



İlyas Uygur¹, Hüsnü Gerengi², Mesut Yıldız⁴

Düzce University, Düzce-Turkey

ilyasuygur@duzce.edu.tr, husnugerengi@gmail.com, mesut4760@gmail.com

Mehmet Akif Erden³

Karabük University, makiferden@karabuk.edu.tr, Karabük-Turkey

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.3.2A0114>

TOZ METALURJİSİ İLE ELDE EDİLEN DÜŞÜK KARBON ÇELİĞİNİN %3.5 NaCl ORTAMINDAKİ KOROZYONUNA NİYOBYUM VE VANADYUMUN ETKİSİ

ÖZ

Bu çalışmada referans numunenin kimyasal kompozisyonuna sırasıyla ağırlıkça %0.05 ve %0.075 oranında niyobyum ve vanadyum ilave edilmesiyle üretilen yeni alaşımların korozyon mekanizması %3.5 NaCl ortamında araştırılmıştır. Korozyon mekanizmasının anlık belirlenmesine olanak sağlayan Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi ilk defa bu çalışmayla mikroalaşım elementlerinin korozyona etkisinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Hazırlanan numunelerin yüzey morfolojisi 15 saat süren DEIS deneyleri sonunda optik mikroskopla incelenerek elektrokimyasal verilerle kıyaslanmıştır. Deney sonuçlarına göre niyobyum ve vanadyum miktarındaki artışın imal edilen yeni alaşımların %3.5 NaCl ortamında oluşan korozyon hızını azalttığını göstermektedir. Deney sonunda elde edilen R_{ct} değeri, alaşım elementlerinin ilavesiyle ortalama %44 ila %57 oranında artış göstermektedir. DEIS verileri ile optik resimler birbirini destekler niteliktedir. Alaşım elementleri ilave edilmeyen numunenin yüzeyinde daha çok korozyon ve buna bağlı olarak deformasyon olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Mikroalaşımli Çelikler, Niyobyum, Vanadyum, DEIS

THE EFFECT OF NIOBIUM AND VANADIUM ON CORROSION OF LOW CARBON STEEL OBTAINED BY POWDER METALLURGY IN 3.5%NaCl ENVIRONMENT

ABSTRACT

In this study, corrosion mechanism of new alloys produced with addition of niobium and vanadium at the ratio of 0.05 wt. % and 0.075 wt. % into chemical composition of reference sample was investigated in 3.5% NaCl environment. The Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) method allowing instantaneous detection of corrosion mechanism was used for the first time with this study for determining the effect of micro alloy elements on corrosion. Surface morphology of the prepared samples were compared with electrochemical data examined by using optical microscope at the end of 15 hour DEIS experiments. According to experimental results, the increase in amount of niobium and vanadium indicated that produced new alloys decreased corrosion rate occurring in 3.5% NaCl environment. R_{ct} value obtained at the end of experiment show increased averagely at rate of 44-57% with the addition of alloy elements. Obtained DEIS data and optical images support each other. It was observed that there were more corrosion and accordingly deformation on surface of sample without addition of alloy elements.

Keywords: Corrosion, Micro-alloyed Steel, Niobium, Vanadium, DEIS

How to Cite:

Uygur, İ., Gerengi, H., Erden, M.A. ve Yıldız, M., (2017). Toz Metalurjisi İle Elde Edilen Düşük Karbon Çeliğinin %3.5 NaCl Ortamındaki Korozyonuna Niyobyum ve Vanadyumun Etkisi, *Technological Applied Sciences (NWSATAS)*, 12(3):73-86, DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.3.2A0114.



1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mikroalaşımli çelikler %0.05 ve %0.20 aralığında niyobyum, vanadyum ve titanyum içeren çelikler olarak tanımlanmaktadır. Mikroalaşımli çelikler değişik sertleştirme mekanizmalarının ve uygun termomekanik işlemlerin uygulanması ile yüksek dayanım, yüksek tokluk, düşük sünek gevrek geçiş sıcaklığı, mükemmel kaynaklanabilirlik ve korozyona dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahip olmaktadır. Mikroalaşım elementlerinin ana rolü tane boyutunu küçültmek, yeniden kristalleşmeyi engellemek ve çökelti sertleşmesine katkıda bulunmaktır. Mikroalaşım elementlerinin tane sınırı hareketine ve yeniden kristalleşmeye etkisi karbo-nitrür çökeltilerinin bir sonucudur [1 ve 3]. Mikroalaşım elementlerinden birisi olan vanadyumun başlıca fonksiyonu çökeltinin sertleşmesini sağlamasıdır. Çeliklerde karbonca zengin VCN çökeltisinin oluşum sıcaklığı yaklaşık 700°C'nin altındadır. Vanadyum çökeltileri genellikle dönüşüm süresince veya dönüşüm sonrası 300 Å'dan daha düşük çapa sahiptir [4 ve 5]. Yüksek karbonlu çeliklerde (%0.7C) özellikle azot oranı yüksek ise, çelik östenitik yapıda iken VN oluşabilmekte ve niyobyuma benzer şekilde dövme tane boyutunu inceltmektedir [6]. Vanadyum çökelti sertleşmesi oluşturduğu için vanadyumun miktarının arttırılması ile çeliğin akma mukavemeti de artar [7]. Vanadyum östenit içinde oldukça çözünür olmasına karşın, ferrit içerisinde az çözünür. Diğer mikroalaşımın aksine vanadyumun ferrit oluşumunu engellemediği hatta ferrit oluşumunu arttırdığı bilinmektedir [2].

Niyobyum en etkili mikroalaşım elementi olarak bilinmektedir. Nitrür ve karbür oluşturmaktadır. NbC pratikte, 1000°C sıcaklığın altında oluşmakta ve östenitin yeniden kristalleşmesini engelleyerek küçük ferrit tanelerinin oluşmasına neden olmaktadır. NbC'ün etkili olabilmesi için yeniden ısıtma sıcaklığında tamamen çözelti içinde olması gerekir. Böylece ince parçacıklar şeklinde çökelti akma sınırında artışa neden olurlar. NbC'ün çözeltilmeye girebilmesi için yeniden ısıtma sıcaklığının yüksek (1300°C) ve yeterince uzun süreli olması gerekir [4 ve 6]. Östenitte çökeltmeyen niyobyum, ferrite dönüşürken çökeltir ve dayanım artışına neden olur.

Son yıllarda özellikle otomotiv endüstrisinde kullanılan parçaların bir bölümünün üretim tekniği tamamen toz metalürjisine dayanmaktadır. Kalite dağılımının homojen olması, içeriğinin kontrol edilebilir olması ve birim maliyetin düşük kalması gibi faktörler nedeniyle toz metalürjisi üretim yöntemi imalat sektöründe tercihli üretim seçeneği olarak kullanılmaktadır. Günümüzde üretilen mikroalaşımli çeliklerin büyük bölümü yassı ve boru mamul olarak üretilmekle birlikte son yıllarda dövme amaçlı mikroalaşımli çeliklerin üretimi de hız kazanmıştır. Ayrıca günümüzde yeterli düzeyde olmakla birlikte toz metalürjisi yöntemiyle de mikroalaşımli çelik üretimi yapılmaktadır [8 ve 9].

