T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN ENERJİ BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN 316L ÇELİĞİNİN KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Onur Cihan BOYUNEĞMEZ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Nuray BEKÖZ ÜLLEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Aralık, 2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Onur Cihan BOYUNEĞMEZ tarafından, **Doç. Dr. Nuray BEKÖZ ÜLLEN** danışmanlığında hazırlanan **DOĞRUDAN ENERJİ BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN 316L ÇELİĞİNİN KOROZON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **12/12/2025** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Doç. Dr. Nuray BEKÖZ ÜLLEN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Enver OKTAY İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Dr. Öğr. Üyesi Şakir ALTINSOY İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BÜTÇE DESTEKLERİ

DOĞRUDAN ENERJİ BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN 316L ÇELİĞİNİN KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **iv**
TEŞEKKÜR ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
ABSTRACT ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **4**
2.1. Paslanmaz Çelik ve Özellikleri 4
2.2. Doğrudan Enerji Biriktirme (DED) Yöntemi 6
2.3. Korozyon Mekanizmaları 11
2.4. Korozyon Ölçüm Yöntemleri 15
2.4.1. Açık Devre Potansiyeli (OCP) 16
2.4.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 16
2.4.3. Potansiyodinamik Polarizasyon (PD) 17
2.5. Literatür Çalışmaları ve Çalışmanın Literatüre Katkısı 19
3. YÖNTEM **34**
3.1. Kullanılan Malzemeler 34
3.1.1. Standart 316L Paslanmaz Çelik 34
3.1.2. DED Yöntemi ile Üretilen 316L Paslanmaz Çelik 36
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları 38
3.2.1. Korozyon Testleri 38
3.2.1.1. Açık Devre Potansiyeli (OCP) *39*
3.2.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) *40*

3.2.1.3. Potansiyodinamik Polarizasyon (PD) 40
3.2.2. Korozyon Sonrası Mikroyapı İncelemeleri 41
3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskop İncelemeleri (SEM-EDS) 43
4. BULGULAR 46
4.1. Korozyon Öncesi SEM-EDS Analiz Sonuçları 46
4.2. Korozyon Testlerinin Sonuçları 54
4.2.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Test Sonuçları 54
4.2.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Test Sonuçları 61
4.3. Korozyon Sonrası Mikroyapı Görüntüleri 69
4.3.1. Optik Mikroskop Görüntüleri 69
4.3.2. SEM-EDS Analiz Görüntüleri 82
5. TARTIŞMA 101
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 109
KAYNAKLAR 112
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 117
ETİK KURUL İZİN YAZISI 118
KURUM İZNİ YAZILARI 119
ÖZGEÇMİŞ 120

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Farklı eklemeli imalat üretim yöntemleri 6

Şekil 2.2: Doğrudan Enerji Biriktirme ekipmanının şeması 7

Şekil 2.3: Paslanmaz çeliklerde pasivasyon mekanizması 12

Şekil 3.1: Standart 316L F numunesi. 35

Şekil 3.2: DED 316L F numunesi. 38

Şekil 3.3: Üç elektrod hücre test sistemi (Gamry Reference 620). 39

Şekil 3.4: Deneysel çalışmada kullanılan Olympos BX60 42

Şekil 3.5: STRUERS Citopress-1 bakalitleme ekipmanı. 43

Şekil 3.6: Tescan Clara Ultra Yüksek Çözünürlüklü SEM ekipmanı. 44

Şekil 4.1: Standart 316L F1 numunesine ait korozyon öncesi x763 (a) ve x710 (b) SEM görüntüleri. 46

Şekil 4.2: Standart 316L F1 numunesine ait korozyon öncesi EDS analiz alanları. 48

Şekil 4.3: DED 316L F2 numunesine ait korozyon öncesi SEM görüntüleri. x1540 (a) ve x6890 (b). 50

Şekil 4.4: DED 316L F2 numunesine ait korozyon öncesi EDS analiz alanları (cross section 1–3). 52

Şekil 4.5: Standart 316L F1 numunesine ait EIS ile elde edilmiş Bode diyagramı. 55

Şekil 4.6: Standart 316L F2 numunesine ait EIS ile elde edilmiş Bode diyagramı. 55

Şekil 4.7: Standart 316L F3 numunesine ait EIS ile elde edilmiş Bode diyagramı. 56

Şekil 4.8: Standart 316L F1, F2 ve F3 numunelerine ait Bode diyagramı. 56

Şekil 4.9: DED 316L F1 numunesine ait EIS ile elde edilen Bode diyagramı. 58

Şekil 4.10: DED 316L F2 numunesine ait EIS ile elde edilen Bode diyagramı. 58

Şekil 4.11: DED 316L F3 numunesine ait EIS ile elde edilen Bode diyagramı. 59

Şekil 4.12: DED 316L F4 numunesine ait EIS ile elde edilen Bode diyagramı. 59

Şekil 4.13: DED 316L F1, F2, F3 ve F4 numunesine ait Bode diyagramları. 60

Şekil 4.14: Standart 316L F1 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi. 62

Şekil 4.15: Standart 316L F2 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi. 62

Şekil 4.16: Standart 316L F3 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi. 63

Şekil 4.17: Standart 316L F1, F2 ve F3 numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. 63

Şekil 4.18: DED 316L F1 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi. 65

Şekil 4.19: DED 316L F2 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi. 65

Şekil 4.20: DED 316L F3 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi. 66

Şekil 4.21: DED 316L F4 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi. 66

Şekil 4.22: DED 316L F1, F2, F3 ve F4 numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. 67

Şekil 4.23: Korozyon testi sonrasında standart 316L F1 numunesine ait yüzey optik mikroskop görüntüleri. 69

Şekil 4.24: Korozyon testi sonrasında standart 316L F2 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri. 71

Şekil 4.25: Korozyon testi sonrasında standart 316L F3 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri. 73

Şekil 4.26: Korozyon testi sonrasında DED 316L F1 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri. 75

Şekil 4.27: Korozyon testi sonrasında DED 316L F2 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri. 77

Şekil 4.28: Korozyon testi sonrasında DED 316L F3 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri. 79

Şekil 4.29: Korozyon testi sonrasında DED 316L F4 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri. 81

Şekil 4.30: Korozyon testi sonrasında standart 316L F1 numunesine ait farklı yüzeylerden alınan SEM görüntüleri. 83

Şekil 4.31: Korozyon testi sonrasında DED 316L F1 numunesine ait farklı yüzeylerden alınan SEM görüntüleri. 85

Şekil 4.32: Korozyon testi sonrasında DED 316L F2 numunesine ait farklı yüzeylerden alınan SEM görüntüleri. 87

Şekil 4.33: Korozyon testi sonrasında DED 316L F3 numunesine ait farklı yüzeylerden alınan SEM görüntüleri. 89

Şekil 4.34: Standart 316L F1 numunesinin korozyon sonrası yüzeyinden alanından alınan EDS görüntüleri. 91

Şekil 4.35: Standart 316L F1 numunesinin korozyon sonrası yüzey alanından alınan EDS görüntüleri. 92

Şekil 4.36: DED 316L F1 numunesinin korozyon sonrası yüzey alanından alınan EDS görüntüleri. 94

Şekil 4.37: DED 316L F1 numunesinin korozyon ürününün çeşitli kısımlarından alınan EDS görüntüleri. 95

Şekil 4.38: DED 316L F2 numunesinin SEM görüntüsünden alınan EDS görüntüleri (X264). 97

Şekil 4.39: DED 316L F2 numunesinin SEM görüntüsünden alınan EDS görüntüleri (X201). 98

Şekil 4.40: DED 316L F2 numunesinin SEM görüntüsünden alınan EDS görüntüleri (X201). 98

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Korozyon test yöntemlerinin karşılaştırılması. 19

Tablo 3.1: Numune kodlama ve açıklamaları. 34

Tablo 3.2: Standart 316L paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi (ağ.%) 35

Tablo 3.3: Standart 316L paslanmaz çeliğinin mekanik ve fiziksel özellikleri 35

Tablo 3.4: DED 316L paslanmaz çeliğinin üretim parametreleri. 36

Tablo 3.5: DED yöntemiyle üretilen 316L numunelerin Fiziksel Özellikleri 37

Tablo 3.6: DED yöntemiyle üretilen 316L numunelerin mekanik özellikleri 37

Tablo 3.7: Optik incelemelerde kullanılan ekipman ve yazılımlar 42

Tablo 3.8: SEM-EDS incelemelerde kullanılan ekipman ve yazılımlar. 45

Tablo 4.1: Standart 316L F1 numunesine ait EDS analizi sonuçları. 48

Tablo 4.2: Standart 316L numuneye ait elementlerin malzeme özellikleri üzerine etkisi. 49

Tablo 4.3: DED 316L F2 numunesine ait EDS analizi sonuçları (% at.). 52

Tablo 4.4: DED 316L F2 numunesine ait elementlerin malzeme özellikleri üzerine etkisi. 53

Tablo 4.5: Standart ve DED yöntemiyle üretilmiş 316L numunelerine ait EIS test sonuçları. 61

Tablo 4.6: Standart 316L numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri. 64

Tablo 4.7: DED 316L numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon test sonuçları. 68

Tablo 4.8: Korozyon sonrası standart 316L F1 numunesinin yüzeye ait EDS analiz sonuçları (at.%). 91

Tablo 4.9: Korozyon sonrası standart 316L F1 numunesininin yüzeyine ait EDS analiz sonuçları (at.%). 92

Tablo 4.10: Korozyon sonrası DED 316L F1 numunesinin pitting alanına ait EDS analiz sonuçları (at.%). 95

Tablo 4.11: Korozyon sonrası DED 316L F2 numunesinin yüzeyine ait EDS analiz sonuçları (at.%). 97

Tablo 4.12: DED 316L F2 numunesinin yüzey alanına ait EDS analiz sonuçları (at.%). 98

Tablo 4.13: DED 316L F2 numunesinin pit alanına yakın bölgelerine ait EDS analiz sonuçları (at.%). 99

Tablo 5.1: Çalışma sonuçlarının literatürde benzer çalışmaların sonuçları ile nicel karşılaştırması. 103

Tablo 5.2: EIS'ten elde edilen Rct–faz açısı tablosu. 104

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
λ	: Hücre veya dentritik kolları arası mesafe
E	: Biriktirme enerji yoğunluğu
P	: Lazer gücü
v	: Tarama hızı
s	: Hat aralığı
Z′	: Kompleks empedans
Rs	: Çözeltinin ohmik direnci
Rf	: Pasif film direnci
CPEf	: Pasif film için sabit faz elemanı
Rct	: Yük transfer direnci
CPEdl	: Çift tabaka için sabit faz elemanı
Rp	: Polarizasyon direnci
Icorr	: Korozyon akım yoğunluğu
Ecorr	: Korozyon potansiyeli
β_a, β_c	: Anodik/katodik Tafel eğrileri
B	: Stern-Geary sabiti
ρ	: Yoğunluk
mpy	: Korozyon hızı birimi
NaCl	: Sodyum Klorür

Kısaltmalar	Açıklama
DED	: Doğrudan Enerji Biriktirme yöntemi
OCP	: Açık Devre Potansiyeli
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektrometrisi
PD	: Potansiyodinamik Polarizasyon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Eneji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi

OM : Optik Mikroskop

SCE : Doymuş Kalomel Elektrodu

SHE : Standart Hidrojen Elektrodu

CR : Korozyon Hızı

EW : Eşdeğer Ağırlık

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN ENERJİ BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN 316L ÇELİĞİNİN KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Onur Cihan BOYUNEĞMEZ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman : Doç. Dr. Nuray BEKÖZ ÜLLEN

Bu çalışmada, Doğrudan Enerji Biriktirme (DED) yöntemiyle üretilen AISI 316L paslanmaz çeliğin 0,5 M NaCl çözeltisindeki korozyon davranışı, konvansiyonel yöntemle üretilmiş 316L ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Deneysel tasarımda açık devre potansiyeli (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon (PD) testleri uygulanmış; korozyon öncesi/sonrası mikroyapı değişimleri optik mikroskopi ve SEM-EDS ile değerlendirilmiştir.

OCP ölçümleri tüm numunelerde zamanla pozitif yöne kayarak pasif film oluşumunu doğrulamıştır. EIS analizleri, DED 316L F1 numunesi için $Rp = 8{,}07\times10^{5}\ \Omega\cdot cm^{2}$ ve CR = 0,015 mpy ile en yüksek pasif film kararlılığını göstermiştir. Konvansiyonel numunelerde Rp $\sim 2{,}29\times10^{4}$–$4{,}88\times10^{4}\ \Omega\cdot cm^{2}$ aralığındadır. α parametresinin 0,93–0,95 aralığında olması, pasif tabakanın yüksek kapasitif karakterini ve sürekliliğini işaret etmektedir.

Genel korozyon direnci sıralaması şu sıralanmaktadır: DED yöntemi ile üretilen numunelerde; DED 316L F1 > DED 316L F4 > DED 316L F3 > DED 316L F2 > ve Standart numunelerde; Standart 316L F3 > Standart 316L F1 > Standart 316L F2.

PD testlerinde konvansiyonel standart 316L için örneğin F1 numunesinde Ecorr = −177 mV ve Icorr = 667 nA; F2'de Ecorr = −150 mV ve Icorr = 1,25 μA elde edilmiş, F3 en düşük korozyon hızını vermiştir. DED 316L numunelerinde ise daha negatif Ecorr ve daha yüksek icorr eğilimi gözlenmiştir.

Bulgular, DED üretim parametrelerinin korozyon davranışı üzerinde belirleyici olduğunu, uygun parametrelerle DED 316L'nin konvansiyonel 316L'yi aşan pasif film kararlılığı ve düşük korozyon hızları sergileyebildiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte mikroyapısal heterojenliğin ve porozitenin kontrolü kritik önemdedir.

Aralık 2025 , 138 sayfa.

Anahtar kelimeler: Doğrudan Enerji Biriktirme (DED); 316L paslanmaz çelik; korozyon; Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS); potansiyodinamik polarizasyon (PD)

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

INVESIGATION OF THE CORROSION BEHAVIOR OF 316L STEEL PRODUCED BY DIRECTED ENERGY DEPOSITION METHOD

Onur Cihan BOYUNEĞMEZ

Istanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Programme of Metallurgy and Materials Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Nuray BEKÖZ ÜLLEN

In this study, the corrosion behavior of AISI 316L stainless steel produced by Direct Energy Deposition (DED) in a 0.5 M NaCl solution was investigated in comparison with conventionally manufactured 316L. The experimental program employed open-circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and potentiodynamic polarization (PD) tests; microstructural changes before and after corrosion were evaluated using optical microscopy and SEM–EDS.

OCP measurements shifted positively over time for all specimens, confirming passive film formation. EIS analyses showed that the DED 316L F1 specimen exhibited the highest passive-film stability with Rp = 8.07×10^5 Ω·cm^2 and CR = 0.015 mpy, while conventional specimens yielded Rp values in the ~2.29×10^4–4.88×10^4 Ω·cm^2 range. An α parameter of 0.93–0.95 indicates a highly capacitive and continuous passive layer.

The overall corrosion-resistance ranking is: DED 316L F1 > DED 316L F4 > DED 316L F3 > DED 316L F2 > Conventional 316L F3 > Conventional 316L F1 > Conventional 316L F2.

In PD tests for conventional 316L, for example, F1 yielded Ecorr = −177 mV and Icorr = 667 nA, whereas F2 showed Ecorr = −150 mV and Icorr = 1.25 μA; F3 exhibited the lowest corrosion rate. By contrast, DED 316L specimens tended to display more negative Ecorr and higher Icorr. These findings demonstrate that DED processing parameters critically determine corrosion behavior and that, with appropriate settings, DED 316L can achieve passive-film stability and low corrosion rates surpassing those of conventional 316L; nevertheless, control of microstructural heterogeneity and porosity remains essential.

December 2025, 138. pages.

Keywords: Direct Energy Deposition (DED); 316L stainless steel; corrosion; Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS); potentiodynamic polarization.

1. GİRİŞ

Korozyon dayanımı, endüstriyel uygulamalar için malzeme seçiminde en kritik faktörlerden biridir. Özellikle kimya, enerji, denizcilik ve biyomedikal sektörlerinde kullanılan yapısal elemanlar, agresif ortamlarda metalin bozulmasına neden olan korozyona maruz kalır. Bu bağlamda paslanmaz çelikler, içerdikleri krom (Cr) sayesinde yüzeylerinde kendiliğinden oluşan pasif oksit tabakasıyla korozyona karşı yüksek direnç gösterir.

Paslanmaz çelik ailesi içerisinde en yaygın kullanılan kalite, AISI 316L östenitik paslanmaz çeliğidir. Düşük karbon oranı (≤ 0,03 %) ve molibden (≈ 2–3 %) katkısı, 316L'yi hem tane sınırı karbürleşmesine hem de çukurcuk (pitting) korozyonuna karşı dirençli kılar [1]. Ayrıca yüksek sünekliği, biyouyumluluğu ve kaynak kabiliyeti nedeniyle 316L, tıbbi implantlardan basınçlı kaplara kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir [2]. Bununla birlikte, üretim yöntemi malzemenin mikro yapısını ve dolayısıyla korozyon davranışını doğrudan etkilemektedir. Geleneksel dövme veya döküm yöntemleriyle üretilen 316L, homojen bir yapı sunsa da karmaşık geometrilerin üretiminde ve malzeme verimliliğinde sınırlılıklar taşımaktadır.

Son yıllarda gelişen katmanlı imalat (Additive Manufacturing – AM) teknolojileri, metal malzemelerin üç boyutlu olarak katman katman biriktirilmesiyle şekillendirilmesini mümkün kılmıştır. Bu yöntemler arasında Doğrudan Enerji Biriktirme (Direct Energy Deposition- DED), yüksek enerji yoğunluklu lazer veya elektron ışını ile toz veya tel hâlindeki malzemenin aynı anda ergitilerek alt tabakaya biriktirilmesi prensibine dayanır. DED yöntemi, özellikle büyük parçaların onarımı, kompozit kaplamalar, fonksiyonel gradyanlı malzemeler ve karmaşık geometrili metal bileşenlerin üretimi açısından avantajlıdır [3].

DED üretim sürecinin yüksek soğuma hızları (10^3–10^5 $K \cdot s^{-1}$), sıcaklık gradyanları ve döngüsel ısıl değişimlerinden kaynaklanan etkileri, malzemenin mikro yapısında farklılıklar oluşturur. Bu durum hücresel veya sütunsal dentritik taneler ile element segregasyonlarına (özellikle Cr ve Mo), artan gerilmeler ve poroziteye yol açabilir [4]. Mikroyapısal heterojenlikler ise, pasif film sürekliliğini bozarak korozyon davranışını değiştirir ve bu nedenle DED ile üretilen 316L'nin korozyon performansı, konvansiyonel 316L'ye göre farklılık gösterir [5].

Literatürde yapılan çalışmalar, DED ile üretilen 316L'nin korozyon direncinin üretim parametrelerine (lazer gücü, tarama hızı, toz akışı, katman örtüşmesi) ve ısıl işlemlere son derece duyarlı olduğunu göstermektedir. Sander ve diğ. [6], AM 316L'nin pitting direncinin porozite >%1 olduğunda belirgin şekilde azaldığını; buna karşın MnS inklüzyonlarının ortadan kalkması nedeniyle bazı durumlarda dövme 316L'ye eşdeğer hatta üstün davranış gösterebildiğini bildirmiştir. Chen ve diğ. [7], DED 316L'ye uygulanan 1150 °C/1 saatlik ısıl işlemin hücresel yapıyı ortadan kaldırarak korozyon direncini iyileştirdiğini göstermiştir. Brand ve diğ. [3], DED 316L'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde klasik 316L'ye benzer pasivasyon aralıkları elde etmiş, ancak metastabil pit akımlarının daha düşük olduğunu vurgulamıştır.

Açık devre potansiyeli (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), potansiyodinamik polarizasyon (PD) gibi elektrokimyasal teknikler korozyon davranışını incelemenin ana karakterizasyon araçlarıdır. Handbook of Corrosion Engineering [8], bu tekniklerin korozyon mekanizmasını yorumlamadaki faydalarını detaylı bir şekilde ortaya koymuş; özel olarak EIS (Bode-Nyquist analizi) ile pasif film kapasitansının ve yük transfer direncinin modellenebileceğini, potansiyodinamik tekniklerle ise E_{corr}, E_{pit} ve i_{corr} parametrelerinin hesaplanabileceğini bildirmiştir. Gamry Instruments'ın teknik belgeleri [9-11] ise üç elektrotlu sistemlerde referans (kalomel), karşı (grafit) ve çalışma elektrotunun (örnek 316L) doğru potansiyel ölçümünü garanti ettiğini, OCP kararlılığının ölçüm öncesinde en az 30-60 dakika sağlanması gerektiğini vurgulamaktadır.

Çeşitli fabrika ortamlarında dağıtım yapan ve bu yönüyle betimlenmelere incelenen araştırmaların sayısı artmakla birlikte, DED yöntemiyle üretilen parçaların korozyon davranışlarıyla ilgili deneye dayalı veri sınırlıdır. Özellikle deniz ve biyomedikal araştırmalarında bu eksiklik, DED ile üretilmiş parçaların güvenli kullanımını kısıtlamaktadır. Ayrıca bu konu üzerinde çalışan ve etki alanında ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi üzerine araştırma gerçekleştiren çok sayıda yayın olmasına karşın, 0,5 M NaCl çözeltisi gibi daha yüksek iyonik iletkenlikteki ortamda yapılan çalışmalara ulaşmak güçtür [12].

Bu çalışma, DED yöntemiyle üretilmiş 316L paslanmaz çeliğin 0,5 M NaCl çözeltisindeki korozyon davranışını deneysel olarak incelemeyi hedeflemektedir. OCP, EIS ve PD testleri, hem konvansiyonel 316L hem de DED 316L numuneleri için karşılaştırmalı olarak uygulandıktan sonra, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM-EDS) analizleri

ile korozyon öncesi ve sonrası mikroyapısal değişimler değerlendirilecektir. Elde edilen sonuçlar literatürde raporlanan bulgularla karşılaştırılarak, DED 316L'nin mikroyapı özellikleri ile korozyon direnci arasındaki ilişki açıklanacaktır.

Bu bağlamda tez çalışması, hem malzeme üretim teknolojisi hem de korozyon bilimi açısından çift yönlü bir katkı sunmayı amaçlamaktadır:

- DED yöntemiyle üretilen 316L'nin korozyon davranışını sistematik biçimde ortaya koymak,
- Elde edilen bulgularla AM malzemelerin endüstriyel uygulanabilirliğini değerlendirmek,
- Literatürde sınırlı kalan elektrokimyasal karakterizasyon verilerine değerlendirilmesi katkı sağlamak.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Paslanmaz Çelik ve Özellikleri

Paslanmaz çelikler, kütlece en az %10,5 krom (Cr) içeren ve bu elementin yüzeyde oluşturduğu pasif oksit tabakası sayesinde korozyona karşı yüksek direnç gösteren Fe-esaslı alaşımlardır [1]. 316L kalitesi, östenitik (γ-faz) yapıda olup, düşük karbon oranı (≤ 0,03 %) ve molibden (≈ 2–3 %) katkısıyla diğer östenitik sınıflara kıyasla daha yüksek çukurcuk (pitting) ve yarık (crevice) korozyon direnci sunar [8]. “L” (Low Carbon) ibaresi, karbon oranının düşüklüğünü ifade eder ve bu sayede tane sınırı karbürleşmesi (sensitizasyon) riskini azaltır.

