hemen altında oluşan oksit ve nitrür parçacıkların görünümü

3.7. EROZYONLU KOROZYON

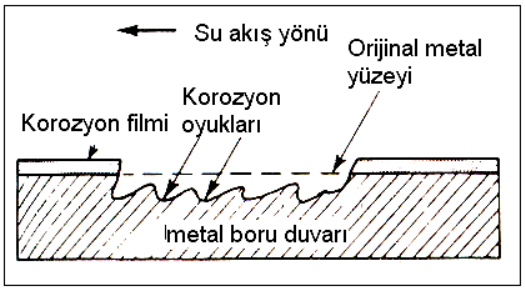
Malzeme yüzeyi ile ortam arasındaki hız farkından dolayı oluşan bozulma türüdür. Birçok durumda işlem veya soğutma sırasında boru içerisinden akışkan sıvı geçer. Bu işlemlerin daha hızlı ve ekonomik olması için akışkanın mümkün olduğunca hızlı hareketi istenir. Bazı durumlarda ise durgun akış tercih edilir.

Erozyonlu korozyon, akışkan ortamlarda durağan ortamlara oranla metal kaybının önemli ölçüde artması ile oluşur. Malzemenin et kalınlığında azalma görülür ve iç basıncı karşılayamayacak duruma geldiğinde çatlaklar şeklinde kendisini gösterir. Bu korozyon türü özellikle sıvı taşıyan borularda görülür. Metal kaybı, metalin iyonlarına dönüşmesi ve yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin ortama karışması ile gerçekleşir. Birçok durumda erozyonlu korozyon beklenmedik kısa bir süre içerisinde kendisini gösterir. Bunun nedeni, korozyon testlerinin genelde durgun ortamlarda yapılması ve erozyon etkisinin göz önüne alınmamasından dolayıdır.

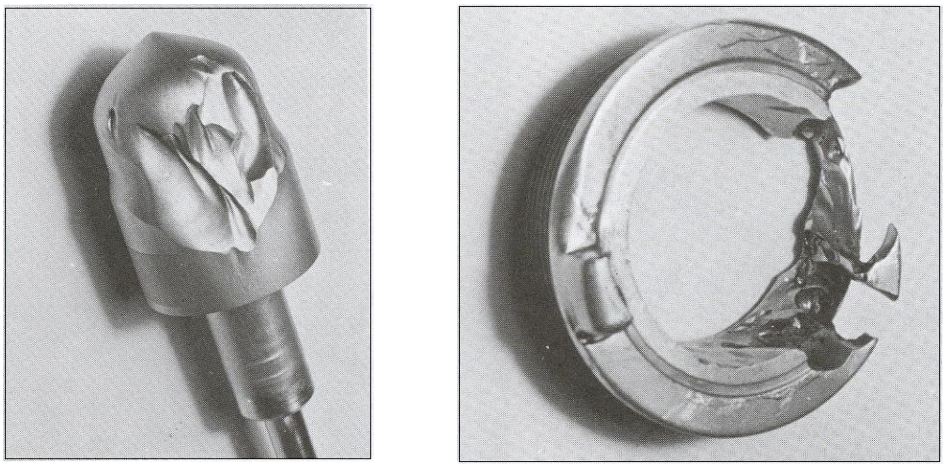
Tipik olarak çelik boru içerisinde su akışı 1.2 m/s, bakırda 1,5 m/s ve paslanmaz çelikte 7,5-9,0 m/s olmalıdır. Akış çoğu zaman boru, vana veya diğer bağlantı elemanları ile sınırlandırılır. Şayet akışkan 2,5-3 m/s hızla akıyorsa düşük karbonlu çeliklerde ciddi erozyonlu korozyon oluşur. Bu malzemede akış hızının 1,2 m/s'nin altına çekilmesi gereklidir. Alternatif olarak paslanmaz çelik kullanılabilir veya boru çapı artırılarak akış hızı düşürülebilir.

Bir çok metal ve alaşımı erozyonlu korozyona karşı duyarlıdır. Özellikle yüzey filmlerinin bozulması neticesinde malzemede korozyon görülür. Bu malzemelere örnek olarak; Al, Pb ve paslanmaz çelik verilebilir. Erozyonlu korozyon, yüzey filminin bozulması veya aşınması durumunda hızlı bir şekilde malzemeye etki eder. Cu ve kurşun gibi yumuşak ve kolayca mekanik etkilere maruz kalan metaller, erozyonlu korozyona karşı daha duyarlıdır. Gaz ortamları, sulu çözeltiler, organik sistemler ve sıvı metaller gibi birçok korozif ortam, erozyonlu korozyon oluşumu için müsaittir. Örneğin; sıcak gazlar metali oksitleyebilir ve basınçla püskürtme durumunda, metal yüzeyindeki tabakaya zarar vererek korozyon oluşumunu hızlandırır. Sıvı içerisindeki katı parçacıklar metal yüzeyini tahrip ederek erozyonlu korozyon oluşumuna katkı sağlar.

Erozyonlu korozyonda sıvının malzeme yüzeyi ile hızlı teması neticesinde malzeme yüzeyinde gerilme sertleşmesi şeklinde lokal deformasyonlar görülür. Bu bölgelerde metal kaybı daha hızlıdır. Aslında erozyonlu korozyonda hem kimyasal, hem de mekanik etki aynı anda malzeme üzerinde etkili olur. Mekanik veya kimyasal etkiden hangisinin daha etkin olduğu, ortam şartlarına bağlıdır. Erozyonun aşındırıcı etkisi nedeniyle korozyon sırasında oluşan korozyon ürünleri, mekanik etki yapmaktadır. Bozulan yüzeylerin görünümleri genelde akım yönü doğrultusunda yumuşak engebeler şeklinde oluşur ve fazla derin değildir (Şekil 3.36). Korozyon durumuna göre çatlak, yiv veya oyuk şeklinde de oluşabilir. Erozyon etkisi yüksek akma hızlarında, türbülans ve çarpma olaylarının fazla olduğu durumlarda çok daha şiddetli olur. Kısaca hareketli sıvılarla temas eden bütün metal ve alaşımları korozyona uğrayabilir. Bunlara örnek olarak; gaz ve sıvıların taşınmasında kullanılan boru hatları, pompa gövdesi ve kanatları, ısıtıcı ve yoğunlaştırıcı gibi boru sistemleri, T'ler, dirsekler, vanalar, türbin kanatları verilebilir. Şekil 3.37 ve 3.38'de erozyonlu korozyona maruz kalmış malzemelere örnek verilmiştir



Şekil 3.36. Boru içerisinde erozyonlu korozyona maruz kalan bölgenin görünümü.



Şekil 3.37. Sertleştirilmiş paslanmaz çelik karıştırıcı uç ve yatağın bulamaç içerisinde erozyonlu korozyona maruz kaldıktan sonraki görünümü.



Şekil 3.38. Ateş kazanının çıkışına yerleştirilen boru parçalarının parçacık ihtiva eden baca gazlarının hızlı hareketi neticesinde oluşturduğu erozyonlu korozyon.

3.7.1. Oluşum Düzeni ve Diğer Etkenler

Durağan ortamlarda yeterli korozyon direncine sahip olan malzemelerin hemen hemen tamamı erozyonlu korozyona karşı belli ölçüde duyarlılık gösterir. Korozyon dayanımının düşmesi, özellikle koruyucu yüzey filminin herhangi bir sebeple hasara uğraması veya uzaklaşması neticesinde oluşur. Yüzey filminin bozulduğu bölgelerde metal aktif duruma geçerek hızlı bir şekilde korozyona uğrar. Korozyon şiddeti, ortamda bulunan parçacıklara bağlı olmakla beraber özellikle sıvının akışı veya metal ile sıvının birbiri ile temas hızına bağlıdır. Temas veya akış hızı, belirli kritik değeri aştığında korozyon etkinliği de artar.

Aslında hızın artışı, korozyon mekanizması üzerine yapacağı etkiye bağlı olarak artırabilir veya azalabilir. Örneğin; akışkan hızı metal yüzeyi ile O_2, CO_2 veya SO_2 gibi ortamların temasını artırarak yüzey filminin azalmasına sebep olmak suretiyle iyon difüzyonunu artırarak korozyonu hızlandırabilir.

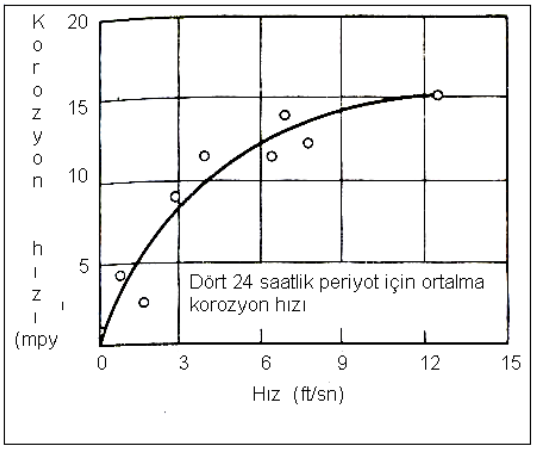
Dumanlı nitrik asit içerisinde alüminyum hızla korozyona maruz kalırken, 347 tipi paslanmaz çelikte korozyon hızı yavaşlamıştır. Şekil 3.39'da artan akış hızına bağlı olarak alüminyumun korozyonu verilmiştir. Dumanlı nitrik asit içerisinde alüminyum yüzeyinde alüminyum nitrat ve alüminyum oksit filmleri oluşur. Düşük akımlarda hiç korozyon olmazken, 1-4 ft/s gibi hızlarda akış, nitrat filmini uzaklaştırırken daha sağlam olan ve alttaki metale sıkıca yapışan oksit filmini kaldıramaz. Hızın 4 ft/s üzerinde olması durumu ise oksit filminin büyük ölçüde tahrip olmasına ve malzemenin hızla erozyonlu korozyona maruz kalmasına sebep olur.

Şekil 3.40'da hızın artışına bağlı olarak 347 tipi paslanmaz çelikte korozyon azalması görülmektedir. Durgun şartlarda bu çelik nitrik asit içerisinde katodik reaksiyon ürünü olarak nitrik asit oluşturduğu için malzeme oto katalitik olarak korozyona uğrar. Metal yüzeyinde oluşan nitrik asidin, hızın artırılması ile yüzeyden uzaklaşması korozyon problemini ortadan kaldırır.

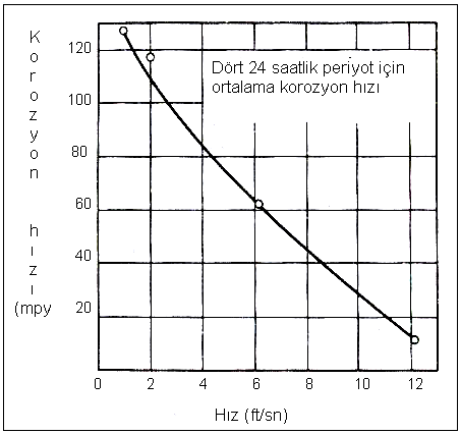
Birçok paslanmaz çelik deniz suyunda veya klorlu ortamlarda aralık ve oyuk korozyonuna duyarlı hale gelir. Ancak bu malzemeler durgun olmayan deniz suyu ortamlarında başarı ile kullanılır. Bu durumda sıvının veya metalin hareketi, yüzeyde çökelti oluşmasını engellediği için oyuk oluşumunu geciktirir.

Çizelge 3.7'de bazı malzemelerin deniz suyunda hıza bağlı olarak korozyon hızları verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi çeşitli metaller deniz suyunda düşük

akım hızlarında korozyondan fazla etkilenmezken, yüksek hızlarda korozyondan ciddi şekilde etkilenirler.



Şekil 3.39. 3330 Al alaşımının beyaz dumanlı nitrik asit içerisinde 108 ^{o}F'de erozyonlu korozyonu.



Şekil 3.40. 317 tipi paslanmaz çeliğin beyaz dumanlı nitrik asit içerisinde 108 ^{o}F'de erozyonlu korozyonu.

Çizelge 3.7. Deniz suyuna maruz bırakılan metallerde akış hızının korozyona etkisi.

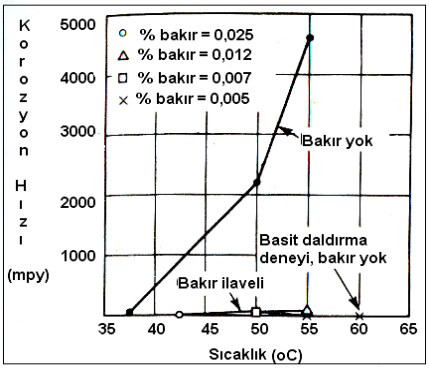
	Korozyon hızı mdd[⊗]		
Malzeme	*1ft/s**	*4ft/s***	*27 ft/s****
Düşük karbonlu Çelik	34	72	254
Dökme demir	45	-	270
Silisyum bronzu	1	2	343
Admiral bronz	2	20	170
Hidrolik bronz	4	1	339
G.bronz	7	2	280
Al bronz (%10 A)	5	-	236
Alüminyum bronz	2	-	105
90-10Cu Ni (%0.8 Fe)	5	-	99
70-30Cu Ni (%0.05 Fe)	2	-	195
70-30Cu Ni (%0.5 Fe)	<1	<1	39
Monel	<1	<1	4
316 tipi paslanmaz çelik	1	0	<1
Hastelloy C	<1	-	3
Titanyum	0	-	0

⊗ Bir dm^2 malzemede bir günde mg cinsinden korozyon
* Med-cezire maruz bırakılan örnekler.
** Deniz suyu akışına bırakılan örnekler.
*** Döner bir disk üzerine bağlı örnekler

Akım doğrultusunun değişikliğe zorlandığı dirsek, vana ve flanş gibi parçaların erozyonlu korozyona duyarlı olmasının sebebi, akışkanın malzeme yüzeyine çarpma etkisindendir. Çarpma sıvı içerisindeki parçacıkların da yardımı ile koruyucu tabakanın kalkmasına yol açar. Bu bölgeler tabaka bulunan diğer bölgelere anodik etki yaparak hızla çözünür. Korozyona sebep olan değer bir etki de galvanik eşleşmedir. Durağan şartlarda fazla problem olmayan uygun olmayan eşleşmeler, yüzey filminin kalkması ile korozyona sebep olabilir. Burada hem erozyonlu korozyon hem de galvanik korozyon mekanizması beraber çalışır.

3.7.2. Yüzey Filmleri

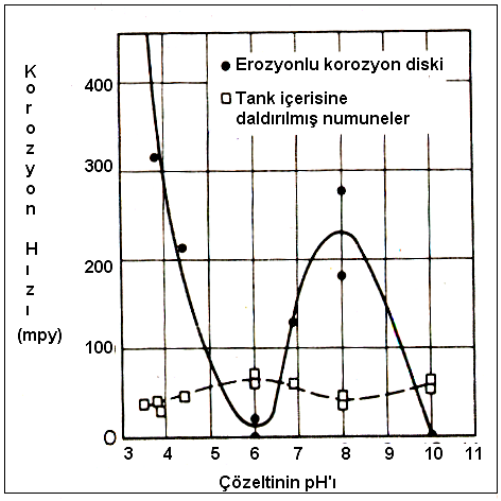
Bazı metal ve alaşımlarının yüzeyinde büyüyen oksit filmlerinin özellikleri, erozyonlu korozyona direnç bakımından çok önemlidir. Bu filmlerin erozyonlu korozyona karşı metali koruma gücü, ortam şartlarında oluşma kolaylığı ve hızına, mekanik etkilere karşı koyma ve yıpranma gücüne, ve hasara uğradığı zaman yeniden oluşma hızlarına bağlıdır. Sert, yoğun alttaki metale iyi yapışmış ve kararlı yüzey filmleri çok iyi koruma sağlarken, gözenek ihtiva eden ve kolay bozulan filmler korozyondan daha hızlı şekilde etkilenir. Gerilme altında kolayca çatlayan veya kırılan filmler yeterli korumayı sağlayamaz. Bazen bir metalin yüzeyinde oluşan koruyucu filmin yapısı metalin maruz bırakıldığı özel ortama bağlıdır ve servis şartlarında metal veya alaşımın erozyonlu korozyona dayanımını belirler. Paslanmaz çeliklerin korozyon dirençleri pasifliklerine bağlıdır. Bu nedenle paslanmaz çelikler erozyonlu korozyondan etkilenir. Şekil 3.41'de 316 tipi paslanmaz çeliğin yüksek hızda hareket halindeki H_2SO_4 – Fe_2 (SO_4) çamuru içerisinde korozyonu görülmektedir. Korozyon hızı 55 ^oC'de 4500 mpy kadardır. Bu malzemede 60 ^oC sıcaklıkta ve hareketsiz durumda tamamen pasiftir ve herhangi bir ağırlık kaybı görülmemektedir. Bu durum Şekil 3.41'de x ile gösterilmiştir.



Şekil 3.41. Sülfürik asit çamuru içerisindeki 316 tipi paslanmaz çeliğin erozyonlu korozyon tavrına sıcaklık ve bakır iyon ilavesinin etkisi (korozyon hızı 39 ft/sn).

Kurşunun sülfürik asitli ortamlarda daha uzun ömürlü olması yüzeyinde oluşan kurşun oksit ve kurşun sülfat koruyucu tabakalarına bağlıdır. Bir çok durumda bu tabakalardan dolayı kurşunun ömrü 20 yıldan fazla olmaktadır. Kurşun sülfürik asit içerisine daldırıldığında yüzeyinin kaplanması veya oluşan korozyon ürünleri nedeniyle ağırlığında artış görülür. Ancak derişik sülfürik asit içerisinde kurşun sülfat çözünür ve koruyuculuk özelliğini kaybeder. Ancak kurşun vanalar bir haftadan daha kısa bir sürede kurşundan imal edilmiş dirseklere 90 ^{o}C de %3'lük sülfürik asit içersinde hızlı bir şekilde korozyona uğrar. Durgun şartlarda kurşun korozyona uğramaz. Yüksek sıcaklıklarda ise, sıcaklığın artışı ile korozyon hızı artar.

Çelik üzerinde sabit hızda 50 ^{o}C'de saf suyun pH'ı değiştirilerek erozyonlu korozyon deneyleri yapılmış ve sonuçlar, Şekil 3. 42'de verilmiştir. pH değeri 6 ve 10 da erozyonlu korozyon hızı düşük iken en fazla korozyon pH'ın 10'dan ve 6'dan düşük olduğu durumlara olmuştur. Korozyonun yüksek hızlarda olduğu pH değerlerinde yüzeyde ve yapıda Fe_3O_4 parçacıkları oluşmaktadır. Düşük pH değerlerinde (5'den daha az) iç gerilmelerden dolayı film tabakasında çatlamalar meydana gelmekte ve korucu tabakası bulunmayan metal ortama doğrudan maruz kalmaktadır. Korozyonun düşük hızlarda olduğu durumda yüzeyde daha koruyucu korozyon ürünleri $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ oluşmakta ve bu tabaklar ortamla metalin ilişkisini kesmek suretiyle korozyon hızını yavaşlatmaktadır.



Şekil 3.42. 50 ^{o}C'de damıtık su pH'ının karbon çeliğinin erozyonlu korozyona etkisi (korozyon hızı 39 ft/sn).

Sodyum klorür ortamında bakır ve pirinç ile yapılan deneylerde oksijensiz ortamda, bakırın oksijenle doymuş çözeltide pirinçten daha hızlı korozyona uğradığı görülmüştür. Bakır siyah ve siyah-kahverengi bir tabakayla ($CuCl_2$) pirinç ise koyu gri bir tabakayla (CuO) kaplanmıştır. Pirincin erozyonlu korozyona daha dayanıklı olması yüzeyinde oluşan filmin daha koruyucu olmasından kaynaklanmaktadır.

Çelik ve düşük alaşımlı çelik borular, petrol rafinelerinde yüksek sıcaklıktaki yağların taşınmasında kullanılmaktadır. Bunların korozyon dirençleri bir dereceye kadar yüzeylerinde oluşan sülfür filmlerine bağlıdır. Film erozyona uğradığı zaman korozyon da artma görülür. Örneğin; normalde sıkı yapılı sülfür tabakası, siyanürlü ortamlarda organik sistemlerde siyanür bulunduğunda gözenekli bir hal alır ve koruyucu özelliğini kaybeder. İnhibitörler erozyonlu korozyonun etkinliğini azaltmada oldukça etkilidir. Bu etki metal ile verdikleri reaksiyon neticesinde yüzeyde oluşan film tabakasının özelliklerine bağlıdır.

3.7.3. Türbülans etkisi

Erozyonlu korozyon oluşumunda türbülans veya türbülanslı akış etkisinin önemi büyüktür. Akış tipi, sıvı miktarı, hızı, sıvının geçtiği bölgenin geometrisi ve tasarım gibi faktörler korozyonu etkileyen önemli faktörlerdendir.

Türbülans etkisi; bağlantı elemanlarında, vanalarda, iyi sıkıştırılmamış contalarda genellikle akış yönüne göre daha aşağı kısımlarda görülür. Türbülans etkisi, akışkan içerisinde katı parçacıklar bulunsun veya bulunmasın korozyon filminin hızlı bir şekilde uzaklaşmasına neden olur. Bu da korozyonu hızlandırır.

Türbülanslı akış, normal düz akışa oranla malzeme yüzeyinde daha fazla etkiye sebep olur. Bu şekildeki akış, sıvının metal yüzeyine daha fazla ve daha etkili çarpmasına sebep olur. Bu sebeple türbülanslı akıştan kaynaklanan metal bozulması yoğunlaştırıcıların (kondenser) veya ısı değiştiricilerinin girişlerinde daha çok görülür. Bu tür korozyon *boru giriş korozyonu* olarak ta bilinir ve borunun girişinden itibaren birkaç santimetrelik kısımda görülür. Korozyonun bu bölgelerde daha fazla olmasının sebebi sıvının büyük çaplı borudan, küçük çaplı boruya geçişlerin olduğu bölgelerdeki aşırı türbülanstan dolayıdır. Boru uçlarından hemen içerilerde ise akışın düzgün olmasından dolayı bu tür korozyonun görülme riski çok daha azdır.