Örneğin, Erden ve arkadaşları, çalışmalarında TM yöntemiyle V mikroalaşımli çelik üretmişlerdir [3]. Sinterleme işlemini 1150°C'de 60 dakika bekleterek gerçekleştirmiş olup V oranını (ağırlık olarak %0-0.1-0.15 and %0.2) yükselttikçe akma ve çekme dayanımında artış olduğunu tespit etmişlerdir. Bu durumu sinterleme sırasında ve sinterleme sonrası soğuma sırasında VC(N) gibi çökeltilerin oluşmasına bağlamışlardır. Yazarlar, VC(N) gibi çökeltilerin sinterleme sırasında tane büyümesini engelleyerek küçük östenit tanelerinin oluşmasına neden olduğunu ve bunun sonucunda malzemelerin dayanımını arttırdığını yapmış oldukları çalışmada göstermişlerdir. Erden ve arkadaşları, diğer bir çalışmada; Ti katkısının mikroalaşımli çeliklerin mikroyapıları ve mekanik özellikleri üzerine olan etkisini araştırmışlardır [9]. TM yöntemi ile üretilen mikroalaşımli çeliklerin



mikroyapıları optik mikroskop, SEM ve EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Sinterleme sonrasında Ti ilavesi ile östenit tanecik büyümesinin sınırlandırıldığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla Ti ilaveli mikroalaşım çeliğin mukavemetinin arttığı ispatlanmıştır. Bu çalışmada Fe tozlarının içerisinde farklı oranlarda grafit tozu ve farklı oranlarda niyobyum ve vanadyum mikroalaşım elementlerinin çoklu katılmasıyla istenilen bileşimde alaşımsız ve mikroalaşım çelik üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen çeliklerin tane boyutu ve fazların dağılımı optik mikroskop ile belirlenirken çökeltilerin şekli, dağılımı ve türü SEM ve EDS yardımıyla analiz edilmiştir. Mikroyapı analizinden sonra çekme numunesi boyutlarında üretilmiş farklı kimyasal bileşimdeki çelik numunelere çekme testi ve korozyon testi uygulanmıştır. Numunelerin % uzama, akma-çekme dayanımları ve korozyon dirençleri, mikroyapısal değişimlere bağlı olarak açıklanmıştır. Alaşım elementlerinin % ağırlık olarak miktarının artmasıyla birlikte korozyona dayanımı ve mekanik özelliklerinin arttığı görülmüştür.

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Bu çalışmada numunenin kimyasal kompozisyonuna sırasıyla ağırlıkça %0.05 ve %0.075 oranında niyobyum ve vanadyum ilave edilmiştir. Üretilen yeni alaşımların korozyon mekanizması %3.5 NaCl ortamında araştırılmıştır. Çalışma sonucunda niyobyum ve vanadyum ilavesi ile korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

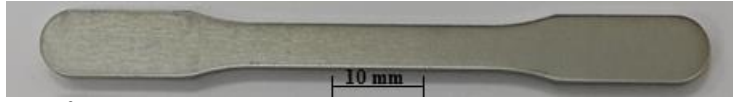
3.1. Materyal (Material)

Bu çalışmada, çelik numuneler toz metalürjisi yöntemiyle istenilen bileşimlerde üretilmişlerdir. Farklı oranlarda katılan mikroalaşım element miktarının korozyon, mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, kullanılan grafit, demir, niyobyum ve vanadyum tozlarının toz boyutları sırasıyla <20, ≤180, <45, and <44µm ve saflık değerleri yaklaşık olarak %96.5, %99.9, %99.8 ve %99.5'dir. Tozlar, Tablo 1'de verilen kimyasal bileşimlerde karıştırılarak alaşımsız çelik ve mikroalaşım çelik üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen numuneler için korozyon testi, çekme testi, yoğunluk ve gözeneklilik, mikroyapı, incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Karıştırma işlemi öncesinde tozlar Tablo 1'de kimyasal kompozisyonu verilen oranlarda 0.0001 hassasiyetine sahip dijital hassas terazide tartımı gerçekleştirilmiştir. Tartım yapılan tozlar Turbula marka üç eksenli karıştırıcı ile bir saat süreyle bilyesiz olarak karıştırılmıştır.

Tablo 1. Mikroalaşım toz metal çeliklerin kimyasal kompozisyonları
(Table 1. Chemical composition of microalloyed powder metal steels)

Bileşim	Grafit (% ağı.)	Nb (% ağı.)	V (% ağı.)	Fe (% ağı.)
Fe-C (Alaşım 1)	0.45	-	-	Geri Kalan
Fe-C-0,1(Nb+V) (Alaşım 2)	0.45	0.05	0.05	Geri Kalan
Fe-C-0,15(Nb+V) (Alaşım 3)	0.45	0.075	0.075	Geri Kalan

Homojen olarak karıştırılan tozların preslenmesi 96 ton basma kapasiteli Hidroliksan marka cihazda 700MPa presleme basıncında tek yönlü olarak yapılmıştır. Deney numuneleri ASTM E 8M (2013) toz metal malzeme çekme numune standartlarına uygun olarak hazırlanan kalıp ile sıkıştırılarak blok haline getirilmiştir. Tipik çekme deney numunesi Şekil 1'de gösterilmiştir.

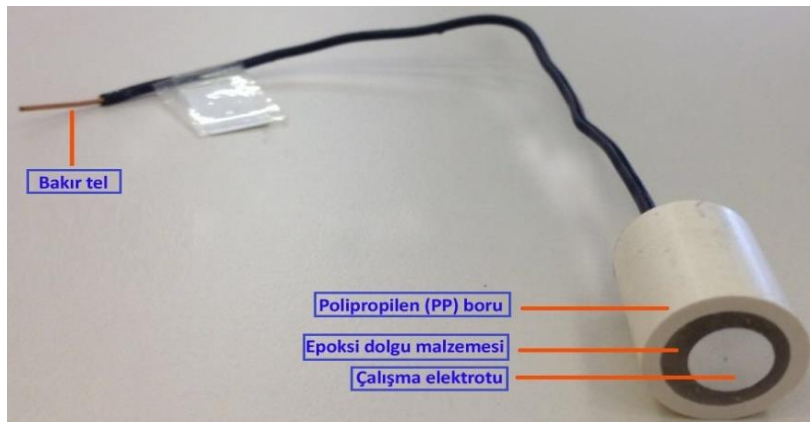


Şekil 1. 1350°C'de 1 saat sinterlenmiş Alaşım 2 numunesinin genel görüntüsü
(Figure 1. Overall appearance of Alloy 2 sample sintered at 1350°C for 1 hour)