316L çeliğinin tipik kimyasal bileşimi ASTM A240/A240M-22b [13] standardına göre ağırlıkça yaklaşık olarak %17–18 Cr, %10–14 Ni, %2–3 Mo, %1 Mn, %1 Si ve %0,03 C altındadır. Krom elementi, yüzeyde oluşan Cr_2O_3 tabakası ile pasifleştirici etki yaratır; nikel, östenitik faz stabilizatörü olarak yüksek süneklik ve tokluk sağlar; molibden ise klorürlü ortamlarda çukurcuk direncini artırır [2].

Oda sıcaklığında söz konusu alaşımın mikroyapısı tamamen östenitik fazdan meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklık koşullarında δ-ferrit fazının oluşumu olasıdır; ancak karbon oranının düşük tutulması ve uygun çözeltiye alma ısıl işlemlerinin uygulanması sayesinde bu fazın miktarı etkin bir biçimde sınırlandırılabilmektedir [14]. Noktasal korozyon direncinin göstergesi olarak kullanılan Pitting Resistance Equivalent Number (PREN) değeri genellikle 25 ile 27 arasında değişmekte olup, bu değer PREN = %Cr + 3,3×%Mo + 16×%N denklemiyle hesaplanmaktadır [15].

316L paslanmaz çeliği, yaklaşık %40 uzama ile yüksek süneklik, 200–220 HV aralığında mikrosertlik ve 480–620 MPa arasında değişen çekme dayanımı gibi dengeli mekanik özellikler sergilemektedir [16]. Bu üstün mekanik davranış, malzemenin ince taneli mikroyapısına ve östenitik matris içerisinde gerçekleşen deformasyon ikizlenmesi (TWIP – Twinning Induced Plasticity) mekanizmasına bağlanmaktadır. Ayrıca, yaklaşık $16 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ termal genleşme katsayısı ile 16 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ düzeyindeki ısı iletkenliği değerleri, malzemenin ısıl şok dayanımını belirleyen temel parametreler arasında yer almaktadır [17].

316L paslanmaz çeliğinin yüksek korozyon dayanımı, yüzeyinde kendiliğinden meydana gelen krom açısından zengin pasif oksit tabakasından kaynaklanmaktadır [8]. Bu koruyucu tabaka iki farklı alt katmandan oluşmaktadır:

- İç tabaka (≈ 1–2 nm): Cr_2O_3 ve $FeCr_2O_4$ benzeri oksitlerden oluşur, metal–elektrolit arayüzündeki ana bariyer görevi görür.
- Dış tabaka (≈ 1–3 nm): $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ ve Fe_2O_3 benzeri oksit/hidroksitleri içerir.

Bu tabaka, oksijen varlığında birkaç saniye içinde yeniden oluşabilir; bu özellik "pasivasyon kabiliyeti" olarak tanımlanır [8]. Klorür iyonları (Cl^-) dış tabakaya adsorbe olarak lokal bozunma başlatabilir; bu da pitting korozyonuna yol açar [18].

Geleneksel yöntemlerle dövülerek üretilen 316L paslanmaz çelik numunelerde mikroyapı genel olarak homojen bir karakter sergilerken, karbürlerin dağılımı sınırlı ve kalıntı gerilmelerin düzeyi düşüktür. Buna karşın, katmanlı imalat teknolojileri, özellikle DED ve Lazer Toz Yatak Füzyon Yöntemi (LPBF) ile üretilen numunelerde, yüksek soğuma hızları, tekrarlanan termal döngüler ve lokal ergime havuzlarının oluşumu sonucu mikroyapı önemli ölçüde farklılaşmaktadır [4].

DED ile üretilmiş 316L numunelerde tipik olarak; Hücresel veya sütunsal dendritik taneler, katman sınırlarında element segregasyonu (Cr, Mo), porozite ve bağlantı kusurları, artık gerilmeler gözlenmektedir [3, 5].

Bu mikro heterojenlikler, pasif filmin sürekliliğini ve stabilitesini etkileyerek korozyon direncinde farklılıklara neden olmaktadır. Chen ve diğ. [19], DED 316L'ye 1150 °C/1 saat ısı işlemi uygulandığında hücresel yapının ortadan kalktığını ve pitting direncinin anlamlı şekilde arttığını raporlamıştır. Sander ve diğ. [20] ise MnS inklüzyonlarının AM örneklerinde bulunmamasının, Mn–Si oksitlerinin oluşumuyla birlikte pit başlangıç olasılığını azalttığını bildirmiştir.

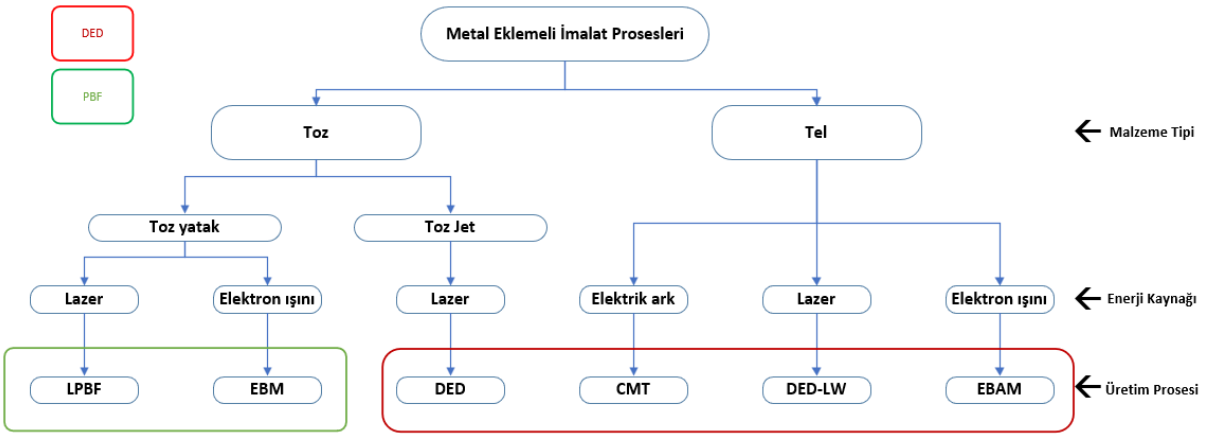
316L paslanmaz çeliği; basınçlı kaplar, pompa ve vana bileşenleri, nükleer reaktör parçaları, gıda işleme ekipmanları ile biyomedikal implantlar gibi yüksek korozyon direnci ve mekanik dayanım gerektiren alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [14]. Ancak DED ve benzeri katmanlı imalat yöntemleriyle üretilen 316L numunelerin servis koşullarındaki uzun vadeli korozyon performansı henüz tam olarak ortaya konulamamıştır. Mikroyapısal anizotropi,

gözeneklilik, artık gerilmeler ve elementel segregasyon gibi mikro ölçekteki parametrelerin korozyon davranışı üzerindeki etkilerinin daha kapsamlı biçimde incelenmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu nedenle DED ile üretilen 316L çeliğinin elektrokimyasal karakterizasyonu, pasif film oluşum kinetiği ve mikroyapısal etkilerinin detaylı olarak incelenmesi bilimsel ve endüstriyel açıdan önem taşımaktadır.

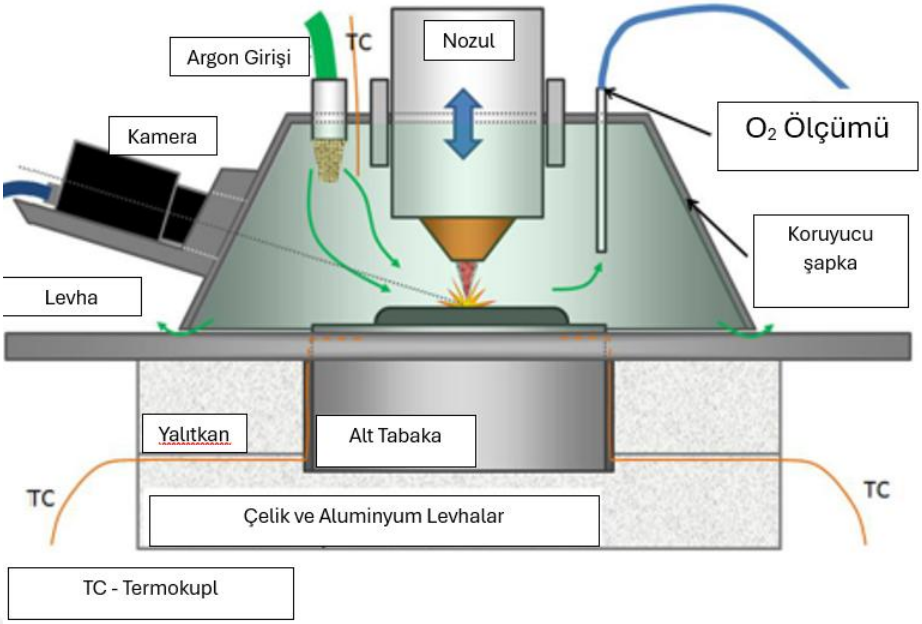
2.2. Doğrudan Enerji Biriktirme (DED) Yöntemi

DED yöntemi metalik AM teknolojileri içerisinde yer alan, yüksek enerji yoğunluklu bir ısı kaynağı (çoğunlukla lazer, elektron ışını veya plazma arkı) kullanılarak toz veya tel formundaki metalin doğrudan bir yüzey üzerine eritilerek katman katman biriktirildiği bir üretim yöntemidir [21, 22].



Şekil 2.1: Farklı eklemeli imalat üretim yöntemleri [23]

ASTM F2792 standardına göre DED yöntemi "malzemenin belirli bölgelerde seçici olarak biriktirilmesi ve eş zamanlı olarak harici bir enerji kaynağı aracılığıyla ergitilmesi esasına dayanan üç boyutlu bir üretim yöntemi" olarak tanımlanmaktadır [8]. Bu süreç; malzeme besleme ünitesi, enerji kaynağı (lazer, elektron demeti veya plazma arkı), nozul sistemi, hareket kontrol mekanizması ve inert koruyucu gaz atmosferinden oluşan bir dizi bileşenin eşgüdümlü çalışmasıyla gerçekleştirilir.



Şekil 2.2: Doğrudan Enerji Biriktirme ekipmanının şeması [23]

DED ile üretim sürecinde, enerji kaynağı tarafından oluşturulan ergiyik havuzuna metal tozu veya tel formundaki besleme malzemesi yönlendirilir; bu malzeme ergitilerek substrat yüzeyinde katılaşır ve böylece yeni bir katman meydana gelir. Bu katman oluşturma işlemi, önceden tanımlanmış model geometrisine uygun olarak çok eksenli hareket sistemleri aracılığıyla ardışık biçimde tekrarlanır ve sonuçta üç boyutlu yapılar elde edilir[4].

DED Yönteminin Temel Bileşenleri:

- Enerji kaynağı: Lazer (CO_2, Nd:YAG, fiber), elektron ışını veya plazma arkı.
- Malzeme beslemesi: Toz püskürtme (powder-fed) veya tel besleme (wire-fed).
- Koruyucu atmosfer: Argon, helyum veya azot gazı.
- Kontrol parametreleri: Lazer gücü (P), tarama hızı (v), toz akışı (ṁ), odaklama mesafesi (f), katman örtüşme oranı (%OL) [5].

Bu parametrelerin birlikte etkisi, ergiyik havuzunun akış dinamiğini ve katılaşma hızını belirleyerek mikroyapısal oluşumu doğrudan yönlendirmektedir. Dolayısıyla, söz konusu etkileşim; malzemenin yoğunluğu, yüzey pürüzlülüğü ve mekanik özellikleri üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır [3].

DED prosesinin en kritik parametresi enerji yoğunluğu (E)'dir ve şu şekilde ifade edilir[24]:

$$E = \frac{P}{v \times h \times t} \quad (2.1)$$

Burada, P lazer gücü (W), v tarama hızı (mm/s), h tarama mesafesi (mm) ve t katman kalınlığıdır. Enerji yoğunluğu, malzemenin erime davranışını ve ergiyik havuzu geometrisini belirler:

- Düşük enerji yoğunluğu: Yetersiz ergitme ve gözenek oluşumuna neden olur.
- Yüksek enerji yoğunluğu: Aşırı ergitme, anahtar deliği tipi gözenek oluşumu, Cr buharlaşması ve oksidasyona neden olur.
- Optimum enerji yoğunluğu: Homojen ergitme, düzgün katman birikimi, düşük gözeneklilik (<1 %) oluşumu sağlar[12, 16].

Katılaşma süreci boyunca yüksek soğuma hızları (yaklaşık 10^3–10^5 $K \cdot s^{-1}$) ve belirgin sıcaklık gradyanları (10^4–10^5 $K \cdot m^{-1}$) etkisi altında, hücresel–dentritik karakterde mikroyapılar gelişmektedir. Bu mikroyapılar genellikle yığma yönüne paralel olarak uzanan sütunsal taneler biçiminde oluşur. Hücre veya dentrit kolları arası mesafe (λ), soğuma hızıyla ters orantılı bir ilişki göstermektedir:

$$\lambda \propto (\text{soğuma hızı})^{-n} \quad (n \approx 0{,}33) \quad (2.2)$$

Yüksek soğuma hızlarının etkisiyle gerçekleşen bu hızlı katılaşma süreci, alaşım elementlerinin özellikle krom (Cr), molibden (Mo) ve silisyum (Si) mikro segregasyonuna neden olmaktadır. Bu durumda, hücre sınırlarında Cr ve Mo açısından zengin bölgeler oluşurken, hücre içlerinde Cr bakımından fakir alanlar meydana gelmektedir [6]. Ortaya çıkan bu kimyasal heterojenlik, mikroyapı içinde mikro-galvanik çiftlerin oluşumuna yol açarak yerel korozyon eğilimini artırabilmektedir.

316L paslanmaz çeliği, DED yöntemiyle üretim için oldukça uygun bir malzeme olarak değerlendirilmektedir. Düşük karbon içeriği, katılaşma sırasında çatlama eğilimini önemli ölçüde azaltmakta; ayrıca malzemenin yüksek akışkanlık özelliği, düzgün ve sürekli katman oluşumunu kolaylaştırmaktadır [25].

DED ile üretilen 316L örneklerinde genellikle şu mikroyapısal karakteristikler gözlenmiştir:

- Hücresel dendritik yapı: Ortalama hücre boyutu 0,5–1,5 μm.
- Katman sınırı (interlayer) heterojenliği: Katmanlar arası tekrar ısıl döngüler, tane yönlenmesine neden olur.
- Porozite türleri: Gaz hapsi (küresel), bağ eksikliği (irregüler) ve keyhole tipi gözenekler.
- Segregasyon: Cr, Mo, Si zenginleşmesi; Mn–Si oksit oluşumu.
- Artık gerilmeler: Yüksek termal gradyanlardan kaynaklanır.

Chen ve diğ. [19], 1150 °C'de 1 saat süreyle ısıl işlem uygulanmış DED 316L numunelerinde hücresel mikroyapının tamamen ortadan kalktığını, homojen taneli bir yapının geliştiğini ve buna bağlı olarak pitting korozyon direncinin belirgin biçimde arttığını bildirmiştir. Brand ve diğ. [3] ise DED yöntemiyle üretilen 316L numunelerinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin, dövme 316L çeliğiyle benzer pasivasyon aralığı sergilediğini; buna karşın metastabil pit akımlarının daha düşük seviyelerde gerçekleştiğini raporlamıştır.

Sander ve diğ. [6], AM yöntemiyle üretilen 316L paslanmaz çeliğin korozyon performansını; porozite oranı, pasif film bileşimi ve yüzey kalitesi gibi parametrelerle ilişkilendirmiştir. Çalışmada, gözeneklilik oranının %1'in üzerine çıkmasının yeniden pasivasyon potansiyelini (re-passivation potential) azalttığı ve bu durumun malzemenin genel korozyon direncini olumsuz yönde etkilediği ortaya konulmuştur.

Bu bulgular, DED ile üretilen 316L paslanmaz çeliğin mikroyapısı ile korozyon davranışı arasındaki ilişkinin anlaşılması açısından büyük önem taşımaktadır. Hücre sınırlarında gözlenen Cr zenginleşmesi, kısa vadede pasif tabakanın stabilitesini artırarak geçici bir korozyon direnci sağlayabilir; ancak uzun süreli klorür iyonu etkisi altında pasif filmde süreksizliklerin oluşması, pit başlama olasılığını artırarak lokal korozyon riskini yükseltebilmektedir [15].

DED üretim yöntem parametrelerinin (lazer gücü, tarama hızı, toz akışı, örtüşme oranı) mikro yapı üzerindeki etkileri çeşitli çalışmalarda sistematik olarak araştırılmıştır [26].

- Lazer Gücü (P): Artan güç ile birlikte ergiyik havuzu derinliği artar, katman yüksekliği artar, tane boyutu artar. Aşırı güç Cr kaybına, oksidasyon ve gözenek riskine sebebiyet verir.

- Tarama Hızı (v): Yüksek hız ile birlikte soğuma hızı artar, hücre aralığı azalır, daha ince dendritler oluşur. Çok yüksek hızlarda yetersiz füzyon riski.
- Toz Akışı (ṁ): Fazla toz → ergime yetersizliği; düşük toz → katman süreksizliği.
- Katman Örtüşme Oranı (OL): Yetersiz örtüşme → arayüz hataları, porozite artışı.
- Koruyucu Gaz (Ar, He, N_2): Argon atmosferi oksidasyonu en aza indirir; azot atmosferi nitrid oluşumuna yol açabilir [26].

Yüksek enerji yoğunluğunun uygulanması, DED sürecinde tane büyümesi ve karbür oluşumu eğilimini artırabilmektedir. Revilla ve diğ. [12], yüksek enerji girdisiyle üretilen lazer kaplama 316L numunelerinde $Cr_{23}C_6$ karbürlerinin çökelmesini ve buna bağlı olarak intergranüler korozyonun geliştiğini rapor etmiştir. Bu nedenle, optimum işlem parametrelerinin belirlenmesinde düşük porozite, dengeli tane boyutu ve minimum oksidasyon düzeyi kriterlerinin birlikte dikkate alınması gerekmektedir.

DED yönteminin başlıca avantajları arasında malzeme tasarrufu sağlaması, üretim verimliliğini artırması ve büyük hacimli ya da hasar görmüş parçaların onarılmasına olanak tanıması yer almaktadır. Ayrıca bu yöntem, toz veya tel formundaki çok çeşitli malzemelerin işlenebilmesine imkân tanımakta ve fonksiyonel gradyanlı ya da çok bileşenli yapıların üretimini mümkün kılmaktadır [22]. Yüksek soğuma hızları sayesinde ince taneli mikroyapıların elde edilmesi ve bazı durumlarda artan korozyon direnci de yöntemin önemli teknik üstünlükleri arasında sayılmaktadır [4]. Bununla birlikte, DED sürecinin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Özellikle yüksek yüzey pürüzlülüğü ($Ra \approx 10–30\ \mu m$), artık gerilme birikimi ve geometrik distorsiyon riski, yöntemin kontrol edilmesini zorlaştıran etmenlerdir. Katmanlar arası füzyon hatalarının ve porozite oluşumunun önlenmesi güç olup, ayrıca işlem parametrelerinin son derece hassas olması nedeniyle küçük sapmalar bile mikroyapısal değişimlere yol açabilmektedir.

Bu sınırlamalara karşın DED teknolojisi, son yıllarda enerji, havacılık, biyomedikal ve denizcilik gibi yüksek katma değerli endüstri alanlarında hızla yaygınlık kazanmaktadır. Özellikle 316L gibi korozyon direnci yüksek paslanmaz çeliklerin DED yöntemiyle üretilmesi, geleneksel dövme veya talaşlı imalat yöntemleriyle elde edilen parçalar yerine doğrudan kullanılabilir bileşenlerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır [5].

DED yöntemiyle üretilen 316L'nin korozyon davranışı, yukarıda belirtilen mikroyapısal faktörlerin birleşiminden etkilenir:

- Porozite: Re-pasivasyon potansiyelini düşürür.
- Segregasyon: Hücre sınırlarında mikro galvanik çiftler oluşturur.
- Artık gerilme: Pasif filmde mikro çatlakların oluşumuna neden olabilir.
- Yüzey pürüzlülüğü: Lokal elektrolit hapsi ve pit başlatma riski oluşturur.

Bu etkenlerin her biri, tez kapsamında gerçekleştirilecek elektrokimyasal testlerle (OCP, EIS, ve PD) deneysel olarak değerlendirilecektir. Elde edilen bulgular, literatürde benzer çalışmaların verileriyle karşılaştırılarak korozyon mekanizmasının mikroyapısal temelleri açıklanacaktır.

2.3. Korozyon Mekanizmaları

Korozyon, metalik malzemelerin bulundukları çevreyle girdikleri elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda bozunmaları şeklinde tanımlanmaktadır. Termodinamik açıdan değerlendirildiğinde, bu olgu metal atomlarının daha kararlı bileşiklere (örneğin oksit, hidroksit veya tuz formlarına) dönüşme eğiliminden kaynaklanır [18]. 316L paslanmaz çeliğinde söz konusu süreç genellikle yüzeyde oluşan pasif oksit tabakası tarafından engellenir; ancak bu tabakanın kararlılığını yitirmesi durumunda hem lokal hem de genel korozyon mekanizmaları devreye girebilmektedir.