Tasarım veya suyun geçtiği bölgenin darlığından kaynaklanan yüksek hıza ilave olarak çıkıntılar, çatlaklar, kalıntılar, keskin köşeler ve diğer düzensizlikler düzgün akışı bozarak türbülanslı akışa neden olur ve malzemenin korozyonuna hızlandırır. Pervaneler de türbülanslı akımlara maruz kalan parçalar olduklarından dolayı erozyonlu korozyona maruz kalırlar.

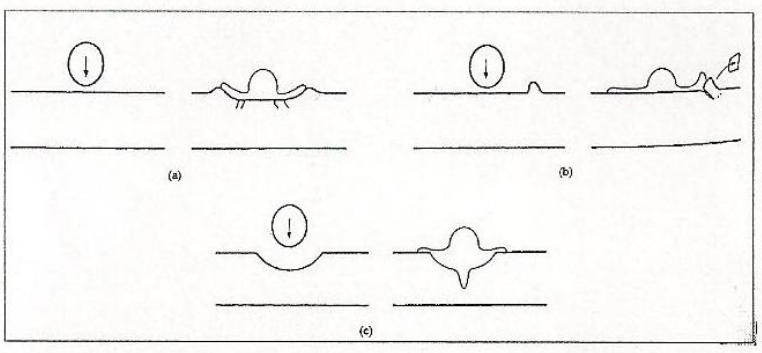
3.7.4. Çarpma Etkisi

Akışkan sıvının (genellikle su) yüksek hızlarda olması durumunda görülür. Suyun türbülanslı akışı sırasında kabarcıklar oluşur ve bunlar boru içerisinde özellikle giriş bölgelerinde çarpma etkisi yaparak hasara neden olur. Boru yüzeylerine iri

kabarcıkların çarpması ile bu bölgelerde hızla oyuklar oluşmaya başlar. Oluşan oyukların içlerinde korozyon ürünü görülmez, ancak boru sonlarına doğru alt oyuklar görülebilir. Küçük ve dar bir alanda kabarcıkların peş peşe patlaması, metalin o bölgesinde elastik deformasyona sebep olurken, daha az sünek olan yüzey filminde ise plastik deformasyon görülür. Şayet metal yüzeyinde bozulan bölgede yeni yüzey filmi oluşmuyorsa korozyon kaçınılmazdır. Sıvı içerisindeki küçük kabarcıklar, korozyon oluşumunda fazla etkili değildir.

Bir çok bozulmanın direk olarak çarpma etkisinden kaynaklandığı düşünülür. Su veya benzeri akışkan taşıyan borulara bakıldığında, korozyondan dolayı bozulmanın normal yatay veya düşey düz yüzeylerde değil, çarpma etkisi altındaki dirseklerde daha yoğun olduğu görülür. Çarpma etkisinin en fazla görüldüğü ortamlara örnek olarak buhar türbin kanatçıkları, gaz çıkış bölgeleri, ıslak-buhar girişleri, seperatörler, dirsekler, T'ler, uçakların dışta kalan parçaları, tankların giriş bölgeleri, siklonlar gibi parçalar verilebilir. Sıvı içerisindeki katı parçacıklar veya gaz kabarcıkları da çarpma etkisini artırır. Şekil 3.43'te çarpma etkisi ile oluşan erozyonlu korozyon görülmektedir.

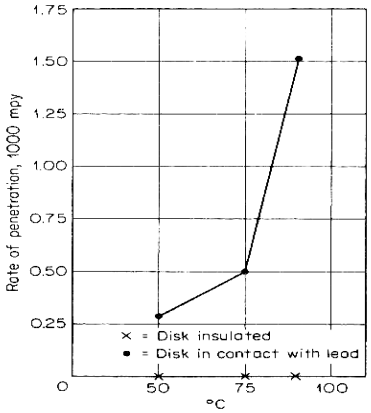
Çarpma etkisinden kaynaklanan problemleri azaltmak veya ortadan kaldırmak için çeşitli önlemler alınabilir. Bunların başında özel alaşımlar kullanmak gelmektedir. Örneğin yüzeyinde Al_2O_3 filmi büyüyen Al içeren pirinçler kullanılabilir (%75-76 Cu, %22-23 Zn ve %2 Al). Bu sert yüzey filmini tahrip etmek oldukça zordur. Yüzey filmi tahrip olduğunda kendi kendisini onarabilir. Çarpma etkisine dayanıklı diğer bir alaşım da %70 Cu, %30 Ni alaşımıdır. Her iki alaşım da çarpma etkisine karşı mükemmel direnç gösterir. Ni alaşımında dezinfikasyon (çinkosuzlaşma) problemi olmadığı için daha fazla tercih edilmektedir. Son zamanlarda paslanmaz çelikler boru yapımında 70/30 alaşımına tercih edilmektedir.



Şekil 3.43. Çarpma etkisiyle oluşan erozyonlu korozyon. (a) Sünek malzemede su damlamasından kaynaklanan krater ve çatlak, (b) metal yüzeyindeki kalıntıların damlayı çevrelemesi ile yüzeyde kırılma ve kalmaların oluşumu, (c) damlanın mevcut oyuğa çarpması ve oyuk büyümesini hızlandırması.

3.7.5. Galvanik Etki

Akışın olduğu sistemlerde farklı potansiyele sahip metal ve alaşımların birbiri ile sıvı içerisinde temas halinde bulunması durumunda galvanik etkisinden dolayı erozyonlu korozyon hızı da artar. Galvanik etki durgun halde önemsizken, akış durumunda etkili olabilir. Şekil 3.44'de bu etki grafik halinde gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi 316 tipi paslanmaz çelik yüksek hızda tek başına kullanıldığında sülfürik asit içerisinde korozyona uğramazken aynı alaşım kurşunla beraber galvanik çift oluşturduğunda korozyon hızı çok daha şiddetli olmaktadır. Burada yüzeyde oluşan pasif film galvanik ve erozyonlu korozyonun birlikte etkisinden dolayı tahrip olur. Galvanik çift oluşturan 316 tipi paslanmaz çelik ve kurşun durgun şartlarda korozyona uğramaz. Düşük pH değerlerinde (Şekil 3.42'de görülen) oluşan Fe_3O_4 filmindeki çatlaklar korozyonun hızlanmasına katkıda bulunur çünkü, bu film alttaki metale göre yaklaşık 500 mili volt katodiktir.



Şekil 3.44. %10 sürfürik asitle 316 tip paslanmaz çeliğin erozyon korozyonu üzerine kurşunla temasın ektisi.

Akışkan hız değişimi, galvanik korozyon üzerinde önemli etki yapabilir. Deniz suyu içerisinde düşük akış hızlarında çeliğin korozyonuna paslanmaz çelik, bakır nikel veya titanyumun galvanik olarak etkisi azdır. Yüksek hızlarda ise, çeliğin erozyonlu korozyonu üzerine paslanmaz çelik ve titanyumun etkisi, bakır ve nikelin galvanik etkisinden daha azdır. Bu durum yüksek hızlarda paslanmaz çelik ve titanyumun daha etkili katodik polarizasyonuna bağlanmaktadır.

3.7.6. Malzeme Yapısının Etkisi

Korozyon ortamına maruz bırakılan metal veya alaşımın kimyasal bileşimi, korozyon direnci, sertliği, metalurjik geçmişleri erozyonlu korozyon ortamındaki performansını etkileyen önemli parametrelerdendir. Malzemenin korozyon direncini etkileyen en önemli etkenlerden biri de kimyasal bileşimdir. Metal veya alaşım aktifse veya aktif elementlerden oluşuyorsa, korozyon direnci malzeme yüzeyinde

oluşan koruyucu oksit filmine veya film oluşturma gücüne bağlıdır. Malzeme soy bir metalse, doğal olarak korozyona karşı dirençlidir. Korozyon direnci iyi olan malzeme aynı şartlarda korozyona direnci az olan malzemeye göre erozyonlu korozyona karşı daha dayanıklıdır. Örneğin %80 Ni-% 20 Cu alaşımı, %80 Fe-%20 Cr alaşımından daha iyi korozyon direnci gösterir, çünkü Ni korozyona karşı Fe'den daha iyi direnç gösterir. Benzer sebepten dolayı Ni-Cu alaşımları, Zn-Cu alaşımlarından daha iyi dayanım gösterir. Bir alaşıma üçüncü bir alaşım elementi ilavesi çoğu kez alaşımın korozyon mukavemetini artırır. Cu-Ni alaşımına Fe ilavesi alaşımın deniz suyunda erozyonlu korozyon direncini önemli ölçüde artırır. Bu durum, Çizelge 3.7'de verilmiştir. Benzer şekilde 18-8 paslanmaz çeliğe Mo ilavesi ile elde dilen 316 tipi paslanmaz çelik, genel korozyon ve erozyonlu korozyona karşı daha dayanıklı hale gelir. Her iki durumda da ilave edilen üçüncü alaşım elementi yüzeyde koruyucu oksit filmi oluşumuna sebep olur. Alüminyum pirinçlerin erozyonlu korozyon dirençleri normal pirinçlere oranla daha yüksektir.

Çelik ve demir-krom alaşımlarının asitli kaynak suyu ortamında erozyonlu korozyona dirençleri, krom miktarının % 13'e kadar artırılması ile doğrusal olarak artar. Bu ve daha yüksek krom oranlarında erozyonlu korozyon görülmez. Düşük alaşımlı krom çelikleri, normal karbon çeliklerine göre özellikle yüksek sıcaklıkta kazan besleme suyu ortamında daha iyi erozyonlu korozyon direnci gösterir. Tip 3 Ni (dayanımlı-%30 Ni, %3 Cr içeren dökme demir) deniz suyunda 60 günde erozyonlu korozyona maruz kalmazken, aynı şartlarda adî dökme demir şiddetli bir şekilde korozyona uğrar. Paslanmaz çelikler ve paslanmaz alaşımların erozyonlu korozyona karşı tavırları kimyasal bileşimlerine bağlıdır. Durimet 20 alaşımı (%30Ni-%20Cr-%3,5Cu-%2Mo) gerek dumanlı nitrik asit, gerekse deniz suyu ve bir çok diğer ortamlarda erozyonlu korozyona karşı 18-8 paslanmaz çeliklerden daha iyi direnç gösterirler. Bunun nedeni, sadece doğal olarak dayanıklı olmasından değil, aynı zamanda yüzeyinde oluşan koruyucu film tabakasındandır.

Yumuşak metaller, mekanik olarak aşınmaya daha fazla maruz kaldıklarından erozyonlu korozyona karşı da daha duyarlıdırlar. Malzeme sertliği mekanik erozyon, aşınma direncini belirleyen önemli bir kriterdir. Ancak, erozyonlu korozyon direncini tahmin için iyi bir ölçü değildir. Sert metal ve alaşımını imal etmek için oldukça farklı yöntemler vardır. Yüksek erozyonlu korozyon dirençli malzeme elde etmenin yolu da, katı çözelti sertleştirmesidir. Bu işlem, korozyona dirençli ve sert olan bir katı çözelti elde etmek için bir elementin diğerine ilavesiyle yapılır. Bu malzeme, daha sonra yapılan ısıl işlemle sertleşme veya yumuşama göstermez. Buna en iyi örnek yüksek oranda Si ihtiva eden (% 14,5 Si) demirdir. Bu malzeme belki her türlü korozyona karşı ve özellikle erozyonlu korozyona direnç gösterebilen ve kolayca bulunabilen bir alaşımdır. Isıl işlemle sertleştirme

neticesinde malzemenin mikro yapısında ve homojenliğinde değişmeler meydana gelir ve bu durum genellikle korozyon direncini düşürür. Örneğin, çökelme sertleşmesi gösteren paslanmaz çelik erozyonlu korozyon ortamında 304 tipi paslanmaz çelik kadar iyi performans göstermez. Özellikle sıcak etkili sülfürik asit ortamı gibi bazı durumlarda, dökme demir erozyonlu korozyon ortamında çeliklerden daha iyi performans gösterir. Dökme demir içersindeki demir korozyona uğrar (seçimli korozyon) ancak geriye kalan orijinal grafit ağlarından oluşan grafitli tabaka ve korozyon ürünleri bir miktar koruma sağlar.

3.7.7. Oyuk (Kavitasyon) Hasarları

Oyuk hasarları erozyonlu korozyon özel bir şeklidir. *Kavitasyon korozyonu* olarak da bilinir. Yüksek hızlardan dolayı meydana gelir ve malzeme yüzeyinde bozulmaya sebep olur. Oyuk, metal yüzeyi üzerinde kabarcıkların oluşumu ve patlamasıyla meydana gelir. Genellikle su türbinleri, pompa kanatları, gemi uskurları, hidrolik ve hidro-elektrik sistemler ve hızlı akış olan benzeri sistemlerde meydana gelir. Bu gibi sistemlerde, yüksek hızla sıvı akışına ilave olarak basınç değişimi de söz konusudur. Şayet boru içerisindeki su, geniş bir bölgeden dar bir bölgeye doğru akıyorsa, kabarcıklar içeren beyaz bir görünüm alır. Metalde belli bölgelerde ani değişimlerin olduğu bölgelerde bu kabarcıklaşma artarak oluşur. Bunlar *vakum kabarcıkları* olarak adlandırılır.

Su içerisinde çözünmüş hava varsa düşük düşük basınçtadır ve daima su buharı ihtiva eder. Bu kabarcıkların metal yüzeyine çarpması ile ciddi mekanik problemler oluşur. Bu olay, su çekici (water hammer) olarak adlandırılır. Bu hasar, koruyucu yüzey filminin bozulması ile daha da ciddi bir hal alır. Film tabakasının kalkması, hep aynı noktada olursa bozulma daha da önemlidir.

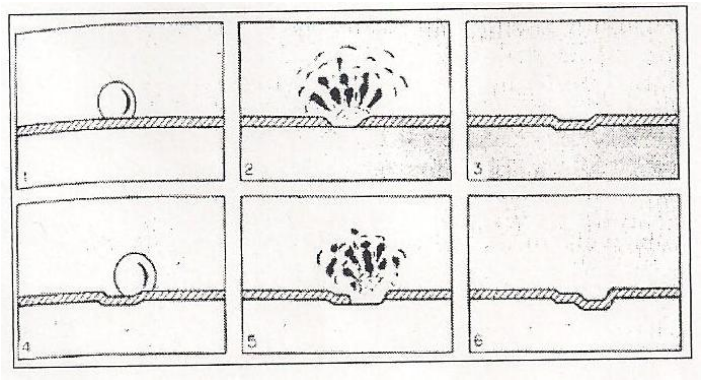
Bilindiği gibi su gibi sıvılar, üzerindeki basınç yeterli derecede düşürülecek olursa sıvı oda sıcaklığında kaynar. Silindiri su ile dolu olan bir piston düşünelim. Piston yukarı doğru kaldırıldığında su üzerindeki basınç azalır ve kabarcıklar oluşmak suretiyle su buharlaşır. Piston suya doğru itilirse basınç artar ve kabarcıklar yoğunlaşarak patlar. Bu olay su pompası gibi yüksek hızda çalışan sistemlerde çok hızlı bir şekilde tekrarlanır. Her seferinde su buharı kabarcıkları teşekkül eder ve hızla patlar. Yapılan hesaplamalar, hızla patlayan buhar kabarcıklarının çok yüksek basınç oluşturduğunu (yaklaşık 60 000 lb/inç^2) ve şok dalgaları ürettiğini göstermektedir. Bu derece yüksek etki birçok metalde plastik deformasyon oluşumuna neden olur.

Oyuk etkisi bir dereceye kadar oyuk korozyon etkisine benzer bir görünüm arz eder. Ancak oyuk korozyon neticesinde meydana gelen çukurcuklar birbirine yakındır ve

yüzey, kaba bir görünüme sahiptir. Oyuk hasarlarının etkisinin hem korozyon, hem de mekanik etkilerin sonucu oluştuğu söylenebilir. Metal yüzeyinde patlayan buhar kabacıkları metal yüzeyi üzerindeki koruyucu film tabakasını hasara uğratarak korozyon hızını artırır. Bu mekanizma aşağıda Şekil 3.45'de gösterilmiştir. Metal yüzeyinde oluşan oyukların aşamaları kabaca aşağıdaki şekildedir:

- Koruyucu film tabakası üzerine de oyuk kabarcığı oluşur.
- Kabarcık patlar ve yüzey filmini parçalar.
- Yüzey filmi bozulan metal korozyona uğrar ve film çoğu zaman yeniden oluşur.
- Aynı bölgede yeni kabarcıklar oluşur.
- Kabarcıklar patlar ve film tahrip olur.
- Bu bölgelerde metal yeniden korozyona uğrar ve film tekrar meydana gelir. Bu olayın tekrarlanması durumunda derin oyuklar meydana gelir.

Bu durum Şekil 3.45'de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 3.45'de görüldüğü gibi oyuk hasarlarının oluşması için malzeme yüzeyinde film tabakası olmasına gerek yoktur. Film tabakası bulunmayan yüzeylerde patlayan kabarcıklar, film yerine doğrudan metali tahrip eder. Çünkü patlayan kabarcıklar, metali koparacak kadar bir etkiye sahiptir. Metal yüzeyi üzerinde meydana gelen oyuklar yeni kabarcıkların oluşması için çekirdek rolü üslendiğinden, bir kez oyuk başladığı zaman etki gittikçe artan bir şekilde devam eder. Yapılan araştırmalar oyuk etkisinin hem mekanik he de kimyasal olayların sonucu oluştuğunu ortaya koymuştur. Genel olarak oyuk hasarları, yukarıda bahsedilen erozyon korozyonu önleme teknikleri ile kullanılmak suretiyle önlenebilir. Ayrıca sıvı akımındaki hidrodinamik basınç farklarını ortadan kaldıracak şekilde tasarım yapmakla oyuk zararı azaltılabilir. Metal yüzeyindeki pürüzlülüğü azaltmak da oyuk hasarı etkisini azaltır. Bunun nedeni düzgün yüzeylerin kabarcık teşekkülüne daha az imkan vermesindendir. Malzemenin yüzeyine lastik, elastomer, yağ ve gres gibi kabarcıkların şok dalgalarını minimuma indirecek özellikteki kaplamalarla kaplamak iyi sonuçlar vermiştir. Katodik koruma da oyuk etksini azaltır. Katodik korumanın bu etkiyi azaltması, metal yüzeyinde hidrojen kabarcıkları meydana getirmesi ve bunların da oyuk sırasında oluşan sok dalgalarını söndürmesi şeklinde olmaktadır.



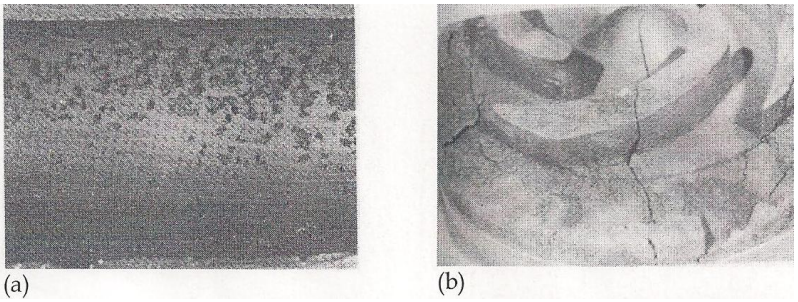
Şekil 3.45. Oyuk oluşumu aşamalarının şematik olarak gösterimi.

Oyuk hasarları sert malzeme veya genel korozyona dayanıklı malzeme seçimi ile ortadan kaldırılamaz. Genelde yüksek mekanik özellik ve kimyasal kararlılık gösteren malzeme kullanımı ile elimine edilebilir. Bununla birlikte, düzgün yüzeyli malzemeler seçilmelidir. Yüzeyinde veya yüzeyin hemen altında gözenek içeren kullanılmamalıdır. Oyukların içerisinde oluşan sıvı kabarcıkları hata oluşumu için bir kaynak teşkil etmektedir. Bu durumda, oyuk oluşmunu hızlandıracak tasarımlardan kaçınmalı veya daha dayanıklı malzeme seçimi veya özel yüzey kalitesi elde etmek suretiyle korozyon direnci artırılabilir. Ti alaşımları oyuklu korozyona dirençli olduklarından, bu tür ortamlar için tercih edilmelidir. Bu nedenle türbin kanatçıklarında Ti alaşımları kullanılır. Magnezyumdan yapılan ayırıcı vanalarda ciddi oyuklu korozyon görülür. Bu nedenle patlamalı kaynakla Al kaplanmış alaşımlar kullanılır. Erozyon etkisi özellikle hızlı hava girişi olan bölgelerde koruyucu kaplamanın aşınıp uzaklaşması ile ortaya çıkar. Çizelge 3.8'de bazı metal ve alaşımlarda farklı ortamlarda erozyonlu korozyon neticesinde oluşan oyuklardan kaynaklanan ağırlık azalmaları verilmiştir.

Çizelge 3.8. 25 ^{0}C'de titreşimli kavitasyon deneylerinde metal ve alaşımlarının erozyonlu korozyondan dolayı oyuk direnci.