Preslenen numuneler %90 Azot-%10 Hidrojen ortamında 1 saat süre ile 1350°C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Yapılan çalışmada 1 adet Fe-C ve 2 adet (Fe-C-0,1 %Nb-V ve 0,15 %Nb-V) bileşimi olmak üzere 3 farklı bileşimde 5'er adet mikroalaşımli TM çeliği üretilmiştir. Sinterlenen çekme numuneleri 1mm/dak. çekme hızında çekilmiştir. Bu diyagramlardan numunelerin akma dayanımı (%0.2), çekme dayanımı ve % uzama değerleri hesaplanarak alaşım miktarındaki değişimden dolayı mekanik özelliklerdeki farklılaşma tespit edilmiştir. Sinterlenen numuneler geleneksel yöntemler kullanılarak (zımparalama, parlatma ve dağlama) metalografik incelemelere hazır hale getirilmiştir. 1350°C'de sinterlenen TM çelik numunelerin mikroyapıları, X50-X1000 büyütme kapasiteli Nikon Epiphot 200 marka optik mikroskop ile incelenmiştir [10]. Numunelerin yoğunlukları yoğunluk ölçüm kiti ile Archimets prensibine göre belirlenmiştir. Ayrıca, toz metal çeliklerin perlit oranları Gladman ve Woodhead'ın tanımlamış olduğu metalografik nokta sayım metodu kullanılarak hesaplanmıştır [11].

3.2. Korozyon Hücresinin Hazırlanması (Preparation of Corrosion Cell)

Alaşımın %3.5 NaCl ortamındaki korozyon mekanizmasını belirlemek için numuneler Şekil 2'de gösterildiği gibi hazırlanmıştır [12]. Yalnızca silindirin taban alanlarından bir tanesi açıkta kalacak şekilde yalıtkan boru içerisine konularak üzerinde ve etrafında kalın bir polyster tabakanın oluşması sağlanmıştır [13]. Korozyon potansiyeli ölçümlerinde referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Kullanılan numunelerinin toplam kesit alanı 0.75cm²'ye eşittir. Çalışma elektrodunun yüzeyi 400-2000 mesh değerindeki zımpara kâğıtları ile iyice zımparalanarak yüzeyin pürüzsüz olması sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra, numunenin yüzeyi saf suyla yıkanarak, asetonla silinip iyice kurutulmuştur.

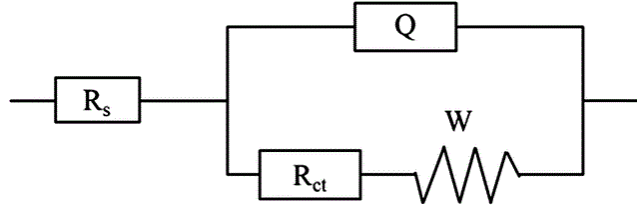


Şekil 2. Deneyde kullanılan elektrotların hazırlanış şekli
(Figure 2. The shape of the electrode used in the experiments)

3.3. Metot (Method)

3.3.1. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) (Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy) (DEIS)

Darowicki ve arkadaşları tarafından 2000 yılında [14] yapılan bir çalışmada bilim dünyasına yeni bir elektrokimyasal yöntem olan Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) sunulmuştur. Geliştirilen bu yöntem, başta çukur korozyonunun oluşum mekanizmasını açıklamak [15], organik kaplamalarda zamanla oluşan hasarlarda meydana gelen korozyon mekanizmasını incelemek [16], kavitasyon sonucu oluşan korozyonun tespiti [17], inhibitörlü sistemlerde [18 ve 20] inhibitörün ne zaman maksimum etkinlik gösterdiğinin belirlenmesi gibi sayısız çalışmada başarıyla kullanılmıştır. Bu yöntem Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemiyle benzer çalışma prensibine sahiptir [21 ve 23]. DEIS yönteminde STFT matematiksel dönüşüm formülleri kullanılmaktadır. Bu metotta pencereleme yöntemini kullanarak veriler belirlenen zaman aralıkları için gruplanabilmektedir. Bu formüller kullanılarak hazırlanan LabView elektronik programı yardımıyla veriler analiz edilmektedir. Analiz sonunda empedans grafiği oluşturularak, korozyon parametrelerinin hesaplanmasına geçilmektedir [24]. DEIS ölçümleri; 4.5kHz-0.03Hz frekans aralığında yapılmıştır. Empedans analizleri için ZsimpWin 3.21 yazılımı kullanılmıştır. Korozyon dirençleri araştırılan alaşımların empedans analizleri $R(Q(RW))$ devre modeli kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 3).



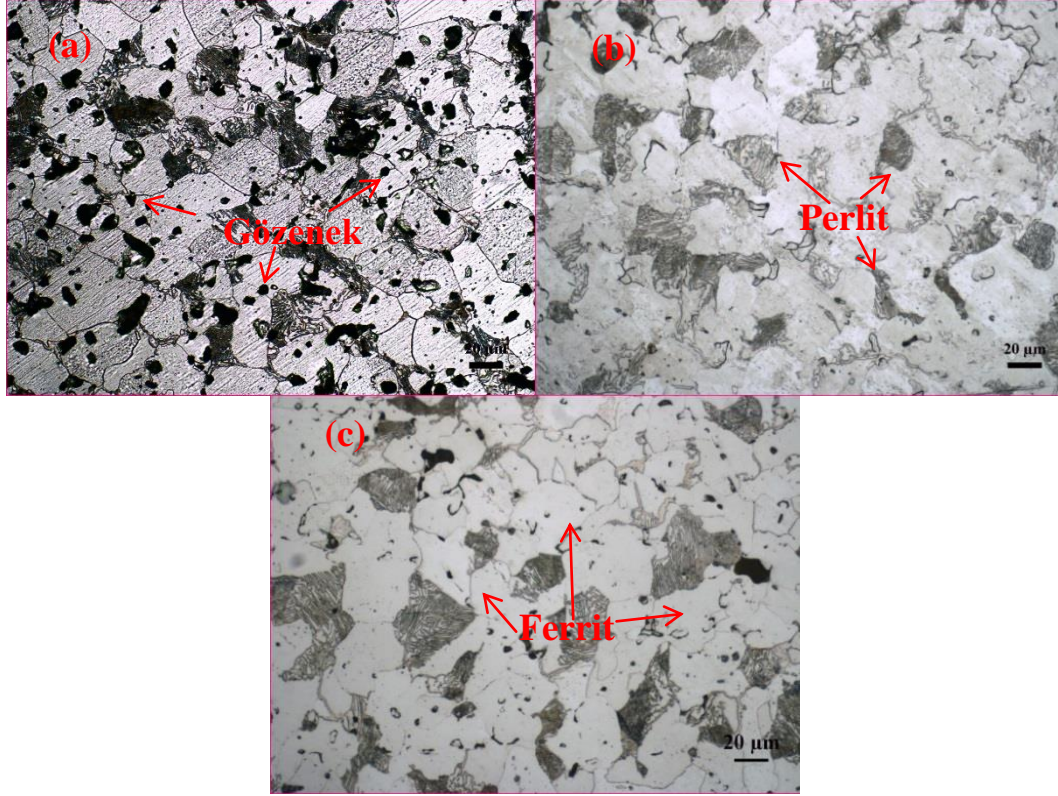
Şekil 3. $R(Q(RW))$ devresi
(Figure 3. $R(Q(RW))$ circuit)