Elektrokimyasal korozyon mekanizması, anodik metal çözünmesi ve katodik indirgenme reaksiyonlarının eş zamanlı gerçekleşmesiyle açıklanır. Nötr veya hafif alkali ortamda (örneğin NaCl çözeltisi) temel reaksiyonlar şu şekildedir:

Anodik reaksiyon (metal çözünmesi):

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

Katodik reaksiyon (oksijen indirgenmesi):

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$$

Korozyon potansiyeli (E_{corr}) bu iki reaksiyonun denge noktasında meydana gelir. Bu potansiyelin hem metalin doğasına hem de elektrolit bileşimine bağlı olduğu; elektrokimyasal dengeye ulaşmadan önce OCP ölçümünün kritik öneme sahip olduğu vurgulanır [8]

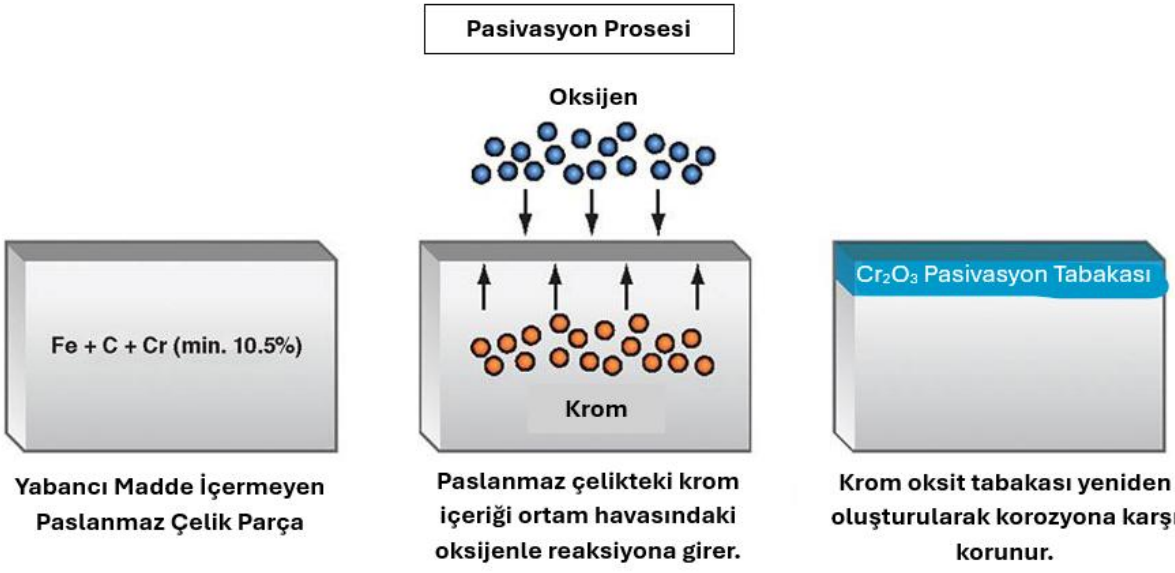
Korozyon hızının hesaplanmasında Faraday Yasası temel alınır. Ölçülen korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}), malzeme türüne özgü eşdeğer ağırlık (EW) ve yoğunluk (ρ) değerleri kullanılarak metal kaybı (mm/yıl) cinsine dönüştürülür [9]. Bu yaklaşım, lineer polarizasyon direnci (LPR) ve Stern–Geary denklemi üzerinden nicel analiz yapılmasını mümkün kılar:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{ve} \quad B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \tag{2.3}$$

Burada Rp polarizasyon direnci, B Stern–Geary sabitini, βa ve βc ise anodik ve katodik Tafel eğimlerini ifade eder.

Pasivasyon, paslanmaz çeliklerde korozyonun önlenmesinde en önemli mekanizma, yüzeyde oluşan pasif oksit filmidir. Bu film, Cr içeriği sayesinde metal yüzeyinde birkaç nanometre kalınlığında bir bariyer tabaka oluşturur. Bu tabaka iki katmandan meydana gelir [8]:

- İç tabaka: Cr_2O_3 ve $FeCr_2O_4$ gibi kompakt oksitlerden oluşur ve iyon geçişine direnç gösterir.
- Dış tabaka: $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ ve Fe_2O_3 gibi gevşek yapılı hidroksitleri içerir.



Şekil 2.3: Paslanmaz çeliklerde pasivasyon mekanizması [27]

Bu film, ortamda oksijen bulunduğu sürece kendiliğinden yeniden oluşur; bu özellik kendini onarma (self-healing) kabiliyeti olarak tanımlanır [28]. Ancak yüksek klorür konsantrasyonlarında veya düşük pH'ta film stabilitesi azalır, lokal bozulmalar başlar.

Pasivasyon–Aktivasyon Dengesi:

Paslanmaz çeliklerde tipik polarizasyon eğrisi üç bölgeye ayrılır:

1. Aktif bölge: Metal çözünmesinin hâkim olduğu bölge.
2. Pasif bölge: Cr_2O_3 film oluşumu ile akım yoğunluğunun minimuma indiği bölge.
3. Transpasif bölge: Potansiyel artışıyla oksit film bozunması (özellikle Cr^{6+} oluşumu) [5].

316L paslanmaz çeliğinde gözlemlenen lokal korozyon türleri genellikle klorür iyonlarının etkisiyle gelişen pitting ve yarık crevice korozyonlarıdır. Pitting korozyonu çoğunlukla pasif filmdeki mikroskobik kusurlardan veya inklüzyon bölgelerinden başlamakta, bu da lokal pasiflik kaybına neden olmaktadır. Klorür iyonlarının yüzeydeki pasif Cr_2O_3 tabakasına adsorbe olmasıyla birlikte bu bölgede yerel çözünme başlar ve anodik bir alan oluşur [6]. Pit içerisinde pH değerinin düşmesiyle birlikte Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının hidrolizi gerçekleşir; oluşan bu asidik ortam, çukurcuğun derinleşmesini ve ilerlemesini hızlandırır. Bu süreç genel olarak üç temel aşamada açıklanabilmektedir [1]:

1. Pasif film bozulması (film kusuru veya Cl^- penetrasyonu)
2. Metastabil pitlerin oluşumu (kısa ömürlü lokal hücreler)
3. Stabil pitlerin büyümesi (yerel asidik ortamın kalıcı hâle gelmesi)

Yarık korozyonu ise iki yüzey arasındaki oksijen farklılığına bağlı olarak gelişen diferansiyel aerasyon hücresi mekanizmasıyla açıklanır. Yarık içindeki oksijen azalır, anot alan oluşur; yarık dışı bölge katot hâline gelir [8].

Galvanik korozyon, farklı elektrot potansiyeline sahip iki metal temas ettiğinde meydana gelir. DED veya lazer kaplama süreçlerinde farklı katman kompozisyonları ve element segregasyonları mikro-galvanik etkiler doğurabilir [3].

DED yöntemiyle üretilen 316L paslanmaz çeliğin korozyon davranışı, geleneksel olarak dövme yöntemiyle üretilen 316L çeliğinden belirgin biçimde farklılık göstermektedir. Yüksek soğuma hızları (yaklaşık 10^4–10^5 $K \cdot s^{-1}$) ve tekrarlanan ısıl döngülerin etkisiyle hücresel–dentritik karakterde karmaşık mikroyapılar oluşmaktadır [4]. Bu mikroyapısal özellik, özellikle Cr ve Mo elementlerinde mikro-segregasyona yol açmakta; bu durum hücre sınırlarında Cr açısından zengin, hücre içlerinde ise Cr bakımından fakir bölgelerin oluşmasına neden olmaktadır. Chen ve diğ. [19] tarafından yapılan çalışmada, söz konusu segregasyonun pit oluşum potansiyelini düşürdüğü, ancak 1150 °C'de 1 saat uygulanan çözeltileme ısıl işlemi sonrasında bu kimyasal heterojenliğin giderilmesiyle korozyon direncinin belirgin şekilde arttığı ortaya konulmuştur.

Buna ek olarak, DED prosesi sırasında ortaya çıkan gözeneklilik, bağ hataları ve artık gerilmeler, yüzeyde lokal elektrokimyasal hücrelerin oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Sander ve diğ.. [6], gözeneklilik oranının %1'in üzerine çıkması durumunda yeniden pasivasyon potansiyelinin (E_{rep}) azaldığını ve bu potansiyeldeki düşüşün metastabil pitlerin kararlılığını artırarak onların kalıcı çukurlara dönüşme olasılığını yükselttiğini rapor etmiştir.

Porozitenin korozyon üzerindeki etkisi özellikle EIS ölçümlerinde görülür: porlu yüzeylerde kapasitif davranışın azalması ve faz açısının düşmesi tipik bir göstergedir. Bu durum Gamry'nin EIS analiz kılavuzlarında [9] CPE (Constant Phase Element) parametresindeki $n<1$ davranışıyla modellenir.

Korozyon ortamının bileşimi (iyon türü, konsantrasyon, pH, sıcaklık) doğrudan reaksiyon kinetiğini belirler. 316L çeliği için NaCl çözeltisi, klorür iyonlarının pitting başlatıcı etkisini simüle etmek için standarttır. 0,5 M NaCl çözeltisi, 3,5 ağ.% NaCl'ye göre daha yüksek iletkenliğe sahip olup, elektrokimyasal süreçlerin hızlanmasına neden olur [12].

Zamanla korozyon potansiyeli, OCP ölçümleri sırasında belirli bir denge değerine ulaşır; bu kararlı potansiyel elde edildikten sonra EIS ve PD testlerinin gerçekleştirilmesi önerilmektedir [10]. 316L paslanmaz çeliğinin pasif film özellikleri genellikle yük transfer direnci R_{ct} ve film direnci R_f parametreleriyle tanımlanır; yüksek R_{ct} değerleri, malzemenin daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunun göstergesi olarak kabul edilmektedir [29].

Literatürdeki mevcut çalışmalar, 316L paslanmaz çeliğin korozyon mekanizmasının; pasif film stabilitesi, mikroyapısal homojenlik, elementel segregasyon ve porozite gibi mikro ölçekteki faktörlerden önemli ölçüde etkilendiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, DED

yöntemiyle üretilen 316L çeliğinde söz konusu etkilerin bir arada değerlendirilmesine yönelik araştırmaların sınırlı olduğu görülmektedir. Özellikle hücresel mikroyapının pit başlatma mekanizması üzerindeki rolü, pasif film kimyasında Cr/Ni oranının etkisi ve farklı NaCl konsantrasyonlarının film kararlılığına olan yansımaları henüz yeterli düzeyde açıklığa kavuşturulamamıştır. Bu tez çalışması, söz konusu bilgi eksikliklerini deneysel yöntemlerle irdeleyerek korozyon davranışının altında yatan mekanizmaları aydınlatmayı amaçlamaktadır.

2.4. Korozyon Ölçüm Yöntemleri

Korozyonun temelinde elektrokimyasal reaksiyonlar yer aldığından, metal yüzeyinde gerçekleşen anodik ve katodik süreçlerin nicel olarak incelenmesi, malzemenin korozyon davranışının anlaşılması açısından temel bir yaklaşımdır. Bu kapsamda en sık başvurulan elektrokimyasal analiz yöntemleri arasında OCP ölçümleri, EIS ve PD testleri bulunmaktadır.

Bu üç elektrokimyasal teknik, metal yüzeyinde oluşan pasif filmin kararlılığı, yük transfer direnci ve elektrokimyasal reaksiyon kinetiği hakkında birbirini tamamlayıcı nitelikte bilgiler sunmaktadır. Ayrıca, bu yöntemler korozyon hızının belirlenmesinde en güvenilir elektroanalitik yaklaşımlar arasında değerlendirilmektedir [9, 10, 11].

Tez kapsamında kullanılan test sistemi üç elektrotlu hücre konfigürasyonuna dayanmaktadır:

- Çalışma elektrodu (Working Electrode): 316L ve DED 316L numuneleri,
- Referans elektrodu (Reference Electrode): Doymuş kalomel elektrodu (SCE, +0.241 V vs SHE),
- Karşı elektrot (Counter Electrode): Grafit elektrot.

Korozyon ortamı olarak NaCl çözeltisi kullanımı oldukça yaygındır. Çözeltideki klorür iyonları, pasif film üzerinde bozucu etki göstererek lokal korozyon süreçlerini tetiklemekte ve bu nedenle söz konusu ortam, endüstriyel ölçekte denizel koşulların simülasyonu için uygun bir model sistem oluşturmaktadır [18].

2.4.1. Açık Devre Potansiyeli (OCP)

OCP, elektrokimyasal sistemde herhangi bir harici potansiyel uygulanmaksızın, metal ile elektrolit arasındaki doğal potansiyel farkının zamana bağlı olarak ölçülmesi esasına dayanır. Bu süreçte, metalin çözünmesiyle gerçekleşen anodik yarı reaksiyon

$$M^{n+} + ne^{-}$$

ve oksijen indirgenmesiyle gerçekleşen katodik yarı reaksiyon

$$[O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}]$$

arasında bir denge oluşur. Bu iki yarı reaksiyonun dengeye ulaştığı noktadaki potansiyel, sistemin kararlı korozyon potansiyeli E_{corr} olarak tanımlanır [8].

OCP ölçümleri, metal yüzeyinde oluşan pasif filmin kararlılığını ve yeniden pasivasyon eğilimini değerlendirmek amacıyla kullanılan temel elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Zamanla sabit bir potansiyel eğrisinin elde edilmesi, yüzeyde stabil bir pasif tabakanın varlığını gösterirken; potansiyeldeki dalgalanmalar veya kararsızlıklar, lokal olarak aktifleşen bölgelerin örneğin pit başlangıç noktalarının—oluştuğuna işaret etmektedir [28].

OCP ölçümlerinde sistemin denge potansiyeline ulaşabilmesi için ölçüm süresinin en az 30–60 dakika olarak belirlenmesi önerilmektedir [9].

2.4.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS, metal yüzeyinde gerçekleşen iyon geçişi, yük transferi ve pasif film davranışı gibi elektrokimyasal süreçleri frekans temelli olarak inceleyen bir tekniktir. Bu yöntemde, metal–elektrolit arayüzüne genellikle 5–10 mV genliğinde küçük bir alternatif potansiyel sinyali uygulanır ve sistemin verdiği akım cevabı ölçülür. Elde edilen veriler, kompleks empedans Z biçiminde ifade edilir:

$$[Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)] \qquad (2.4)$$

Burada Z empedansın direnç bileşenini, Z’ kapasitif reaktans bileşenini, Z’’ ise ise empedansın imajiner (kapasitif/indüktif reaktans) bileşenini temsil eder. Ölçüm sonuçları genellikle Nyquist ve Bode grafiklerinde sunularak sistemin frekans tepkisi analiz edilir.

EIS analizlerinin yorumlanmasında sistem, bir eşdeğer devre modeli (Equivalent Circuit Model) ile temsil edilir. 316L gibi pasif davranış gösteren malzemeler için çoğunlukla modifiye

edilmiş Randles devresi kullanılmaktadır [30]. Bu devredeki temel bileşenler şu şekilde tanımlanır:

- R_s (elektrolit direnci): Elektrolit ortamının ohmik direncini temsil eder.
- R_f (pasif film direnci): Pasif oksit tabakasının direncini ifade eder.
- CPE_f (film kapasitansı): Pasif film tabakasının ideal olmayan kapasitif davranışını tanımlar (*Constant Phase Element*).
- R_{ct} (yük transfer direnci): Metal–elektrolit arayüzünde yük transferine karşı oluşan dirençtir.
- CPE_{dl} (çift tabaka kapasitansı): Elektrot yüzeyi ile elektrolit arasındaki elektriksel çift tabaka etkisini temsil eder.

Yük transfer direncinin (R_{ct}) yüksek olması, korozyon hızının düşük olduğunu gösterir. Film kapasitansının (CPE_f) düşmesi, daha kompakt ve kararlı bir pasif tabakanın varlığına işaret eder [31].

DED yöntemiyle üretilen 316L numunelerinde, hücresel mikroyapı ve porozite gibi faktörlerin etkisiyle pasif filmin sürekliliğinde yerel farklılıklar meydana gelebilmektedir. Bu durum, EIS ölçümlerinde birden fazla faz davranışının ortaya çıkmasına neden olur. Brand ve diğ. [3], DED yöntemiyle üretilen 316L çeliğinde iki zaman sabitine sahip (iki yarı daireli) empedans tepkisi gözlemlemiş ve bu davranışı, yüzeyde oluşan çift tabakalı pasif film yapısı ile ilişkilendirmiştir.

2.4.3. Potansiyodinamik Polarizasyon (PD)

PD yöntemi, metal yüzeyinde gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonların potansiyel değişimi altındaki davranışlarını incelemeye imkân tanıyan temel bir elektrokimyasal tekniktir. Ölçüm genellikle açık devre potansiyelinden OCP yaklaşık ±250 mV'lik bir potansiyel aralığında başlatılır ve belirli bir tarama hızıyla örneğin 1 $mV \cdot s^{-1}$ potansiyel kademeli olarak artırılarak gerçekleştirilir [32].

Elde edilen akım yoğunluğu (i) – potansiyel (E) eğrisi üç temel bölge içerir:

1. Aktif bölge: Metal çözünmesinin hâkim olduğu alan.

2. Pasif bölge: Pasif film oluşumuyla akım yoğunluğunun azaldığı alan.

3. Transpasif bölge: Pasif film bozunması ve Cr^{6+} oluşumu.

PD eğrilerinden elde edilen I_{corr} ve E_{corr}, Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak belirlenir. Bu yöntem, anodik ve katodik bölgelerdeki doğrusal kısımların kesişim noktasını esas alır. İlgili ilişki şu şekilde ifade edilir:

$$icorr = 10^{(\frac{E-Ecorr}{\beta})} \quad (2.5)$$

Burada B Stern–Geary sabitini temsil etmektedir.

Elde edilen korozyon akımı değerlerinden, korozyon hızı (CR) Faraday yasası kullanılarak hesaplanabilir:

$$\text{CR (mm/yıl)} = \frac{3.27\times10^{-3}\times\text{icorr}\times\text{EW}}{\rho} \quad (2.6)$$

Burada EW eşdeğer ağırlığı, ρ ise malzemenin yoğunluğunu (g/cm^3) ifade etmektedir.

DED yöntemiyle üretilen 316L paslanmaz çeliğin PD eğrilerinde, genellikle daha negatif E_{corr} ve daha düşük I_{corr} değerleri elde edilmiştir. Bu durum, yüksek soğuma hızının etkisiyle oluşan kompakt ve homojen hücresel mikroyapıya bağlanmaktadır [33]. Laleh ve diğ. [34] ile Yazdanpanah ve diğ. [35] tarafından yürütülen çalışmalarda ise, DED 316L çeliğinin dövme 316L'ye kıyasla daha geniş bir pasivasyon aralığı sergilediği, ancak transpasif bölgeye geçişte Cr buharlaşmasının başlamasıyla pasif filmin kararlılığının azaldığı rapor edilmiştir.

Tablo 2.1'de yukarda bahsi geçen korozyon ölçüm yöntemlerinin karşılaştırması yapılmıştır. Bu yöntemlerin birlikte kullanılması, paslanmaz çeliklerin korozyon davranışını hem termodinamik (E_{corr}) hem de kinetik (I_{corr}, R_{ct}) açıdan değerlendirmeye imkân tanır.

Tablo 2.1: Korozyon test yöntemlerinin karşılaştırılması.

Test Yöntemi	Testin Amacı	Elde Edilen Bilgiler	Belirlenen Parametreler
OCP	Pasif film kararlılığı	Pasivasyon süresi, potansiyel kararlılığı	$E_{corr}(t)$
EIS	Film direnci ve yük transferi	Elektrokimyasal modelleme	R_{ct}, CPE, R_f
PD	Korozyon kinetiği, pitting eğilimi	Korozyon akımı, pasivasyon aralığı	I_{corr}, E_{corr}, E_{pit}, E_{rep}

2.5. Literatür Çalışmaları ve Çalışmanın Literatüre Katkısı

316L paslanmaz çeliği, yüksek korozyon direnci ve biyouyumluluk özellikleri sayesinde endüstride en yaygın kullanılan östenitik paslanmaz çelik türlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Son on yılda, bu malzemenin katmanlı imalat teknolojileriyle üretimine yönelik araştırmalar önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu teknolojiler arasında DED ile üretim yöntemi; yüksek ergitme gücü, karmaşık geometrilere sahip yapılar üretilebilmesi, ayrıca onarım ve kaplama uygulamalarına elverişliliği sayesinde öne çıkmaktadır [21, 36, 37]. Bununla birlikte, DED yöntemi sürecinde ortaya çıkan yüksek sıcaklık gradyanları ve hızlı soğuma hızları, mikroyapısal heterojenlik, elementel segregasyon, porozite ve artık gerilmeler gibi istenmeyen mikroyapısal sonuçlara yol açabilmektedir [38, 39]. Bu nedenle, DED yöntemiyle üretilen 316L çeliğin korozyon davranışının standart 316L malzemeyle karşılaştırmalı olarak incelenmesi, bu üretim teknolojisinin endüstriyel güvenilirliğinin değerlendirilmesi açısından kritik öneme sahiptir.

Harsimran ve diğ. [40], korozyon olgusunu temel kavramlardan mühendislik uygulamalarına uzanan geniş bir çerçevede ele alarak, farklı malzeme ve ortam koşullarında ortaya çıkan korozyon mekanizmalarını ve kontrol stratejilerini özetleyen derleme bir çalışma sunmuşlardır. Korozyon; metalik malzemelerin termodinamik olarak daha kararlı bileşiklere (oksit, hidroksit, sülfit vb.) dönüşmesi şeklinde tanımlanmış, sürecin metalin doğası, saflığı, yüzey filmi özellikleri ile ortamın sıcaklık, nem, pH ve elektrolit bileşimi gibi parametrelere güçlü biçimde bağlı olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada genel (uniform) korozyonun yanı sıra çukurlaşma, çatlak korozyonu, galvanik korozyon, taneler arası korozyon, gerilme korozyonu çatlağı, erozyon-korozyon ve su hattı korozyonu gibi lokalize hasar türleri mekanistik olarak sınıflandırılmış; bu türlerin çoğu zaman tahribatsız tespiti güç, tasarım açısından kritik ve ani

arızalara yol açabilecek nitelikte olduğu belirtilmiştir. Yazarlar, dünya genelinde Gayri Safi Yurtiçi Hasıla'nın (GSYİH) %1–5'i düzeyinde ekonomik kayıplara yol açan korozyonun azaltılmasında uygun konstrüksiyon tasarımı (ölü hacim ve galvanik çiftlerin minimize edilmesi), doğru malzeme seçimi, bariyer kaplamalar, sıcak daldırma galvaniz, elektrokaplama, katodik koruma ve kurban anot uygulamaları gibi yöntemlerin birlikte değerlendirilmesi gerektiğini; etkin korozyon kontrolünün ancak mekanizmanın doğru anlaşılması ve uygun koruma yönteminin sistematik biçimde seçilmesiyle mümkün olacağını vurgulamışlardır.

Standart 316L çelikleri üzerine yapılan erken dönem araştırmalar, pasif film oluşumu, pitting mekanizması ve pasivasyon - aktivasyon dengesini ortaya koymuştur. Sedriks [1] ve Fontana [18], 316L'nin korozyon direncinin yüzeyde oluşan CrO_3–FeO_3–$Ni(OH)_2$ temelli oksit tabakasına dayandığını belirtmiştir.

Nie ve diğ. [36], katkı imalat yöntemiyle üretilen 316L paslanmaz çeliğin 3,5 ağ.% NaCl çözeltisindeki korozyon davranışını dövme 316L ile karşılaştırarak incelemişlerdir. Çalışmada SEM, elektron geri saçılma kırınımı (EBSD), EIS, Mott-Schottky (M-S) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) gibi yöntemler kullanılmış ve mikro yapı ile pasif film özellikleri arasındaki ilişki detaylı biçimde değerlendirilmiştir. Sonuçlar, katkı imalatlı 316L'nin yaklaşık 5 μm boyutlarında alt tanelerden oluşan hücresel bir yapıya sahip olduğunu ve bu alt tane sınırlarında Mo zenginleşmesi ile yüksek dislokasyon yoğunluğu bulunduğunu göstermiştir. Bu yapısal özellikler, daha kompakt ve kalın bir pasif film oluşumunu teşvik ederek malzemenin genel korozyon direncini artırmıştır. Ancak, pasif filmdeki düşük hidroksit oranı ve Mo-zengin bölgeler ile alt taneler arasındaki mikro-galvanik etkileşim, filmin yeniden pasifleşme yeteneğini azaltmış ve çukurlaşma korozyonuna karşı dayanımı düşürmüştür. Araştırma sonucunda, katkı imalatlı 316L'nin genel korozyona karşı daha dirençli ancak çukurlaşma korozyonuna karşı daha duyarlı olduğu belirtilmiş; ayrıca Mo segregasyonunu azaltacak uygun ısıl işlemlerin bu olumsuz etkiyi iyileştirebileceği önerilmiştir.