Metal veya alaşım	Mamul şekli	Kimyasal Bileşim (%)	60 dakikalık süredeki ağırlık kaybı, mg/h	
			Normal su	Deniz suyu
Demir alaşımları				
Demir	Döküm	Fe-3.1C-2.3Si-0.75Mn-0.12S-0.07P	50.1	80.9
Demir	Döküm	Fe-3.4C-1.3Si-0.75Mn-0.25P-0.08S	69.8	115.3
Demir	Döküm	Fe-3.4C-2.3Si-0.59Mn	89.7	100.2
Demir	Döküm	Fe-3C-6Cu-4Cr-14.4Ni-1.9Si	41.6	51.4
Demir	Döküm	Fe-3.3C-1.3Si-0.4Mo-0.51Mn	54.1	63.9
Demir	Döküm	Fe-3C-6Cu-13.5Ni-2Cr-1.5Si-1Mn-0.1S-0.04P	85.3	95.3
Çelik	Hadde	Fe-0.35C-0.45P-0.67Mn	34.2	39.6
Çelik	Hadde	Fe-0.27C-0.45S-0.45P-0.48Mn	68.3	72.8
Çelik	Hadde	Fe-0.2C-0.03S-0.02P-0.5Mn	78.2	82.4
Çelik	Döküm	Fe-0.37C-0.31Si-0.04S-0.04P-1.1Mn	44.8	53.6
Çelik	Döküm	Fe-0.26C-0.32Si-0.04S-0.04P-0.6Mn	72.9	80.9
Çelik	Hadde	Fe-0.34C-1.18Ni-0.6Cr-0.52Mn-0.2Si-0.03S-0.02P	20.0	22.0
Çelik		Fe-0.19C-2.2Ni-0.6Mn-0.02S-0.02P	61.3	64.0
Paslanmaz çelik	Hadde	Fe-17.2Cr-0.08C-0.57Si-0.47Mn-0.34Ni-0.02S-0.03P	11.8	10.8
Paslanmaz çelik	Hadde	Fe-12.2Cr-0.09C-0.38Si-0.43Mn-0.32Ni-0.02S-0.02P	20.6	25.0
Paslanmaz çelik	Döküm	Fe-18Cr-10Ni-0.15C-0.5Si-0.5Mn	13.5	13.4
Paslanmaz çelik	Hadde	Fe-18.4Cr-8.7Ni-0.07C-0.37Si-0.48Mn-0.14S-0.19P	16.1	15.3
Demir dışı alaşımlar				
Bronz	Hadde	Cu-39Zn-1Sn	69.5	65.2
Pirinç	Hadde	Cu-40Zn	77.8	68.7
Pirinç	Hadde	Cu-15Zn	115.2	101.3
Pirinç	Hadde	Cu-10Zn	134.9	122.8
Bronz	Döküm	Cu-10Al(a)	15.3	14.5
Bronz	Döküm	Cu-11Sn-1.5Si	54.6	62.4
Bronz	Döküm	Cu-10Sn-2Pb	60.4	48.5
Bronz	Döküm	Cu-3.5Si(a)	42.6	40.4
Bronz	Döküm	Cu-5Si-1Mn	52.4	54.5
Bronz	Dövme	Cu-25Zn(a)	19.2	19.9
Bronz	Döküm	Cu-40Zn-1Fe	53.0	55.4
Bronz	Döküm	Cu-10Sn-2Zn	65.8	57.4
Nikel alaşımı	Döküm	Ni-32.5Cu-4Si-2Fe	20.0	21.4
Nikel alaşımı	Çekme	Ni-29Cu-1Mn-1Fe	53.3	53.2
Bakır-nikel	Hadde	Cu-30Ni	86.2	87.6

Sıcak çöl ikliminde uçak gövdelerinde erozyonlu korozyondan kanaklanan oyuklar görülür. Yüksek tuz ihtiva eden toz ve kum konsantrasyonu, bu bölgelerde yüzey kalitesini bozar ve korozyonu hızlandırır. Cu alaşımları içerisinde Al bronzları en iyi oyuk direnci gösteren alaşımdır. Korozyon uygun tasarımla azaltılabilir. Akışkanın geçtiği nozul gibi yüksek hız oluşumuna sebep olan bağlantılar problem oluşturur. Mümkün olduğunca düzgün akış sağlanmalı, hızlı dönüşlerden kaçınılmalı ve yüksek hız engellenmelidir. Aşağıda Şekil 3.46'da bazı malzemelerde erozyonlu korozyon neticesinde oluşan oyuklu korozyon görülmektedir.



Şekil 3.46. (a) Kavitasyon hasarına uğramış düşük karbonlu çelikten imal edilmiş boru iç yüzeyinin görünümü, (b) Fenolik plastik pompa karıştırısında oyuk korozyonun görünümü

3.7.8. Erozyonlu Korozyondan Koruma Yolları

Normal şartlarda korozyona dayanıklı malzemeler, erozyonlu korozyona karşı duyarlılık gösterirler. Kor**o**zyona duyarlılık, özellikle malzeme yüzeyindeki koruyucu tabakanın uzaklaşması ile daha da artar. Yüzey tabakasının bulunmadığı bölgelerde metal aktif duruma geçerek korozyona uğrar. Korozyon oranını azaltmak için aşağıdaki tedbirler alınabilir;

7.7.1.1. Dayanıklı malzeme seçimi: Uygun malzeme kullanımı erozyonlu korozyon oluşumunu yavaşlatacaktır. Bir malzemenin erozyonlu korozyona dayanımı genel korozyon dayanımı ve sertliği ile belirlenir.

3.7.1.2. Tasarım: Malzeme ömründe önemli bir etkendir. Tasarım malzeme şekli ve geometrisini içine almakta, ancak malzeme seçimi bu bölüme girmemektedir. İyi bir tasarım yapmak korozyonu ciddi şekilde yavaşlatır veya engeller. Türbülansı azaltmak için malzeme yüzeyindeki düzensizlikleri gidermek gereklidir. Boru çapını artırmak türbülans ve akış hızını da azaltacağı için için tasarımda dikkat edilmesi gereken bir durumdur. Ayrıca malzeme yüzey pürüzlülüğünü de azaltmak korozyonu engelleyecektir.

Ayrıca dirsek, vana ve flanş gibi bu tür korozyona duyarlı olan parçaların ölçülerini büyütmek, akım doğrultusunda zorunlu olan değişimleri geniş açılı dirseklerle gerçekleştirerek çarpma etkisini minimuma indirmek ve uygun cidar kullanmak lazımdır. Korozyona kolay maruz kalacak yerlerdeki elemanların kolay değiştirebilir parçalardan yapılması gereklidir.

3.7.1.3. Çevre şartlarını değiştirmek: Korozyon hızını azaltmak için değişik alternatifler geliştirmek ve etkili bir yol olan inhibitör kullanmak gerekir. Fakat pahalı bir yol olduğu için her zaman kullanılamaz. Sıvı içerisinde bulunan katı maddelerin filtre yardımıyla temizlenmesi gerekmektedir. Mümkün olduğu ölçüde ortam sıcaklığını düşürmek, korozyon kontrolünde önemli bir yoldur. Bilindiği gibi erozyonlu korozyonda sıcaklık etkisi, diğer korozyon türlerinde olduğu gibi en önemli etkendir.

3.7.1.4. Yüzey kaplamaları: Durgun ortamlarda malzeme ile çevrenin etkisini kesen kaplama maddeleri, her zaman için hızlı ortamlarda etkili olmayabilir. Ancak bu tabakaların sağlam, yoğun, alttaki metale yapışık olması, erozyonlu korozyon hızını önemli ölçüde azaltır. Günümüzde modern teknoloji ile üretilen süperalşımların yüzeylerinde de alttaki metali koruyan oksit tabakaları bulunmaktadır. Bunlar genelde α-Al_2O_3 , Cr_2O_3, SiO_3 filmleridir. Paslanmaz çeliklerin korozyona dirençleri, pasifliklerine bağlıdır. Sert yüzeyler, hatta kaynakla oluşturulan yüzey kaplamaları, korozyon hızının yavaşlamasında önemli etkenlerdendir. Ayrıca sert ve korozyona dayanıklı malzemelerden yapılan astar boyalar da korozyona karşı kullanılabilir.

3.7.1.5. Katodik koruma: Erozyonlu korozyona maruz kalınan ortamlarda çok yaygın kullanım alanı bulamamıştır. Sistemin korozyona maruz kalacak parçalarını galvanik anotlar yardımı ile katodik olarak korumak ve özellikle anot değişimi kolay olan yerlerde kullanmak mümkündür.

3.8. KAZIMALI (FRETAJ) KOROZYON

Erozyonlu korozyonun özel bir türüdür. Yeterli yük altında birbiri üzerinde ileri geri hareket eden (yatak gibi) ve/veya aynı zamanda titreşime maruz kalan metal yüzeylerinde görülen bir bozulma türüdür. Bu sebepten dolayı da bozulma, yorulma veya korozyonlu yorulma şeklinde düşünülebilir. Korozyon şiddeti, malzeme, temas yükü şiddeti, sıklığı, bağıl nem, sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır.

Bu tür korozyon hasarları, *aşınma korozyonu* veya *sürtünme oksidasyonu* olarak da adlandırılır. Kazımalı korozyondan kaynaklanan bozulan malzeme yüzeyinde renk değişimi olduğu gibi, ileri-geri hareket durumunda oyuklar da görülebilir. Bu oyuklar, daha sonra yorulma kırılması için çekirdekleri oluşturur. Metal yüzeyinde

oluşan bu korozyon neticesinde metalin okside dönüşü, makinelerde çok farklı etkilere sahip olur. Demir esaslı numunelerin yüzeyinde çoğunlukla α-Fe_2O_3 görülürken, Ni esaslı alaşımlarda ağırlıklı olarak NiO ve çok az miktarda Ni görülür. Bakırda ise genellikle Cu_2O ve daha az olmak kaydıyla CuO ve bakır görülür.

Bozulan yüzeylerin görünümü, çok sayıda oksit parçaları ile çevrelenmiş çukurcuklardan oluşur. Sürtünme neticesinde oluşan ısı nedeniyle metal yüzeyi oksitlenir. Bu oksit tabakası ve korozyon ürünleri mekanik etkilerle aşınarak korozyona sürekli maruz kalabilecek oksitlemeye elverişli bir yüzey oluştururlar. Bu tür korozyona maruz kalan hassas makina parçalarında tolerans bozulacağı için, bu parçalar kısa sürede kullanılmaz hale gelir. Ayrıca oluşan çukurcuklar çatlamalara başlangıç teşkil edeceğinden tedbir alınması gerekmektedir. Bu korozyon türü aynı zamanda korozyonla destekli aşınma olarak da bilinir. İlk etapta temas eden yüzeylerin üzerlerindeki çıkıntılar ve pürüzlülükleri bir birleri ile temas eder. Yüksek gerilme altında birbirleri ile kaynaklaşan çıkıntılar, parçaların hareketi ile kazınarak küçük parçacıklar halinde ara yüzeye dağılırlar. Metal yüzeyinden zoraki kopartıldıkları için yüksek enerjiye sahiptirler ve dolayısı ile kararsızdırlar. Ortamda bulunan hava ile teması neticesinde kısa sürede oksitlenerek metal oksitleri oluştururlar. Bunlar, metale oranla çok daha serttir ve ara yüzeyde kazıyıcı etki yapar. Malzeme çifti yüzeyleri arasında ileri-geri hareketle yeni parçacıklar oluşur ve aşınma+oksidasyon artarak devam eder. Sürekli metal kayıplarından kaynaklanan bozulma malzemede ciddi aşınmalara neden olur ve neticede malzeme kullanılma hale gelir.

Kazımalı korozyon sırasında demir esaslı metallerin yüzeyinde oluşan oksit tozları 'kakoa' olarak bilinir. Yüzeyde oluşan bu toz parçacıklarının miktarı, ortam veya malzemedeki nem oranı ve sıcaklıkla azalır. Aslında sıcaklıkla ilgili fazla çalışma yapılmamıştır. Asal ortamlarda malzeme yüzeyinde metal parçacıkları oluşur ve düşük basınçlarda kaynaklaşma görülür. Yüzeylerde temas noktalarında görülen bu korozyon türünde nem, yüzeyler arasında yalayıcı etkisi yaptığı için korozyon hızını düşürür.

Kazımalı korozyon; türbin kanatları, volan, amortisör yayları, şaft ve akslarda, cıvata ve somunlar, otomobil direksiyon ana cıvataları, mücevherat taşlarının oturduğu yataklar, pervane dişlileri, sıkma-germe elemanları, elektrik rölelerinin temas bölgeleri, bağlantı çubukları ve makinaların titreşen birçok parçalarında görülür. Hasarlar kış aylarında, yaz aylarına oranla daha sık ortaya çıkar. Çeliğin çelikle sürtünmesi sırasında oluşan kazımalı korozyonda oksijen ortam neminden daha etkilidir. Nemli havadaki hasar, kuru havada oluşan hasardan çok daha azdır. Azot

ortamında ise bu etki çok daha azdır. Sıcaklık artışı ile korozyon yavaşladığından, kazımalı korozyonun mekanizmasının elektrokimyasal olmadığı söylenebilir.

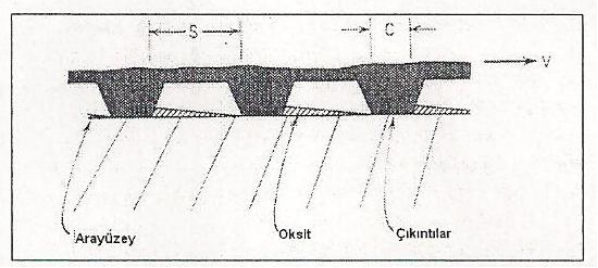
3.8.1. Mekanizması

Genel olarak iki yüzey temas ettiğinde sadece belli yüzey çıkıntılarının olduğu bölgelerde gerçek temas sağlanır. Temas eden yüzeyler ileri-geri hareket ettiğinde, yüzey çıkıntıları karşı yüzeyde kazıma izleri oluşturucu ve buralarda ortamla temas neticesinde yüzey oksitleri oluşur. Daha sonra gelen çıkıntılar, bu oksitleri kazır veya adsorb edilmiş oksijeni mekanik olarak aktif hale getirerek oksit filmi oluşumuna neden olur. Bu yüzeyler, daha sonra tekrar kazınarak yeni korumasız yüzeyler ortaya çıkar. Şekil 3.47'de bu durum şematik olarak gösterilmiştir. Bu olay, kazımalı korozyonun kimyasal etkisidir. Yüzey çıkıntıları karşı metali çizer. Yüzey hareketleri ile beraber küçük parçacıkların hareketi sırasında kaynaklaşma ve kesilme suretiyle aşınma meydana gelir. Bu bir mekanik etkidir. Küçük metal parçacıklarının okside dönmesi ile karşı yüzey daha şiddetli aşınır. Kazımalı korozyon neticesinde metal yüzeyinde meydana gelen ağırlık azalması (W), aşağıdaki eşitlikle verildiği şekildedir:

$$W = (k_0 L^{0.5} - k_1 L)\frac{C}{f} + k_2 lLC$$

Burada: *W*; yük, *C*; döngü sayısı, *f*; sıklık, *l*; kayma ve k_0; k_1; ve k_2; sabittir.

Eşitliğin sağ tarafındaki iki terim; kazımalı korozyon için kimyasal etkiyi gösterir. Bunlar, sıklıkla artışı (*f*) ile azalma gösterir. Eşitliğin son terimi, mekanik faktörle ilgilidir ve sıklığa bağlı değildir. Ancak, kayma ve yükle doğrudan ilgilidir. Hem mekanik, hem de kimyasal etki, özel ortam şartlarında hasar oluşumunda etkilidir. Azot ortamında mekanik etki tek başına düzenlenebilir, ortaya çıkan kalıntılar, metalik demir tozudur ve ağırlık kaybı sıklığa (*f*) bağlı değildir. Bazı araştırmacılar, kazımalı korozyon sırasında yüzeyde sadece küçük boyutlu metal parçacıklarının aşındığını ve bunlar, hava ile temas ederek oksitlendiğini belirtmektedir.



Şekil 3.47. Metalik yüzeyde kazımalı korozyon idealize edilmiş şematik görünümü.

Genellikle, alüminyum ve alaşımları kazımalı korozyona duyarlıdır. Bu nedenle kangal halinde teslim edilecek Al alaşımları, yağlanarak ve ileri-geri hareketi engelleyecek şekilde bağlanarak taşınırlar. Problem genelde üst üste konulan alüminyum saclarda görülür. Alüminyum alaşımlarının kazımalı korozyona maruz kaldığı diğer bir ortam da gıda endüstrisidir. Yüzeyde oluşan oksit görünümü olumsuz etkilediği gibi sağlığa da zararlıdır.

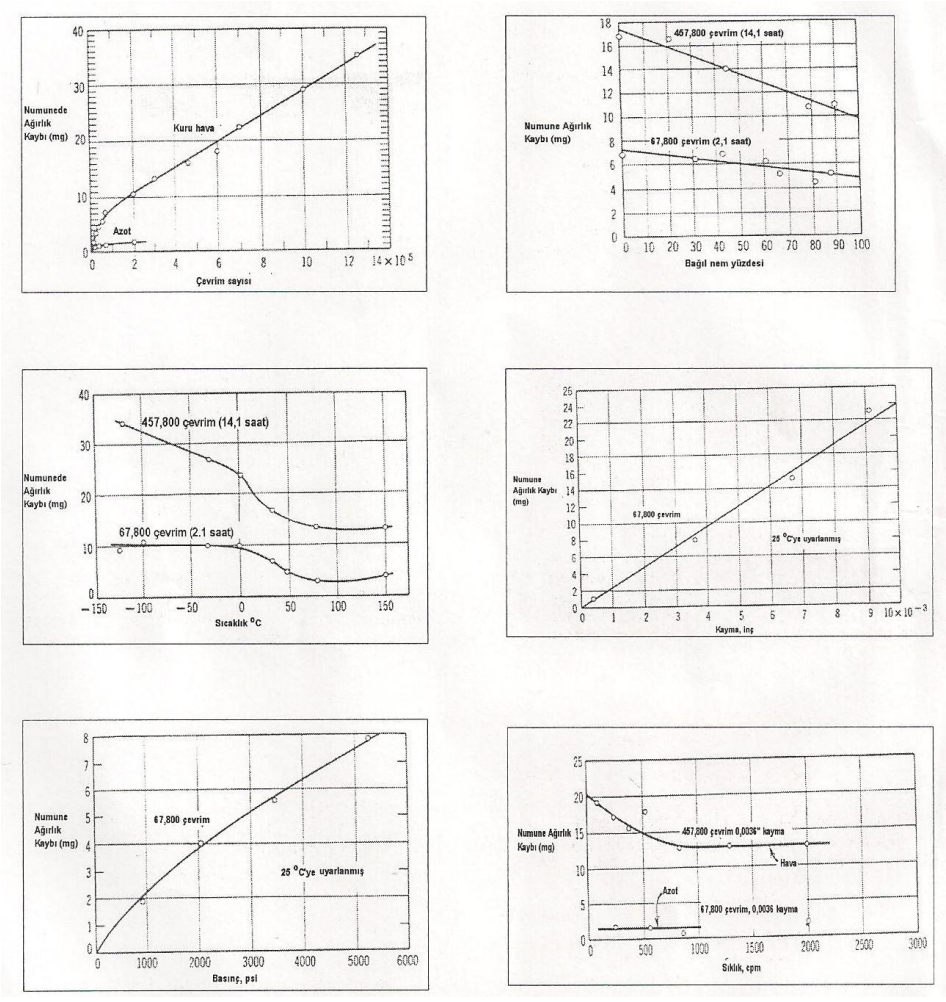
Galvanizli mamuller de kara veya demiryolu ile uzun süre taşındığında kazımalı korozyona maruz kalırlar. Yüzeyde 'beyaz pas' olarak bilinen korozyon ürünü oluşur. Bu daha sonra galvanizli malzemenin normal servis şartlarında kısa sürede bozulmasına neden olur. Galznizli malzemeler özellikle taşıma sırasında hasar gördüyse depolanma sırasında çok çabuk bozulurlar. Depolama sırasında sac levhaların arası açılmalı ve birbirleri ile temasları kesilmelidr. Uzun süreli taşımalarda yağlama ve parçaların birbiri üzerinde kaymalarını engelleyen bağlamaların da etkisiz olduğu belirtilmiştir. Elastik sınırları içerisinde küçük hareketler, malzemede değişikliğe neden olmazken, daha fazla hareket yüzeyde yüzeyde parçacıkların oluşmasına neden olur. Sert metaller, yumuşak metallere olanla daha fazla etkilenirler.

Kazımalı korozyon veya fretaj yorulması cerrahi implant malzemelerde özellikle cıvata başlarında ve diğer bazı parçalarda da görülmektedir. Fakat, bu konuda yeterli çalışma bulunmamaktadır. Şekil 3.48'de orta karbonlu çeliğin benzer bir malzeme ile hava ortamında çeşitli etkiler altında kazımalı korozyon neticesinde ağırlık kaybı verilmiştir.

Kazımalı korozyonun genelde iki farklı mekanizma ile olduğu kabul edilmiştir. Bunlar; aşınma-oksidasyonla kazımalı korozyon ve oksidasyon-aşınma ile kazımalı korozyon.

Aşınma-oksidasyon: Başlangıçta temas halinde olan metallerin ara yüzeyinde çeşitli faktörlere bağlı olarak soğuk kaynaklaşma görülür. Daha sonra relatif hareket neticesinde temas eden ve kaynaklı bölgeler parçalanır ve metal yüzeyinden parçacıklar ara yüzeye dağılır. Bu parçacıklar, metal yüzeyinden zorla koparıldıklarından yüksek enerjilidirler. Ayrıca küçük olduklarından geniş yüzey alanına sahiptirler. Bunlara ilave olarak, sürtünme sırasında oluşan ısının da etkisiyle kısa sürede oksitlenirler. Bu olay devam ettiği sürece metal yüzeyinden kopan ve oksitlenen metal parçacıkları miktarı artar. Böylece, mekanik ve korozyon sürtünmeden kaynaklanan aşınmadır. Oksitlenme işlemi daha sonra gerçekleşir. Korozyon şiddeti; malzeme cinsine, aşınmaya neden olan kuvvet etkisine, ortaya çıkan parçacıkların büyüklüğüne ve ortam sıcaklığına bağlıdır.

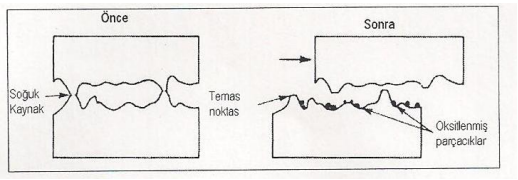
Oksidayon-aşınma: Metal yüzeylerinde imalat sırasında veya maruz kaldığı ortama bağlı olarak yüzey oksit filmi bulunur. Bazı durumlarda, uzun süreli temas halinde olan hareketsiz parçaların yüzeylerinde birbirleri ile temas eden çıkıntılarda da oksit tabakası görülür. Daha sonra yük altında temas ederken relatif hareketin tekrarlanması sırasında oksit filmi parçalanır ve ara yüzeye dağılır. Hali hazırda sert olan bu parçacıklar malzeme yüzeylerinin aşınmasına neden olur. Oksidasyon-aşınma ile kazımalı korozyonun başlangıç aşaması, aşınma-oksidasyon ile oluşan kazımalı korozyonun ara (parçacıkların kopma ve oksitlenme sonrası durumu) aşamasına tekabül eder. Şekil 3.49 ve Şekil 3.50'de bahsedilen iki mekanizması şematik olarak görülmektedir.