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

4.1. Alaşım Elementlerinin Mikroyapıya Etkisi (Effect of Alloying Elements on Microstructure)

Numunelerin mikroyapı resimleri Şekil 4'te görülmektedir. Şekilden anlaşıldığı gibi bütün kompozisyonlarda yapı ferrit ve perlit fazlarından meydana gelmektedir. Şekil 4'te görülen mikroyapı resimleri incelendiğinde tane sınırlarında kısmen kapanmamış gözeneklerin olduğu tespit edilmiştir. Mikroyapı resimlerinden % ağırlık olarak Nb-V miktarı arttıkça tane boyutunun düştüğü gözlenmiştir. Örneğin 1350°C de sinterlenmiş alaşımsız TM çeliğinin ortalama tane boyutu 29.3µm iken Nb-V miktarı (%0.15) çıktığında ortalama tane boyutu 15.6µm'ye düşmüştür. Mikroalaşım elementleri çeliklere ayrı ayrı katıldıkları gibi ikili veya üçlü olarak da katılmaktadır. Mikroalaşım çeliklerinden istenen farklı mekanik özellikler bunu gerektirmektedir. Tablo 2, 1350°C sinterleme sıcaklığında sinterlenmiş alaşımsız ve (Nb-V) mikroalaşımli TM çeliklerinin mikroyapısının farklı tane boyutuna sahip ferrit ve perlit fazlarından meydana geldiğini göstermektedir. Tablo 2'de numunelerin sinterleme sonrası yoğunluklarının genel olarak %92-93 civarında olduğu görülmektedir. Sinterleme sonrası doğal olarak yoğunlaşma bir miktar artış göstermiştir. Sinterleme işleminde belirli bir sıcaklık ve sürede toz tanelerinin birbirine bağlanması (kaynaşması) sağlanır. Sinterleme sonrasında parçaların yoğunluğu artmış olur. Sinterleme işleminde toz taneleri arasında noktasal bağ

oluşmaya başlar. Temas noktaları genişleyerek boyun oluşumu gerçekleşir ve toz taneleri arasında gözenekler azalır. Boyun oluşan bölgelerde tane sınırları oluşur. Tane sınırları genişleyerek malzeme daha homojen bir yapı alır. Benzer çalışmalar sinterleme işlemiyle yoğunluğun arttığını desteklemektedir [25].



Şekil 4. 1350°C'de sinterlenmiş Nb-V TM çelik numunelerin mikroyapı resimleri. (500 x) (a- Alaşım 1, b- Alaşım 2, c- Alaşım 3)
(Figure 4. Microstructure images of Nb-V TM steel specimens sintered at 1350 ° C. (500 x) (a- Alloy 1, b- Alloy 2, c- Alloy 3))

Tablo 2. Yoğunluk, Ortalama tane boyutu ve % ferrit ve % Perlit oranı değerleri.

(Table 2. The values of density, average grain size, % ferrite and %

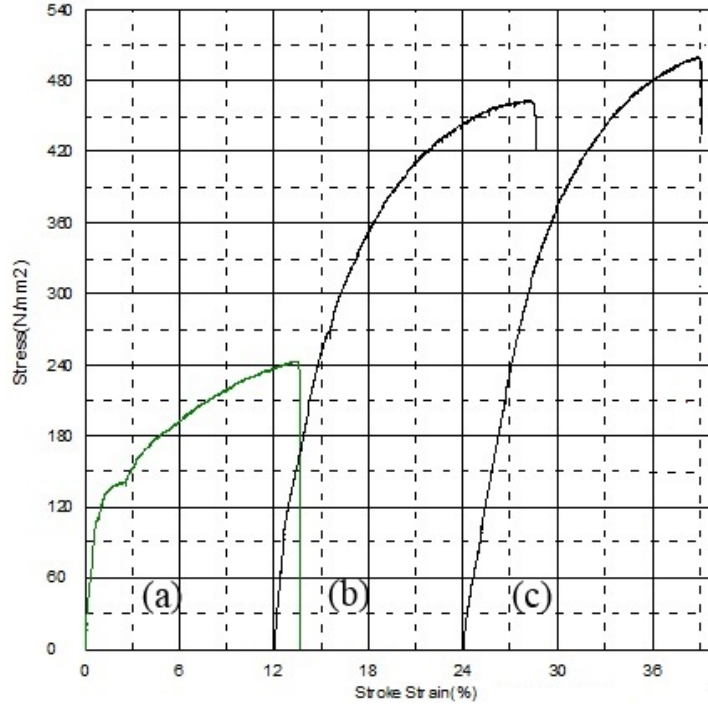
Kimyasal Kompozisyonlar	Sinter Öncesi Yoğunluk %	Sinter Sonrası Yoğunluk %	Gözenek %	Ferrit Oranı %	Perlit Oranı %	Ortalama Tane Boyutu
Alaşım 1	91.73	93.4	6	77.5±0.019	22.5±0.019	77.5±0.019
Alaşım 2	91.34	93.2	7	76.1±0.019	24.9±0.019	76.1±0.019
Alaşım 3	89.5	92.9	6,5	74.1±0.020	25.9±0.020	74.1±0.020

perlite ratio)

Tablo 2'den (Nb-V) oranının artmasıyla ortalama tane boyutunun düştüğü görülmektedir. Bu durum sinterleme sırasında oluşan VC, VN, VC(N), NbC, NbN ve NbC(N) çökeltilerinin östenit tanelerinin büyümesini engellemesiyle ortaya çıkmaktadır [26]. Mikroalaşım elementlerinin özelliklerinden bir tanesi oluşturmuş oldukları karbür ve nitürler ile östenitleme veya sinterleme sırasında tane büyümesini engellemeleridir. Östenitleme sırasında küçük çökeltilerin oluşması östenit tanelerinin büyümesini engeller ve soğuma sırasında küçük ferrit tanelerinin oluşmasına neden olur [27 ve 28].

4.2. Alaşım Elementlerinin Mekanik Özelliklere Etkisi (Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties)

Şekil 5 ve Tablo 3'te çeliklerin gerilme-uzama diyagramları, akma, çekme ve % uzama değerleri görülmektedir. Şekil 5 ve Tablo 3'te genel olarak (Nb-V) oranı artıktıkça akma dayanımı, çekme dayanımı ve sertlik değerlerinde bir artış görülmüştür. % uzama değerlerinde ise herhangi bir kayıp olmadan genel anlamda bir iyileşme olduğu söylenebilir. Dayanım değerlerindeki bu değişim NbC(N) ve VC(N) gibi çökeltilerin oluşarak farklı boyutlarda matris içerisinde dağılmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır [9].