Monteiro ve diğ. [41], 316L paslanmaz çeliğin sıcak kostik (NaOH) ortamlarda korozyon davranışını sistematik olarak incelemişlerdir. Çalışmada, ağırlıkça %30–50 NaOH çözeltilerinde 25–90 °C aralığında gerçekleştirilen elektrokimyasal testler ve ağırlık kaybı deneyleriyle hem pasif film davranışı hem de çözünme mekanizması değerlendirilmiştir. 316L çeliği, özellikle 90 °C'de ve 50 ağ.% NaOH içinde havasız (de-aerated) koşullarda maksimum yaklaşık 18 mm/yıl kritik korozyon oranına ulaşmıştır. Oksijenle zenginleşmiş ortam, pasif film

stabilitesini artırarak korozyon hızını yaklaşık yarıya düşürmüştür. Sonuçlar, sıcaklık artışının pasif bölge uzunluğunu azalttığını ve pasif akım yoğunluğunu yükselttiğini, dolayısıyla sıcaklığın korozyon davranışında belirleyici bir parametre olduğunu göstermiştir. Ağırlık kaybı testlerinde 4 aylık oda sıcaklığı ortamında, parabolik bir kütle kaybı eğilimi gözlenmiş, sıcaklığın artırılmasıyla korozyon hızının 0,07 mm/yıl'dan 1.9 mm/yıl'a çıktığı belirlenmiştir. 50 ağ.% NaOH içinde 90 °C'de yapılan yüzey analizleri, numune yüzeyinde siyah renkli bir tabaka oluştuğunu ve bu tabakanın FeOOH ve NiO bileşenlerinden oluştuğunu ortaya koymuştur. XPS sonuçları, bu kararmış yüzeyde krom elementinin neredeyse tamamen kaybolduğunu ve yüzeyin $NiO/Ni(OH)_2$ bakımından zenginleştiğini göstermiştir. Araştırma, 316L paslanmaz çeliğin sıcak kostik ortamlarda yüksek sıcaklık ve oksijensizlik koşullarında hızla pasif film stabilitesini kaybettiğini, dolayısıyla sıcaklık ve aerasyon kontrolünün bu tür ortamlarda kritik öneme sahip olduğunu vurgulamıştır.

Gnanasekaran ve diğ. [42], LPBF yöntemiyle üretilen 316L paslanmaz çeliğin ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon ve korozyon yorulması davranışını, konvansiyonel 316L ile karşılaştırarak incelemişlerdir. Elektro-kimyasal polarizasyon, çevrimsel polarizasyon, yüksek çevrimli yorulma (HCF) ve yorulma çatlak ilerleme testleri sonucunda, LPBF 316L numunelerinin konvansiyonel malzemeye kıyasla daha yüksek çukurlaşma potansiyeli, benzer korozyon akım yoğunlukları ve daha yüksek repasivasyon potansiyeline sahip olduğu; dolayısıyla çukurlaşma başlatma ve çatlak başlatma eğilimlerinin bastırıldığı gösterilmiştir. Korozif ortamda HCF deneyleri, konvansiyonel 316L'nin dayanım sınırının belirgin şekilde düştüğünü, buna karşılık LPBF 316L'nin yorulma ömrünün ve dayanım sınırının NaCl çözeltisinde büyük oranda korunduğunu ortaya koymuştur. Yorulma çatlak ilerleme deneylerinde, konvansiyonel 316L'de çatlak ilerleme hızının çözelti içinde çatlak boyu arttıkça hızlandığı, LPBF 316L'de ise pasif filmin hızla yenilenmesine bağlı olarak ilerleyen çatlağın daha düşük hızlarla seyrettiği belirlenmiştir. Çalışma, bu üstün korozyon ve korozyon yorulması performansını, LPBF prosesiyle oluşan kolonsal/hücresel alt taneler ve dislokasyon ağlarının, Cr ve Mo gibi alaşım elementlerinin difüzyonunu kolaylaştırarak daha kararlı ve koruyucu bir pasif film oluşumuna katkı sağlamasına bağlamaktadır.

Sander ve diğ. [6], katkı imalatı ile üretilen alaşımların korozyon davranışını kapsamlı biçimde derleyerek, lazer toz yataklı ergitme (SLM), elektron ışınlı ergitme (EBM) ve DED gibi süreçlerin oluşturduğu özgün mikroyapısal özellikleri korozyon mekanizmaları ile ilişkilendirmiştir. Çalışmada katkı imalatlı alaşımlarda görülen yüksek yüzey pürüzlülüğü,

gözeneklilik, hücresel/dentritik yapılar, artık gerilmeler, denge dışı fazlar, çökelti ve segregasyon davranışı ile oksit/içerik morfolojilerinin, lokal ve genel korozyon ile gerilme korozyonu çatlağına etkileri sistematik olarak tartışılmıştır. Literatürde özellikle SLM 316L için MnS inklüzyonlarının ortadan kalkması ve daha ince, homojen oksit filmlerin oluşmasının çukurlaşma başlama eğilimini azaltabildiği; buna karşılık yüksek gözeneklilik (>~1%), kaba yüzey topografyası ve belirli işlem parametrelerinin pit repasivasyonunu zorlaştırarak korozyon duyarlılığını artırabildiği vurgulanmıştır. Farklı alaşım sistemleri ve çalışmalar arasında çelişkili sonuçlara dikkat çeken yazarlar, katkı imalatlı alaşımların korozyon performansının tek bir parametreyle açıklanamayacağını; proses parametreleri, toz özellikleri, ısıl işlem, yüzey sonlandırma ve çevresel koşulların birlikte değerlendirilmesi gerektiğini belirtmiş ve özellikle gözenekliliğin, segregasyonun, artık gerilmenin ve yüzey pürüzlülüğünün mekanistik etkilerini ortaya koymaya yönelik standartlaştırılmış deneyler ve çok ölçekli mikroyapı-korozyon analizlerinin gelecekteki kritik araştırma alanları olduğunu ifade etmişlerdir.

Nwokocha ve Burleigh [43], radyoliz sonucu HCl oluşabilen radyoaktif atık depolama koşullarını temsil etmek amacıyla 316L paslanmaz çelikten ince cidarlı kapların HCl buharı, farklı derişimlerde HCl çözeltileri (0,1–12 M) ve 1,5 M $FeCl_3$ ortamlarındaki korozyon davranışını incelemişlerdir. Ağırlık kaybı, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve SEM analizleri kullanılarak, derişik HCl çözeltilerinde 316L'nin başta düşük hızda başlayan fakat zamanla artan, esasen üniform korozyona maruz kaldığı; buna karşın $FeCl_3$ içeren ortamda kısa sürede delinmeye yol açabilecek şiddetli çukurlaşma ve yarık korozyonunun baskın olduğu ortaya konmuştur. HCl buharına maruziyet testlerinde ise korozyon hızının son derece düşük olduğu ve pratik olarak çok uzun ömürler öngörülebileceği belirtilmiştir. Çalışma, elde edilen korozyon hızlarının farklı 316L ergitme partileri arasında anlamlı farklılık göstermesi ve korozyon türünün ortam bileşimine güçlü biçimde bağlı olması nedeniyle, gerçek kap ömrü tahminlerinde HCl derişimi, $FeCl_3$ varlığı, 316L kimyasal bileşimi ve olası oyuk/yarık geometrilerinin birlikte değerlendirilmesinin zorunlu olduğunu vurgulamaktadır.

Zhou ve Ning [44], eş eksenli tel-toz beslemeli yönlendirilmiş enerji biriktirme (CWP-DED) sürecini kullanarak farklı SiC ağırlık oranlarına (ağırlıkça %0, 4, 6 ve 8) sahip 316L/SiC metal matris kompozit numuneler üretmiş ve SiC ilavesinin kusur oluşumu, mikroyapı evrimi ve çekme özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada, artan SiC içeriğiyle birlikte gözeneklilik, inklüzyon ve çatlakların yükseldiği; kısmen eriyen SiC parçacıklarının ve nano-

boyutlu SiC dağılımının tane incelmesine katkı sağladığı ve aynı zamanda γ-(FeCrNi) fazından α-(FeCrNi) fazına dönüşümü teşvik ettiği gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, SiC takviyesiyle birlikte akma ve çekme dayanımlarının belirgin şekilde arttığını, ancak sünekliliğin kademeli olarak azaldığını ortaya koymuştur. Yazarlar, bu davranışı dispersiyon sertleşmesi, tane sınırı pekleşmesi, dislokasyon pimi etkisi ve faz dönüşümüne dayalı çoklu pekleşme mekanizmaları ile açıklamış ve CWP-DED sürecinin yüksek mukavemetli 316L tabanlı kompozitlerin üretiminde geometrik esneklik ve yüksek biriktirme verimi sunan umut verici bir yöntem olduğunu vurgulamışlardır.

Saggionetto ve diğ. [45], AISI S2 takım çeliğine hacimce %5 ve %10 SiC ilavesinin LPBF sürecindeki işlenebilirlik ve eriyik havuzu kararlılığı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, sabit lazer gücü kullanılarak yalnızca tarama hızının değiştirilmesiyle dört farklı hacimsel enerji yoğunluğu (≈40, 80, 115 ve 170 J/mm³) uygulanmış; elde edilen numunelerde gözeneklilik miktarı, kusur türleri (bağlantısızlık kusurları, anahtar deliği (keyhole) gözenekleri), eriyik havuzu derinliği ve morfolojisi detaylı olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, SiC takviyesiyle düşük enerji yoğunluklarında iletken tip sığ eriyik havuzlarının belirginleştiğini, bunun da özellikle %5 ve %10 SiC içeren karışımlarda bağlantısızlık kaynaklı gözeneklilikte ciddi artışa yol açtığını göstermiştir. Yüksek enerji yoğunluklarında ise tüm bileşimlerde kararsız keyhole havuzlarının oluştuğu ve keyhole gözeneklerinin gözlendiği, ayrıca %10 SiC ilaveli numunelerde tüm parametre aralığında çatlak oluşumunun ortaya çıktığı bildirilmiştir. Eriyik havuzu derinliği ve geometrisi dikkate alındığında, kusursuz veya düşük kusurlu numune üretimi için 150–250 μm derinlikte kararlı keyhole eriyik havuzu gerekliliği vurgulanmış; SiC ilavesinin bu kararlı bölgeyi daraltarak optimum proses penceresini daha yüksek enerji yoğunluklarına kaydırdığı ve böylece LPBF ile S2/SiC kompozitlerinin üretiminde parametre seçimini hassaslaştırdığı sonucuna varılmıştır.

Yang ve diğ. [46], SLM ile 100 J/mm³ sabit enerji yoğunluğunda fakat farklı lazer gücü/tarama hızı kombinasyonları kullanılarak üretilen 316L paslanmaz çelik numunelerde oluşan gözenekliliğin mikroyapı, mekanik ve korozyon özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, farklı parametrelerin eriyik havuzu geometrisini değiştirerek bağlanma kusurları, havuz sınırı gözenekleri ve gaz boşlukları gibi üç temel gözenek tipinin gelişimini kontrol ettiği; gözenekliliğin özellikle yüksek lazer gücü–yüksek tarama hızı koşullarında arttığı gösterilmiştir. Çekme testleri, gözeneklilik düzeyi azaldıkça akma ve çekme dayanımlarında belirgin bir değişim olmaksızın sünekliliğin yaklaşık %10 oranında iyileştiğini ortaya koymuş;

bunun, gözeneklerin çatlak başlatma bölgeleri olarak davranarak sünekliği sınırlamasına bağlandığı belirtilmiştir. Elektrokimyasal polarizasyon ve EIS sonuçları, daha yüksek gözenek içeriğine sahip numunelerde daha düşük çukurlaşma potansiyeli, daralmış pasivasyon aralığı, düşük polarizasyon direnci ve daha kararsız bir pasif film oluştuğunu; düşük gözenekli numunelerde ise daha yüksek Ep, daha büyük |Z| ve Rp değerleri ile daha stabil, korozyona dirençli bir pasif tabaka geliştiğini göstermiştir. Yazarlar, SLM 316L'de gözenekliliğin hem çukurlaşma başlama bölgelerini artırarak hem de pasif filmin bütünlüğünü zayıflatarak korozyon davranışını belirleyici bir parametre olduğunu ve optimize edilmiş proses parametreleriyle düşük gözeneklilik sayesinde mekanik performans ile korozyon direncinin birlikte iyileştirilebileceğini vurgulamışlardır.

Zhao ve diğ. [47], SLM ile üretilen 316L paslanmaz çeliğin mikroyapısı ve korozyon davranışı üzerine lazer tarama stratejisi (0°, 67,5° ve 90° dönüşlü desenler) ile yapı yönünün (XY ve XZ düzlemleri) etkisini sistematik olarak incelemişlerdir. Farklı tarama stratejilerinin ergiyik havuzu izleri, tanelerin sürekliliği, alt yapı morfolojisi ve yüksek açılı tane sınırı (HAGB) oranını belirgin biçimde değiştirdiği, bunun da pasif film stabilitesi ve lokal korozyon direnci üzerinde doğrudan etkili olduğu gösterilmiştir. Ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında gerçekleştirilen OCP, PD ve EIS testleri sonucunda, XY düzlemlerinin genel olarak XZ düzlemlerine kıyasla daha düşük korozyon akım yoğunluğu, daha yüksek polarizasyon direnci ve daha kararlı pasif davranış sergilediği; tarama stratejileri arasında ise 90° dönüşlü örneklerin en yüksek, 67,5° dönüşlü örneklerin ise en düşük korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Korozyon morfolojisi incelemeleri, SLM 316L'de baskın korozyon mekanizmasının çukurlaşma olduğunu ve pitlerin özellikle ergiyik havuzu sınırlarında ve izler arası birleşme bölgelerinde başlama eğiliminde bulunduğunu ortaya koymuştur. Yazarlar, ergiyik havuzu sınırlarındaki mikro yapı heterojenliği, inklüzyonlar, element segregasyonu ve yüksek HAGB yoğunluğunun bu bölgeleri pasif filmin zayıf halkaları hâline getirerek pit başlatma olasılığını artırdığını; dolayısıyla uygun tarama stratejisi ve yapı yönü seçiminin SLM 316L bileşenlerde korozyon performansını optimize etmede kritik bir tasarım parametresi olduğunu vurgulamışlardır.

Liu ve diğ. [12], hidrolik sistem bileşenleri gibi klorürlü ortamlarda çalışan parçaların dayanımını artırmak amacıyla AISI/SAE 1045 çelik yüzeyi üzerine lazer ergitme ile 316L kaplama üretmiş ve işlem parametrelerinin mikroyapı, sertlik ve korozyon davranışı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Uygun enerji yoğunluklarında elde edilen 316L kaplamaların altlık ile iyi bir metalürjik bağ oluşturduğu, süreksizlik, çatlak ve gözenek içermeyen esas olarak

östenitik bir mikro yapı sergilediği; buna karşın tane sınırlarında sınırlı miktarda $Cr_{23}C_6$ çökeltilerinin gözlendiği rapor edilmiştir. Enerji yoğunluğu arttıkça soğuma hızının düşmesine bağlı olarak tane irileşmesi ve kaplama sertliğinde azalma meydana geldiği, çok geçişli lazer ergitme sırasında önceki tabakaların yeniden ısınmasıyla "öz-temperleme" etkisinin devreye girdiği belirtilmiştir. Elektro-kimyasal testler ve tuz püskürtme sonuçları, 316L kaplamanın çıplak 45# çeliğe göre daha soy bir korozyon potansiyeli ve daha düşük korozyon akım yoğunluğu göstererek ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında belirgin biçimde daha yüksek korozyon direnci sağladığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte, tane sınırı $Cr_{23}C_6$ çökeltilerine bağlı Cr tükenmesi, uzun süreli maruziyetlerde kaplamada öncelikle tane sınırı kontrollü korozyona, devamında ise çatlakların ilerleyerek altlığa ulaşıp oksitli ürünler eşliğinde birleşik kaplama-altlık hasarına yol açan bir mekanizmaya neden olmuştur. Çalışma, uygun lazer parametreleri ile üretilen 316L kaplamaların tuzlu ortamlarda karbon çeliğine kıyasla önemli koruma sağladığını; ancak Cr-tükenmiş bölgelerin kontrolünün lazerle kaplanmış 316L tabakaların uzun süreli korozyon performansı için kritik olduğunu vurgulamaktadır.

Dai ve diğ. [48], tiyosülfat-klorür içeren ortamlarda 316L paslanmaz çeliğin korozyon direncine azot alaşımlamasının etkisini inceleyerek N katkısının çukurlaşma davranışı ve pasif film özellikleri üzerindeki rolünü ortaya koymuşlardır. Farklı N içeriklerine sahip (ağırlıkça %0–0,51) 316L çelikler üzerinde potansiyodinamik ve çevrimsel polarizasyon, kritik çukurlaşma sıcaklığı (CPT), EIS, Mott-Schottky ve XPS analizleri gerçekleştirilmiş; 0,1 M NaS_2O_3 ilavesinin N içermeyen 316L'de pasif bölgeyi daraltarak çukurlaşma potansiyelini ciddi şekilde düşürdüğü ve repassivasyonu zorlaştırdığı gösterilmiştir. Buna karşılık, özellikle ağırlıkça %≥0,31 N içeren çeliklerde Eb ve Eprot değerlerinin belirgin biçimde yükseldiği, histerezis halkalarının neredeyse kaybolduğu ve CPT değerlerinin anlamlı şekilde arttığı rapor edilmiştir. EIS ve Mott-Schottky sonuçları, N ilavesiyle pasif filmin yük transfer direncinin (Rf, Rct) arttığını, efektif kapasitansın azaldığını ve donör yoğunluğunun (ND) düştüğünü, yani daha kalın, kompakt ve daha az kusurlu bir pasif tabaka oluştuğunu göstermiştir. XPS analizleri, N alaşımlamasıyla pasif filmde Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 oranlarının arttığını, tiyosülfat indirgenmesiyle oluşan S ve metal sülfid fazlarının bastırıldığını ve N'un çözelti ortamında H^+ tüketerek oyuk içi asitleşmeyi hafiflettiğini ortaya koymuştur. Çalışma, tiyosülfat-klorür içeren zorlu ortamlarda N alaşımlamasının hem tiyosülfatın bozucu etkisini sınırlayarak hem de pasif filmi

güçlendirerek 316L'nin çukurlaşma ve repasivasyon performansını anlamlı düzeyde iyileştiren etkin bir alaşımlama stratejisi olduğunu göstermektedir.

Pathote ve diğ. [49], ortopedik implant malzemesi olarak yaygın kullanılan östenitik 316L paslanmaz çeliğin, pH 7,4 simüle vücut sıvısı (SBF) ortamındaki elektro-kimyasal korozyon davranışını PD ve EIS yöntemleriyle incelemişlerdir. Farklı daldırma süreleri (60, 90, 180 ve 270 dak.) için elde edilen OCP, Nyquist ve Bode verileri, zamanla yüzeyde krom oksitçe zengin, kompakt ve sürekliliği artan bir pasif filmin geliştiğini; eşdeğer devre analizleriyle de yüksek polarizasyon direnci ve tek zaman sabitli bir sistem davranışı sergilendiğini göstermiştir. Polarizasyon eğrilerinden hesaplanan korozyon hızlarının tüm koşullarda son derece düşük olduğu ve 316L'nin SBF ortamında kararlı pasifleşme göstererek iyon salım riskini minimize ettiği rapor edilmiştir. Yazarlar, bu sonuçlar ışığında 316L paslanmaz çeliğin uygun yüzey hazırlığı ve gerekirse ek kaplama yaklaşımlarıyla birlikte, ortopedik implant uygulamaları için elektrokimyasal açıdan güvenilir ve optimize edilebilir bir biyomalzeme olduğunu vurgulamışlardır.

Voisin ve diğ. [50], LPBF yöntemiyle üretilen 316L paslanmaz çeliğin çukurlaşma korozyonu davranışını kapsamlı biçimde inceleyen bu derleme çalışmada, LPBF 316L'nin benzersiz mikroyapısal özelliklerini (yüksek dislokasyon yoğunluklu hücresel/dentritik alt taneler, element segregasyonu, MnS inklüzyonlarının bastırılması, ergiyik havuzu sınırları, gözeneklilik ve yüzey pürüzlülüğü) klorürlü ortamlardaki lokal korozyon mekanizmalarıyla ilişkilendirmiştir. Çalışmada pek çok araştırmanın, uygun işlem parametreleri ve düşük gözeneklilik koşullarında LPBF 316L'nin geleneksel 316L'ye kıyasla daha yüksek çukurlaşma potansiyeli ve daha kararlı pasif film sergileyebildiğini; buna karşın yüzey pürüzlülüğü, gözenekler, erimiş toz artıklarının ve prosese bağlı oksit/inklüzyonların yerel pasif film zayıflamasına ve metastabil pit oluşumuna zemin hazırlayabildiğini gösterdiği vurgulanmıştır. LPBF'ye özgü hücresel yapıdaki Cr ve Mo zenginleşmesinin belirli koşullarda pasif filmi güçlendirebileceği, ancak hızlı katılaşma ve besleyici parametrelerin aynı zamanda kimyasal/mekanik heterojenlikleri artırarak sonuçların literatürde tutarsız görünmesine yol açtığı belirtilmiştir. Yazarlar, çukurlaşma davranışının tekil bir mikro yapı özelliğiyle açıklanamayacağını; üretim parametreleri, toz karakteristiği, oksijen içeriği, ısıl işlem ve yüzey sonlandırma adımlarının birlikte kontrol edilmesinin kritik olduğunu vurgulamış; son bölümde ise LPBF 316L için gerçekçi 3B mikroyapıların kullanıldığı faz alanı, hücresel otomat ve sonlu eleman temelli modellerin, pit başlatma–ileri büyüme süreçlerini çok ölçekli olarak simüle

ederek deneysel çalışmalarla birlikte korozyon tasarımına yön verebileceğine dair bir perspektif sunmuşlardır.