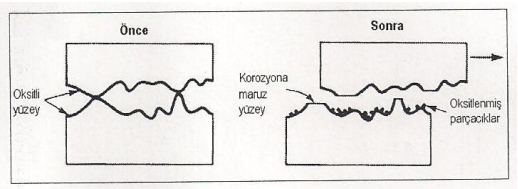
Şekil 3.48. Orta karbonlu çeliğin orta karbonlu çelik ile eşleşmesi sırasında hava ortamında kazımalı korozyon neticesinde ağırlık kaybı.

Araştırmalar, kazımalı korozyonda yukarıda bahsedilen her iki mekanizmanın beraberce korozyon neden olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır. Korozyona karşı çeşitli tedbiler alınabilir. Bu tedbirlerin başında mümkünse yükün azaltılması, temas eden yüzeylerin sürtünmesini azaltıcı tasarım (yağlama vb.) fosfat kaplama ve daha

sert malzemeler kullanımı gelir. Çizelge 3.9'da çeşitli metal ve alaşımlarının eşleşmeleri durumunda aşınmalı korozyon dirençleri verilmiştir.



Şekil 3.49. Aşınma-oksidayon ile fretaj korozyonun şematik olarak gösterimi.



Şekil 3.50. Oksidayon-aşınma ile fretaj korozyonun şematik olarak gösterimi.

Çizelge 3.9. Bazı malzemelerin eşleşmeleri durumunda muhtemel kazımalı korozyon dirençleri.

Düşük	Orta	İyi
• Alüminyum-Dökme demir • Alüminyum-Paslanmaz çelik • Magnezyum-Dökme demir • Yönlendirilmiş plastik-Dökme demir • Bakalit-Dökme demir • Sert takım çeliği-Paslanmaz çelik • Dökme demir-Kalay kaplama • Dökme demir-kalay kaplama • Dökme demir-Şellaklanmış dökme demir	• Dökme demir-Dökme demir • Bakır- Dökme demir • Pirinç- Dökme demir • Dökme demir-Gümüş kaplama • Dökme demir-Bakır kaplama • Dökme demir-Yüzeyi pürüzlendirilmiş dökme demir • Magnezyum-Bakır kaplama • Zirkonyum-Zirkonyum	• Yönlendirilmiş plastik-Altın kaplama • Sert takım çeliği-Takım çeliği • Soğuk haddelenmiş çelik- soğuk haddelenmiş çelik • Dökme demir- yüzeyi yapışkanla kaplanmış dökme demir • Dökme demir-Volfram sülfürle kaplanmış dökme demir • Dökme demir-Lastik contalı dökme demir • Dökme demir-Dökme demir (Malykote ile yağlanmış) • Dökme demir-Paslanmaz Çelik (Malykote ile yağlanmış)

3.8.2. Kazımalı Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri

1. Yüzeyleri yağlamak: Yüzeylerin yüksek vizkoziteli yağla veya gres yağı ile yağlanması kazımalı korozyon ortamında iyi netice verir. Yağlama, ileri-geri hareket eden yataklar arasındaki sürtünmeyi azaltır ve aynı zamanda malzeme ile ortamın ilişkisini keser ve oksijen nüfuziyetini engeller. Ayrıca, fosfat kaplamalar da yağlarla beraber kullanılabilir. Bu malzemeler, gözenekli yapılarından dolayı yağ depolama ve sürtünmeyi azaltma özelliğine sahiptir.

2. Kendinden yağlamalı yataklar kullanmak: Toz metalürjisi yöntemi ile üretilen kendinden yağlamalı yataklar gözenekli yapıya sahiptir. Bu gözenekelere emdirilen yağ neticesinde kullanım ömürleri süresince herhangi bir ekstra yağlamaya ihtiyaç duyulmaksızın yatağı yağlama özelliğine sahiptir. Ayrıca, toz metalürjisi ile üretimleri sırasında yapıya katılan karbon yine servis şartlarında yağlama özelliği sergiler. Bu tür malzemeler, aynı zamanda çok iyi kazımalı korozyon direnci gösterirler.

3. Sertliği artırmak: Birbirleri ile temas eden malzemelerin birinin veya ikisinin birden sertliğini arttırmak kazımalı korozyon direncinin artırır. Bu, uygun malzemelerin eşleştirilmesi ile elde edilir. Çizelge 3.9'de farklı metallerin kazımalı korozyon direnci verilmiştir.

4. Yüzey özelliklerini değiştirmek: Nakliye sırasında metaller arasındaki sürtünmeyi artırmak amacıyla yüzey pürüzlendirilir. Ayrıca nakliye sırasında titreşimden kaynaklanan korozyonu engellemek için yatak yüzeyleri kurşun ile kaplanarak kazımalı korozyon önlenebilir. Yatak çalışmaya başladığı zaman, kurşun kaplama hızla aşınır ve yüzeyden uzaklaşır.

5. Titreşimi sönümleyici conta kullanmak: Arayüzeyde titreşim etkisini azaltmak ve oksijen girişini önleme için conta kullanılır.

6. Yükü artırmak: Eşleşmiş yüzeylerde kaymayı azaltmak amacıyla yük artırılır.

7. Relatif hareketi artırmak: Mümkün olduğunda malzemeler arasında relatif hareketi artırmak

8. Yüzey temasını engelleyecek bağlantı yapmak: Makine parçaları veya taşınmakta olan malzemelerin birbiri üzerinde ileri-geri hareketini engelleyecek bağlantılar yapılmak suretiyle korozyon engellenebilir.

3.9. GERİLMELİ KOROZYON

Birçok makine parçası saldırgan korozif ortam ve mekanik gerilmeler altında çalışır. Bu gerilmeler, çalışma ortamından kaynaklandığı gibi, malzemeye daha önce uygulanmış olan soğuk şekillendirme, ısıl işlem veya kaynak gibi işlemlerden dolayı malzemede kalıcı gerilme şeklinde bulunur. Gerilmeli korozyon, korozif ortam etkisi ve mekanik gerilmelerin aynı anda malzeme üzerinde etkili olmasından dolayı yüzeyde çatlamalar şeklinde kendini gösterir. Ortaya çıkan hasar, *Gerilme Korozyon Çatlaması* (GKÇ) şeklinde adlandırılır. GKÇ ile ilgili problemleri belirlemeden önce gerilme miktarı, malzeme kompozisyonu, korozyon ortamı (çözelti konsantrasyonu vb), sıcaklık ve korozyona sebep olan etkileşimin tavrı hakkında bilgi sahibi olunmalıdır.

Malzemede kritik gerilme konsantrasyonu (K_{kritik}) aşıldığı zaman çatlama ve akabinde kopma kaçınılmazdır. Aslında GKÇ için gerekli gerilme çok fazla değildir ve genelde malzemenin akma dayanımının altındadır. Yüksek dayanımlı Al alaşımları ve martensitik çelikler, normal kritik dayanım değerlerinin yarısından aşağı bir gerilme değerinde kırılma gösterirler. Bu gerilmeler genelde dışardan uygulanır. Ancak kalıntı gerilmeleri de benzer duruma sebep olabilir. GKÇ oluşumu için çekme gerilmesi gerektiğinden, malzemeyi korozyona karşı koruma amaçlı karşı gerilme olarak kalıcı basma gerilmesi uygulanabilir. GKÇ için genelde statik gerilmeler problem oluşturmasına rağmen, dinamik-döngülü yüklemeler korozif ortamlarda *korozyon yorulması*'na sebep olur. Gerilmeli korozyon genelde metalik malzemeler için kullanılıyor olmasına rağmen, seramik ve polimer esaslı malzemeler de korozif ortam ve gerilme altında benzer şekilde bozulma gösterirler.

Normal olarak korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturduğu halde, gerilmeli korozyon durumunda bu tabaka oluşmaz ve korozyon hızla devam eder. Ancak, tabaka oluşan istisnai durumlarda bu tabaka ortam ile malzemenin ilişkisini kestiğinden korozyonu yavaşlatır. Gerilmeli korozyon diğer korozyon türleri ile mukayese edildiğinde tehlikeli bir korozyon türüdür. Başlangıçta önemsiz olan korozyon, çekme gerilmesi altında çatlakların hızla büyümesine ve malzemenin kırılmasına veya kullanılmaz hale gelmesine sebep olur.

Malzemenin çatlak oluşumu neticesinde sünekliğini kaybetmesi *gerilmeli korozyon gevrekleşmesi* şeklinde adlandırılmaktadır. Pirinç ve östenitik paslanmaz çelik gibi sünek malzemeler de gerilmeli korozyon neticesinde gevrek tavır sergilerler.

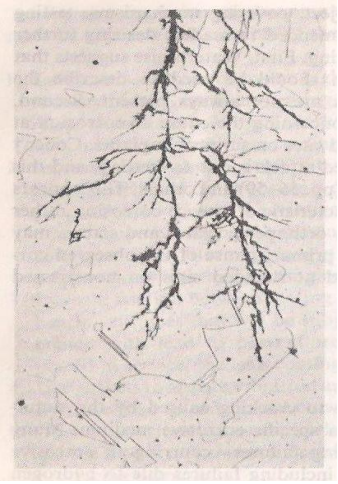
Malzemede bulunan mevcut çatlaklar veya gerilme yoğunlaşmasına imkan veren diğer geometrik düzensizlikler de GKÇ için başlangıç teşkil ederler. Oyuk korozyonu ve tanelerarası korozyon, gerilme artırıcı rol oynar. Ayrıca oyuk korozyonu

neticesinde yüzeyde oluşan çukurcuklar, mekanik gerilmelerin de etkisi ile gerilmeli korozyona sebep olabilecek keskin uçlu çatlaklara dönüşebilirler. Çatlaklar, gerilmelerin büyüklüğü ve ortamın korozifliğine bağlı olarak malzeme içerisine doğru hareket eder. Parça, kesitindeki daralma neticesinde yük taşıma kapasitesini yitirerek ani kopmalara sebep olur.

Yüksek basınçlı tanklar, buhar kazanları, içten yanmalı motor silindir gömlekleri, pompa mili ve rotoru, gerilmeli korozyona hassas ortamlara örnektir. Çizelge 3.9'da gerilmeli korozyona hassas alaşımların listesi verilmiştir.

Bir çok araştırmacı, hidrojen kırılganlığı da dahil olmak üzere korozyon ortamında oluşan korozyonu, gerilmeli korozyon olarak sınıflandırmaktadır. Fakat kırılmaya yol açan bu iki çeşit olay, ortam şartlarında farklı şekilde karşımıza çıkmaktadır. Katodik koruma, gerilmeli korozyon için etkili bir koruma metodu olduğu halde, hidrojen kırılganlığı için aynı şey söz konusu değildir, hatta korozyonu arttırıcı etki yapmaktadır. Bu sebeple bu iki korozyon türünü birbirinden ayırmak gerekmektedir.

Gerilmeli korozyonun oluşumu sırasında malzeme yüzeyindeki çoğu bölge etkilenmez, ancak belli bölgelerde çok küçük çatlaklıklar görülür. Korozyon tane sınırları boyunca veya tane içlerinden ilerler. Gerilmeli korozyon neticesinde ortaya çıkan çatlağın görünümü Şekil 3.51'de verilmiştir.



Şekil 3.51. Paslanmaz çelikte tane içinde meydana gelen gerilmeli korozyon.

Her malzeme her ortamda gerilmeli korozyonuna uğramaz. Bunun için pirinç ve paslanmaz çeliğin karşılaştırılması yararlı olacaktır. Paslanmaz çelik, klor ortamında gerilmeli korozyonuna uğrarken amonyaklı ortamdan etkilenmez. Pirinç ise amonyaklı ortamında korozyona uğrarken klor ortamından etkilenmez. Düşük karbonlu çelik kostik soda, Al ve Ti alaşımları tuzlu su ortamında gerilmeli korozyona hızla maruz kalırlar. Genel olarak herhangi bir alaşımın değişik

ortamlarda korozyona uğradığı nadiren görülür. Mesela paslanmaz çelik; sülfürik asit, nitrik asit, asetik asit ve saf suda gerilmeli korozyonuna maruz kalmazken, klor ve kostik ortamlarda korozyona uğramaktadır. Bazı malzemelerde bulundukları ortama bağlı olarak gerçekleşen kırılma durumları Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Bazı alaşımların faklı ortamlardaki kırılma modları.

Alaşım	**Ortam**	**Yorum**	**Kırılma modu**
Yüksek dayanımlı çelikler	Su		Tanelerarası
Yüksek dayanımlı Al alaşımları	Klorür çözeltisi, organik çözücü	Rutubetten dolayı	Tanelerarası
Bakır alaşımları- Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Si □-fazı	Amonyaklı çözeltiler Bazı amin çözeltisi		Tanelerarası/ Tane içi
Mg alaşımları	Klorür çözeltisi	Rutubetten dolayı olabilir	Tanelerarası/ Tane içi
Cu_3Au alaşımları	$FeCl_3$ çözeltisi		Tanelerarası/ Tane içi
Düşük karbonlu çelikler	Hidroksit ve nitrat çözeltisi	Bazı durumlarda fosfat ve karbonat da çatlak oluşturur	Tanelerarası/ Tane içi
Ostenitik paslanmaz çelikler	Sıcak hidroksit ve nitrat çözeltisi	Bazı durumlarda fosfat ve karbonatta çatlak oluşturur	Tanelerarası/ Tane içi
Zirkonyum alaşımları	$FeCl_3$ çözeltisi, İyot (350 ^oC)		Tane içi/Tane içi
Titanyum alaşımları	Klorür çözeltisi, organik çözeltiler, fused klorür çözeltisi, ergiyik N_2O_4, sıcak katı klorür çözeltisi		Tanelerarası/ Tane içi

Gerilmeli korozyon bazı şartlar altında çok hızlı oluşmaktadır. Korozyonla ilgili kısa açıklayıcı bilgiler aşağıda verilmiştir:

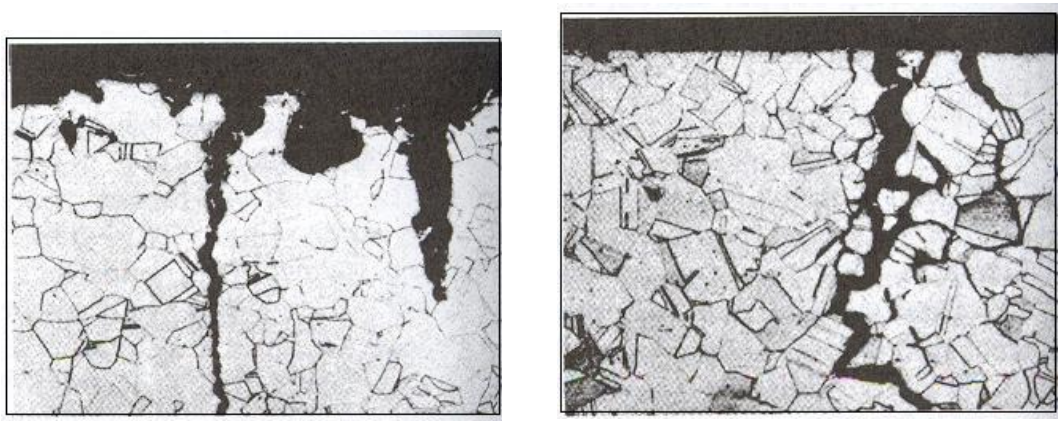
- Gerilme korozyonun meydana gelmesi için malzemede çekme gerilmesi gereklidir. Bu değer belli bir sınırın altında olduğu durumlarda gerilme çatlağı görülmez.

- Gerilme çatlak ilerlemesi için kritik korozyon reaksiyonu daima çok net değildir. Çatlak korozyondan kaynaklanıyor olabilir. Korozyon malzeme yüzeyinde küçük bir bölgedeki gevrekleşmeden veya çatlak ucuna yakın bölgelerdeki katodik alanlardan çıkan hidrojenin absorbsiyonu neticesinde oluşur. Bazen bu iki mekanizma *aktif çatlak ilerleme yolu mekanizması* ve *hidrojen gevrekleşmesi* şeklinde sınıflandırılır.
- GKÇ olabilmesi için gerilme ve korozyon ortamının aynı anda malzemeye etki etmesi gereklidir. Korozyona sebep olacak gerilme veya ortamdan birinin olmaması, korozyonu durduracak veya yavaşlatacaktır.
- GKÇ genelde alaşımlarda görülür. Bununla birlikte saf Cu'da (%99.999) amonyumlu çözeltilerde gerilmeli korozyon tane sınırlarında görülmektedir. Bu korozyon tane sınırlarındaki safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde korozyon, yüksek saflıktaki demirde tane sınırları safsızlıklardan oluşmaktadır.
- Bazı alaşımlarda çatlaklar sadece belirli ortamlarda meydana gelmektedir. Örneğin, korozyon alfa pirinçte amonyum içeren ortamlarda oluşmaktadır.
- Gerilmeli korozyon çatlaması gevrek kırılma şeklinde görülür. Oysa malzeme sadece mekanik gerilmeler altında sünek kırılma tavrı sergiler.
- Gerilmeli korozyon yukarıda sayılan etkenlere bağlı olmakla beraber malzemenin metalurjik yapısına da bağlıdır.
- Her malzeme için aynı ortam gerilmeli korozyona sebep olmaz.
- Genel olarak gerilmeli korozyondan kaynaklanan çatlakların başlaması çok yavaştır. Ancak çatlak başladığında ilerlemesi çok hızlıdır ve kırılma pek belirti vermeden aniden olur.

3.9.1. Gerilmeli Korozyon Sonucu Ortaya Çıkan Çatlağın Yapısı

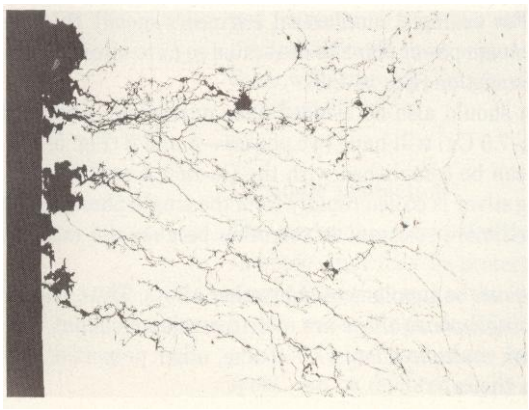
Gerilmeli korozyondan dolayı oluşan çatlaklar malzeme içerisinde belli doğrultularda ilerlerler. Çatlağın yapısı, gevrek kırılan malzemelerin kırık yüzey görünümünü andırır. Oluşan çatlaklar tane sınırlarında veya tane içlerinde görülebilir. Şekil 3.52 ve Şekil 3.53'te gerilmeli korozyondan dolayı oluşan çatlağın tane içinden ve tanelerarasından ilerlemiş hali gösterilmektedir. Şekil 3.54'te ise paslanmaz çelik vanada gerilmeli korozyonundan dolayı meydana gelen kırılmanın kırık yüzey görünümü verilmiştir.

Aynı metalde ortama ve yapıya bağlı olarak taneiçi ve tanelerarası korozyon görülebilir. Yüksek nikelli alaşımlarda, Fe-Cr alaşımlarda ve pirinçte iki tür kırılma da görülebilir. Klorür çözeltisi içerisinde paslanmaz çelikte taneiçi korozyon görülürken, amonyaklı ortamda pirinçte, tanelerarası korozyon görülür. Çatlaklar genellikle uygulanan gerilmeye dik olarak iler. Çatlaklar bazı durumda dallantılı bazen daha düz görünümlüdür. Çatlak şekli malzeme yapısı, bileşimi ve ortama bağlı olarak değişir.

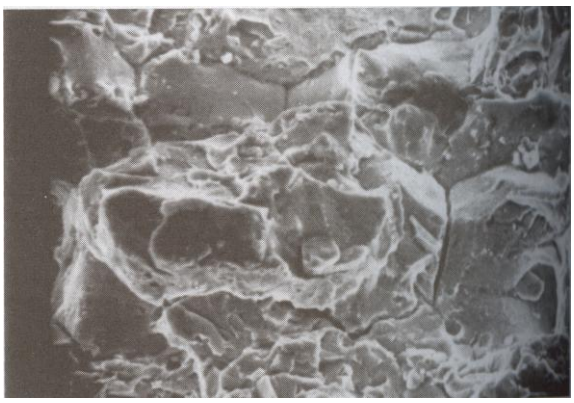


(a) (b)

Şekil 3.52. Bakır alaşımlarında gerilmeli korozyondan kaynaklanan çatlağın tane içi (a) ve taneler arası görünümü (b).



Şekil 3.53. Pirinç malzemede meydana gelen gerilme korozyon çatlağın görünümü.



Şekil 3.54. 17-7PH RH950 paslanmaz çelik vanada gerilmeli korozyonundan dolayı oluşan gevrek kırılma görünümü.

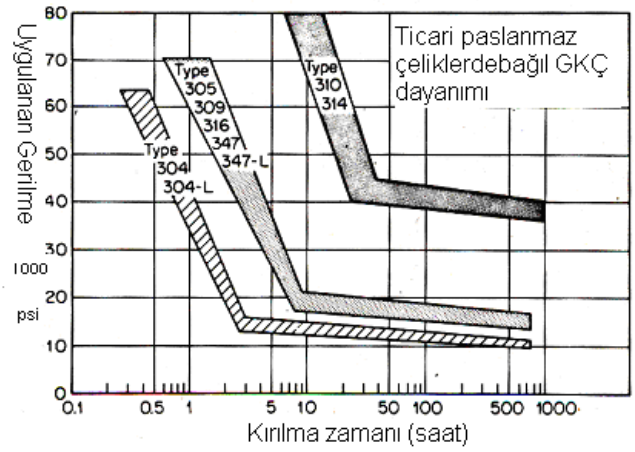
3.9.2. Gerilmenin Etkisi

Malzemeye uygulanan gerilimdeki artış, malzemenin daha kısa sürede çatlanmasına sebep olur. Bu durum Şekil 3.55'de grafik halinde verilmiştir. Gerilmenin azaltılması ile malzeme daha uzun süre dayanmaktadır. Aslında yüksek gerilme durumunda, gerilmeli korozyon şartlarından uzaklaşılır. Bu nedenle yüksek gerilmeli kısa süreli

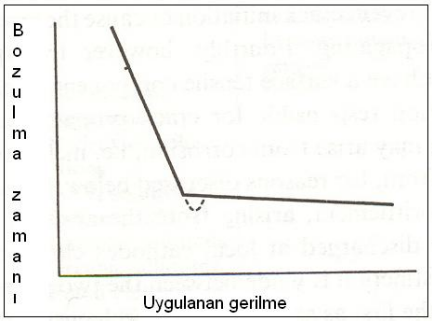
laboratuar deneylerinin malzemenin gerçek tavrını sergilemediği gerekçesi ile kaçınmak gereklidir. Şekil 3.56'da gerilmeli korozyon çatlağının oluşumunda gerilmenin önemi gösterilmektedir.