Şekil 5. Farklı Nb-V oranlarına sahip çeliklerin gerilme-uzama diyagramları. (a-Alaşım 1; b-Alaşım 2; c-Alaşım 3)
(Figure 5. Stress-strain diagram of steel with different Nb-V ratio. (A-Alloy 1; b-Alloy 2; c-Alloy 3))

Tablo 3. Alaşım ve Mikroalaşım çeliklerin mekanik özellikleri
(Table 3. Mechanical properties of unalloyed and micro alloy steels)

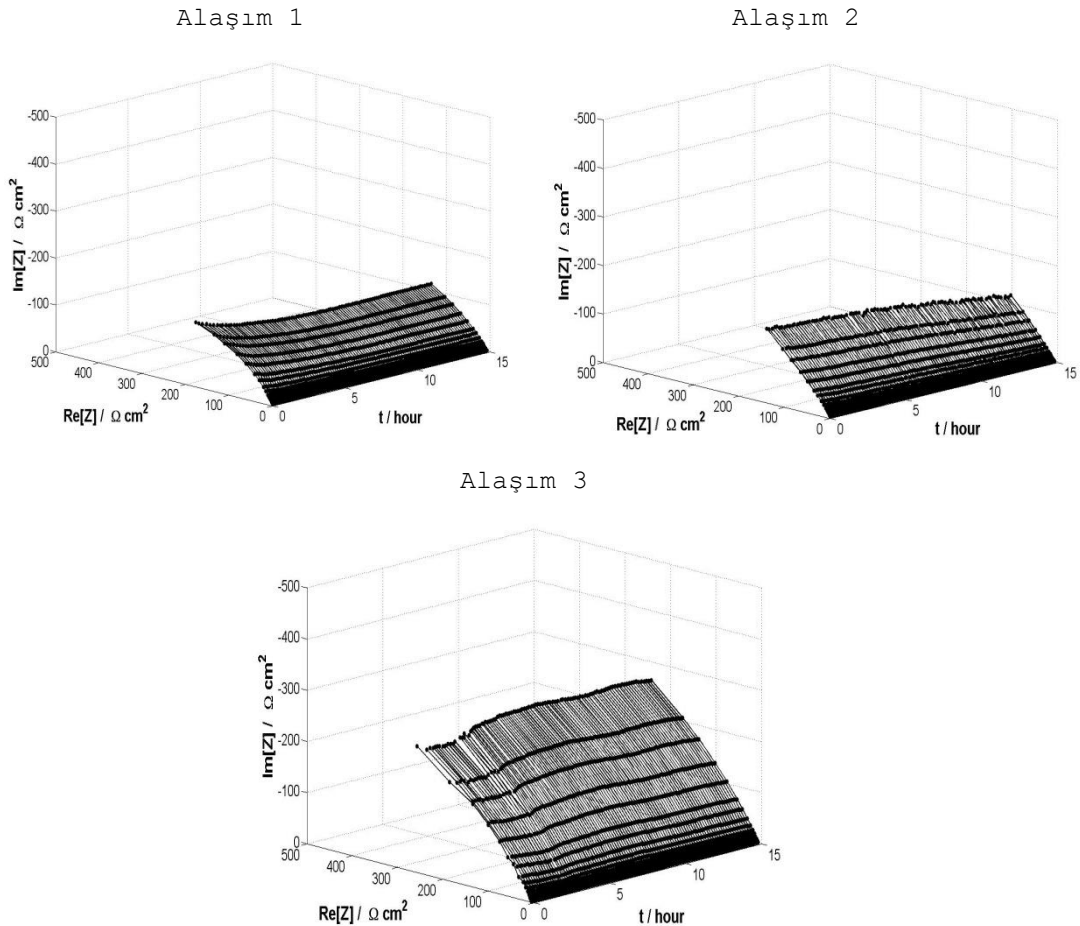
Kimyasal Kompozisyonlar	Akma Dayanımı (MPa)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)
Alaşım 1	127	257	15
Alaşım 2	270	434	15
Alaşım 3	287	466	16

Due ve arkadaşları [29] oluşturmuş oldukları TiC-VC çökeltileri ile düşük karbonlu çeliğin aşınma dayanımı ve sertliğini artırmışlardır. Yapılan diğer çalışmalarda [30 ve 31] mikroalaşım çeliklerinde oluşan karbür ve nitürlerin sertlik ve dayanım artışına sebep olduğu belirtilmektedir. Aynı çalışmalarda katı ergiyik sertleşmesinin karbür ve nitür çökmesinden dolayı düşük oranlarda kaldığı ifade edilmektedir. Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda mikroalaşım çökeltilerini analiz etmek için geçirmeli elektron mikroskopu (TEM) yaygın olarak kullanılmaktadır [32]. Bununla beraber kimyasal analiz yönteminin de, katı çözelti içerisinde veya çökelti

halinde bulunan mikroalaşım elementlerini tespit etmede çok yararlı olduğu görülmüştür. Bu yöntemde kimyasal ve elektrokimyasal işlemler yapılarak çeliğin çözündürülmesi ve süzülmesi ile çözünmemiş partiküllerin matristen ayrılması sağlanır. Daha sonra bu partiküllerin türü XRD analizi yapılarak tespit edilir [33]. Nitekim Erden [5] yaptığı çalışmada Elektrokimyasal yöntem ile elde edilen titanyum, vanadyum ve (Nb-Al) mikroalaşımli TM çeliği için XRD analizi yapmıştır. Elde ettiği difraksiyon piklerinden farklı kimyasal bileşime sahip mikroalaşımli TM çeliklerinde TiC(N), VC(N), NbC(N), AlN ve Fe₃C çökeltilerinin oluştuğu görülmüştür. XRD analizinden elde edilen sonuçlarla yaptığı SEM incelemelerinde aldığı nokta ve çizgi EDS analiz sonuçları ile birbirini destekler niteliktedir.

4.3. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) Sonuçları (Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) Results)

Niobyum ve vanadyum miktarındaki artışın imal edilen yeni alaşımların %3.5 NaCl ortamında oluşan korozyon mekanizmasına etkisi 15 saat boyunca DEIS yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Her üç alaşıma ait zamana bağlı 3D Nyquist diyagramları Şekil 6'da verilmiştir.