Vignal ve diğ. [51], SLM yöntemiyle üretilen 316L(SLM), aynı alaşımın 1050 °C ısıl işlem görmüş hali 316L(SLM-1050) ve konvansiyonel dövme 316L(WS) alaşımlarını karşılaştırarak ağırlıkça 3,5 NaCl ortamındaki çukurlaşma korozyonu davranışını mikroyapı, pasif film özellikleri ve inklüzyon temizliği açısından değerlendirmişlerdir. Spektral analizleri, FE-SEM/EDS, XRD, XPS, AES, EIS ve Mott-Schottky ölçümleri ile yapılan karakterizasyon sonucunda, 316L(SLM) ve 316L(SLM-1050) numunelerinde MnS ve karma oksit mikro partiküllerinin bulunmadığı; buna karşın 316L(WS) alaşımında Ca, Al, Mg, Ti vb. içeren mikro partiküllerin pit başlatıcı bölgeler olarak görev yaptığı gösterilmiştir. Tüm numunelerde yerli pasif filmlerin kalınlığı ve Cr/Fe oranlarının benzer olduğu, dolayısıyla PREN değeri, tane boyutu ve kalıntı gerilmelerin çukurlaşma direncine ikincil düzeyde etki ettiği; esas belirleyici parametrenin inklüzyon/parçacık temizliği olduğu sonucuna varılmıştır. Global ve lokal PD testlerinde 316L(SLM) alaşımı 3,5 ağ.% NaCl'de kararlı pasif davranış sergilerken, 316L(WS) ve özellikle karbür çökelmesi gözlenen 316L(SLM-1050) numunelerinde çukurlaşma korozyonunun mikro partikül ve karbür bölgelerinde başlama eğiliminde olduğu gösterilmiştir. Çalışma, SLM ile üretilen 316L'nin uygun kompozisyon ve temiz mikro yapı koşullarında konvansiyonel 316L'ye kıyasla üstün çukurlaşma korozyon direnci sunabildiğini ve uygunsuz ısıl işlemlerin bu avantajı ortadan kaldırabileceğini vurgulamaktadır.

Dittes ve diğ. [52], soğuk haddeleme ile şekillendirilen 316L paslanmaz çeliğin 0,5 M H_2SO_4 çözeltisindeki uniform korozyon davranışını nicel olarak modellemek amacıyla, haddeleme sonrası yüzeye yakın bölgedeki mikro yapı ve gerilme durumunu korozyon hızı ile ilişkilendiren çok değişkenli regresyon modelleri geliştirmişlerdir. Çalışmada farklı haddeleme sekanslarıyla farklı plastik şekil değiştirme seviyelerine sahip numuneler üretilmiş; yüzey pürüzlülüğü lazer tarama mikroskobu ile, mikro gerinim ve deformasyonla oluşan martenzit fraksiyonu ile artık gerilmeler XRD ile belirlenmiş ve 30 °C'de 20 güne kadar süren daldırma testlerinde çözeltiye geçen iyon miktarından zaman-asimptotik korozyon hızları hesaplanmıştır. Sadece plastik şekil değiştirme değerini kullanan basit modelin deneysel sonuçları yeterli doğrulukla temsil etmediği, buna karşılık mikro gerinim, östenit fazındaki basınçlı artık gerilmeler, deformasyon indüklemeli martenzit oranı ve gerçek yüzey alanı oranını (SAR) birlikte dikkate alan modelin ortalama <%4 sapma ile korozyon hızını başarıyla öngördüğü gösterilmiştir. Elde edilen ilişkiler, artan mikro gerinim, daha yüksek basınçlı artık gerilme ve

daha büyük efektif yüzey alanının korozyon hızını artırdığını; buna karşın martenzit fraksiyonundaki artışın anot/katot alan oranını değiştirerek korozyon hızını düşürücü etki yapabildiğini ortaya koymuştur. Yazarlar, geliştirilen modellerin yalnızca basınçlı artık gerilme içeren soğuk şekillendirilmiş numuneler ve sınırlı malzeme kaybı ile karakterize uniform korozyon koşulları için geçerli olduğunu, ancak bu yaklaşımın şekillendirme süreçlerinin sonlu eleman analizleriyle birleştirilerek 316L bileşenlerin yerel korozyon performansının tasarım aşamasında öngörülmesine olanak sağladığını vurgulamışlardır.

Vukkum ve Gupta [4], LPBF ile üretilen 316L paslanmaz çeliğin korozyon performansını; toz özellikleri, işlem parametreleri, üretim kusurları, çok ölçekli mikroyapı, besleme tozunun geri dönüşümü ve son işlemlerle (HIP, ısıl işlem, yüzey modifikasyonları vb.) bütüncül olarak ilişkilendiren kapsamlı bir çerçeve sunmuşlardır. Çalışmada, lazer gücü, tarama hızı, tarama stratejisi, hatve aralığı ve katman kalınlığı gibi parametrelerin gözeneklilik, yüzey pürüzlülüğü, ergiyik havuzu geometrisi, hücresel alt taneler, oksit nano-inklüzyonlar ve kalıntı gerilmeler üzerinde belirleyici olduğu; bu mikro-yapısal unsurların ise pasif film bütünlüğü, çukurlaşma başlama bölgeleri, hidrojen gevrekleşmesi ve gerilme korozyonu çatlağı hassasiyeti gibi kritik korozyon mekanizmalarını doğrudan etkilediği vurgulanmıştır. Literatürde LPBF-316L'nin bazı koşullarda MnS içermeyen, Cr/Mo zengin hücresel yapısı ve ince dağılmış oksitler sayesinde dövme 316L'ye göre daha yüksek çukurlaşma potansiyeli ve daha kararlı pasif film gösterebildiği; buna karşın yüksek gözeneklilik, kaba yüzey, geri dönüştürülmüş/toz kaynaklı oksit ve ikinci faz partikülleri, uygunsuz ısıl işlemler veya sensitisasyonun lokal korozyonu şiddetlendirdiği ve sonuçların tutarsızlaşmasına yol açtığı belirtilmiştir. Çalışmada LPBF-316L için işlem parametreleri, toz kalitesi, kusurlar, çok ölçekli mikro yapı, pasif film, korozyon türü etkileşimini birlikte ele alan bir tasarım yaklaşımının gerekli olduğunu belirtilmiştir. Özellikle düşük kusurlu bileşenler, kontrollü oksit nano-inklüzyon kimyası, uygun yüzey sonlandırma ve optimize edilmiş N/O içeriği ile konvansiyonel 316L'nin ötesinde, uygulamaya özgü korozyon performansına ulaşılabileceği ifade edilmiştir.

Zhou ve diğ. [19], seçici lazer ergitme ile üretilen 316L paslanmaz çeliğin (SLM 316L) farklı sıcaklıklarda (500 °C, 950 °C ve 1100 °C) ısıl işlemler sonrasındaki mikro yapı ve pasif film özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC) katot koşullarını temsil eden 0,5 M H_2SO_4 + 2 ppm HF çözeltisinde elektro-kimyasal yöntem kullanmışlardır. PD, EIS, Mott–Schottky ve XPS analizleri sonrası as-built ve 500 °C gerilme giderme tavına tabi tutulan numunelerin benzer pasif akım yoğunlukları ve nispeten yüksek

donör yoğunluklarıyla daha kusurlu pasif film sergilediğini belirtilmiştir. Buna karşılık 950 °C/4 h ısıl işlemi sonrasında alt tanelerdeki yoğun dislokasyon yapısının önemli ölçüde giderildiğini, bileşimsel homojenliğin iyileştiğini, yük transfer direncinin arttığını ve pasif akım yoğunluğunun belirgin biçimde azalarak daha kompakt ve kararlı bir pasif tabaka oluştuğunu ortaya koymuştur. 1100 °C/1 h tam yeniden kristalleştirme sonrası numunelerde ise tane irileşmesi, $Cr(OH)_3$ açısından zenginleşmiş pasif film ve nano ölçekli inklüzyon oluşumu ile ilişkilendirilen korozyon direnci düşüşü gözlenmiştir. Çalışma, SLM 316L için özellikle ~950 °C'de uygulanan uygun ısıl işlemin, eriyik havuzu sınırları ve dislokasyon yoğunluğuna bağlı dengesiz mikro yapıyı düzenleyerek PEMFC benzeri asidik ortamlarda pasivasyon davranışını iyileştiren etkili bir son işlem stratejisi olduğunu vurgulamaktadır.

Wang ve diğ. [15], farklı yüzey talaşlı işleme koşullarının (elektro-parlatılmış, taşlanmış ve frezelenmiş yüzeyler) 316 östenitik paslanmaz çeliğin simüle PWR primer suyundaki (300 °C, 10 MPa) oksit film oluşumu ve korozyon davranışı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Tüm yüzeylerde dışta Fe_3O_4 esaslı partiküllerden, içte ise Cr bakımından zengin kompakt nano kristalin tabakadan oluşan çift tabakalı oksit film morfolojisi gözlenmiş; XPS analizleri, yüzey hazırlama yönteminin oksit tabakasındaki elementlerin değerlik durumlarını değiştirmediğini göstermiştir. Ancak soğuk şekil değiştirme miktarı arttıkça (taşlama → frezeleme) iç oksit tabakasının kalınlığının ve kalınlık dağılımındaki düzensizliğin arttığı, Cr açısından zengin iç tabakadaki Cr oranının azaldığı, buna karşılık iç tabakada Mo zenginleşmesi ile oksit/metal ara yüzeyinde belirgin Ni birikiminin oluştuğu belirlenmiştir. Derinlik profilleri, özellikle frezelenmiş numunelerde oksit altı bölgede Cr/Ni ve Fe/Ni oranlarındaki düşüşle uyumlu olarak daha şiddetli Cr ve Fe tükenmesini ortaya koymuş; bu durumun, soğuk şekil değiştirme ile artan dislokasyon ve tane sınırı yoğunluğuna bağlı hızlanan difüzyon süreçlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Yazarlar, daha kalın ve heterojen oksit filmi, Ni-zengin ve Cr-tükenmiş alt tabaka yapısı ile birlikte değerlendirerek, ağır yüzey işleme etkilerinin pasif filmin yapışma ve bütünlüğünü zayıflatabileceğini ve gerilme korozyonu çatlağı başlatma/ilerleme eğilimini artırabilecek kritik bir faktör olarak dikkate alınması gerektiğini vurgulamışlardır.

Chen ve diğ. [7], DED yöntemiyle üretilen 316L paslanmaz çeliğin çukurlaşma korozyonu direncine sonradan uygulanan ısıl işlemlerin etkisini inceleyerek, imalat sonrası 850 °C'de 2 saat ve 1150 °C'de 1 saat ısıl işlemlerinin mikroyapı ve pasif film davranışı üzerindeki rolünü değerlendirmişlerdir. Numuneye herhangi bir ısıl işlem, tav, HIP, normalizasyon, temperleme vs. uygulanmamış (as-built) DED 316L numunelerde, büyük kolonsal tanelerle birlikte Cr ve

Mo açısından zengin hücresel sınır ağları içeren tam östenitik bir mikro yapı elde edilmiş; 850 °C'deki ısıl işlem hücresel yapıyı korurken artık gerilmeleri ve dislokasyon yoğunluğunu azaltmış, 1150 °C'deki çözelme tavı ise hücresel yapıyı tamamen ortadan kaldırmasına rağmen kolonsal taneleri büyük ölçüde muhafaza etmiştir. Ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal testler, as-built durumdaki DED 316L'nin dahi dövme 316L'ye göre daha yüksek çukurlaşma potansiyeli sergilediğini; her iki ısıl işlemin de pit başlama potansiyeli (E_{pit}) değerini belirgin biçimde yükselttiğini ve özellikle 1150 °C'de 1 saat sonrası DED 316L'nin çukurlaşma direncinin 2205 dubleks paslanmaz çeliğe yakın seviyeye ulaştığını göstermiştir. EIS analizleri, ısıl işlemle birlikte pasif film direnci (Rf) ve yük transfer direncinin (Rct) arttığını, en yüksek değerlere 1150 °C'de çözeltilen numunede ulaşıldığını ortaya koymuştur. Pit morfolojisi incelemeleri, as-built ve 850 °C tavlı numunelerde oyuk başlangıcının Cr–Mo fakir hücre içi bölgelerde yoğunlaştığını, 1150 °C'de 1 saat sonrası ise çukurlaşmanın daha küçük pitler şeklinde SiO_2 içeren inklüzyonlardan başlama eğiliminde olduğunu göstermiştir. Çalışma, DED 316L'de üstün çukurlaşma direncinin; artık gerilmelerin azaltılması, hücresel mikroyapının giderilmesi ve büyük kolonsal tanelerin korunması ile ilişkilendirilebileceğini ve uygun imalat sonrası ısıl işlemlerin DED 316L'nin servis performansını önemli ölçüde iyileştiren kritik bir tasarım parametresi olduğunu vurgulamaktadır.

Sander ve diğ. [22], katkı imalatı ile üretilen alaşımların korozyon davranışını sistematik biçimde ele aldıkları çalışmada; seçici lazer ergitme (SLM), elektron ışınlı ergitme (EBM) ve DED süreçlerinin oluşturduğu özgün mikro yapı özelliklerini (yüksek soğuma hızları, hücresel/dendritik alt taneler, gözeneklilik, yüzey pürüzlülüğü, artık gerilmeler, denge dışı fazlar, oksit ve inklüzyon morfolojileri) korozyon mekanizmalarıyla ilişkilendirmiştir. Yazarlar, AM süreç parametrelerinin (enerji yoğunluğu, tarama stratejisi, toz özellikleri vb.) çok ölçekli mikro yapıyı doğrudan belirlediğini; bunun da lokal ve uniform korozyon, gerilme korozyonu çatlağı ve korozyon yorulması gibi hasar türlerine karşı duyarlılığı karmaşık şekilde etkilediğini vurgulamışlardır. Literatürde özellikle SLM 316L için MnS inklüzyonlarının ortadan kalkması ve ince, homojen oksit filmlerin varlığının belirli koşullarda çukurlaşma başlama eğilimini azaltabildiği; buna karşın yüksek gözeneklilik, kaba yüzey topografyası ve heterojen segregasyon bölgelerinin pit repasivasyonunu zorlaştırarak ya da çatlak başlama bölgeleri oluşturarak korozyon riskini artırabildiği gösterilmiştir. Farklı alaşım sistemleri ve çalışmalar arasında raporlanan çelişkili sonuçlar, AM alaşımlarının korozyon performansının

tek bir mikro yapı parametresiyle açıklanamayacağını; proses parametreleri, toz kalitesi, kusurlar, ısıl işlem ve yüzey sonlandırmanın birlikte kontrol edilmesini gerektiren çok değişkenli bir tasarım yaklaşımına ihtiyaç olduğunu ortaya koymaktadır. Çalışma, standartlaştırılmış deney protokolleri, nanoskopik karakterizasyon ve çok ölçekli modelleme ile desteklenmiş mekanik çalışmaların, katkı imalatlı alaşımların güvenilir korozyon tasarımı için kritik araştırma boşluklarını temsil ettiğini belirtmektedir.

Brand ve diğ. [3], tel beslemeli DED-Arc süreciyle üretilen 316L paslanmaz çeliğin mikroyapı ve korozyon davranışını inceleyerek özellikle tel çıkıntı mesafesinin ergitme kararlılığı, kusur oluşumu ve çukurlaşma eğilimi üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Çalışmada 8 mm ve 10 mm tel çıkıntı mesafeleriyle üretilen numunelerde, tekrarlayan ısıl çevrimlerin etkisiyle kolonlu, hücresel ve dentritik bölgelerden oluşan heterojen bir mikro yapı ve katmanlar arası bölgelerde ergime yetersizliğine bağlı bağlanma kusurları tespit edilmiştir. Daha kısa tel çıkıntı mesafesi (8 mm) kullanımı, ısı girdisini iyileştirerek kaynamama (yetersiz nüfuziyet) tipi kusurların ve gözenekliliğin belirgin biçimde azalmasını sağlamış, buna rağmen her iki parametre setinde de ortalama sertlik ve ilk katman-yüzey yapışması benzer düzeyde kalmıştır. Ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen PD testleri, DED-Arc ile üretilen numunelerin korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluklarının dövme 316L ile aynı mertebede olduğunu göstermiştir. Ancak dövme malzemede MnS inklüzyonlarına bağlı metastabil akım dalgalanmaları gözlenirken, DED-Arc numunelerde bu davranışın ortaya çıkmaması nedeniyle çukurlaşma başlatma açısından daha kararlı bir pasif film sergilendiğini göstermiştir. Çukurlaşma morfolojisi analizleri, kusur içeriği daha düşük olan 8 mm tel çıkıntı mesafeli numunesinde oyuk derinliklerinin yaklaşık %30 daha az olduğunu ortaya koymuş ve tel çıkıntı mesafesinin, ısı girdisi üzerinden kusur oluşumunu ve dolaylı olarak korozyon direncini iyileştiren kritik bir proses parametresi olduğu sonucuna varılmıştır.

Furbino ve diğ. [2], metal katkı imalatının (MAM) çelik bileşenlerin tamirinde kullanımı kapsamında korozyon davranışını derleyen çalışmalarında, MAM-tamirli çelik parçaların servis ömrü, mikroyapısal bütünlük ve galvanik etkileşimler açısından karşılaşabileceği riskleri kapsamlı biçimde değerlendirmişlerdir. Çalışmada; değiştirme, tamir, restore, yeniden imalat kavramları netleştirilmiştir. Geleneksel kaynak ve yüzey dolgu yöntemleriyle karşılaştırıldığında MAM tabanlı tamirin daha hassas geometri kontrolü, daha düşük malzeme kaybı ve dairesel ekonomi açısından avantaj sağladığı, ancak süreç parametrelerine güçlü biçimde bağlı mikro yapı, kusurlar (LOF bölgeleri, porozite, çatlaklar, oksit ve sülfit

inklüzyonları), kimyasal bileşim değişimleri ve özellikle tamir bölgesi–ana malzeme arayüzünde ortaya çıkan galvanik çiftlerin korozyon performansını kritik şekilde etkilediği vurgulanmıştır. Yazarlar, DED ve Tel ve Ark Kaynaklı Eklemeli İmalat (Wire and Arc Additive Manufacturing – WAAM) gibi ergitme esaslı yöntemlerin çelik tamirinde endüstriyel olarak en uygulanabilir seçenekler arasında öne çıktığını; buna karşın ısıl çevrimler, element buharlaşması, faz dengesi, artık gerilmeler ve çok fazlı yapıya bağlı lokal hücre oluşumunun tamirli bölgelerde erken korozyon başlatma potansiyeli taşıdığını belirtmişlerdir. Mevcut literatürün, MAM-tamirli çelik bileşenlerde uzun dönem korozyon dayanımı, çok malzemeli/heterojen arayüzlerin davranışı ve standartlaştırılmış değerlendirme protokolleri açısından önemli boşluklar içerdiği belirlenmiştir. Bu nedenle gelecekte proses parametreleri, mikroyapı, kusur, galvanik etkileşim, korozyon ilişkisini deneysel çalışmalar, çok ölçekli modelleme ve saha koşullarına yakın testlerle birlikte ele alan sistematik araştırmalara ihtiyaç duyulduğu sonucuna varılmıştır.

Literatür taraması göstermektedir ki:

- DED 316L'nin mikro yapı – korozyon ilişkisi çoğunlukla ağırlıkça %3,5 NaCl ortamında incelenmiştir; 0.5 M NaCl gibi yüksek iletkenlikte ortamlar için veri yetersizdir.

- Çoğu çalışmada yalnızca EIS veya PD yöntemlerinden biri kullanılmıştır; OCP, EIS, PD korozyon test kombinasyonlarının sistematik biçimde uygulandığı çalışma sayısı oldukça azdır.

- DED 316L numunelerinde korozyon öncesi ve sonrası mikroyapısal değişimlerin (Optik Mikroskop, SEM-EDS ile) korelasyonu genellikle ihmal edilmiştir.

- Numune varyasyonları (örneğin F1–F4 gibi farklı üretim yönleri veya katman sayıları) ile istatistiksel karşılaştırma yapan çalışma sayısı sınırlıdır.

Bu tez çalışması, söz konusu eksiklikleri hedefleyerek şu yönlerden literatüre özgün katkı sağlamayı amaçlamaktadır:

1. DED ve geleneksel 316L numunelerinin korozyon davranışlarının aynı elektrolit ve aynı test koşulları altında karşılaştırılması.

2. OCP, EIS ve PD testlerinin birlikte uygulanmasıyla pasif film kinetiği ve korozyon mekanizmasının çok boyutlu olarak değerlendirilmesi.

3. Korozyon öncesi ve sonrası mikroyapı incelemeleri (Optik Mikroskop, SEM–EDS) ile mikro yapı – film kararlılığı ilişkilerinin ortaya konması.

4. Elde edilen verilerin istatistiksel olarak değerlendirilerek DED üretim parametrelerinin korozyon performansına etkisinin nicel biçimde analiz edilmesi.

3. YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada, Tommaso MAURIZI ENRICI tarafından hazırlanan "Development, metallurgical and tribological characterization of complex alloys and metal matrix composites obtained from manufacturing processes under non-equilibrium conditions" [53] isimli doktora çalışmasında üretilen numuneler kullanılmıştır. Korozyon testlerinde karşılaştırmalı inceleme amacıyla Tablo 3.1'de kodları ve açıklamaları verilen iki farklı tipte 316L paslanmaz çelik kullanılmıştır. Hem standart (dövme) 316L paslanmaz çelik hem de DED yöntemiyle üretilmiş 316L paslanmaz çelik numuneler aynı yüzey hazırlama, temizlik ve test prosedürlerine tabi tutulmuştur. Numunelerin metalografik hazırlığında elektro-erozyonla kesme, fenolik reçine ile kalıplama, mekanik parlatma ve konsantre nitrik ve hidroklorik asit karışımı (aqua regia) ile kimyasal dağlama prosedürü izlenmiştir.

Tablo 3.1: Numune kodlama ve açıklamaları.

Numune Kodu	Açıklama
316L F1	Standart 316L Numune #1
316L F2	Standart 316L Numune #2
316L F3	Standart 316L Numune #3
316L DED F1	DED 316L Numune #1
316L DED F2	DED 316L Numune #2
316L DED F3	DED 316L Numune #3
316L DED F4	DED 316L Numune #4

Her iki numune tipi de aynı yüzey hazırlama, temizlik ve test prosedürlerine tabi tutulmuştur.

3.1.1. Standart 316L Paslanmaz Çelik

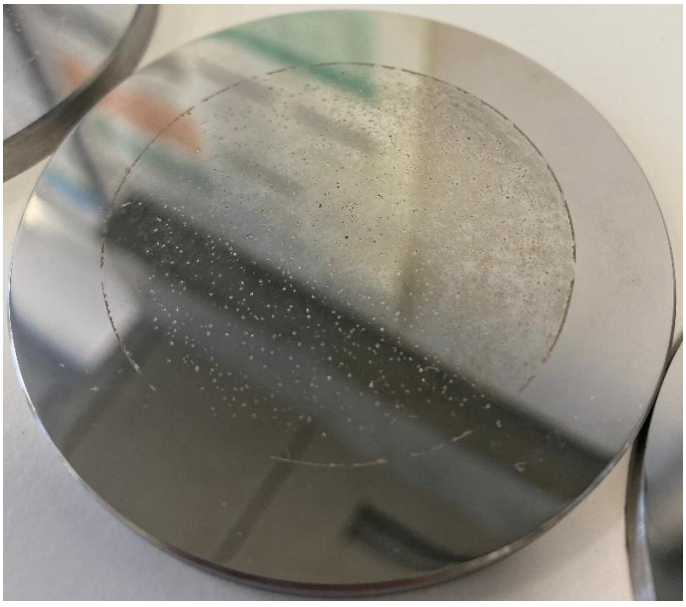
Tez çalışmasında kullanılan soğuk haddeleme yöntemiyle üretilmiş tipik standart 316L paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi Tablo 3.2'de, mekanik ve fiziksel özellikleri Tablo 3.3'te verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan standart 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafı Şekil 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Standart 316L paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi (ağ.%) [13]

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S	Fe
16.5–18.5	10–13	2–2.5	≤2	≤1	≤0.03	≤0.045	≤0.03	Kalan

Tablo 3.3: Standart 316L paslanmaz çeliğinin mekanik ve fiziksel özellikleri [13]

Özellik	Değer
Yoğunluk	7.99 g/cm³
Erime sıcaklığı	1370–1400 °C
Isıl iletkenlik (100 °C)	16.3 W/m·K
Elektriksel direnç	7.4×10^{-7} Ω·m
Özgül ısı kapasitesi	500 J/kg·K
Elastisite modülü	193 GPa
Poisson oranı	0.30
Akma Dayanımı (Rp0.2)	205 MPa
Çekme Dayanımı	515 MPa
Sertlik	150–170 HV
Uzama	%40



Şekil 3.1: Standart 316L F numunesi.