Gerilme korozyon çatlamasını önlemek için gereken minimum gerilmelerle ilgili olarak bazı yaklaşımlar yapılmıştır. Bu minimum gerilme, sıcaklık, alaşımın kompozisyonu ve çevre şartlarına bağlıdır. Bazı durumlarda, minimum gerilmenin akma gerilmesinin % 10'u kadar düşük bir değerde olduğu gözlenmiştir. Bir başka durumda ise akma gerilmesinin % 70'ine kadar çatlak oluşmadığı rapor edilmiştir. İstatistikler makine ve diğer yapılarda görülen kırılmaların %22'sinin gerilme korozyonundan kaynaklandığını ortaya koymuştur.

Her bir alaşım-çevre çifti için muhtemel etkin minimum veya eşik (başlangıç) gerilmesi mevcuttur. Bu eşik gerilmesi, çevresel şartların işlem sırasında değişme ihtimaline karşı çok dikkatli bir şekilde seçilmelidir. Malzemeye uygulanan gerilme, çekme gerilmesi şeklinde olup çok farklı kaynaklardan dolayı ortaya çıkabilir. Bunlar; uygulanmakta olan gerilmeden, daha önceden oluşan gerilmeler, yapıda mevcut olan kalıntılar, ısıl veya kaynak işlemlerinden oluşuyor olabilir. Aslında birçok durumda gerilme korozyon çatlağı dışardan ekstra bir gerilme uygulamadan görülür. Kaynak işlemi neticesinde malzemede oluşan kalıcı gerilmenin, malzemenin akma noktasına yakın bir değerde olduğu düşünülürse, korozyon için dışardan başka bir gerilmeye ihtiyaç olmadığı anlaşılır. Korozyon ürünleri de bir diğer gerilme kaynağıdır. Dar bölgelerde korozyon ürünlerinin 10,000 lb/inç gibi çok büyük gerilmelere neden olduğu belirtilmektedir. Keskin uçlarda bu tür yüksek gerilme hızlı kırılmalara neden olur. Şekil 3.55'de çeşitli paslanmaz çeliklerde gerilme-zaman ilişkileri verilmiştir.



Şekil 3.55. Kaynayan % 42 lik magnezyum klorür içerisindeki paslanmaz çeliklerin bağıl gerilme korozyona çatlama dayanımları.



Şekil 3.56. %42 $MgCl_2$ çözeltisi içerisindeki östenitik paslanmaz çelikte uygulanan gerilmeye bağlı olarak kopma zamanı değişimi. Sürekli çizgiler diğer malzemeler için de geçerlidir. Kesik çizgilerle gösterilen eğri kısım paslanmaz çeliklere uygulanabilir.

3.9.3. Kırılma-Zaman İlişkisi

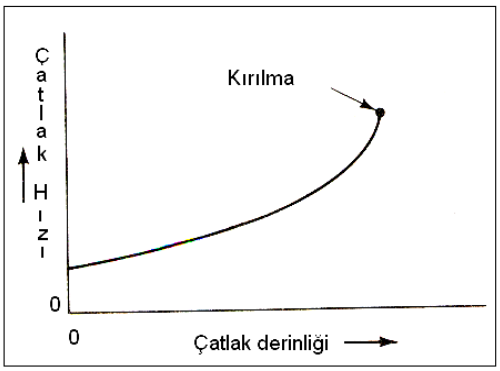
Korozyonun herhangi bir belirti göstermeden ilerlemesi ve kırılmanın aniden olması, bu korozyonun özelliğidir. Korozyon sırasında oluşan çatlağın genişleme hızı ve kırılmaya neden olan kritik çatlak uzunluğu hesapla bulunabilir. Ancak, servis sırasında korozyondan kaynaklanan çatlak, zaman zaman kontrol edilmeli ve tahribatsız muayenelerle malzeme kontrol altında tutulmalıdır. Gerilmeli korozyonda, uygulanan gerilmenin şiddeti korozyon süresini etkileyen önemli bir parametredir.

Gerilmeli korozyon çatlağının oluşumunda zaman parametresi çok önemlidir. Çünkü gerilmeli korozyon çatlağında ortaya çıkan en büyük fiziksel değişim korozyonun son aşamalarda meydana gelir. Oluşan çatlak, malzeme içerisine doğru ilerledikçe numune yüzey kesit alanı daralır ve son kırılma tamamen mekanik etkiden kaynaklanır. Bu durum Şekil 3.57 ve Şekil 3.58'de gösterilmektedir. Çatlak neticesinde malzemenin yük çekme kabiliyetinin düşmesi mekanik özellikler açısından ciddi problemlere sebep olur.

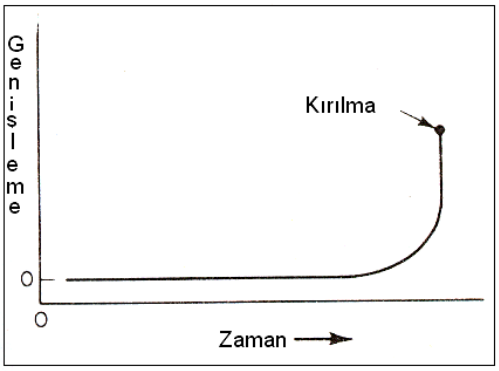
Şekil 3.57'de sabit çekme gerilmesi sırasında çatlak derinliğinin fonksiyonu olarak gerilmeli korozyon çatlağının hızı gösterilmektedir. Başlangıçta çatlağın büyüme hızı hemen hemen sabit olmaktadır. Ancak daha sonra çatlağın büyümesiyle kesit alanı daralmakta ve malzemeye etki eden çekme gerilmesi artmaktadır. Bunun sonucu olarak kopma gerçekleşinceye kadar çatlak ilerlemesindeki artış oranı ve derinliğinde artış olmaktadır. Kırılmadan hemen önce malzeme kesitinde daralma meydana geldiği, gerilmenin metalin en büyük gerilmesine eşit veya daha büyük olduğu ve neticede meydana gelen kopmanın mekanik etkiler ile olduğu bilinmektedir.

Şekil 3.58'de gerilmeli korozyon çatlağı sırasında zaman ile malzeme genişlemesi arasındaki ilişki verilmiştir. Çatlağın oluştuğu ilk zamanlarda genişliği fazla değildir ve bu genişlemede az bir değişme görülür. Daha sonraki aşamalarda çatlakta genişleme görülür. Kırılmadan önce malzemede önemli oranda kalıcı biçim

değişikliği olur ve genişlemede ciddi değişiklikler meydana gelir. Bu nedenle gerilmeli korozyon deneyleri malzeme kopuncaya kadar olmalı ve kısa süreli deneylerden kaçınılmalıdır. Çünkü kopma oluncaya kadar çok az fiziksel ve mekanik gelişmeler ortaya çıkar.



Şekil 3.57. Çekme gerilimi sırasında çatlak derinliğinin kırılma üzerine etkisi.



Şekil 3.58. Sabit yüklemeli gerilmeli korozyon deneyi sırasında zamana bağlı olarak numune genişlemesi.

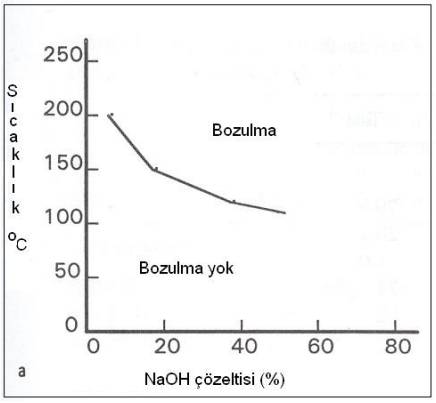
3.9.4. Çevre Etkisi

Günümüzde değişik alaşımlar için gerilmeli korozyonunun oluştuğu belli bir çevreden bahsetmek mümkün değildir. Bazı korozif ortamlar gerilmeli korozyon çatlağının başlamasında etkili olmaktadır. Bu gibi ortamlar bölgesel korozyona sebep olmakta ve korozyon ürünlerini çözerek yeniden pasifleşmeyi engellemektedir. Örneğin, karbon çeliği kuvvetli bazlı çözeltilerde kostik gevrekleşmesine, nitrat çözeltisi içerisinde nitrat gevrekleşmesine uğrar. Östenitik paslanmaz çelik, Al ve Mg alaşımları klorür içeren çözeltilerde, pirinç ise çok az amonyaklı ortamlarda gerilmeli korozyon çatlamasına maruz kalır.

Genel olarak GKÇ özel kimyasal maddelerin ortamda bulunması ile oluşmaktadır. Bakır alaşımlarının gerilme korozyon çatlağı 'mevsim çatlağı' şeklinde anılmaktadır. Aslında korozyon, ortamda amonyum bulunmasından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde ortamda klor iyonlarının bulunması paslanmaz çelik ve alüminyum ve alaşımlarının korozyonunu hızlandırmaktadır. Ortam sıcaklığı, ortamdaki hava miktarı ve iyon cinsinin değişmesi de gerilmeli korozyon çatlağı oluşumunu etkilemektedir. Herhangi bir ısıl işlem ile korozyona duyarlı hale gelmeyen bir malzeme, başka bir ısıl işlemle korozyona duyarlı hale gelebilmektedir.

Genelde çeşitli sulu çözeltilerde, bazı sıvı metaller içerisinde, tuzlarda ve inorganik sıvılar içinde gerilmeli korozyon görülebilir. Yüksek sıcaklık ortamları gerilmeli korozyonu hızlandırıcı etki yapmaktadır. Şekil 3.59'da karbon çeliğinin konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı olarak korozyonu görülmektedir. 304 tipi

paslanmaz çelikte kaynayan magnezyum klorür çözeltisinde birkaç saat içerisinde çatlak oluşabilir. Fakat birçok endüstriyel uygulamada bu işlem yavaştır. Aslında her metal her ortamda gerilmeli korozyona maruz kalmaz. Örneğin; paslanmaz çelik klor içeren ortamlarda GKÇ uğrarken amonyak içeren ortamlarda uğramaz. Pirinç ise paslanmaz çeliğin tam tersi bir tutum sergiler ve klor içeren ortamlarda GKÇ uğramazken amonyak içeren ortamlarda korozyona uğrar. Makina parçalarında meydana gelen kırılmanın % 22'si gerilmeli korozyon çatlağından kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni, yukarda da anlatıldığı gibi korozyona dayanıklı malzemelerin hepsinin belli ortamlarda korozyona duyarlı olmasındandır. Bu nedenle gerilmeli korozyon dikkat edilmesi gereken korozyon türlerinden birisidir. Tecrübeler kesin sonuçlar vermemekte, ancak yeni malzemeler için yol gösterici olması bakımından yararlı olmaktadır.



Şekil 3.59. Karbon çeliğinin yüksek sıcaklıkta kostik soda ortamında (NaOH) gerilmeli korozyon çatlağı oluşumu.

Çatlağı önceden tespit etmek kolay olmadığı için kırılma aniden gerçekleşir. Düşük karbonlu çeliklerde gerilmeli korozyon çatlağı büyük ölçüde gerilme miktarına bağlıdır. Alaşımlı çeliklerden örneğin AISI 4130 ve 4340' de gerilmeye bağlı olarak çatlak oluşma eğilimi aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- Yüksek gerilmeli korozyon çatlağı dayanımı: Çekme gerilmesi 180,000 psi'den (1240 Mpa) düşük,
- Orta gerilmeli korozyon çatlağı dayanımı: 180,000-200,000 psi (1240-1380 MPa) arası,
- Düşük gerilmeli korozyon çatlağı dayanımı: 200,000 psi (1380 Mpa) üzeri.

Yükseltgen maddeler genellikle gerilmeli korozyonu hızlandırır. Örneğin; klor iyonu ve çözünmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda 304 paslanmaz çelik gerilmeli korozyona uğrar. Oksijen ortamdan uzaklaştırılabildiğinde korozyon çatlağı oluşmaz. Çizelge 3.11'de gerilmeli korozyon çatlamasının oluştuğu çevre-alaşım sistemi gösterilmiştir. Malzemeler farklı ortamlarda gerilmeli korozyon çatlamasına farklı tepki gösterdikleri için, ortam değiştiğinde GKÇ deneyi yapılmalıdır. GKÇ

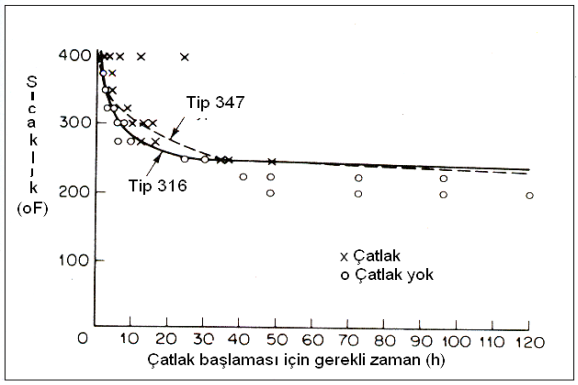
deney yapılan ortamlarda gerilme kaldırıldığında korozyonun da azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 3.11. Gerilmeli korozyona sebep olan çevre şartları.

Malzeme	Ortam
Al alaşımları	$NaCl\text{-}H_2O_2$ çözeltisi NaCl çözeltisi Deniz suyu Hava, su buharı
Cu alaşımları	Amonyak buharı ve çözeltileri Aminler Su, su buharı
Au alaşımları	$FeCl_3$ çözeltileri Asetik asit-tuzlu çözeltiler
Inconel	Kostik soda çözeltisi
Kurşun	Kurşun asetat çözeltileri
Mg-alaşımları	$NaCl\text{-}K_2CrO_4$ çözeltileri Kırsal ve deniz atmosferi Saf su
Monel	Ergimiş kostik soda Hidroflorik asit
Nikel	Ergimiş kostik soda
Adi çelik	NaOH çözeltileri $NaOH\text{-}Na_2SiO_2$ çözeltileri Kalsiyum, amonyum ve sodyum nitrat çözeltileri Karışık asitler ($H_2SO_4\text{-}HNO_3$) HCN çözeltileri Asetik H_2S çözeltileri Deniz suyu Ergiyik Na-Pb alaşımları
Paslanmaz Çelik	$MgCl_2$, $BaCl_2$ $NaCl\text{-}H_2O_2$ gibi asitli klorür çözeltileri Deniz suyu H_2S $NaOH\text{-}H_2S$ çözeltileri Klorlu sulardan yoğunlaşan buhar
Titanyum alaşımları	Kırmızı dumanlı nitrik asit Deniz suyu, N_2O_4 Metanol-HCl

Çeliğin gerilmeli korozyon çatlamasına maruz kalması ile ilgili hidrojen sülfat (H_2S) çözeltisi içerisinde sık sık bahsediliyor olmasına rağmen bu tür çatlamaların hidrojen gevrekliğinden dolayı olduğu şüphesi çok fazladır.

Birçok durumda gerilmeli korozyonunun oluşumu için gerekli olan kimyasal reaksiyon sıcaklıkla artar. Ancak Mg ve alaşımlarında oda sıcaklığında da gerilmeli korozyon çatlaması görülür. Bazı durumlarda çatlaklıklar oda sıcaklığında oluşurken bazen kaynama sıcaklığı gereklidir. Birçok malzemede gerilmeli korozyon çatlağı 100°C de başlar. Ostenitik paslanmaz çelikte çatlağın oluşumu için gerekli sıcaklık etkisi Şekil 3.60' da görülmektedir.

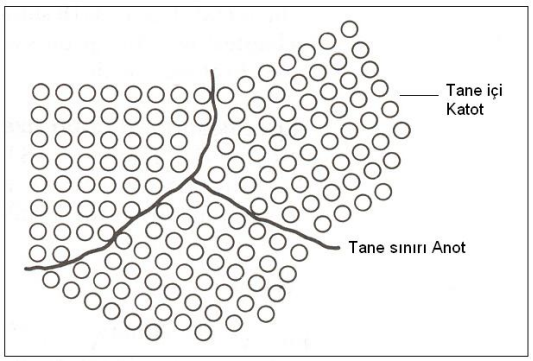


Şekil 3.60. Tip 316 ve 347 paslanmaz çeliklerde çatlağın başlaması için gerekli süre üzerinde sıcaklığın etkisi.

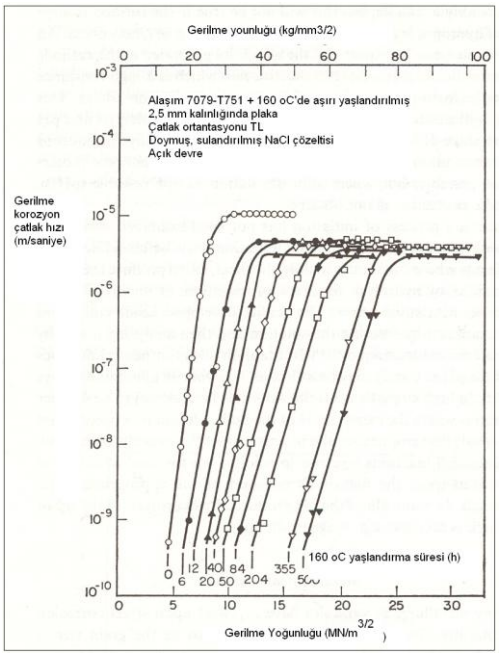
3.9.5. Metalurjik Faktörlerin Etkisi

Malzemenin gerilmeli korozyona karşı dayanıklılığı ortam, kimyasal bileşim, tane boyutu, tanelerin tercihli yönlenmesi, parçacıkların bileşimi, şekli, dağılımı, dislokasyon etkileşmesi ve faz dönüşümleri gibi faktörlere bağlıdır. Metal veya alaşımlarının dağlanması sırasında tane sınırları tane içlerine oranla çok daha hızla korozyona maruz kalırlar. Tane sınırlarındaki atomların elektrot potansiyelleri tane içlerinden farklıdır. Bu bölgelerde kırık bağlardan dolayı yüksek yüzey enerjisi mevcuttur. Bu nedenle tane içleri ile tane sınırları arasındaki potansiyel farkından dolayı anot-katot kutuplaşması olur. Dolayısı ile tane sınırlarında korozyon oluşur. Bu durum Şekil 3.61'de şematik olarak gösterilmektedir. Yukardaki bilgiler ışığı altında ince taneli yapıda birim hacimde daha fazla tane sınırı olacağından daha fazla korozyon oluşacağı söylenebilir.

GKÇ oluşumunda malzemeye uygulanan gerilme miktarı çok önemlidir. Uygulanan ısıl işlem korozyon hassasiyeti açısından önemlidir. Yüksek gerilmede hassaslaşma fazla olurken, ısıl işlemle giderilen gerilme ile hassasiyette azalma görülür. Malzemede ısıl işlemi ile çatlak ilerleme hızı arasındaki ilişki Şekil 3.62'de verilmiştir.



Şekil 3.61. Tane sınırları daha yüksek potansiyelde olduğu için anot olur.

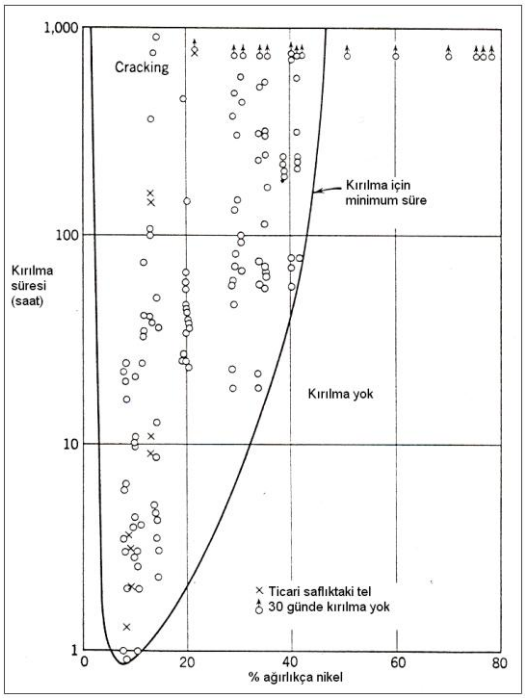


Şekil 3.62. Aşırı yaşlandırmanın yüksek dayanımlı Al alaşımında GKÇ hızı üzerine etkisi. Çatlak. Aşama I ve II' deki çatlaklardaki bağıl (relative) değişim alaşımdan alaşıma değişiklik gösterir.

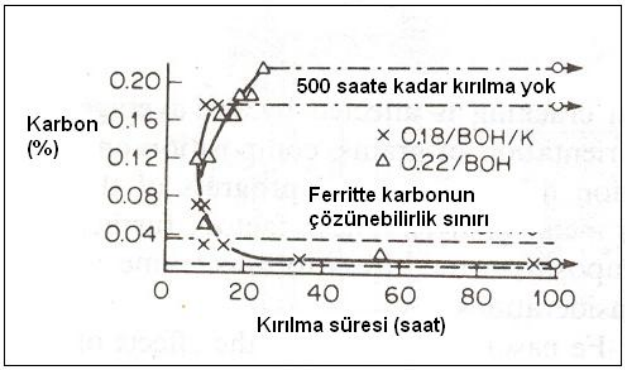
Şekil 3.63'de **ö**stenitik paslanmaz çeliğin (nikel ilave edilen 18 Cr-Fe) Şekil 3.64'de ise düşük karbonlu çeliğin kompozisyonlarının gerilmeli korozyon çatlağı üzerine etkisi görülmektedir. Her iki durumda da bileşimin fonksiyonu olarak minimum bir kırılma süresi görülmektedir. Bu gözlem Cu-Au gibi diğer alaşımlar içinde her zaman olmamakla beraber zaman zaman görülmektedir.