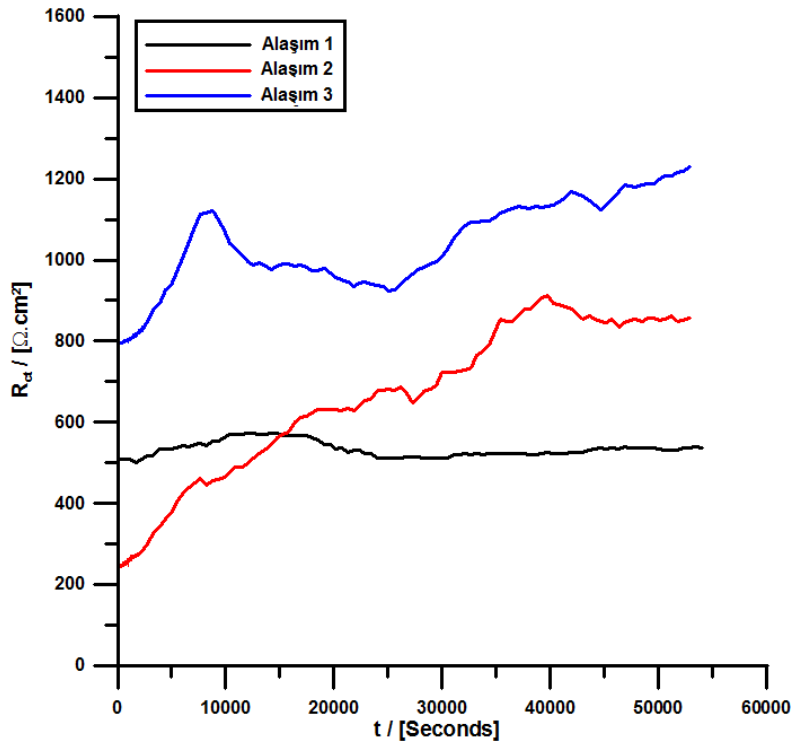
Şekil 6. Numunelerinin DEIS yöntemi ile 15 saat süreyle %3.5 NaCl ortamındaki korozyon mekanizmasının incelenmesi (Figure 6. Examination of the corrosion mechanism of the samples by DEIS method in 3.5% NaCl environment for 15 hours)

DEIS verileri Şekil 3'te belirtilen devre ile analiz edildiğinde Tablo 4'te belirtilen elektrokimyasal veriler elde edilmiştir. Çözelti direncinin (R_s) üç alaşım için beklenildiği gibi birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Metal pürüzlülüğünü ifade eden "n" değerinin niyobyum ve vanadyum miktarındaki artışa bağlı olarak 0.62'den 0.73'e ve benzer şekilde R_{ct} değerinin $537.6\Omega.cm^2$ 'den $1247\Omega.cm^2$ 'ye yükseldiği görülmektedir. Yani alaşım elementlerinin ilavesi metallerin %3.5 NaCl ortamındaki korozyon sürecini yavaşlatmıştır. DEIS yönteminin en büyük avantajı sistem içerisindeki anlık değişimleri ölçme imkânını sağlamasıdır. Bu doğrultuda çalışılan her üç alaşımın DEIS ölçümleri esnasında 15 saat boyunca ölçülen yük transfer direnci (R_{ct}) ve "n" değişimleri sırasıyla Şekil 7 ve 8'de gösterilmiştir.

Tablo 4. Numunelerinin DEIS yöntemi ile elde edilen elektrokimyasal parametre sonuçları

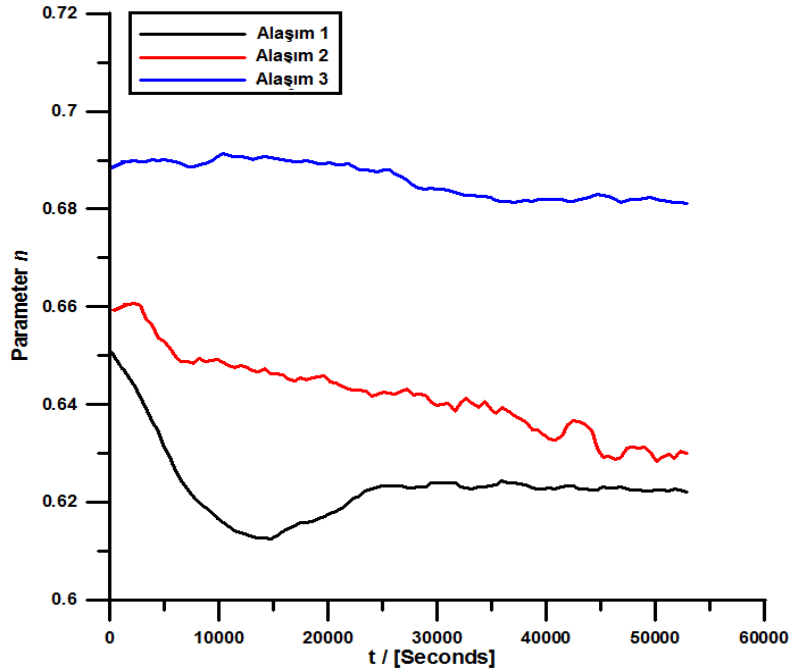
(Table 4. Electrochemical parameters obtained from DEIS method)

	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q (CPE)	n ($0 \leq n \leq 1$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	W
Alaşım 1	5.334	4.01E-03	0.6228	537.6	4.20E-02
Alaşım 2	4.937	2.03E-03	0.6853	957.6	4.88E-03
Alaşım 3	5.599	1.52E-03	0.7309	1247	7.06E-03



Şekil 7. Çalışılan numunelerin DEIS yöntemiyle elde edilen R_{ct} değerlerinin zamana bağlı değişimi

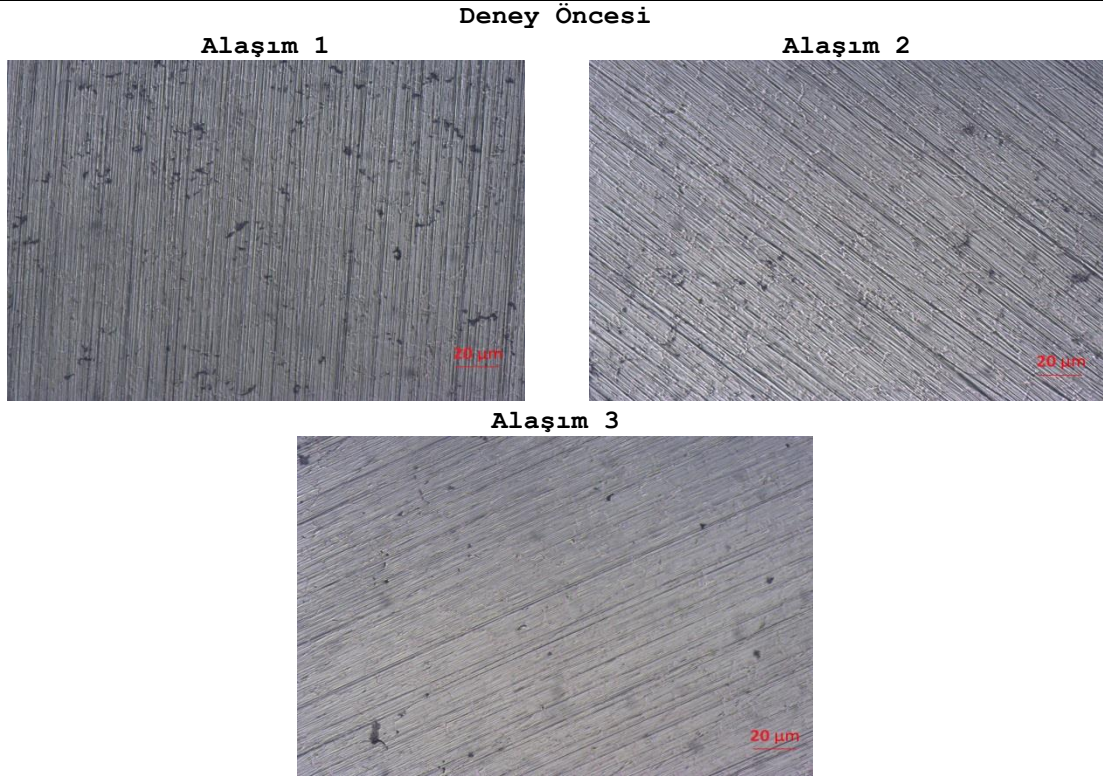
(Figure 7. Plot showing the change in R_{ct} as a function of immersion time)