3.1.2. DED Yöntemi ile Üretilen 316L Paslanmaz Çelik

Bu çalışmada kullanılan 316L paslanmaz çelik numuneler, DED yöntemi ile üretilmiştir. Toz beslemesi için Höganäs AB firmasından temin edilen atomize gaz yöntemi ile üretilmiş AISI 316L paslanmaz çelik tozu kullanılmıştır. Tozların parçacık boyutu 50–200 µm aralığında olup ortalama tane boyutu yaklaşık 113 µm'dir. Üretici veri sayfasına göre kimyasal bileşimi; ağırlıkça %0,015 C, %0,7 Si, %16,9 Cr, %2,5 Mo, %1,5 Mn, %12,6 Ni ve kalanıda Fe elementi içermektedir [53]. Numuneler 5 eksenli bir Irepa DED sistemi üzerinde, Nd:YAG lazer kaynağı ile 316L altlık üzerine yığma yapılarak imal edilmiştir. Toz akışı inert taşıyıcı gazla nozüle taşınmış, lazer huzmesine odaklanan toz demeti altlığa 38–45° açıyla yönlendirilmiştir. Yığma stratejisinde iki katmanda bir yarım hat kaydırması uygulanmış; katman kalınlığı 600 µm olarak seçilmiştir. Referans 316L yığının imalatında lazer gücü 400–570 W ve tarama hızı 270–290 mm/dak aralığında tutulmuş; biriktirme sonunda yaklaşık 19 katmandan oluşan 35×35 mm taban boyutlarında ve 13,5–14 mm yüksekliğinde tek parça numuneler elde edilmiştir [53]. Besleme koşulları, 316L referans yığını için tipik olarak 3,03 g/dak toz debisi ve 3 sL/dak taşıyıcı gaz akışı olacak şekilde ayarlanmıştır. Numuneler 35×35×≈14 mm boyutlarında, γ-östenitik matrisli ve hücresel morfolojiye sahip, hatasız ve tekrarlanabilir özellikte yığmalar olarak elde edilmiştir. Bu parametreler, proses boyunca toz akışının kararlı kalmasını ve hedeflenen katman geometrisinin korunmasını sağlamıştır [53]. Tablo 3.4'te DED 316L paslanmaz çeliğinin üretim parametreleri, Tablo 3.5'te ise fiziksel özellikleri verilmektedir. Şekil 3.2'de DED yöntemi ile üretilen 316L numune görseli verilmektedir.

Tablo 3.4: DED 316L paslanmaz çeliğinin üretim parametreleri [53].

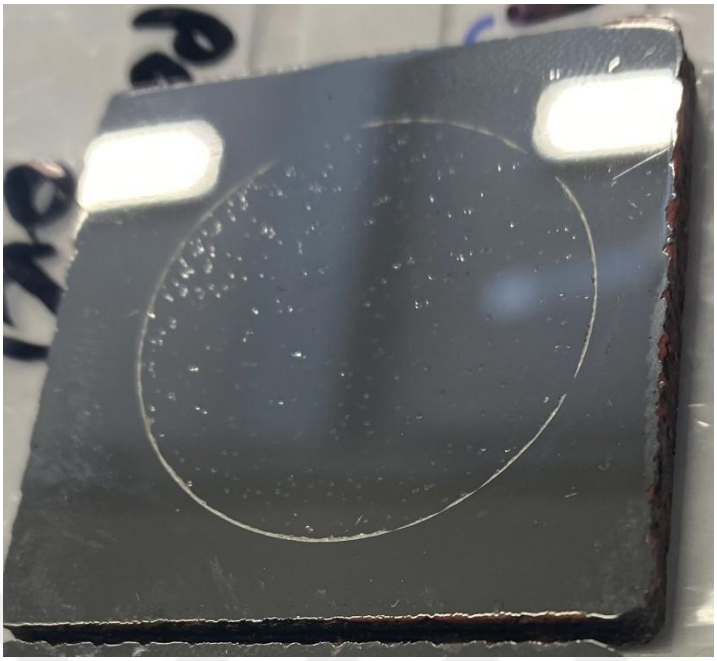
Toz (316L) akış (g/dk)	Taşıyıcı gaz (sL/dk)	Katman sayısı (N°)	Lazer gücü (W)	İlerleme hızı (mm/dk)	Birikim yüksekliği (mm)
3,03	3	12	400–570	270–290	13,75

Tablo 3.5: DED yöntemiyle üretilen 316L numunelerin fiziksel özellikleri [53]

Özellik	Değer	Açıklama
Yoğunluk	7.85 g/cm³	Poroziteye bağlı azalma
Isıl iletkenlik	14–15 W/m·K	Hücresel yapı nedeniyle daha düşük
Elektriksel direnç	8.1×10^{-7} Ω·m	Artık gerilme etkisi
Elastisite modülü	190 GPa	Katman yönüne bağlı değişkenlik

Tablo 3.6: DED yöntemiyle üretilen 316L numunelerin mekanik özellikleri [53]

Özellik	Değer	Açıklama
Akma Dayanımı (Rp0.2)	420–480 MPa	Yönelmiş mikro yapı
Çekme Dayanımı (Rm)	640–700 MPa	Soğuma hızına bağlı
Uzama (%)	30–35	Katman sınırlarında kısmi süneklik kaybı
Sertlik (HV)	220–260	İnce hücresel taneler nedeniyle yüksek



Şekil 3.2: DED 316L F numunesi.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.1. Korozyon Testleri

Bu çalışmada, geleneksel dövme 316L ve DED yöntemiyle üretilmiş 316L paslanmaz çelik numunelerin elektrokimyasal korozyon davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tüm testler oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) ve 0,5 M NaCl çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler, üç elektrotlu klasik hücre konfigürasyonu kullanılarak yapılmıştır; çalışma elektrodu (numune), referans elektrodu (kalomel) ve karşı elektrot (grafit çubuk) olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalar, Gamry Reference 620 potansiyostat/galvanostat sistemi ve Gamry Framework + Echem Analyst 2 yazılımı ile yürütülmüştür. Kullanılan hücre, AMEL Model 597 Cylindrical Flat Sample Cell olup, 250 mL hacminde PMMA gövdeye, değiştirilebilir maske sistemiyle farklı yüzey alanı (2–20 cm^2) seçeneklerine sahiptir. Bu sistem, gaz geçirmez yapısı sayesinde inert atmosfer altında da çalışmaya olanak tanımaktadır. Deneylerde, her malzeme türü için 316L (F1–F3) ve DED 316L (F1–F4) olmak üzere toplam 7 numune test edilmiştir.



Şekil 3.3: Üç elektrot hücre test sistemi (Gamry Reference 620).

Korozyon testlerinden önce, numunelerin yüzeylerinin düzgün, temiz ve oksitsiz olması sağlanmıştır. Bu amaçla tüm 316L ve DED 316L numuneler, STRUERS Tegramin-30 otomatik parlatma cihazında çok kademeli zımparalama (240, 400, 600, 800, 1200 grit SiC) ve nihai olarak 1 µm Al_2O_3 süspansiyonu ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem, yüzey pürüzlülüğünü minimuma indirerek elektrokimyasal ölçümlerde potansiyel gradyanlarının etkisini azaltmak amacıyla yapılmıştır. Parlatma işlemi tamamlandıktan sonra, numuneler saf su ile yıkanmış, ardından basınçlı hava ile kurutulmuştur. Bu aşamada herhangi bir kimyasal temizleme ajanı (örneğin aseton veya etanol) kullanılmamıştır; çünkü bu çözücülerin yüzeyde oluşturabileceği kalıntılar, özellikle pasif film karakterizasyonunda ölçüm hatalarına neden olabilmektedir. Hazırlanan numuneler, korozyon testine alınmadan hemen önce temiz ortamda muhafaza edilmiş ve yüzey oksidasyonu oluşmaması için mümkün olan en kısa sürede elektrolit içerisine daldırılmıştır.

3.2.1.1. Açık Devre Potansiyeli (OCP)

OCP, sistemin herhangi bir dış potansiyel uygulanmadan metal–elektrolit arayüzünde kendi kendine oluşan denge potansiyelini temsil eder. OCP ölçümleri, pasif film oluşumu ve sistem

kararlılığını belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Numunelerin 0,5 M NaCl çözeltisinde potansiyel değişimi 15 saat boyunca kaydedilmiştir.

Potansiyel ölçümleri, ±2 mV sınırı içinde kararlı hale geldiğinde sabit kabul edilmiştir. OCP verileri, Gamry Framework yazılımında toplanmış ve potansiyel–zaman eğrileri Echem Analyst 2 ile analiz edilmiştir.

3.2.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS testleri, pasif film ve yük transfer mekanizmasının dinamik davranışını incelemek amacıyla uygulanmıştır. Ölçümler, OCP'de sabit potansiyel altında, 10 mV rms sinyal genliği ile 100 kHz–0.01 Hz frekans aralığında alınmıştır. Her ölçümde, frekans başına ≥ 10 nokta veri yoğunluğu kullanılmıştır. Elde edilen empedans verileri Nyquist ve Bode grafiklerinde gösterilmiştir. Veri analizi, Gamry Echem Analyst 2 yazılımında R(QR) tipi Randles eşdeğer devre modeliyle gerçekleştirilmiştir. Bu modelde:

- R_s (Ru): çözeltinin direnci,
- CPE (Y_0, α): çift tabaka kapasitansını temsil eden sabit faz elemanı,
- R_p (Rct): yük transfer direnci olarak tanımlanmıştır.

EIS testleri sırasında çözeltide manyetik karıştırıcı kullanılmış ve ölçüm boyunca sistem sıcaklığı 25 ± 1 °C'de tutulmuştur.

3.2.1.3. Potansiyodinamik Polarizasyon (PD)

Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri, standart 316L ve DED 316L numunelerinin aktif–pasif geçiş davranışını ve pitting eğilimini değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. Her ölçüm, OCP'den başlatılmış ve potansiyel –0.25 V (OCP'nin altı) noktasından +1.50 V (OCP'nin üstü) değerine kadar 1.67 mV/s tarama hızıyla yürütülmüştür. Elde edilen akım yoğunluğu–potansiyel (log i – E) eğrileri, Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile analiz edilmiştir. Korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değerleri belirlenmiş, bu değerlerden korozyon hızları Faraday yasasına göre hesaplanmıştır.

Bu üç teknik birlikte kullanılarak, hem pasif film kararlılığı (OCP), hem elektron transfer kinetiği (EIS), hem de pit başlama eğilimi (PD) belirlenmiştir. Elde edilen tüm veriler, Gamry Echem Analyst 2 yazılımı ile istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır. Bu yöntemsel bütünlük,

DED ve ticari 316L'nin korozyon davranışlarını çok boyutlu biçimde analiz etmeye olanak sağlamıştır.

3.2.2. Korozyon Sonrası Mikroyapı İncelemeleri

Korozyon testlerinin ardından, standart 316L ve DED 316L paslanmaz çelik numunelerin yüzeylerinde meydana gelen morfolojik değişimlerin incelenmesi amacıyla optik mikroskop analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Şekil 3.4'te görseli verilen Olympus BX60M yansıtmalı ışık mikroskobu kullanılmıştır. Mikroskop, 2.5×, 5×, 10×, 20×, 50× ve 100× büyütme merceklerine sahiptir ve 12V–100W halojen lambalı aydınlatma sistemi ile çalışmaktadır. Görüntüleme ve analiz işlemleri, Stream Motion/Stream Analysis yazılımı aracılığıyla yapılmıştır.

Bu incelemeler, pasif film bozunması, pit oluşumu, yüzey çatlakları ve lokal korozyon bölgelerinin genel dağılımını gözlemlemek için yapılmıştır. Optik mikroskop incelemelerinde, korozyon testleri tamamlanmış numuneler doğrudan kullanılmıştır. Bu numunelere herhangi bir mekanik veya kimyasal yüzey hazırlama işlemi uygulanmamıştır. Yani numuneler; OCP, EIS ve PD testleri sonrasında bulunduğu haliyle, yüzey film yapısı korunarak incelenmiştir. Amaç, korozyonun yüzeyde oluşturduğu bozulmaları, pit morfolojilerini ve pasif film kalıntılarını doğal halleriyle gözlemlemektir. Bu nedenle yüzeylerde parlatma veya dağlama yapılmamış; optik mikroskop analizleri tamamen doğrudan gözleme dayalı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşım, pasif tabaka yıkımı, lokalize pitting davranışı ve yüzey film sürekliliğinin optik düzeyde değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Ayrıca bu yüzey gözlemleri, ilerleyen aşamalarda gerçekleştirilen SEM–EDS analizleri için referans niteliği taşımaktadır.



Şekil 3.4: Deneysel çalışmada kullanılan Olympos BX60 [54]

Korozyon sonrası yüzeyler, düşük büyütmelerde (2.5× ve 5×) genel yüzey homojenliği, pit dağılımı ve pitting yoğunluğu açısından incelenmiştir. Daha yüksek büyütmelerde (10×–50×), pasif film kalıntılarının dağılımı, pit kenarlarının morfolojisi ve pit derinliği yönelimleri değerlendirilmiştir. Yüzey görüntüleri, Stream Analysis Software aracılığıyla kaydedilmiş ve işlenmiştir. Yazılım, yüzey üzerinde pit yoğunluğunun, alan oranlarının ve dağılım şekillerinin yarı nicel değerlendirmesini yapmaya olanak sağlamıştır. Bu analizler, aynı zamanda EIS ve potansiyodinamik polarizasyon verilerinden elde edilen korozyon kinetiği sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. Tablo 3.7'de optik incelemelerde kullanılan ekipman ve yazılımlar ile ilgili detaylı bilgileri içermektedir.

Tablo 3.7: Optik incelemelerde kullanılan ekipman ve yazılımlar

Ekipman / Yazılım	Model / Marka	Kullanım Amacı
Mikroskop	Olympus BX60M	Korozyon sonrası yüzey gözlemleri
Aydınlatma	12V – 100W halojen	Yansıtmalı ışık kaynağı
Yazılım	Stream Motion / Stream Analysis	Görüntüleme ve yüzey analizi
Numune Gömme	Struers Citopress-1	Bakalit gömme işlemi
Parlatma Sistemi	Struers Tegramin-30	Yüzey ve kesit hazırlığı

3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskop İncelemeleri (SEM-EDS)

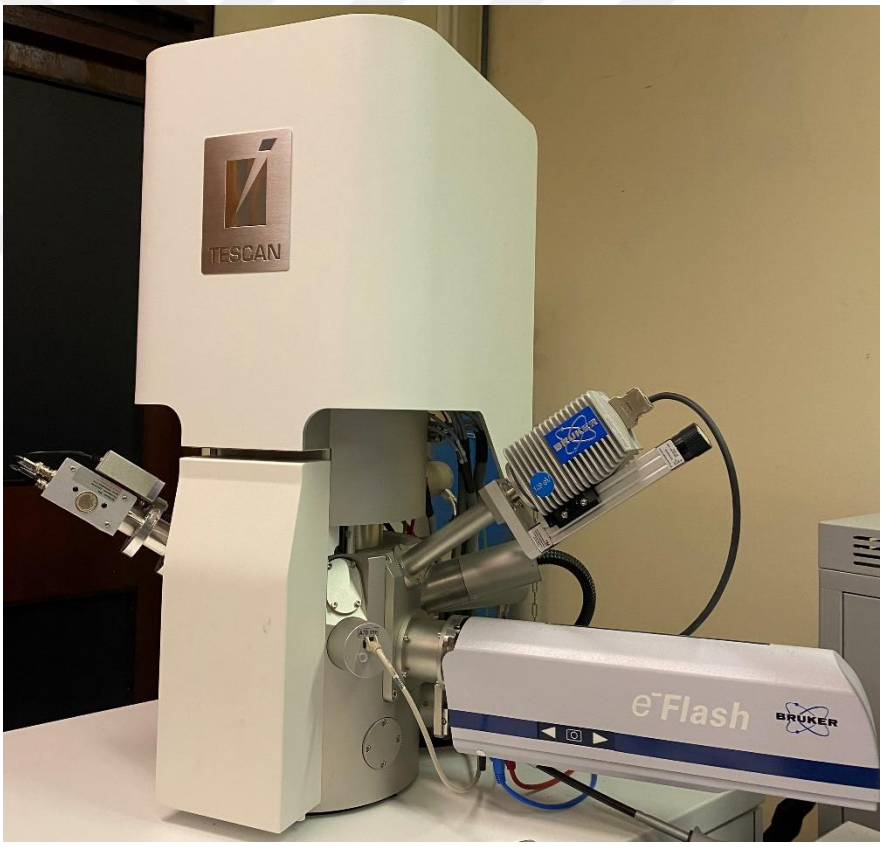
Korozyon testlerinden sonra numunelerin yüzey ve kesitlerinde meydana gelen mikroyapısal değişimlerin, pit oluşumlarının ve elementel dağılımların daha detaylı biçimde incelenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen EDS nalizleri hem belirli noktalarda (point analysis) hem de çizgi boyunca (line scan) uygulanmış, ayrıca seçilen bölgelerde elementel haritalama (mapping) yapılmıştır. Tüm EDS verileri, Oxford Instruments Aztec veri işleme yazılımı aracılığıyla değerlendirilmiş ve kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Bu analizler, pasif film yapısının korozyon sonrası bozunma morfolojisini, pit bölgelerinde element segregasyonunu ve yüzeydeki oksit/hidroksit oluşumlarını incelemek için uygulanmıştır.

SEM–EDS analizleri için korozyon testleri tamamlanmış numunelerin hem yüzeyleri hem de yan kesitleri incelenecek şekilde hazırlanmıştır. Aynı korozyon testlerinden alınan numunelerin hem yüzeyleri hem de yan kesitleri incelenebilmesi amacıyla metalografik numune hazırlama işlemleri uygulanmıştır. Numuneler kesit ve yüzey olmak üzere iki bölgeden Şekil 3.5'te görüntüsü verilen STRUERS Citopress-1 cihazında bakalit içine gömülmüştür. Ardından STRUERS Tegramin-30 cihazında çok kademeli parlatma (240–1200 grit SiC zımpara ve 3 µm – 1 µm Al_2O_3 süspansiyon) uygulanmıştır. Böylece SEM gözlemleri için gerekli olan düz, parlak ve temiz kesit yüzeyleri elde edilmiştir.



Şekil 3.5: STRUERS Citopress-1 bakalitleme ekipmanı.

SEM analizlerinde numune ile cihaz tablası arasında elektriksel iletkenlik sağlanması gerektiğinden, bakalit taban ile numune arasında iletken gümüş boya (silver paint) kullanılmıştır. Bu, numunenin yüzeyinde yük birikimini önleyerek elektron demetinin düzgün odaklanmasını ve sinyal kararlılığını sağlamaktadır. Numuneler, analizden önce kuru, tozsuz ve nötr atmosferde muhafaza edilmiştir. Mikroyapı ve yüzey morfolojisi incelemeleri, Şekil 3.6'da görüntüsü verilen Tescan Clara Ultra-High Resolution (UHR) SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu sistem, yüksek çözünürlüklü elektron optiği sayesinde nanometre düzeyinde yüzey topografyası elde etmeye olanak sağlamaktadır. Analizler, 10–20 kV hızlandırma voltajı aralığında, yüksek vakum koşullarında yapılmıştır. SEM görüntüleri hem yüzeydeki korozyon izlerini (pit, çatlak, pasif film kalıntısı) hem de kesitlerdeki mikrosegregasyon bölgelerini incelemek amacıyla alınmıştır. Tablo 3.8'de SEM-EDS incelemelerde kullanılan ekipman ve yazılımlar ile ilgili detaylı bilgileri içermektedir.



Şekil 3.6: Tescan Clara Ultra Yüksek Çözünürlüklü SEM ekipmanı.

Tablo 3.8: SEM-EDS incelemelerde kullanılan ekipman ve yazılımlar.

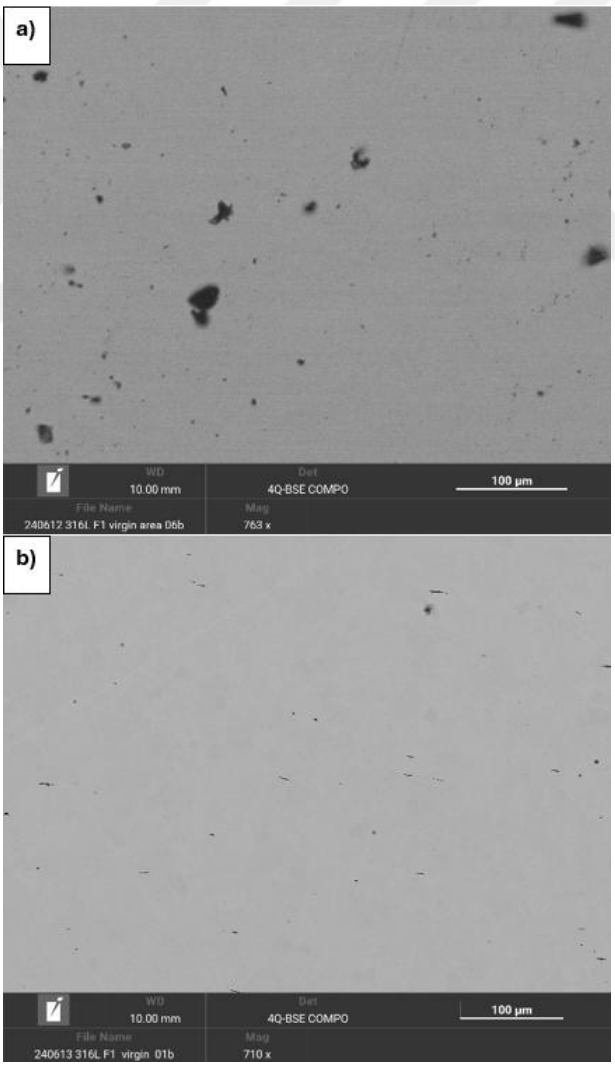
Ekipman / Yazılım	Model / Marka	Kullanım Amacı
SEM	Tescan Clara UHR	Yüksek çözünürlüklü yüzey ve kesit incelemesi
EDS Sistemi	Oxford Instruments Aztec	Elementel analiz ve haritalama
Numune Gömme	Struers Citopress-1	Bakalit gömme
Parlatma	Struers Tegramin-30	Yüzey ve kesit parlatma
Elektriksel Bağlantı	Silver paint	İletkenlik sağlama
Yazılım	Tescan Essence, Aztec	Görüntüleme ve veri analizi

4. BULGULAR

4.1. Korozyon Öncesi SEM-EDS Analiz Sonuçları

Bu bölümde, DED yöntemiyle üretilen 316L paslanmaz çelik numuneleri ile standart 316L numunelerin korozyon testleri öncesindeki mikroyapısal ve kimyasal özellikleri SEM-EDS analizleriyle incelenmiştir.