Şekil 3.63'de eğri dışında kalan alandaki numunelerde kırılma görülmezken % 5-12 Ni ihtiva den numunelerde kısa sürede kırılma görülmektedir. Ni miktarının %5'in altında olması durumunda kırılma için gerekli zaman artmaktadır. Bu durum muhtemelen ferrit teşekkülü ile ilgilidir. Yüksek Ni ihtiva eden ostenitik çeliklerde (Ni>%12) kırılma süresi başlangıçta tedricen, daha sonra hızlı bir şekilde artar. Yüksek miktarda Ni ihtiva eden malzemeler (Ni>45) kırılmaya karşı çok daha mukavemetlidir. Nikel muhtevasının etkisi Şekil 3.65'de verilmiştir. Paslanmaz

çeliklerde gerilmeli korozyon çatlağının oluşumunda karbon miktarının etkisi büyüktür. Bu durum Şekil 3.64'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi bileşimin bir fonksiyonu olarak minimum bir kırılma süresi verilmiştir. HMK yapılı paslanmaz çeliklerin GKÇ'na karşı klor içeren ortamlarda daha dayanıklı olmaları muhtemelen oldukça fazla kayma düzlemi oluşundandır. YMK yapıda ise kayma düzlemi (111) ağırlıklı olup çatlak bu yönde oldukça hızla ilerlemektedir.



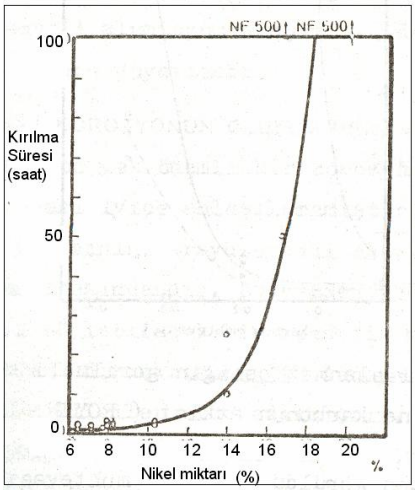
Şekil 3.63. %15-26 Cr-FeNi alaşım telin kaynayan %42'lik $MgCl_2$ içerisindeki gerilme korozyon çatlağı. Düşük nikel ihtiva eden veya nikelsiz alaşımlar ferritiktir ve kırılma görülmez. Östenitik alaşımlar %45'ten fazla Ni içerdiğinde kırılma görülmez.



Şekil 3.64. Kaynayan kalsiyum amonyum nitrat çözelti içerisindeki düşük karbonlu çelikte karbon miktarının kırılma zamanı üzerine etkisi.

Alaşım kompozisyonu, pasif film ve faz kararlılığını (örneğin, paslanmaz çelikte krom) etkiler. Az miktardaki (minor) alaşım elementleri pasif film oluşturan elementlerin bölgesel değişimine sebep olur (paslanmaz çelikte karbon hassaslaşmaya sebep olur) safsızlıklar tane sınırlarına birikerek (Ni ve Ni esaslı alaşımlarda fosfor) korozyon hızında bölgesel değişime neden olur ve aynı zamanda

bu safsızlıklar (çelikte mangan sülfürler) çatlakların kesiştiği bölgesel çatlak oluşum uçlarında değişikliğe sebep olur.

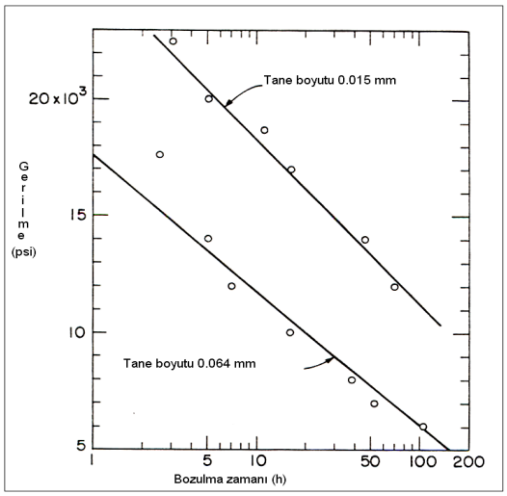


Şekil 3.65. % 17-18 Cr ihtiva eden çelikte nikelin n gerilmeli korozyona etkisi (ortam %42 $MgCl_2$, gerilme 40000 lb/in^2) kırılma.

Önceleri saf metallerde gerilme korozyon çatlağı oluşmaz şeklinde bir kanaat vardı. Fakat bu düşünce % 99.999 saflıktaki bakırın $Cu(NH_3)_5^{2+}$ kompleks iyonu içeren amonyaklı çözeltiler içerisinde çatlak oluştuğu gözlendikten sonra geçerliliğini yitirdi. Buna rağmen genel olarak saf metallerin gerilmeli korozyon çatlağına karşı dayanıklı olduğu bilinmektedir. Yukarıda verilen örnek, gerekli tedbirlerin alınması bakımından önemlidir. Saf metallerde GKÇ'nin daha az olmasının muhtemel sebebi hareketli kusurların (imperfection) çatlak kökünden yüzeye veya içlere doğru daha kolay hareket etmesinden kaynaklanmaktadır. Karbon atomları gibi ara yer elamanlarının malzeme tane sınırlarında bulunması, hataların hareketini kısıtlayacağından kırılmayı da hızlanacaktır.

Malzeme kompozisyonu ve partikül dağılımı bu tür korozyon için önemli etkenlerdendir. Mesela; yüksek mukavemetli alüminyum alaşımları haddeleme yönüne dik durumda gerilmeli korozyona, haddeme yönüne paralel doğrultudan daha fazla maruz kalmaktadır. Bunun haddelemeden dolayı oluşan partiküllerin dağılımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tane yapısı ile östenitik, martensitik ve karbon çelikleri ile pirinç ve alüminyum malzemelerin GKÇ ilişkisi logaritmik olarak belirtilmiştir. Bu ilişki, ince taneli yapılarda gerilmeye bağlı olarak daha GKÇ'na daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. Pirinç malzemede tane boyutu ile gerilmeli korozyon çatlağı ilişkisi Şekil 3.66'da verilmiştir.



Şekil 3.66. % 66Cu-%34 Zn içeren pirincin amonyumlu ortamda tane büyüklüğüne bağlı olarak gerilme-zaman ilişkisi.

3.9.6. Gerilmeli Korozyonun Mekanizması

Gerilmeli korozyon, en önemli korozyon problemi olmasına rağmen mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Bu korozyonun oluşumunda malzeme içyapısı, arayüzey ve çevre şartları önemlidir. Bu sebeple bütün bu sayılanları içeren bir mekanizmanın da bulunabilmesi mümkün olamamaktadır. Bu nedenle genelde deneysel çalışmalar ışığı altında güvenilir sonuçlar alınabilmektedir.

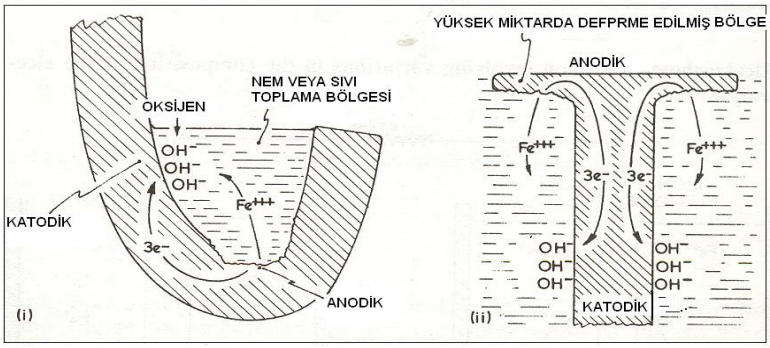
Korozyonun oluşumunda yüzde bulunan kılcal çatlaklıkların önemi büyüktür. Gerilmeli korozyonun şartlarında malzemenin kırılma zamanı, çatlak oluşumu ve büyümesi dönemlerinin toplamı kapsar. Bu şartlarda kırılma zamanı yani parçanın ömrünü belirleyen en önemli etken çatlağın büyüme hızıdır. Bilindiği gibi malzeme yüzeyindeki süreksizlikler veya çatlaklar, gerilmeyi artırıcı rol oynar. Çatlak ucunun çapı ne kadar küçük olursa, oluşan gerilme de o kadar fazla olur ve gerilmeli korozyonun oluşumu bu bölgelerden başlar. Bazı malzemelerde bu yüksek plastik deformasyondan dolayı faz dönüşümleri meydana gelir. Mesela östenitik paslanmaz çelikte martensite dönüşüm olmaktadır. Oluşan bu yeni fazın mukavemeti, ana malzemeden daha farklıdır ve daha reaktiftir. Dolayısı ile az korozyona direncine sahiptir.

Malzeme yüzeyinde oluşan çatlaklıklar malzeme içerisine ya tane sınırları boyunca (taneler arası çatlama) veya tane içlerinde veya kayma düzlemleri boyunca ilerlerler (tane içi çatlama). Gerilme ve çevre şartlarının değişimi ile çatlama türü de değişebilir.

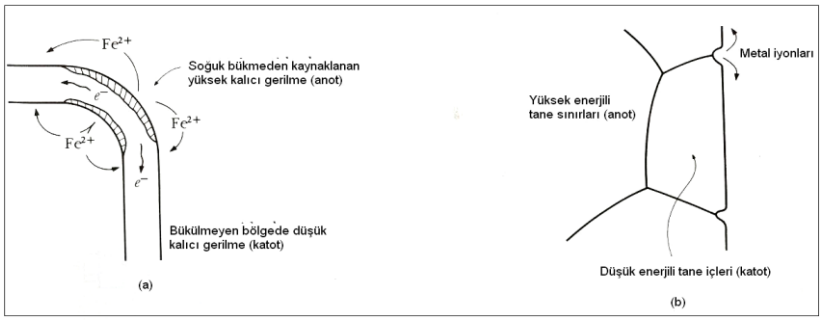
Çatlağın büyüme hızının, çatlak ucundaki deformasyon hızı ile pasifleşme hızı arasında hassas dengeden kaynaklandığı kabul edilir. Bu denge korunabildiği

sürece çatlak ucunda yoğunlaşan deformasyon pasif tabakayı yırtarak bu bölgenin aktifleşmesini sağlar. Bu sırada pasif tabaka ile kapalı bulunan geniş çatlak yanakları katodik tutum kazanarak çatlak ucunun hızla çözünmesine sebep olur. Çatlak ucunda yoğunlaşan korozyon akımları büyük değerlere ulaşabildiğinden o bölge yeniden pasifleşebilir. Ancak pasif tabaka deformasyondan dolayı tekrar uzaklaşınca, çatlak ucunda yeniden çözünme başlar.

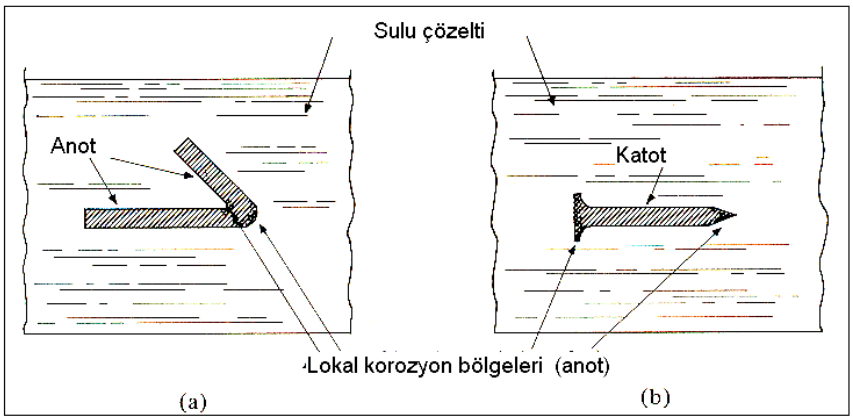
Başka bir deyişle malzeme belli bir lokal kuvvet altındaysa malzemede stres hücreleri oluşur. Gerilme veya enerjinin yüksek olduğu bölgeler, anodik daha az gerilmeli bölgeler katodik davranırlar. Şekil 3.67 ve Şekil 3.68'de gerilmeli korozyonun örnekleri verilmiştir. Malzeme içerisindeki ince tane yapısına sahip, veya çok fazla tane sınırı ihtiva eden bölgeler, kaba taneli bölgelere anodik etki yapar, yani stresin çok olduğu bölgelerde korozyon hızlanır. Şekil 3.69 (a) ve (b)'de buna örnek verilmiştir. Bu gibi gerilmeler, gerilme giderme tavlaması ile giderilebilir ve korozyon problemi ortadan kaldırılabilir.



Şekil 3.67. Gerilmenin yüksek olduğu bölgelerin anodik davranması sonucu korozyonun gerçeklemesi



Şekil 3.68. Gerilim hücresine örnekler: (a) Soğuk deformasyona maruz kalan çelik çubukta eğilmeye maruz kalan bölgelerde kalıcı gerilim oluşmakta ve anodik etki göstermekte ve korozyona uğramaktadır. (b) Tane sınırlarındaki yüksek enerjiden dolayı, bu bölgeler anot olarak korozyona uğramaktadır.



Şekil 3.69. Gerilme hücresine örnek a) Soğuk deformasyona maruz kalan çelik çubukta, eğmeye maruz kalan bölgelerde kalıcı gerilme oluşmakta, anodik etki göstermekte ve korozyona uğramaktadır. b) Tane sınırlarındaki yüksek enerjiden dolayı, bu bölgeler onot olarak korozyona uğrar.

3.9.7. Gerilmeli Korozyonu Önleme Metotları

Gerilmeli korozyonu yavaşlatmak veya önleyebilmek için aşağıdaki metodlardan bir veya bir kaçının uygulanması gereklidir.

Gerilimin azaltılması: Bunun için çeşitli metotlar vardır. Bunlar, yük taşıyıcı kesitin büyütülmesi, yükün azaltılması veya uygun ısıl işlem uygulama şeklinde olabilir Düşük karbonlu çeliklerde 1100-1200 °F (593-648 °C)'de gerilim giderilirken östenitik paslanmaz çelikte bu sıcaklık 1500-1700 °F (818-926 °C)'dir.

Ortamın etkinliğinin azaltılması: Mesela oksijenin uzaklaştırılması konsantrasyonu azaltmak gibi kritik çevre faktörlerini elimine etmek suretiyle korozyon hızı yavaşlatılabilir.

Malzemeyi değiştirmek: Eğer gerilim veya ortamı değiştirmek mümkün değilse, o zaman korozyona karşı daha az duyarlı malzeme seçmek gereklidir. Mesela 304 paslanmaz çelik yeterli değilse Inconel alaşımı kullanılmalıdır. Adi çelikler genelde korozyona karşı paslanmaz çelikten daha az dayanıklı olmasına karşın, gerilmeli korozyona karşı paslanmaz çelikten daha dayanıklıdır.

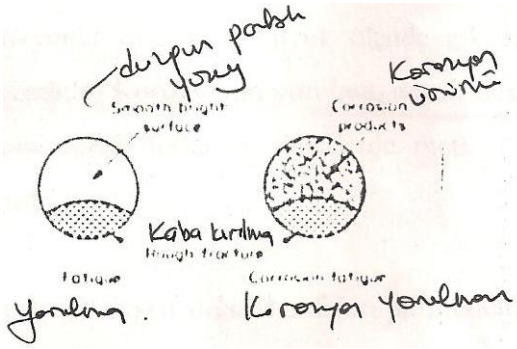
Katodik koruma: Malzemeye dışarıdan bir güç uygulayarak veya çözünebilir bir anot kullanılarak yapılan bir koruma metodudur. Katodik koruma, gerilmeli korozyonun kesin olduğu durumlarda kullanılmalıdır. Fakat hidrojen kırılganlığını olumsuz yönde etkilemektedir.

Sisteme inhibitör ilavesi: Fosfat veya diğer organik/inorganik inhibitörler çok etkili olmayan ortamlarda gerilmeli korozyonu başarıyla yavaşlatmaktadır.

Kaplama: Malzeme ile ortamın etkisini kesmek için kaplamalar kullanılmaktadır.

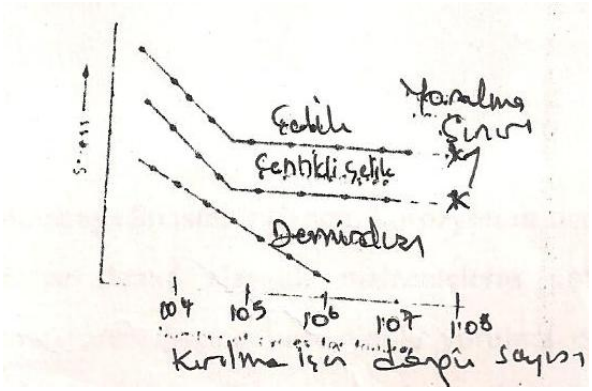
3.10. KOROZYONLU YORULMA

Periyodik yön değiştiren gerilimlerin korozif ortamda yol açtığı malzeme bozulması olarak tanımlanır. Yorulma kırılması genellikle malzemenin akma noktasının altında bir gerilimde, periyodik olarak dönmesi sonucu ortaya çıkar. Şekil 3.70'de tipik yorulma kırılması ve korozyonlu yorulma neticesinde oluşan kırılma görülmektedir.



Şekil 3.70. Yorulma ve korozyonlu yönelmenin şematik olarak gösterimi

Yorulma testleri bir metalin belirli büyüklüklerde gerilime maruz bırakılması sonunda kırılma süresinin ölçümü ile yapılır. Böyle bir testin sonucu Şekil 3.71'deki gibi gösterilir.



Şekil 3.71. Demir ve demir dışı alaşımların yorulma tavrını şematik olarak gösterilişi

Çelik ve diğer demir asıllı malzemelerin yorulma dayanımı genellikle düşük gerilimlerden bağımsızdır. Şekil 3.71'de görüldüğü gibi bu olay *yorulma limiti* olarak adlandırılır. Genel olarak bir metal yorulma sınırı altında bir gerilim uygulanırsa, metal kırılmadan sonsuz sayıda çevrim gerilimine dayandığı kabul edilir. Eğer numuneye çentik açılmışsa yorulma dayanımında düşme olacaktır. Korozyonlu yorulma ise korozif ortamdan dolayı yorulma dayanımının düşmesi şeklinde ifade edilir. Şekil 3.70'de korozyonlu yorulma görülmektedir.

3.10.1. Korozyonlu Yorulmaya Çevrenin etkisi

Çevre şartları korozyonlu yorulmayı büyük ölçüde etkiler, korozyonlu yorulmada gerilim ve devir sayısı önemlidir. Korozyonlu yorulma, düşük devirli durumlarda daha fazla olmaktadır. Bunun nedeni düşük frekanslı devirlerde metalin korozif ortamdaki temas süresinin fazla olmasındandır.

Korozyon yorulmasını etkileyen diğer bir etken de metalin maruz kaldığı korozif ortamdır. Oksijen miktarı, pH, ve çözelti kompozisyonu yorulma korozyonunu etkiler. Mesela adi demir, çelik, paslanmaz çelik ve alüminyum bronz malzemelerin sudaki yorulma dayanımı yüksektir. Buna karşılık deniz suyunda alüminyum bronz ve östenitik paslanmaz çelikler normal yorulma dirençlerinin ancak % 70-80'i kadar dayınım gösterirler. Yüksek kromlu çelikler ise aynı ortamdan yorulma dayanımlarının ancak % 30-40'ını gösterebilirler. Bu yüzden korozyonlu yorulma metal ve çevre etkisine göre belirlenir.

3.10.2. Korozyonlu Yorulmanın Mekanizması

Çok detaylı çalışılmamış olmasına rağmen, korozyonun nedeni nikel (kalitatif) olarak anlaşılmıştır. Demir ve demir alaşımlı malzemelerin yorulma eğrileri demirdışı malzemelerinkine benzemektedir. Ayrıca korozyonlu yorulma oyuk korozyonuna neden olan ortamlarda daha çok olmaktadır. Bu iki gerçek yorulma dayanımının korozif ortam içerisinde azaldığını göstermektedir. Çünkü korozyondan dolayı oluşan çukurla gerilimi artırır ve çatlağın başlamasına sebep olur. Korozyonlu yorulma genelde tane işlerinden ilerler (transgranular) ve gerilmeli korozyonda olduğu gibi dallantılı bir görünüm vermez. Korozyonlu yanılmadaki son kırılma tamamen mekaniktir ve korozyon ortamının bulunmasına gerek yoktur.

3.10.3. Korozyonlu Yorulmanın Önlenmesi

Çeşitli metotlar kullanmak suretiyle önlenebilir. Genelde gerilmeli korozyona karşı uygulanan önlemler korozyonlu yorulma içinde geçerlidir. Ayrıca malzemenin çekme dayanımının artırılması, normal yorulma dayanımını artırırken korozyonlu yorulma için zararlıdır. Normal yorulma durumunda yüksek çekme dayanımı gösteren malzemeler çatlak başlangıcı için daha dayanıklıdır. Fakat çatlak bir kez başladığında çatlağın büyümesi düşük çekme dayanımı gösteren malzemelerden daha hızlı biçimde ilerler. Malzeme üzerindeki gerilmenin kaldırılması, korozyonun da yavaşlamasına sebep olacaktır. Sistemin uygun şekilde dizayn edilmesi, ısıl işlem yardımıyla gerilimi azaltmak, yüzeyde basma gerilimi oluşturan işlemler (püskürtme ile sertleştirme vb.) ve yüzey kaplamaları yorulmalı korozyonun önlenmesinde etkili metotlardır. Ayrıca malzemeyi çinko, bakır, nikel ve krom ile kaplamakta olumlu sonuç verebilir.