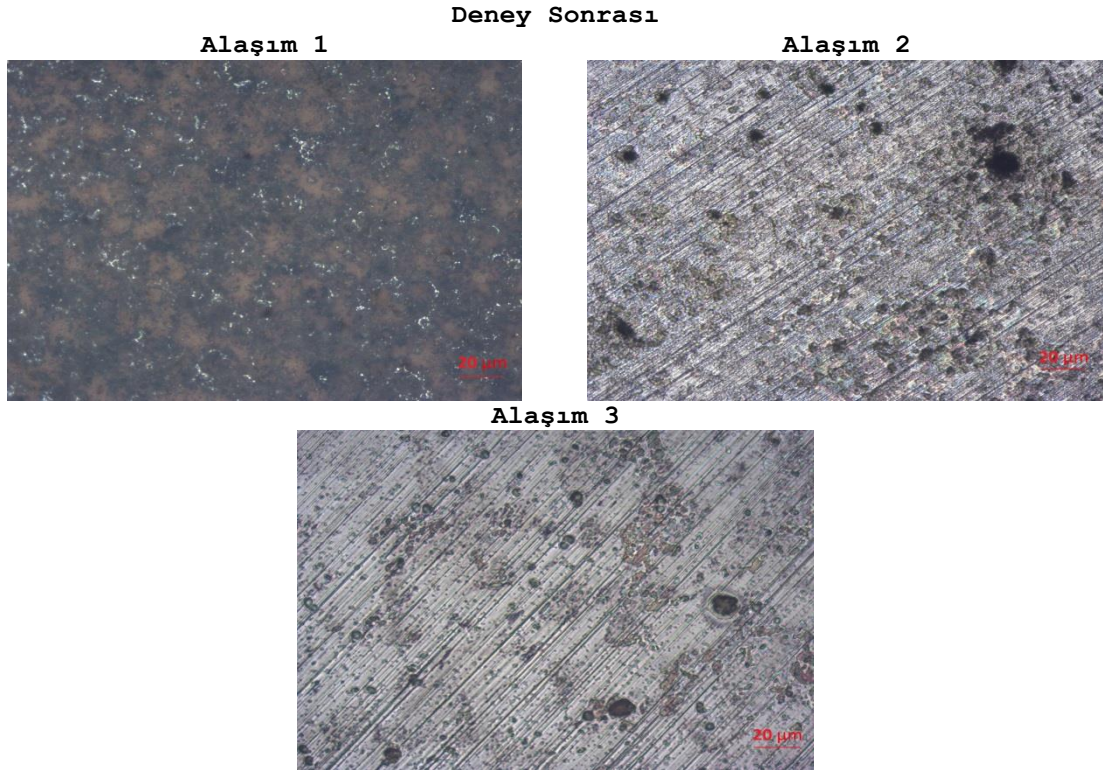
Şekil 8. Çalışılan numunelerin DEIS yöntemiyle elde edilen "n" değerlerinin zamana bağlı değişimi
(Figure 8. Plot showing the change in "n" as a function of immersion time)

4.4. Yüzey Analizi (Surface Analysis)

DEIS deneyleri öncesi ve sonrası metallerin yüzeyindeki morfolojik değişim sırasıyla Şekil 9 ve 10'da gösterilmiştir. Şekil 9'da görüldüğü gibi deney öncesi metallerin yüzeyinde sadece zımparalamaya bağlı oluşan izler görülmektedir. %3.5 NaCl ortamında, 15 saat süren DEIS analizleri sonunda referans numune olarak kabul edilen Alaşım 1'in yüzeyinin Şekil 10'da korozyon ürünleriyle kaplandığı görülmektedir. Sırasıyla ağırlıkça %0.05 ve %0.075 oranında niyobyum ve vanadyum ilave edilmesiyle oluşturulan Alaşım 2 ve 3'ün yüzeyinde korozyon ürününün oluşmadığı ancak yine de yüzeyinin bu agresif ortamdan (%3.5 NaCl) etkilenecek bozulduğu görülmüştür. Alaşım 3 yüzeyinin mikro alaşımların miktarındaki artışa bağlı olarak diğer iki alaşıma göre daha az korozyona uğradığı görülmüştür.



Şekil 9. Deney öncesi numunelerin optik mikroskopla çekilmiş resimleri
(Figure 9. Images taken before the experiment with optical microscope)



Şekil 10. Deney sonrası numunelerin optik mikroskopla çekilmiş
resimleri
(Figure 10. Images taken after the experiment with optical microscope)



5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir. Buna göre;

- Nb-V alaşım elementinin miktarı arttıkça akma ve çekme dayanımında artış gözlenmiştir.
- Sırasıyla ağırlıkça %0.05 ve %0.075 oranında niyobyum ve vanadyum ilave edilmesiyle imal edilen alaşımların korozyon direncinin arttığı görülmektedir.
- DEIS yöntemi ilk defa bu çalışma ile mikro alaşımların korozyon mekanizmasına etkisinin araştırılmasında kullanılmıştır. Elde edilen veriler bu tür çalışmalarda uzun süreli elektrokimyasal ölçümlerin önemini ortaya koymaktadır.
- DEIS yöntemiyle bulunan elektrokimyasal parametreler, yüzey analiz sonuçlarıyla aynı doğrultuda ve birbirini destekler niteliktedir.

NOT (NOTE)

Bu çalışma, 5-7 Ekim 2016 tarihleri arasında Bayburt'ta düzenlenen 14. Uluslararası Korozyon Sempozyumunda sözlü bildiri olarak sunulduktan sonra genişletilmiş ve sonuçlar yeniden yorumlanmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje No: KBÜ-BAP-15/2-KP-058).