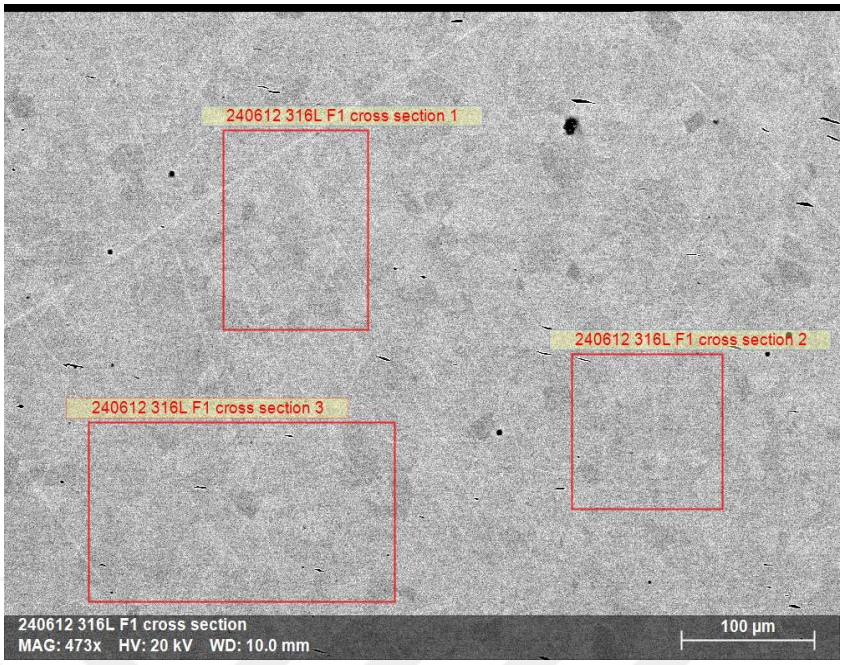
316L F1 numunesine ait korozyon öncesi yüzey morfolojisi, Şekil 4.1'de SEM görüntüleri üzerinden incelenmiştir. Elde edilen SEM mikrografları, korozyon testi öncesi yüzeyin genel bütünlüğü, homojenliği ve olası mikroyapısal kusurları değerlendirmek amacıyla analiz edilmiştir.



Şekil 4.1: Standart 316L F1 numunesine ait korozyon öncesi x763 (a) ve x710 (b) SEM görüntüleri.

SEM incelemeleri sonucunda 316L F1 numunesinin yüzeyinin genel olarak pürüzsüz, kompakt ve homojen bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Geniş alan taramalarında, yüzey boyunca makro düzeyde porozite, çatlak, sıçrama tanesi veya çekinti boşlukları gözlemlenmemiştir. Bu durum, numunenin üretim yöntemiyle (haddeleme veya dövme) elde edildiğini ve DED prosesine özgü yönlenmiş katılaşma izlerinin bulunmadığını göstermektedir. Yüzeyde belirli yönlerde uzanan parlatma izleri seçilmektedir. Bu izler, numune hazırlık aşamasındaki mekanik polisaj işleminden kaynaklanmaktadır. Bu izler, yüzeyde lokal gerilim yoğunlaşmasına yol açabilecek mikro bölgeler oluşturabilse de analiz edilen yüzeylerde mikro-çatlak, pit veya çukurcuk oluşumu gözlenmemiştir. Dolayısıyla numunenin korozyon testlerine başlanmadan önce pürüzsüz ve süreklilik gösteren bir yüzey topografyasına sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca görüntülerde yüksek Z-kontrastlı partikül veya inklüzyon oluşumları da tespit edilmemiştir. Bu durum, yüzeyin kükürt (MnS) veya oksit tipi kalıntılardan arınmış olduğunu, dolayısıyla korozyon başlangıç bölgelerine zemin hazırlayacak heterojen alanların bulunmadığını göstermektedir. Yüzeydeki parlaklık farkları, kimyasal heterojenlikten ziyade topografik farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Genel olarak, 316L F1 numunesinin yüzeyinde süreklilik arz eden bir pasif film oluşumu için uygun morfolojik koşullar bulunduğu ve yüzeyde korozyon öncesi dönemde herhangi bir mikro yapısal bozulma, oksitlenme veya partikül birikimi olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bu numune, çalışmada referans (kontrol) malzeme olarak değerlendirilmiştir.

316L F1 numunesine ait korozyon öncesi elementel bileşim analizi, Şekil 4.2'de belirtilen üç farklı bölgeden alınan EDS ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2'de verilen SEM resmi üzerindeki EDS ölçüm alanları, numunenin farklı yüzey bölgelerini temsil edecek şekilde üç ayrı nokta (enine kesit alanı 1, 2 ve 3) olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2: Standart 316L F1 numunesine ait korozyon öncesi EDS analiz alanları.

Tablo 4.1'de verilen EDS sonuçları, numunenin tipik 316L paslanmaz çelik kimyasal bileşimini doğrulamaktadır. Ortalama bileşim değerleri %17.13 Cr, %2.91 Mn, %71.09 Fe ve %8.87 Ni olarak belirlenmiştir. Bu değerler, standart 316L paslanmaz çelik bileşim aralıklarıyla (Cr: 16–18%, Ni: 10–14%, Mn: <2%) büyük ölçüde uyumludur.

Tablo 4.1: Standart 316L F1 numunesine ait EDS analizi sonuçları.

Spektrum	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Ni, %
316L F1 cross section 1	17,16	2,89	71,18	8,76
316L F1 cross section 2	17,21	2,99	70,83	8,98
316L F1 cross section 3	17,03	2,84	71,26	8,87
Ortalama Değer	17,13	2,91	71,09	8,87

EDS spektrumları arasında anlamlı bir elementel varyasyon gözlenmemiştir. Üç farklı ölçüm bölgesinde Fe, Cr ve Ni dağılımı oldukça sabit olup, Cr ve Ni elementleri yüzey boyunca homojen bir dağılım sergilemiştir. Bu durum, numunenin kompozisyonel olarak dengeli ve segregasyondan arınmış bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca EDS sonuçlarında oksijen veya başka bir elementin (örneğin Si, Mo, S) belirgin miktarda tespit edilmemesi, yüzeyin oksitlenmemiş ve temiz olduğunu doğrulamaktadır. Bu bulgu, SEM incelemesinde gözlemlenen pürüzsüz ve homojen yüzey morfolojisiyle uyum içindedir. Korozyon öncesi

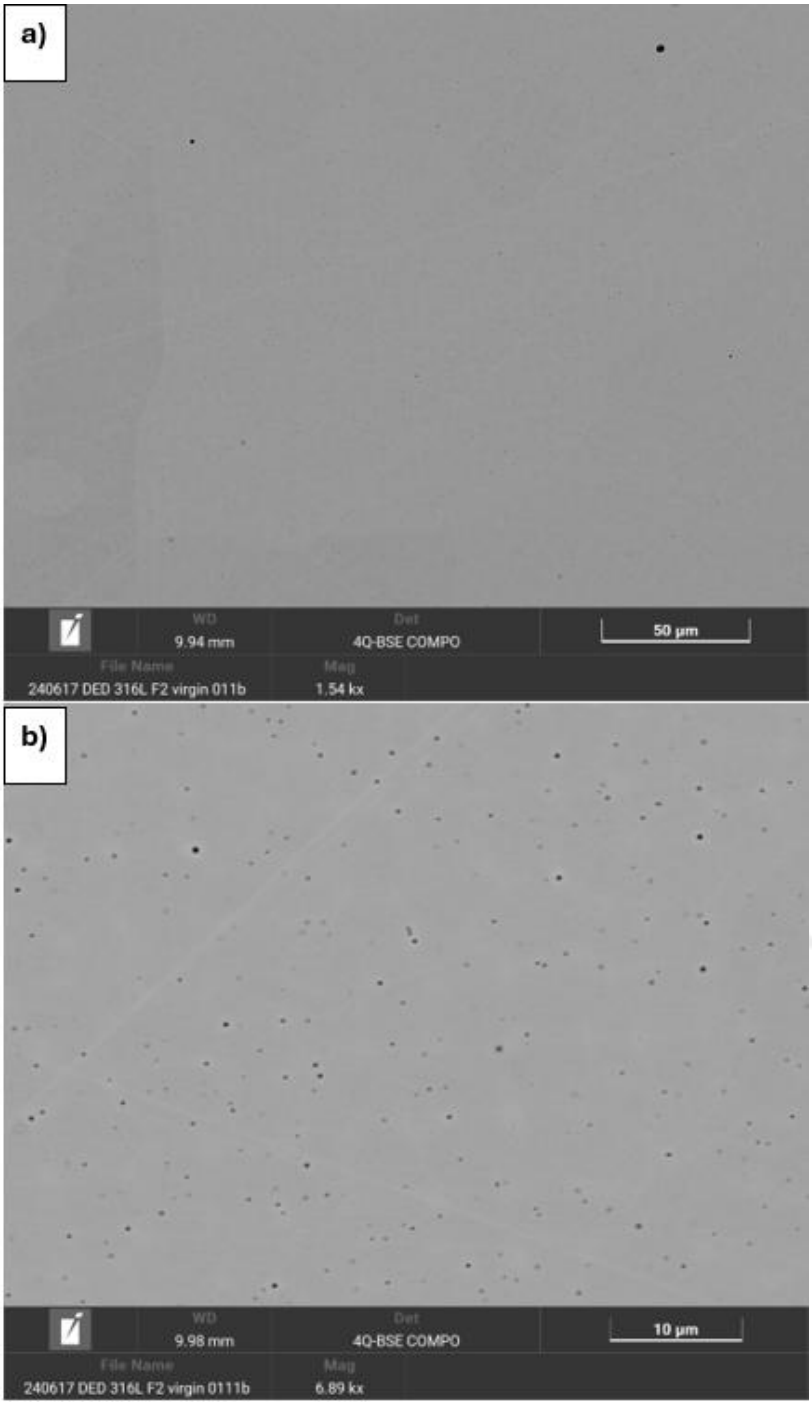
dönemde Fe matrisinin sürekliliği ve Cr–Ni elementlerinin düzgün dağılımı, yüzeyde kararlı bir pasif film oluşumu için uygun kimyasal altyapının bulunduğunu göstermektedir. Cr içeriğinin %17 civarında olması, yüzeyde oluşacak Cr_2O_3 tabakasının pasifleşme davranışını etkin şekilde destekleyeceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, 316L F1 numunesinin EDS analizi korozyon öncesi durumda yüksek kimyasal homojenlik, düşük oksit içeriği ve dengeli Cr–Ni oranı sergilemektedir. Bu durum, numunenin korozyon testlerine başlamadan önce kararlı ve pasif film oluşumuna uygun bir yüzey kimyası sunduğunu göstermektedir. Tablo 4.2'de EDS analizinde belirlenen elementlerin malzeme özellikleri üzerine etkisini göstermektedir.

Tablo 4.2: Standart 316L numuneye ait elementlerin malzeme özellikleri üzerine etkisi.

Element	**Ortalama (%)**	**Standart Sapma (σ)**	**Yorum**
Cr	17.13	0.11	Pasif film oluşumunu destekleyen içerik
Mn	2.91	0.05	Alaşım elementine uygun oran
Fe	71.09	0.20	Ana matris elementi, kararlı dağılım
Ni	8.87	0.10	Austenitik faz stabilizatörü

Şekil 4.3'te DED 316L F2 numunesine ait korozyon öncesi yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri verilmektedir. Görüntüler BSE-COMPO modunda alınmış olup, kimyasal/z-kontrast duyarlılığı yüksek, topografik etkileri görece sınırlıdır.



Şekil 4.3: DED 316L F2 numunesine ait korozyon öncesi SEM görüntüleri. x1540 (a) ve x6890 (b).

SEM incelemeleri sonucunda yüzeyin genel parlaklık dağılımının homojen olduğu ve makro düzeyde süreksizlik (sürekli çatlak, geniş çekinti boşluğu, sıçrama tanesi vb.) bulunmadığı görülmüştür. Alan genelinde eğik doğrultularda uzanan ince çizgiler, numune hazırlığı sırasında uygulanan mekanik polisaja ait izler olarak değerlendirilmiştir. Bu izlere eşlik eden süreksiz çatlak oluşumu tespit edilmemiştir. Yüksek büyütmede yüzey boyunca yoğun, dağınık

dağılımlı ve dairesel geometrili koyu kontrastlı mikron-altı oyuklar seçilmektedir. Çapları çoğunlukla ~0.1–0.6 μm aralığında olup, yer yer ~1–2 μm mertebesinde daha büyük oyuklar da gözlenmektedir. BSE-COMPO modunda bu bölgelerin belirgin şekilde koyu görünmesi, çevre matrise kıyasla elektron geri saçılım sinyalinin düşük olduğunu, dolayısıyla bunların açık gözenekler/pull-out tipinde topografik boşluklar veya polisaj sırasında kopmuş çok ince parçacıkların bıraktığı boşluklar olabileceğini düşündürmektedir. Oyukların büyük kısmının dairesel/eş eksenli morfolojisi, çatlak kökenli bir süreksizlikten ziyade noktasal boşluk veya hazırlık kaynaklı çekilme davranışına işaret etmektedir.

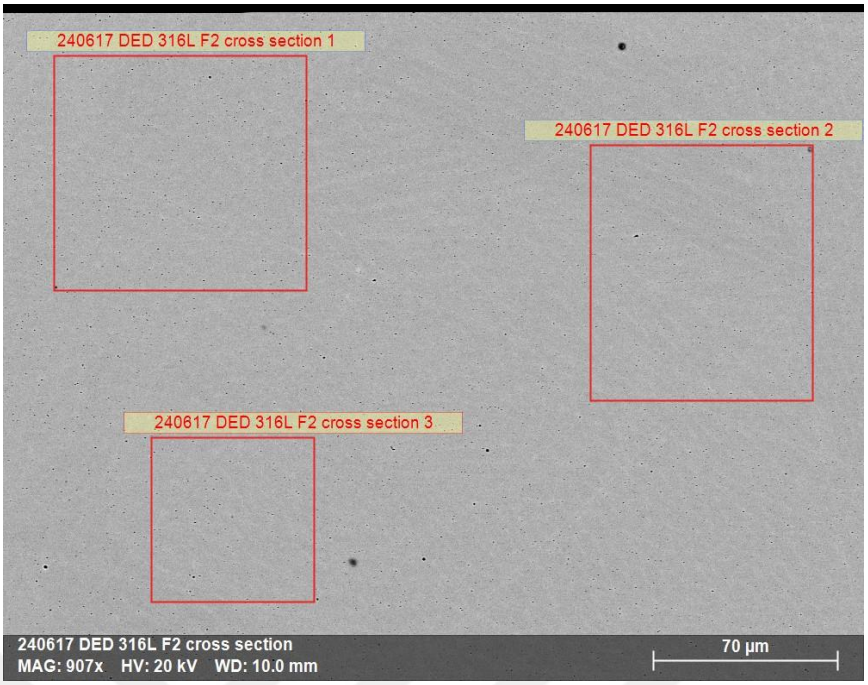
Görüntülerde yüksek Z-kontrastlı iri partikül/inklüzyon (örn. ağır elementli oksit/sülfit) birikimleri belirgin değildir; parlak faz adaları gözlenmemiştir. Alan genelindeki parlaklık farklarının kimyasal heterojenlikten ziyade yerel topografik dalgalanmalar ve polisaj izlerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. DED prosesine özgü iz yönlenmesi topografyası, bu büyütme ve hazırlık koşullarında (parlatılmış, dağlanmamış yüzey; BSE-COMPO modu) belirgin şekilde çözünmemiştir.

Genel olarak, DED 316L F2 numunesinin korozyon öncesi yüzeyi:

- makro ölçekte süreklilik ve bütünlük,
- mikron-altı ölçekli, dağınık dağılımlı oyuk/pull-out varlığı,
- belirgin yüksek Z partikül yoğunluğunun olmaması

özellikleriyle tanımlanabilir. Bu mikro-oyuklar, yerel akım yoğunluğu birikimine ve çukurcuk başlangıcına zemin hazırlayabilecek potansiyel alanlar oluşturabilir. Bununla birlikte, geniş alan bütünlüğünün korunmuş olması pasif film oluşumu için uygun bir temel sunmaktadır. Olası DED-kaynaklı mikro-topografyanın ve kimyasal homojenliğin pasif film stabilitesi üzerindeki etkileri, EDS haritaları ve korozyon sonrası iz morfolojisiyle birlikte bütüncül olarak tartışılacaktır.

DED 316L F2 numunesine ait korozyon öncesi elementel bileşim analizi, Şekil 4.4'te belirtilen üç farklı alandan alınan EDS ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4'te verilen SEM resmi üzerindeki EDS ölçüm alanları, numunenin farklı yüzey bölgelerini temsil edecek şekilde üç ayrı nokta (enine kesit alanı 1, 2 ve 3) olarak seçilmiştir.



Şekil 4.4: DED 316L F2 numunesine ait korozyon öncesi EDS analiz alanları (cross section 1–3).

Tablo 4.2'de verilen EDS analiz sonuçları, numunenin tipik 316L paslanmaz çelik kimyasal bileşimini doğrulamaktadır. Ortalama bileşim değerleri %17,00 Cr, %2,74 Mn, %68,82 Fe ve %11,45 Ni olarak belirlenmiştir, Bu değerler, 316L paslanmaz çeliğin beklenen aralıklarıyla (Cr: ~16–18%, Ni: ~10–14%) büyük ölçüde uyum içindedir.

Tablo 4.3: DED 316L F2 numunesine ait EDS analizi sonuçları (% at.).

Spektrum	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Ni, %
DED 316L F2 cross section 1	16,80	2,82	68,89	11,49
DED 316L F2 cross section 2	17,02	2,63	68,90	11,45
DED 316L F2 cross section 3	17,16	2,74	68,70	11,39
Ortalama Değer	17,00	2,74	68,82	11,45

Üç ölçüm arasında anlamlı bir elementel varyasyon gözlenmemiştir. Göreli standart sapma (σ/ortalama) değerleri Cr ≈ %1.1, Mn ≈ %3.6, Fe ≈ %0.16, Ni ≈ %0.44 olup, Fe–Cr–Ni başta olmak üzere ana elementlerin yüzey/kesit boyunca homojen dağılım sergilediğini göstermektedir. Bu homojenlik, DED sürecine özgü ısıl döngülere rağmen belirgin bir segregasyon ya da bantlaşma bulunmadığına işaret eder. EDS tablosunda oksijen veya ağır elementli oksit/sülfür içeren fazları çağrıştıracak ek elementler (örneğin. O, Si, S, Mo) raporlanmamıştır. Bu durum, kesitte yüksek Z-kontrastlı inklüzyonların veya oksitlenmiş bölgelerin yoğun olmadığını desteklemektedir. Bulgular, SEM'de gözlenen genel bütünlük ve

temiz yüzey/topografya ile uyumludur. Korozyon öncesi durumda Fe matrisinin sürekliliği ve Cr–Ni elementlerinin dengeli dağılımı, kararlı pasif film (özellikle Cr_2O_3) oluşumu için uygun bir kimyasal altyapı sunmaktadır. Ortalama Cr ≈ %17 içeriği pasifleşme davranışını desteklerken, Ni ≈ %11.45 austenitik faz stabilitesini güçlendirmektedir. Tablo 4.4'te EDS analizinde belirlenen elementlerin malzeme özellikleri üzerine etkisini göstermektedir.

Tablo 4.4: DED 316L F2 numunesine ait elementlerin malzeme özellikleri üzerine etkisi.

Element	Ortalama (%)	Standart Sapma (σ)	Açıklama
Cr	17.00	0.18	Pasif film oluşumunu destekler
Mn	2.74	0.10	Alaşım elementine uygun oran
Fe	68.82	0.11	Ana matris elementi; kararlı dağılım
Ni	11.45	0.05	Östenitik faz stabilizatörü

Sonuç olarak, DED 316L F2 numunesinin EDS analizi; yüksek kimyasal homojenlik, düşük varyasyon ve dengeli Cr–Ni oranı ile karakterizedir. Bu bulgular, korozyon testlerine başlamadan önce numunede kararlı ve pasif film oluşumuna elverişli bir yüzey/alt-yapı kimyası bulunduğunu göstermektedir.

SEM gözlemlerine göre, Standart 316L F1 numunesi pürüzsüz ve kompakt bir yüzey sunmakta; geniş alan taramalarında çatlak, çekinti boşluğu veya belirgin poroziteye rastlanmamaktadır. Topografyayı esasen numune hazırlığına ait ince polisaj izleri belirlemekte, söz konusu izlere eşlik eden çukur benzeri mikro-oyuklar görülmemektedir. Buna karşılık DED 316L F2 numunesinde, yüzey boyunca dağınık dağılımlı ve çoğunlukla dairesel geometrili mikron-altı oyuk/pull-out oluşumları seçilmektedir; bu oyukların tipik çapı ~0,1–0,6 µm olup yer yer ~1–2 µm mertebesine ulaşmaktadır. Yüksek-Z parlak faz adaları veya iri inklüzyonlar her iki numunede de belirgin değildir; parlaklık farkları ağırlıkla topografik dalgalanmalara atfedilmiştir.