3.11. HİDROJENLE BOZULMA

Hidrojen bozulması, bir metalin hidrojenle etkileşimi sonucunda mekanik olarak hasara uğramasıdır. Genelde hacım merkezli kübik yapılı yüksek dayanıma sahip malzemelerde görülür. Hidrojenin yol açtığı bozulma, çeşitli şekilde karşımıza çıkabilir. Bunlardan en önemlileri genelde dört ana boşluk altında incelenebilir.

- Hidrojen boşluklanma
- Hidrojen kırılganlığı
- Dekarbürizasyon
- Hidrojen korozyonu

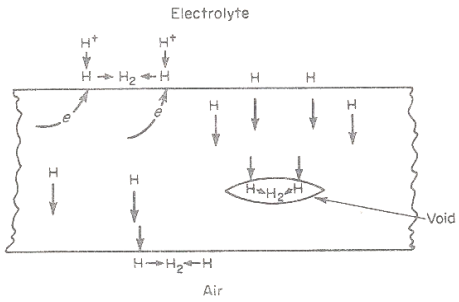
3.11.1. Hidrojen Boşluklanma

Bu tür bozulmalara petrol ve kimya endüstrisinde sıkça rastlanır. Hidrojenin metal içerisini difüzyonu ile oluşur. Bozulma için gerekli hidrojen çeşitli kaynaklardan sağlanabilir. Korozyon açısında en ilginç olanı katodik olay sırasında yani hidrojen reaksiyonu ile üretilen hidrojendir.

$$H^+ + e^- \rightarrow H$$

Molekül aşamasının ($2H \rightarrow H_2$) yeterince engellenemediği reaksiyonlarda hidrojen atomları önce yüzeyde tutunurlar, daha sonrada yanarak malzeme içerisine girerler. Elektrolitik kaplama, sıcak haddeleme sırasında oluşan oksit tabakasının uzaklaştırılması için uygulanan kimyasal işler, kaynak ergimesi buna bir örnektir.

Şekil 3.72'de hidrojen boşluklanmasını şematik olarak göstermektedir. Burada reaksiyon kabı duvarının kesiti görülmektedir. Kabın içerisi asit çözeltisi, dışarısı ise atmosferle temas halindedir.



Şekil 3.72. Hidrojen boşluklanmanın şematik olarak gösterilişi

Kabın iç kısmında hidrojen indirgenmesi olmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi bu atomlardan bazıları molekül hale geçerken bir kısmı da buna fırsat bulamadan çelik içerisinde difüze eder. Çelik içerisindeki atomik hidrojen dışarı difüze eder, dış yüzeye çıkar ve burada molekül haline geçer.

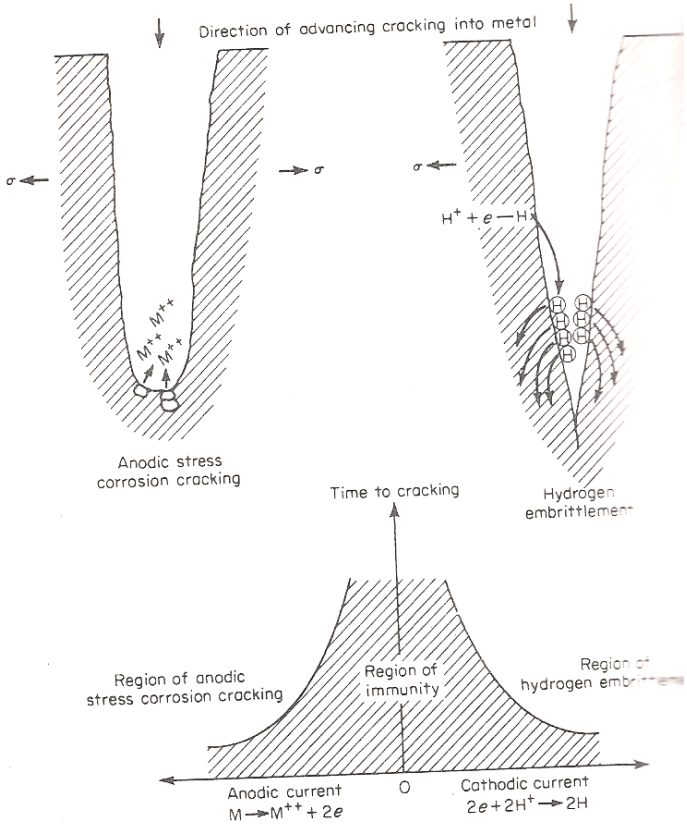
Fakat hidrojen atomları çeliğin içerisinde bulunan bir boşluğa doğru difüze ederlerse boşluktaki atomik hidrojenler daha sonra molekül haline dönüşürler. Molekül halindeki hidrojen çelikten difüze olamadığı için hidrojen molekülleri boşluk içerisinden dışarı çıkamaz ve bu bölgedeki basınç artar. Bu bölgelerde kırılmalar görülür.

3.11.2. Hidrojen Gevrekleşmesi

Hidrojen gevrekleşmesinin gerçek mekanizması, hidrojen boşluklarında olduğu gibi tam olarak bilinmemektedir. Ancak her ikisinde de başlangıç aynıdır ve hidrojenin malzeme içerisine girmesidir. Titanyum gibi kuvvetli nitrür oluşturan elementler hidrojenle birleşerek hidrür bileşikleri vermektedir. Fakat Demir çelik gibi diğer malzemelerde hidrojen gevrekleşmesine sebep olan etkileşim iyi bilinmemektedir.

Çalışmalarda hidrojen kırılganlığı ile ilgili mekanizmalarının çoğu çözünen hidrojen ile kayma ara yüzeyi arasında olduğu kabul edilmiştir. Bu kayma ara yüzeyi belki de dislokasyon veya mikro gözeneklerin yanında toplanan hidrojenden dolayı olmaktadır. Fakat gerçek mekanizma henüz tam olarak bilinmemektedir.

Hidrojen gerçekleşmesi ve gerilmeli korozyon çatlaması arasındaki fark uygulanan gerilmelerden etkilenişlerinden faydalanılarak ayrılabilir. Gerilmeli korozyonda kalıcı veya uygulanan gerilime gerek vardır. Bunlardan başka yüzeyde çatlak, oyuk vb. bozulmaların olması gerekir. Oluşan çatlama herhangi bir gerilmeden veya hidrojen boşluklarından kaynaklanabilir. Yani bir tür korozyonda hidrojenin etkisi olabilir (veya olmayabilir) Diğer taraftan hidrojen gevrekleşmesinde ise dışardan bir gerilim uygulamaya gerek yoktur, sadece yukarda bahsedildiği gibi hidrojen atomlarının malzeme içerisine girmesi gereklidir. Şekil 3.73'de bu karşılaştırma şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.73. Anodik gerilmeli korozyon çatlağı ve kotodik hidrojen gevrekleşmesi (hossaslaşma) şematik olarak gösterilmesi

3.11.2.1. Hidrojen Gevrekleşmesini Önleme Metotları

Uygun malzeme kullanmak: Mikroskobik boşluklar ihtiva eden malzemeler, hidrojenle boşluklanmaya karşı duyarlıdırlar. Bu sebeple az boşluklu sönük (killed) çelikler kullanılmalıdır. Düşük yayınım sabitesi ile hidrojenin malzemeye girmesine sınırlı izin veren YMK yapıya sahip nikel alaşımları veya nikel içerin çelikler kullanılmalıdır.

Kaplama: Hidrojen boşluklanmasını önlemek için çelik konteynerlerde metalik, inorganik veya organik kaplama kullanılmaktadır. Tank içinde bulunan ortamda korozyona dayanıklı olmalıdır. Bu nedenle genellikle östenitik paslanmaz çelik veya nikelle kaplı çelikler kullanılmalıdır. Ayrıca Lastik, plastik ve tuğla tecritler yaygın olarak kullanılmalıdır.

Inhibitör kullanmak: İnhibitörler korozyon oranını ve hidrojen indirgenme hızını azalttığı için korozyon hızını azaltmaktadır. Fakat inhibitörler genellikle kapalı sistemlerde ve çok sınırlı olarak açık sistemlerde kullanmaktadır. Daha ilerdeki bölümlerde inhibitörlerle ilgili geniş bilgi verilecektir.

Zehirli ortamın uzaklaştırılması: Kabarcıklar genellikle sülfür arsenik, siyanür ve fosfor-iyonları gibi hidrojen çıkışı zehirleri ihtiva eden ortamlarda oluşur ve çok nadiren saf korozif ortamlarda oluşur. Bu zehirlerin birçoğu petrol işlemi sırasında oluştuğundan, petrol endüstrisinde hidrojen kabarması önemli bir problemdir.

Uygun alaşım yapmak: Nikel ihtiva eden çelik ve nikel temel alaşımlı malzemeler çok düşük hidrojen difüzyon oranına sahip olduklarından hidrojen kabarcıklanmasına karşı kullanılabilirler.

Her ne kadar hidrojen gevrekleşmesi hidrojen kabarması gibi hidrojenin metal veya alaşım içine penetrasyonu ile olmakta ise de koruma metotları farklıdır. Mesela temiz çelik kullanmak hidrojen gevrekleşmesinde çok az etkilidir. Çünkü çok gözenek oluşmaz. Aşağıdaki metotlardan bir veya bir kaçını kullanmak suretiyle hidrojen gevrekleşmesini önlemek mümkün olabilir.

Korozyon hızının azaltılması: Metallerin asitle temizlenmesi sırasında malzemede çok şiddetli hidrojen çıkışı olur Bu olay hidrojen gevrekleşmesine sebep olur. Dikkatli inhibitör ilavesi ile metalin çözünmesi azalır bu da

malzemede hidrojen toplanmasını azaltarak korozyon hızının azalmasına yardımcı olur..

Kaplama şartlarının değiştirilmesi: Kaplama sırasında uygun banyo hazırlanması veya kaplama akımının kontrolü hidrojen toplanmasının önlenmesine sebep olur. Eğer elektrodepozisyon (kaplama) hidrojen çıkışı şartları altında yapılıyorsa, kötü kaplama ve hidrojen kırılganlığı oluşur.

Temperleme işlemi: Maksimum 200°C ye kadar uygulama temperleme işlemi hidrojenin malzemeden uzaklaşmasına ve kaybedilen dayanım kayıplarının tekrar kazanılmasına sebep olur. Temperleme krom kaplamalara uygulandığında sertliğinde önemli ölçüde düşme görülür. Bu nedenle sertliği önemli olduğu yerlerde ısıl işlem uygulanmamalıdır.

Alaşımlama: Yüksek gerilmeli çelikler hidrojen gevrekleşmesine çok çabuk maruz kalırlar. Nikel veya molibden ihtiva eden çelikler ise hidrojen gevrekleşmesine karşı çok daha dayanıklıdır.

Uygun kaynak yapımı: Eğer malzemede kaynak sırasında hidrojen gevrekleşmesi ihtimali varsa, düşük hidrojenli kaynak telleri kullanılmalıdır. Ayrıca su ve su buharı, hidrojen için önemli bir kaynak olduğundan bunu ortadan kaldırmak için kuru şartlarda kaynak yapılmalıdır.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

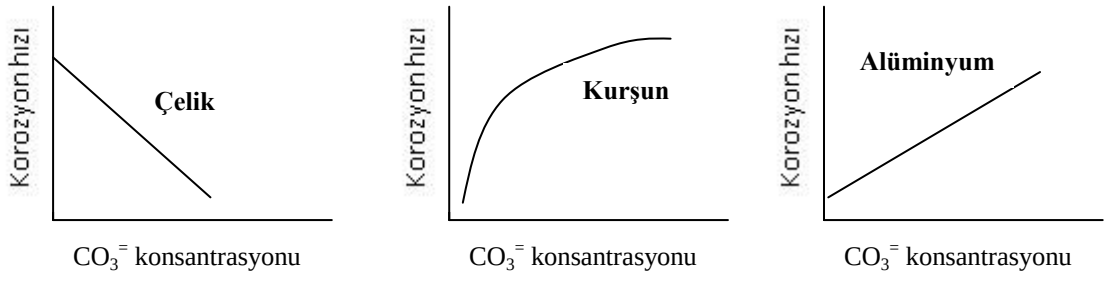
4. İNHİBİTÖRLER

Korozyon ortamına çok az miktarda ilave edildiğinde korozyon hızını azaltan maddelere **inhibitör** denir. Birçok çeşit ve kompozisyonda inhibitörler vardır ve amprik olarak geliştirilmiştir. Bunların ortamda sürekli olarak bulunması gerektiğinden ancak kapalı sistemlerde bulunur. Ekonomik olmaları için düşük miktarlarda olmaları gerekmektedir.

İnhibitörler tam anlamıyla anlaşılamamış olmakla beraber bilinen mekanizmaları ve kompozisyonuna bağlı olarak sınıflandırılabilir.

Hangi maddelerin inhibitör olarak adlandırılabileceğini belirmek için değişik iyonların farklı metaller üzerindeki etkisini incelemekte yarar vardır. Karbonat ($CO_3^=$), Nitrat (NO_3^-) ve Cl^- iyonlarını çelik, kurşun ve alüminyum üzerindeki etkileri incelenebilir. Önce sadece Karbonat iyonunun bu üç malzeme üzerindeki etkisini görelim.

Karbonat iyonunun ortamda 10^{-3} molar konsantrasyonunda bulunması durumunda Kurşunun korozyon hızı, Çelikten 5,5 kat daha fazla olmaktadır. Karbonat konsantrasyonu artırıldığında çeliğin korozyon hızı doğrusal olarak azalırken kurşunun korozyon hızı üstel (parabolik) olarak artar. Şekil 4.1'de bu üç metalin $CO_3^=$ ortamındaki tavrı görülmektedir.

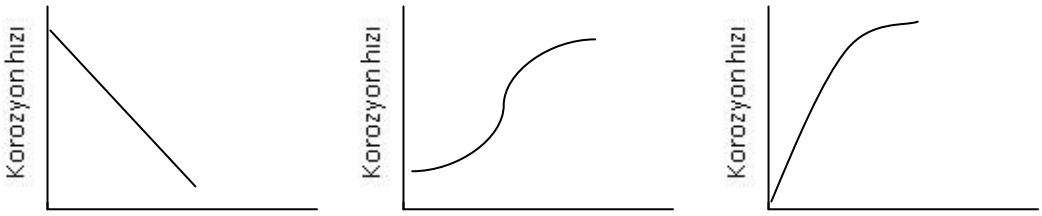


Şekil 4.1. $CO_3^=$ ortamında bazı metallerin korozyon hızı

Bu durumdan anlaşıldığı üzere Karbonat (iyonları) çelik için bir inhibitör olarak davranmasına rağmen, Pb ve Al için korozif etki görülmektedir.

4.1. Karbonat, Nitrat ve Klor İyonlarının Çelik Üzerine Etkileri

Çeliğin farklı ortamlardaki korozyon hızı Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Ortamda $CO_3^=$ iyonu konsantrasyonu arttıkça çeliğin korozyon azalmaktadır. Ortamda NO_3^- iyonu varsa çeliğin korozyonu önce artar, daha sonra reaksiyonun artması ile korozyon hızı azalır ve bazı durumlarda çeliğin korozyonu sabit bir hızla devam eder. Cl^- iyon durumunda ise korozyon hızı konsantrasyondaki artışa bağlı olarak üstel olarak artar.



Şekil 4.2. Çeliğin çeşitli ortamlarda korozyon hızı

Yukarıdaki bu örnekten anlaşıldığı gibi herhangi bir maddenin inhibitör etkisinden tam olarak bahsetmenin doğru olmayacağı ortaya çıkmaktadır. Yani herhangi bir maddenin inhibitör etkisi, malzemenin kendi özelliği dışında metalin özelliğine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Yukarıda sözü edilen iyonların etkileri birbirinden farklıdır. $CO_3^=$ iyonunun metal yüzeyince emilip çözünmeyen metal karbonatlar oluşturması, metal yüzeyinin korozif ortamla ilişkisini kesmesi şeklinde bir etki ortaya çıkarmaktadır. Kaplayamadığı takdirde ise korozyon engellenemez.

NO_3^- iyonu ise yükseltgen karakteri nedeniyle metalin çözünmesini kolaylaştırarak, yüzeyde metal oksitin teşekkülünü sağlamaktadır. Böylece $CO_3^=$ çökelmelerindeki etkiye benzer biçimde oksit fazının koruyucu etkisi korozyonu yavaşlatmaktadır. Ancak bu etkinin sağlanması yeterli bir NO_3^- konsantrasyonundan sonra gerçekleştiğinden, bu limit konsantrasyonuna ulaşmadıkça korozyonun önlenmesi mümkün değildir.

Cl^- iyonu metal yüzeyinde seçimli olarak adsorblanabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı metal yüzeyinde sürekli oksit fazı oluşmasını engellemektedir. Bu yüzden çıplak kalan metal yüzeyi sürekli korozyona uğratmakta, ayrıca yüzeyin durgun yerlerinde $MeCl^-$'ler oluşup hidroliz sonucu ortamın korozifliğini artırabilmektedir. Bundan dolayı Cl^- iyonu birçok metal-ortam şartlarında korozyon artırıcı bir özellik göstermektedir. Yukarıda verilen bilgiler yardımı ile bir inhibitör maddesinden bahsetmek yerine genel olarak inhibisyon olayından

bahsetmek daha doğru olacaktır. Çünkü şartların ayarlanması ile ya da ortamın özelliklerine bağlı olarak özel bir inhibitör kullanmaksızın da metal korozyonu azaltılabilmektedir.

Metal korozyonunun önlenmesi, metalin kendi yapısıyla ilgili şartlar dışında ortam ile ilişkisini kesmekle mümkün olur. Bunun için makro düzeyde kaplama ya da boyalar dışında mikro düzeyde yüzey filminin oluşturulması ile inhibisyon sağlanabilir. Bu yüzey filmi bazı şartlarda bazı kimyasal maddelerin yüzeyden adsorbsiyonu ile gerçekleşir. Bu filmin kalınlığı molekül büyüklüğü kadardır.

Bazı şartlarda yüzeyde oluşan film, ortamda bulunan iyon ya da moleküllerin katalizör rolü ile gerçekleşir. Mesela yukarıda bahsedilen NO_3^- iyonu veya $CrO_4^=$, NO_2^- esaslı birçok inhibitörün yüzey oksidi oluşumunda aracı olduğu, buna karşılık kendilerinin oksit içerisine girmediği bilinmektedir. Hatta bunlara pasivatör de denilmektedir.

Metal yüzeyinde ince bir adsorbsiyon filmi oluşturarak yüzeyin ortamla ilişkisini kesen inhibitörler genellikle organik esaslı maddelerdir. Diğer taraftan film yapısına genel olarak girmeyen ancak koruyucu oksit oluşumunda yardımcı olan inhibitörler ise organik kökenli maddelerdir.

Yüzeyde oluşan film, şatlara göre değişik kalınlıklarda olabilir ve koruyuculuk özellikleri de gözenekliliklerine bağlı olarak farklıdır. Ayrıca yüzeyde çökelti oluşturarak (CO_3 çökeltileri gibi) ya da ortamdan korozif maddeleri uzaklaştırarak (mesela O_2'nin uzaklaştırılması gibi) korozyonu inhibite etmek mümkündür.

4.2. İnhibitör Çeşitleri

4.2.1. Adsorbsiyon tipi inhibitörler

En çok kullanılan inhibitörlerdir. Genel olarak metal yüzeyinde ince bir adsorbsiyon tabakası oluşturarak yüzeyin ortamla ilişkisini kesmek suretiyle metalin çözünümü (korozyonu) azaltılabilir. Çoğu zaman adsorbsiyon etkisi hem anodik, hem de katodik olmakla beraber, bazen etkisi bunlar üzerinde eşit miktarda olmamaktadır.

Yüzeyde oluşan şartlara göre, değişik kalınlarda olabilir. Ayrıca koruyucu özellikleri gözenenklilik oranına bağlı olarak değişir. Bunlardan başka yüzeyde çökelti oluşturacak veya ortamdan korozif maddeleri uzaklaştırarak korozyonu azaltmak mümkün olabilir.

4.2.2. Gaz çıkışını önemle metotları

Bu olayda mekanizma korozyona neden olan reaktifin solüsyondan uzaklaştırılması esasına dayanır. Bu inhibitörlere örnek olarak sodyum sülfat (hidrozin) verilebilir. Bunlar çözünmüş oksijeni solüsyondan aşağıdaki formülde görüldüğü gibi uzaklaştırır.

$2Na_2SO_3 + ½O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$

$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

Bu tür inhibitörler, oksijen indirgemesinin olduğu ve katodik reaksiyonla korozyonu kontrol eden ortamlarda oldukça etkilidir. Ancak güçlü asidik ortamlarda etkili değildir.

4.2.3. Oksitleyiciler

Kromat, nitrat ve ferrik tuzlarda birçok sistemde inhibitör olarak görev yaparlar. Genellikle demir alaşımları ve paslanma çeliklerin korozyonu durdurmada ilk olarak kullanılır. Katalizör rolü oynayıp metalin pasifleşmesini sağlar. O nedenle pasifleşebilen metaller için uygulanabilir.

$CrO_4^{=}$, $Cr_2O_7^{=}$, NO_3^{-}, NO_2^{-}, Fe^{+3} örnektir.

4.2.4. Buhar fazı inhibitörleri

Bunlar, organik kökenli adsorbsiyon tipi inhibitörlere benzer ve metallerin atmosferle korozyonunu durdurmak için kullanılır. Metalin yanına kapalı bir ortam içerisine yerleştirilen inhibitör süblümasyonla buharlaşır ve tekrar yoğunlaşarak metal yüzeyine adsorbe olur. Çizelge 4.1'de bazı metaller için kullanılan inhibitörler verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı ortamlarda kullanılan bazı metaller için uygun inhibitörler

METAL	**ORTAM**	**İNHİBİTÖR**
Metal-Al	%2-5 HNO_3	%0.05'lik hekzametilen
Al	Derişik H_2SO_4	%5'lik Na_2CrO_4
Paslanmaz çelik	%2.5 H_2SO_4	5-20 mg/lt $CaSO_4.5H_2O$
Çelik	Sulu H_2SO_4	Aromik asitler

4.3. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi

İnhibitör etkinliği, inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. Değişik şekillerde ifade edilmesine karşılık en yaygın olan etkinlik ifadesi, korozyon hızını % azalma miktarıdır. İnhibitör ve inhibitör şartlarında belirlenen korozyon hızları kullanılarak aşağıdaki bağlantı yardımıyla % inhibitör etkinliği belirlenir.