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Korczynsky, M., (1988). Microalloying and Thermo-Mechanical Treatment. Proceedings of International Symposium Processing. Pittsburgh, pp: 169-201.
2. Sage, A.M., (1992). An Overview of The Use of Mikroalloys in HSLA Steels with Particular Reference to Vanadyum and Titanium, Processing, Properties and Applications. Proceedings of the Second International Conference on HSLA Steels. Beijing, pp:51-60.
3. Erden, M.A., Gündüz, S., Karabulut, H., and Türkmen, M., (2016). The Effect of V Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Low Carbon Microalloyed Powder Metallurgy Steels. Materials Testing, Volume:58, pp:433-437.
4. Karabulut, H., (2004). Mikroalaşımli Çeliklerde Yaşlanma Sertleştirmesinin Mekanik Özelliklere Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Zonguldak: Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
5. Erden, M.A., (2015). Toz Metalürjisi İle Üretilen Mikroalaşımli Çeliklerin Mikroyapı Mekanik Özellik İlişkisinin Araştırılması. Doktora Tezi. Karabük: Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
6. Koltuk, F., (1996). Mikroalaşımli Çeliklerin İkincil Sıcak Şekillendirilmesinde Özelliklerin Optimizasyonunun İncelenmesi. Doktora Tezi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
7. Morrison, W.B., (2000). Overview of Microalloying in Steel. The Proceedings of the Vanitec Symposium. Guilin, pp:25-35.
8. Lindsley, B., Schade, C. and Murphy, T., (2012). Vanadium and Silicon Alloyed PM Steels. Hoeganaes Corporation. NJ 08077 USA, pp:1-6.
9. Erden, M.A., Gündüz, S., Karabulut, H., and Türkmen, M., (2014). Microstructural Characterization and Mechanical Properties of



- Microalloyed Powder Metallurgy Steels. Materials Science and Engineering, Volume:616, pp:201-206.
10. British Standards Institution, (1990). Standard Test Method for Particle-size Analysis. BSI, London.
 11. Gladman, T. and Woodhead, J.H., (1960). The Accuracy of Point Counting in Metallographic Investigations. Journal of Iron and Steel Research, Volume:194, pp:184-193.
 12. Gerengi, H., Bereket, G., and Kurtay, M., (2016). A Morphological and Electrochemical Comparison of The Corrosion Process of Aluminum Alloys under Simulated Acid Rain Conditions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume:58, pp:509-516.
 13. Gerengi, H., Darowicki, K., Bereket, G., and Slepski, P., (2009). Evaluation of Corrosion Inhibition of Brass-118 in Artificial Seawater by Benzotriazole Using Dynamic EIS. Corrosion Science, Volume:51, pp:2573-2579.
 14. Darowicki, K., Orlikowski, J., and Lentka, G., (2000). Instantaneous Impedance Spectra of A Non-stationary Model Electrical System. Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 486, pp:106-110.
 15. Nagarajan, S., Karthega, M., and Rajendran, N., (2007). Pitting Corrosion Studies of Super Austenitic Stainless Steels in Natural Sea Water Using Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy. Journal of Applied Electrochemistry, Volume:37, pp:195-201.
 16. Darowicki, K., Slepski, P., and Szocinski, M., (2005). Application of The Dynamic EIS to Investigation of Transport Within Organic Coatings. Progress in Organic Coatings, Volume:52, pp:306-310.
 17. Ryl, J., Darowicki, K., and Slepski, P., (2011). Evaluation of Cavitation Erosion-corrosion Degradation of Mild Steel by means of Dynamic Impedance Spectroscopy in Galvanostatic Mode. Corrosion Science, Volume:53, pp:1873-1879.
 18. Gerengi, H., Darowicki, K., Slepski, P., Bereket, G., and Ryl, J., (2010). Investigation Effect of Benzotriazole on The Corrosion of Brass-MM55 Alloy in Artificial Seawater by Dynamic EIS. Journal of Solid State Electrochemistry, Volume:14, pp:897-902.
 19. Gerengi, H., Slepski, P., and Bereket, G., (2013). Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy and Polarization Studies to Evaluate The Inhibition Effect of Benzotriazole on Copper-manganese-aluminium Alloy in Artificial Seawater. Materials and Corrosion, Volume:64, pp:1024-1031.
 20. Gerengi, H., Göksu, H., and Slepski, P., (2014). The Inhibition Effect of Mad Honey on Corrosion of 2007-type Aluminium Alloy in 3.5% NaCl Solution. Materials Research, Volume:17, pp:255-264.
 21. Gerengi, H., Ugras, H.I., Solomon, M.M., Umoren, S.A., Kurtay, M., and Atar, N. (2016). Synergistic Corrosion Inhibition Effect of 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate and Iodide Ions for Low Carbon Steel in HCl Solution. Journal of Adhesion Science and Technology, Volume:30, pp:2383-2403.
 22. Gerengi, H., Uygur, I., Solomon, M., Yildiz, M., and Goksu, H., (2016). Evaluation of The Inhibitive Effect of *Diospyros kaki* (Persimmon) Leaves Extract on St37 Steel Corrosion in Acid Medium. Sustainable Chemistry and Pharmacy, Volume:4, pp:57-66.
 23. Gerengi, H., Jazdzewska, A., and Kurtay, M., (2015). A Comprehensive Evaluation of Mimosa Extract As A Corrosion Inhibitor on AA6060 Alloy in Acid Rain Solution: Part I.



-
- Electrochemical AC methods. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Volume:29, pp:36-48.
24. Gerengi, H. and Kurtay, M., (2014). Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS). *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt:1, ss:71-78.
 25. Sepulveda, R. and Arenas, F., (2001). TiC-VC-Co: A Study on Its Sintering and Microstructure. *International Journal of Refractory Metals and Hard Metaterials*, Volume:19, pp:389-396.
 26. Ollilainen, V., Kasprzak, W., and Hollapa, L., (2003). The Effect of Silicon, Vanadium and Nitrogen on The Microstructure and Hardness of Air Cooled Medium Carbon Low Alloy Steels. *Journal of Metaterials Processing Technology*, Volume:134, pp:405-412.
 27. Xiang-dong, H., Xin-ping, M., and Sheng-xia, L., (2013). Effect of Annealing Temperature on Recrystallization Behavior of Cold Rolled Ti-Microalloyed Steel. *Journal of Iron and Steel Research*, Volume:20, pp:105-110.
 28. Gladman, T., (1997). *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*. London: Institute of Materials.
 29. Du, B., Zou, Z., Wang, X., and Li, Q., (2007). In Situ Synthesis of TiC-TiB₂ Reinforced FeCrSiB Composite Coating By Laser Cladding. *Surface Review and Letters*, Volume:14, pp:315-319.
 30. Najafi, H., Rassizadehghani, J., and Halvaeae, A., (2007). Mechanical Properties of As Cast Microalloyed Steels Containing V, Nb and Ti. *Materials Science and Technology*, Volume:23, pp:699-705.
 31. Chokkalingam, B., Nazirudeen, S.S.M., and Ramakrishnan, S.S., (2011). Investigation Into The Mechanical Properties of Micro-Alloyed As-Cast Steel. *Materials and Technology*, Volume:45, pp:159-162.
 32. Rivas, A.L., Michal, D.M., Burnett, M.E., Musolff, C.F., in: Van Tyne, C.J., Krauss, G and Matlock, D.K., (Eds.) (1998). *Collection Papers 2nd Int. Symp., "Microalloyed bar and forging steels"*, The Minerals, Metals & Materials Society, Golden, Colorado, U.S.A., pp:159-172.
 33. Rivas, A.L., Vidal, E., Matlock, D.K., and Speer, J.G., (2008). Electrochemical Extraction of Microalloy Carbides in Nb-steel. *Revista De Metalurgia*, Volume:44, pp:447-456.