% inhibitör etkinliği= $\frac{I_0 - i_{inh}}{i_0} x100$

$İ_0$= İnhibitörsüz korozyon hızı

$İ_{inh}$= İnhibitörlü korozyon hızı

4.4. Tasarımın Korozyona Etkisi

Tasarım, konstrüksiyon için malzeme seçimi kadar önemli bir konudur. Tasarımda mekanik özellikler, dayanım ve korozyon için tedbirler alınmalıdır.

4.4.1. Et Kalınlığı

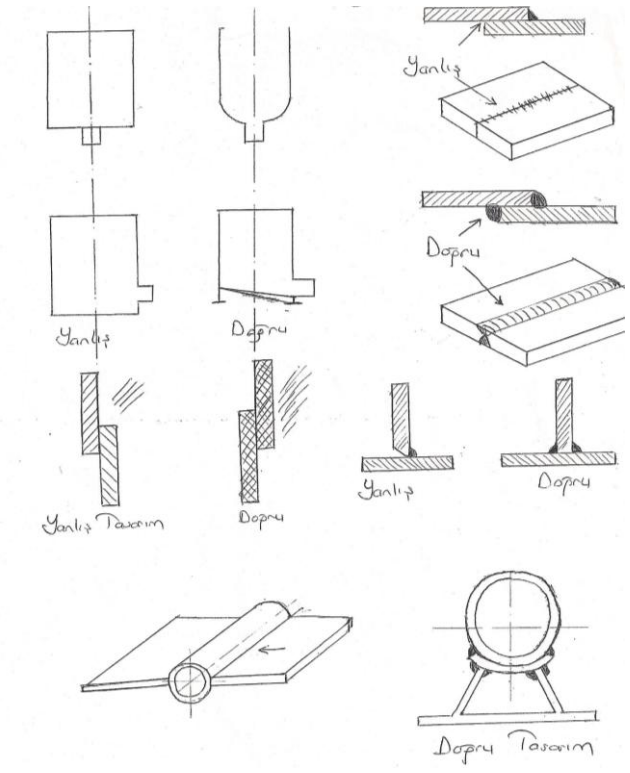
Korozyonun malzeme içerisine nüfuzu göz önünde bulundurularak, boru, tank ve diğer malzemelerde kalınlık seçilirken gerekli olan kalınlığı en aza iki katı seçilmelidir. Örneğin bir tank için 10 yıllık bir süre içinde korozyon hızı 1/8 inç ise (korozyon oranı 12 mpy) tankın et kalınlığı 1/4 inç olmalıdır. Bunun nedeni, bölgesel korozyon için bir önlem almak içindir.

4.4.2. Korozyonu Minimuma İndirmek İçin Gerekli Tasarım Kuralları

İyi bir korozyon direnci sağlayabilmek için birçok kural vardır. Bu kurallardan en önemlileri şunlardır.

1. Konstrüksiyonlarda perçinlerin yerine kaynaklı birleştirme yapılmalıdır. Perçinler aralık korozyonuna neden olabilir.
2. Tank ve diğer kontainerlerin kolay boşaltılabilecek, temizlenebilecek ve kurulanabilecek şekilde tasarlanabilmelidir.
3. Kolaylıkla yenisi ile değiştirilebilecek parçaların teşekkül etmesi gereklidir.
4. Sistem üzerinde mümkün olduğu kadar mekanik stresten veya stres konsantrasyonu oluşturmaktan sakınmak gereklidir.

5. Farklı metallerin arasındaki elektriksel temas önlenmelidir. Mümkün olduğunca tüm sistem aynı malzemeden yapılmalıdır.
6. Boru sistemlerinde mümkün olduğu ölçüde keskin dönüş ve bükümlerden sakınılmalıdır.
7. Korozyon ihtimaline karşı daha kalın malzeme seçilmelidir.
8. Isı transferi işleminde sistemin bazı noktalarının aşırı ısınmasına meydan vermemek gerekir. Çünkü bölgesel ısı farkı korozyonun artmasına neden olacağı gibi malzemede gerilmelere neden olabilir.
9. Korozyon olayında en çok rastlanan katodik reaksiyonlardan biri O_2 indirgenmesidir. Ortamdan O_2'nin uzaklaştırılması korozyonu büyük ölçüde önler.
10. Tasarım için en genel kaide, heterojenliğin önlenmesidir. Farklı metaller, eşit olmayan ısı ve gerilim dağılımları korozyona yol açar ve korozyon hızını artırır.



Şekil 4.3. Doğru ve yanlış tasarım örnekleri

BEŞİNCİ BÖLÜM

5. KATODİK VE ANODİK KORUMA

Korozyon ortamına maruz kalan bir metalin anot ve katot yüzeyleri arasından geçen elektrik akımı arttıkça anodun korozyon hızı da artar. Korozyon akımına ters yönde karşı bir akım uygulayarak metali katodik olarak korumak veya metal potansiyelini, metali pasifleştirecek şekilde ayarlayarak anodik olarak korumak mümkündür. Bu işlem için dışarıdan bir devre kullanmak suretiyle korozyon hızını azaltmak mümkün olmaktadır.

5.1. Katodik Koruma

Korozyona karşı en güçlü koruma metodu olarak bilinir. Küçük veya büyük her türlü yüzeyin korunmasında kullanılır. Zemine gömülü ve boyu yüzlerce metreyi bulan boru nakil hatlarından, evlerde kullanılan sıcak su tesisatlarına kadar hemen hemen her alanda başarıyla kullanılmaktadır. Ayrıca zemin, su veya daha korozif bir ortam olan deniz suyu gibi değiştirilmesi veya saldırganlığı önlenemeyen ortamlarda geniş yüzlü çelik yapıları (zemine ve suya terk edilen çelik boru hatları, depolar, deniz taşıma araçları, su veya zemine gömülü köprü ayakları gibi) korozyona karşı korumak için en iyi metottur. En büyük avantajı bütün metallere uygulanabilir olmasıdır. Korunacak metalin elektrolit içine daldırılmış olması gerekir. Katodik koruma çoğunlukla koruyucu kaplamalarla birlikte kullanılır. Böylece sisteme verilmesi gereken akım miktarı, dolayısıyla maliyet azalmış olur.

Katodik koruma temel olarak bir M metalinin asitli ortamda korozyon olayı olarak ifade edilebilir. Elektrokimyasal reaksiyonun oluşu, metalin çözünmesi ve hidrojen gazı çıkışıdır. Örnek olarak;

$$M \longrightarrow M^{n+} + n\,e \text{ (Metal çözünümü)}$$

$$2H^{+} + 2\,e \longrightarrow H_2 \text{ (Hidrojen gaz çıkışı)}$$

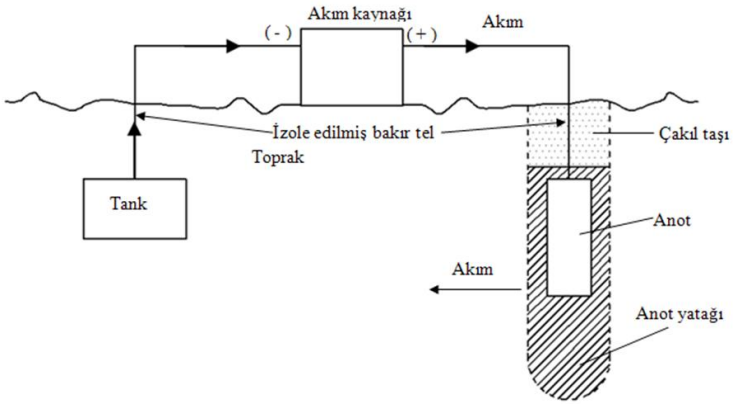
Katodik koruma metal yüzeyine elektronları toplayarak oluşur. Yukarıdaki reaksiyonda da görüldüğü gibi sisteme elektron ilavesi metalin çözünmesini önler ve H_2 gazı çıkışını hızlandırır.

Klasik elektrik teorisine göre elektrik akımının (+) dan (-) ye doğru olduğu düşünülürse akım elektrolitten metale doğru olduğu zaman metal korunmuş olur. Aksi olduğu zaman korozyon olayı hızlanır. Katodik koruma 2 türlü olabilir.

1. Dış akım kaynaklı katodik koruma
2. Galvanik anotlu katodik koruma

5.1.1. Dış Akım Kaynaklı Katodik Koruma

Katodik koruma, korunacak malzeme üzerine korozyon akımına eşit veya daha büyük bir elektrik akımı göndermek suretiyle yapılır. Bu amaçla korunacak metal bir doğru akım kaynağı ve anot vazifesi görecek bir elektroda bir iletkenle bağlanır. Doğru akım elde etmek için Şekil-1' de görülen doğrultucular kullanılır.



Şekil 5.1. Dış akım kullanılarak yer altı tankının katodik koruması

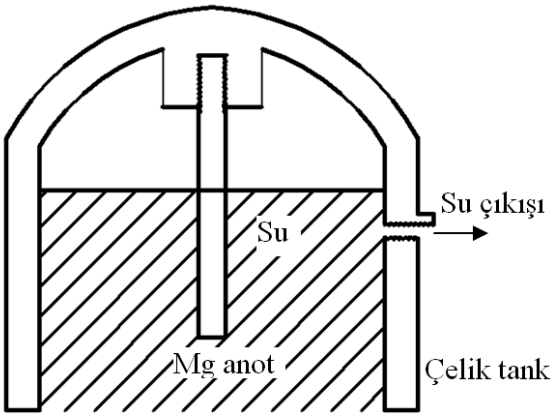
Anot vazifesi görecek metal bir soy metal veya aktif bir malzeme olup, belli aralıklarla değiştirilebilir. Anot malzemelere örnek olarak hurda demir, silisyumlu demir, karbon, paslanmaz çelik ve platin verilebilir. Anot, elektriksel iletkenliği artırıcı bir anot yatağı içine gömülür. Sisteme birden fazla anot bulunabilir.

Katodik korumada gerekli güç ihtiyacı ve anot dağılımını belirlemek için deneme yanılma hesaplarından yararlanılabilir. Sistemin etkin boru hattı boyunca (sistemin boru hattı ise) yapılacak elektriksel potansiyel ölçümleri ile belirlenir. Genellikle referans elektrot olarak $Cu/CuSO_4$ (bakır sülfat) referans elektrotlar kullanılır. Korunmamış bir çelik yapının $Cu/ CuSO_4$ referans elektroduna göre potansiyeli -0,5 V civarındadır. Bu yapı -0,8 V ile polarize edilirse korunma sağlanabilir.

Polarizasyon: Bir korozyon hücresinin açık devre durumu ile kapalı devre durumu arasındaki potansiyel farkına veya bir hücrenin kapalı devre durumundayken açık devre durumundaki potansiyelinden sapması olayıdır.

5.1.2. Galvanik Anotlu Koruma

Galvanik anotlu korumada korunacak metale gerekli akımı sağlamak için aktif anotlar kullanılır ve bu anotlar kurban anot olarak adlandırılır. Kurban anotla koruma prensibi, farklı iki metalin elektrotla temas halinde olduğu zaman soy olan metalin korunması esasına dayanır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Kurban anot kullanılarak sıcak su tankının katodik korunması

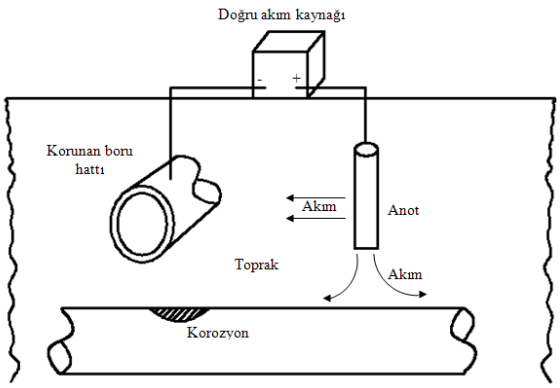
Kurban anot olarak genelde Mg, Al, Zn ve alaşımları gibi aktif malzemeler kullanılır. Mg bu alaşımlar içerisinde en düşük potansiyele sahip olduğundan yüksek bir akım sağlayabilir. Bu nedenle toprak gibi yüksek özdirençli elektrolitlerde kullanılabilir.

Yapısal özelliği olmayan ve kolay değiştirilebilen anotlar seçilmelidir. Mesela paslanmaz çelikler için normal çelik saclar kullanılır. Aynı şekilde galvanizli çeliklerde kullanılan çinkonun görevi çeliği atmosferik şartlara karşı örtmek ve aynı zamanda da kaplama üzerinde meydana gelebilecek hatalı bir kısımda çeliği galvanik olarak korumaktır.

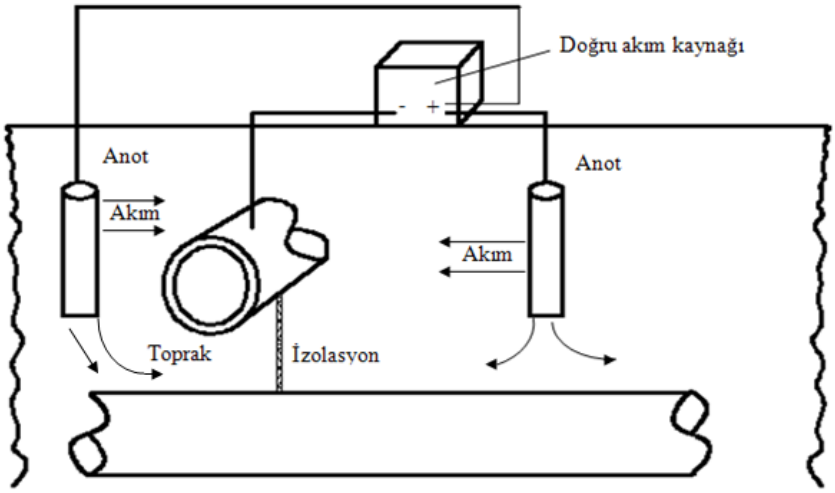
Katodik korumada akım ihtiyacı düşük olduğu zaman ve elektrolit özdirenci nispeten düşük olduğu durumlarda(<~10.000 ohm -cm) galvanik anotlu koruma dış akımlı korumaya tercih edilir. Fakat elektrik kaynağı kullanım imkanı yoksa ve tamamıyla toprak altında bulunan bir sistem isteniyorsa galvanik anotlu sistem seçilir. Galvanik anotlu sistemde yatırım maliyeti düşüktür ve kısa vadeli korumalarda ekonomiktir. Elektrolit özdirencinin yüksek olduğu bazı durumlarda dış akım kaynaklı koruma tercih edilebilir. Ucuz elektrik kaynağı ihtiyaç gösterir, uzun vadeli koruma ve büyük yapılar için elverişli olup, otomatik koruma yapmak mümkündür.

5.2. Katodik Korumada Karşılaşılabilecek Problemler

Bu problemlerin en önemlilerinden bir tanesi, kaçak akımlar nedeni ile çevredeki diğer yapıların etkilenmesidir. Korunmakta olan bir yapı, korunmayan bir yapının korozyona uğramasına neden olabilir. Şekil 5.3 ve 5.4'te kaçak akımların etkisi ve önleme metotları görülmektedir.



Şekil 5.3. Kaçak akımların komşu yapılarda korozyona sebep oluşu



Şekil 5.4. Kaçak akımların etkisini azaltmak

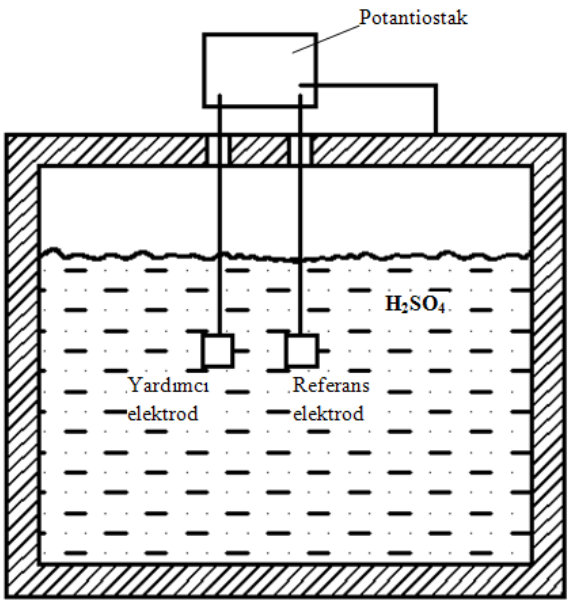
Kaçak akımlar toprak seviyesinin hemen altındaki yapıları etkiliyorsa anotların oldukça derine gömülmesi bir çözüm olabilir. Katodik koruma kurulmadan önce çevrede etkilenebilecek yapıların bulunup bulunmadığına dikkat etmek gereklidir. Başka bir problem de, katot durumuna getirilmiş, yani korunan yapı yüzeyinde bazı kimyasal reaksiyonların meydana gelmesidir. Mesela; söz konusu katodik reaksiyon hidrojen indirgeme reaksiyonu ise meydana gelen hidrojen gazının zararlı etkileri olabilir. Metalde kabarcıklaşmaya ve kaplamaların kalkmasına neden olabilir. Bazı metallerde içeriye nüfuz eden hidrojen eğer malzeme gerilim altındaysa çatlamaya neden olur.

Eğer sistem aşırı koruma altındaysa, yani açık devre potansiyelinin çok üzerinde bir potansiyel uygulaması durumunda kurban anot metalinin, korunan metale oranla çok aktif olduğu durumlarda problem oluşabilir. Bu nedenle gereğinden fazla akım kullanmaktan kaçınılmalıdır.

Ayrıca toprağın korozifliği, özdirenci, havalandırma miktarı değişkenlik gösterebilir. Bakterilerin varlığı korozyon potansiyelini değiştirebilir. Bütün bu etkenler nedeniyle bir boru hattı boyunca yapılacak potansiyel ölçümleri katodik koruma ihtiyacı açısından farklılık gösterebilir.

5.3. Anodik Koruma

Malzemelere dışarıdan bir akım uygulayarak, metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturma esasına dayanır. Bu metot sadece demir, paslanmaz çelik, nikel, krom, titanyum ve alaşımları gibi aktif-pasif davranış gösteren metallere uygulanır. Katodik korumada olduğu gibi sistem bir elektrolit içerisinde olmalıdır. Bir yapıyı anodik olarak koruyabilmek için bir referans elektroduna göre metali sabit bir potansiyelde tutan potentiostat devresinden yararlanılır (potentiostat, bir elektronik alettir ve metali referans elektroduna göre sabit bir potansiyelde tutar). Aşağıdaki şekilde sülfürik asit içeren çelik tankın anodik korunması görülmektedir. Potenstiostatın üç terminalinden biri tanka, diğeri yardımcı elektroda ve sonuncusu da referans elektroda bağlanmıştır. Burada yardımcı elektrot Pt ve referans elektrodu da kalomeldir.



Şekil 5.5. Sülfürik asit bulunduran çelik tankın anodik korunması

Potensiostat korunacak tank ile referans elektrodu arasındaki potansiyel farkını sabit tutar. Koruma için optimum potansiyel, elektrokimyasal ölçümlerle bulunur. Anodik koruma korozyon hızını yavaşlatır. Aşağıdaki tabloda klor iyonları içeren sülfürik asit çözeltisinde anodik korumalı ve korumasız paslanmaz çeliğin korozyon olayını göstermektedir.

Çizelge 5.1. 0,5 V potansiyel uygulanmış ve 30°C de östenitik paslanmaz çeliğin anodik koruması

Alaşım	Ortam	Korumasız	Korumalı	Oran
304 Paslanmaz çelik (19Cr-9Ni)	NH_2SO_4+10^{-5}M NaCl	14	0,025	560
	NH_2SO_4+10^{-3}M NaCl	2,9	0,045	65
	NH_2SO_4+10^{-1}M NaCl	3,2	0,20	16

Çizelgedeki örnekte görüldüğü gibi bazı durumlarda anodik koruma uygulandığında korozyon hızı 30 bin defa daha azaltmaktadır. Anadik koruma sadece pasifleşebilen malzemelere uygulanabiliyor olmasına rağmen, günümüzde kullanılan birçok malzeme pasifleşebilmektedir. Anodik korumanın en önemli avantajı oldukça korozif ortamlarda tatbik edilebilmesi ve düşük akımlarla korumayı sağlayabilmektir.

KAYNAKLAR

1. Mars G.Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill International Editions, 1987.
2. İ.Ayhan Şengil, Korozyon, İTÜ Yayınları, 1992.
3. Necla Haliloğlu, Korozyonun Nedenleri ve Önlenmesi, SEGEM yayınları 1986.
4. H.Yalçın, T.Koç, Demir ve Çelik Yapıların Korozyonu ve Katodik Korunması, İller Bankası yayınları, No: 47, 1991.
5. M. Doruk, Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ, 1982
6. R.A. Higgings, Properties of Engineering Materials, Hodder and Stoughton, 1987.
7. Metal Hand book (Yesil V 9)
8. John M.West, Basic Corrosion and Oxidation, Ellis Horwood Limited, 1980.
9. Ulick.R.Evans, An Introduction to Metallic Corrosion, 3rd Edition, Edward Arnold, 1982.
10. Lawrence H.Van Vlack, Materials for Engineering, Addison-Wesley Publishing Company, 1982
11. ASTM Handbook, Corrosion, Vol 13.
12. Donald R.Askeland, The Science and Engineering of Materials, Chapman and Hall, 1990.
13. TS ISO 11463, Metallerin ve Alaşımların Korozyonu, Oyuk Korozyonunun Değerlendirilmesi, 2000
14. J.T.N.Atkinson, Corrosion and Its Control, An Introduction to the Subject, Published by National Association of Corrosion Engineers, 1982.
15. Türker M, The Effect of High Temperature Exposure on The Structure of Ferritic ODS Alloys, The University of Leeds School of Materials, UK, Doktora Tezi, 1993
16. Corrosion Engineering Handbook, Ed. By Philip A. Schweitzer, P.E., Marcel Dekker, Inc, New York, 1996.
17. Herbert H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Sons Inc, Second edition,