EDS sonuçları, iki numunenin de 316L paslanmaz çelik bileşimine uygun ve kimyasal olarak homojen olduğunu göstermektedir. Standart 316L F1 için ortalama bileşim değerleri yaklaşık %17,13 Cr, %2,91 Mn, %71,09 Fe ve %8,87 Ni iken; DED 316L F2 için %17,00 Cr, %2,74 Mn, %68,82 Fe ve %11,45 Ni olarak belirlenmiştir. Ölçüm noktaları arasında her iki numunede de anlamlı varyasyon gözlenmemiş; O, Si, S, Mo gibi oksit/sülfit veya ikinci faz göstergesi

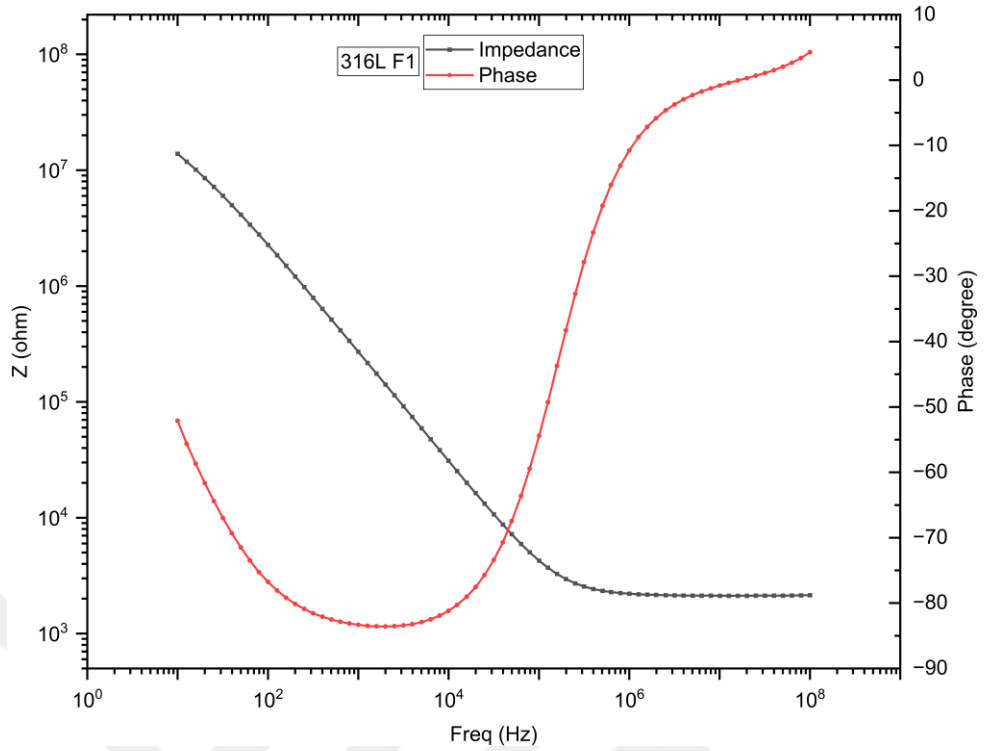
olabilecek elementler raporlanmamıştır. İki numune arasındaki temel fark, DED 316L F2'de nikel içeriğinin F1'e kıyasla belirgin biçimde daha yüksek (~+2,6 at.%) olmasıdır; bu durum östenitik faz stabilitesini ve repasivasyon eğilimini destekleyen bir bileşimsel özelliktir.

Bu bulgular korozyon davranışı açısından birlikte değerlendirildiğinde, her iki numunenin de Cr düzeyi itibarıyla kararlı bir pasif film (özellikle Cr_2O_3) oluşturma potansiyeline sahip olduğu, ancak morfoloji–kimya dengelerinin farklılaştığı görülmektedir. Standart 316L F1'in düzgün ve süreklilik arz eden topografyası, pit başlatıcı kusur sayısını düşük tutarak pasif filmin sürekliliğine elverişli bir zemin sunmaktadır. DED 316L F2'deki yaygın mikro-oyuklar ise yerel akım yoğunluğu birikimi ve pasif film kırılımı için potansiyel bölgeler yaratabilir; buna karşın daha yüksek Ni içeriği, oluşan lokal hasarların ilerlemesini ve pit büyümesini kısmen sınırlayabilecek bir kimyasal avantaj sağlayabilir. Sonuç olarak, korozyon öncesi dönemde F1'in morfolojik açıdan, F2'nin ise kimyasal açıdan görece daha elverişli nitelikler sergilediği; nihai değerlendirme için elektro-kimyasal testler ve korozyon sonrası iz morfolojisinin birlikte yorumlanmasının gerekli olduğu kanaatine varılmıştır.

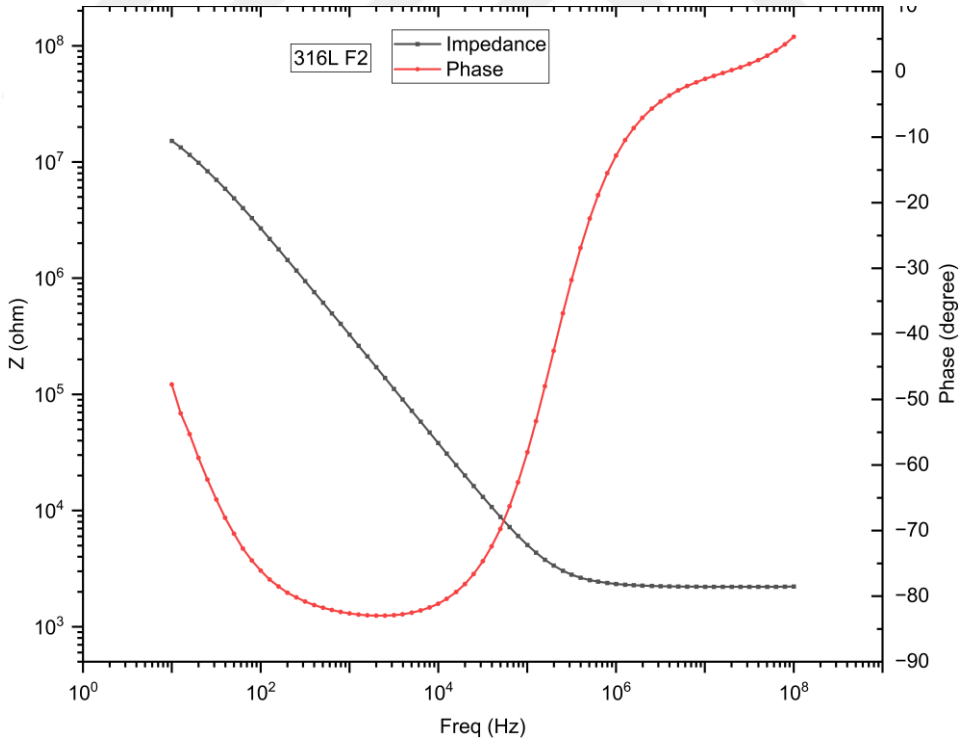
4.2. Korozyon Testlerinin Sonuçları

4.2.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Test Sonuçları

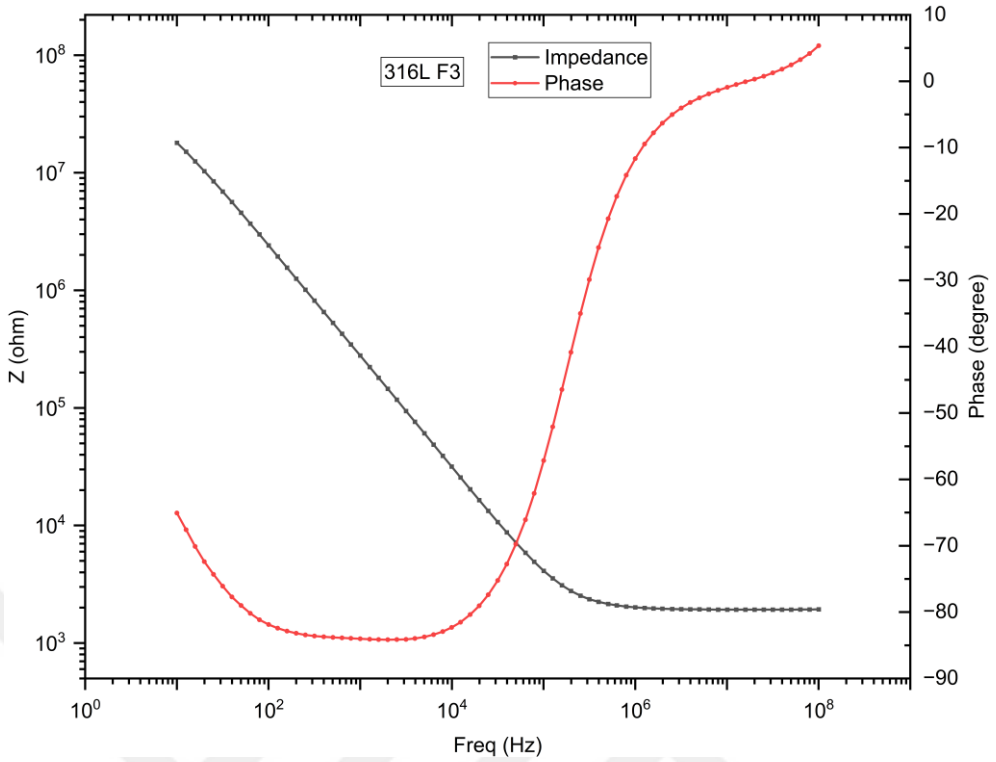
316L paslanmaz çelik numunelerinin korozyon davranışlarını belirlemek amacıyla yapılan EIS testleri, 0.5 M NaCl çözeltisi içerisinde, oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 10^5 Hz – 10^{-2} Hz frekans aralığında, ±10 mV genlikte sinüzoidal potansiyel uygulanarak alınmıştır. Ölçümler sonucunda elde edilen Bode (|Z|–frekans ve faz açısı–frekans) grafikleri ve eşdeğer devre modeline ait parametreler değerlendirilmiştir. Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7'de sırasıyla standart 316L F1, F2 ve F3 numunelerinin Bode diyagramları ve Şekil 4.8'de tüm standart numunelerin karşılaştırmalı Bode diyagramları verilmektedir.



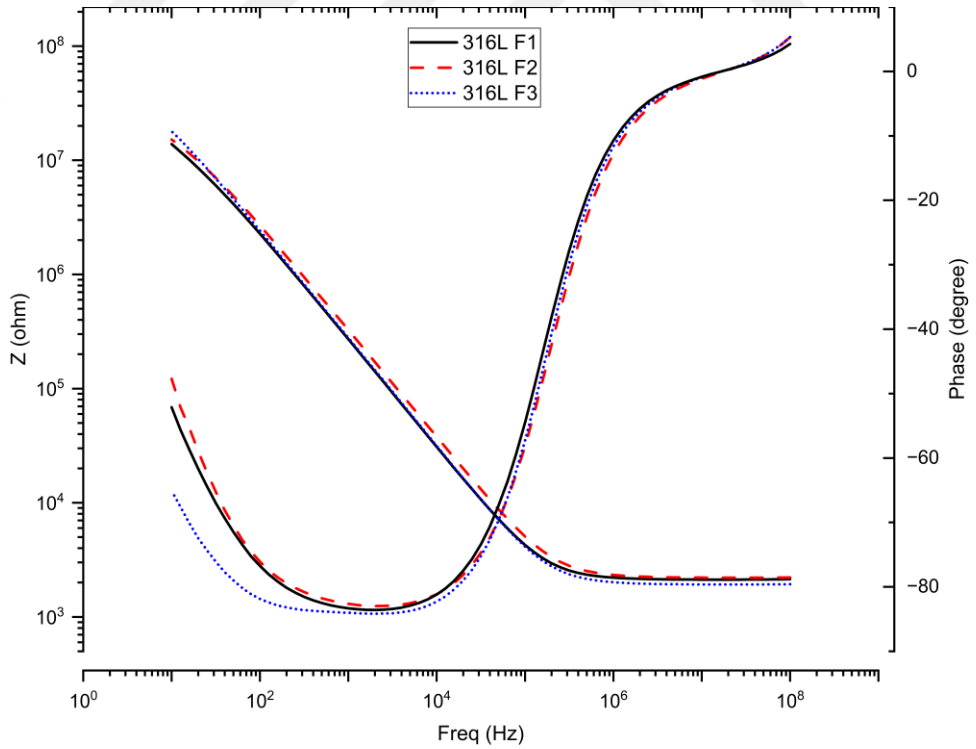
Şekil 4.5: Standart 316L F1 numunesine ait EIS ile elde edilmiş Bode diyagramı.



Şekil 4.6: Standart 316L F2 numunesine ait EIS ile elde edilmiş Bode diyagramı.



Şekil 4.7: Standart 316L F3 numunesine ait EIS ile elde edilmiş Bode diyagramı.



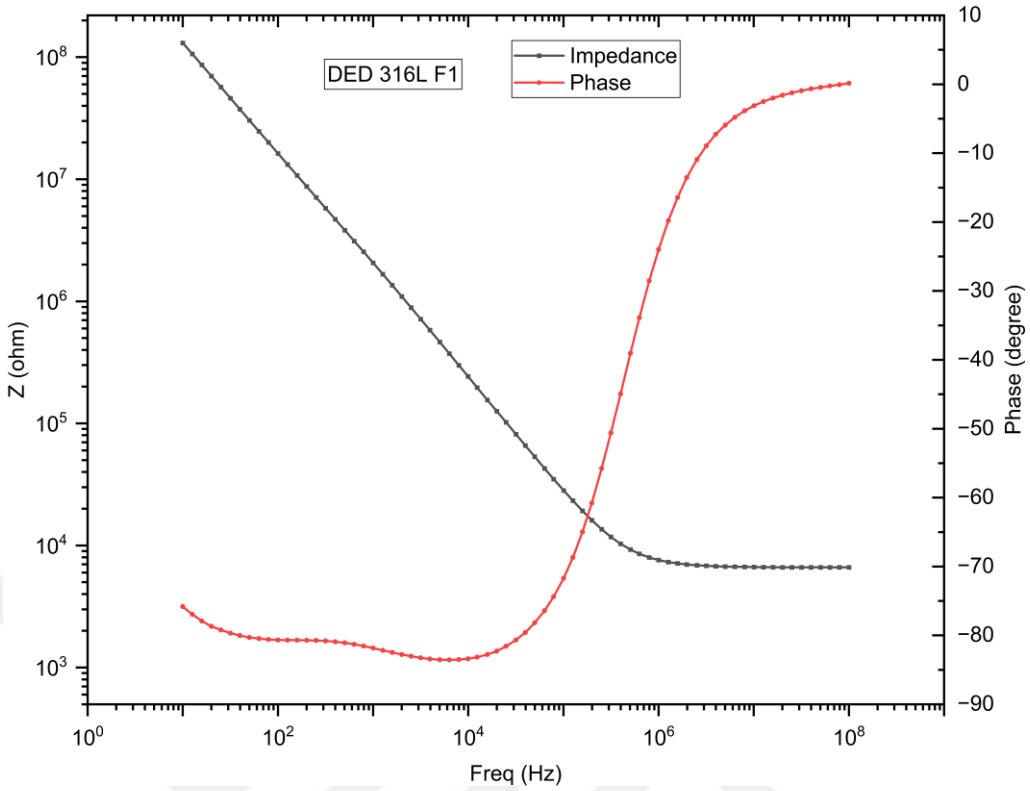
Şekil 4.8: Standart 316L F1, F2 ve F3 numunelerine ait Bode diyagramı.

Tüm numunelerde empedansın düşük frekans bölgesinde yüksek değerlere ulaştığı ve faz açısının yaklaşık –70° ila –85° arasında seyrettiği gözlenmiştir. Bu durum, numunelerin yüzeylerinde kararlı bir pasif film tabakası oluştuğunu ve sistemin baskın olarak kapasitif

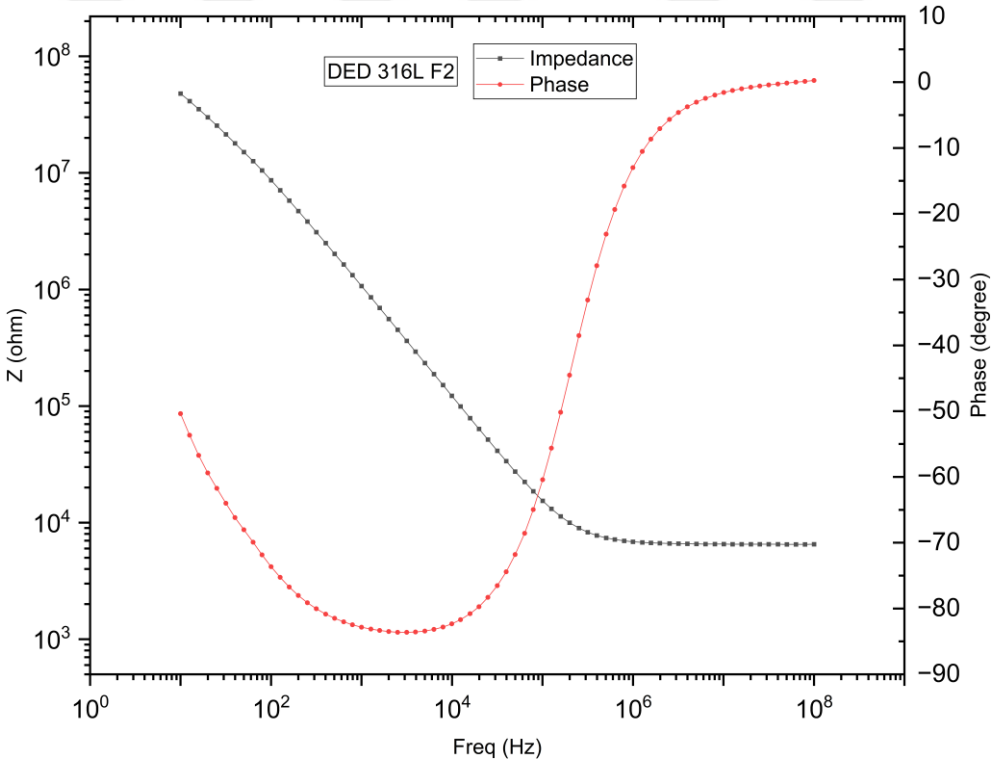
davranış sergilediğini göstermektedir. Standart 316L numuneleri arasında 316L F3, düşük frekans bölgesinde en yüksek |Z| değerine sahip olup, bu durum en kararlı pasif tabakanın bu numunede oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de sırasıyla DED 316L F1, F2, F3 ve F4 numunelerinin Bode diyagramları ve Şekil 4.13'te tüm standart numunelerin karşılaştırmalı Bode diyagramları görülmektedir. Standart numunelere benzer şekilde, DED yöntemiyle üretilmiş numunelerde de DED 316L F1 ve DED 316L F4 numuneleri yüksek empedans değerleriyle öne çıkmaktadır. Özellikle DED 316L F1 numunesinde $|Z| \approx 10^8\ \Omega \cdot cm^2$ seviyelerine ulaşan değerler, yüksek korozyon direncinin açık göstergesidir. Elde edilen empedans verileri, tipik pasif tabaka davranışını tanımlayan R(QR) eşdeğer devre modeliyle en iyi şekilde uyum göstermiştir. Bu modelde;

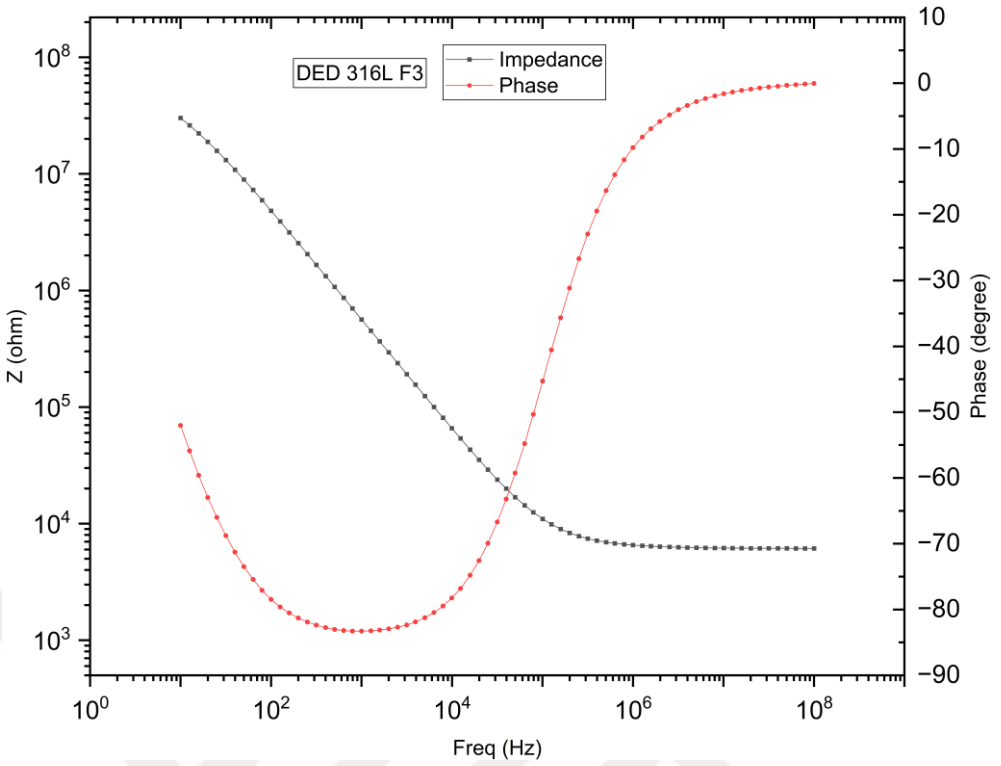
- Ru çözeltinin direncini,
- Rp (Rct) yük transfer direncini,
- Yo ve α ise pasif tabakanın kapasitif özelliklerini temsil eden sabit faz elemanını (CPE) ifade etmektedir.



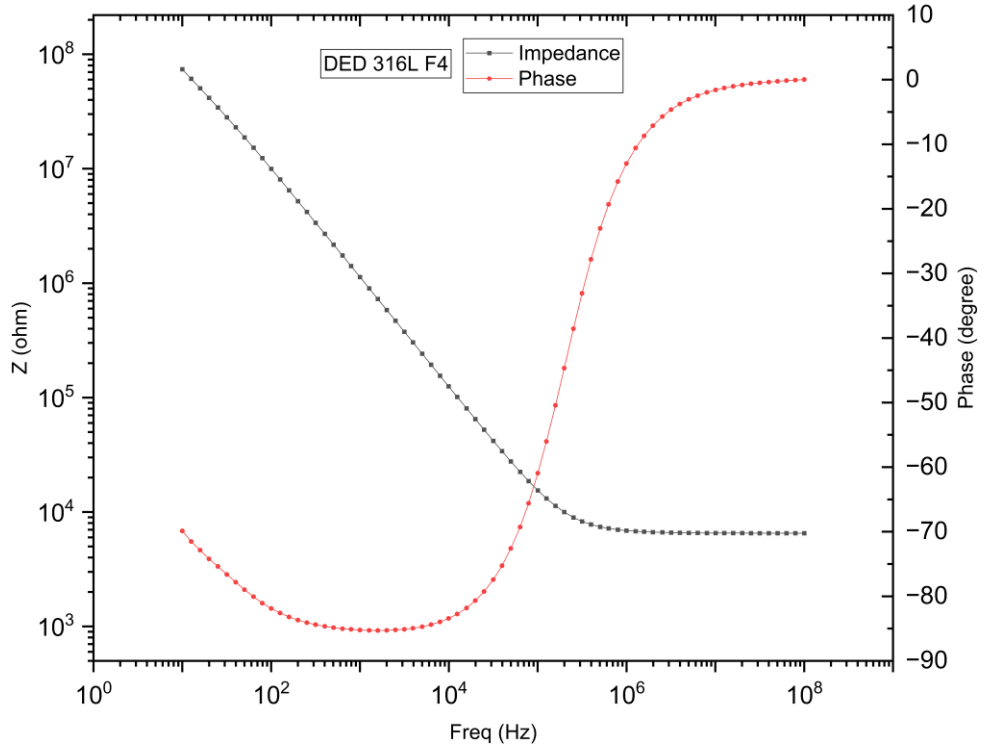
Şekil 4.9: DED 316L F1 numunesine ait EIS ile elde edilen Bode diyagramı.



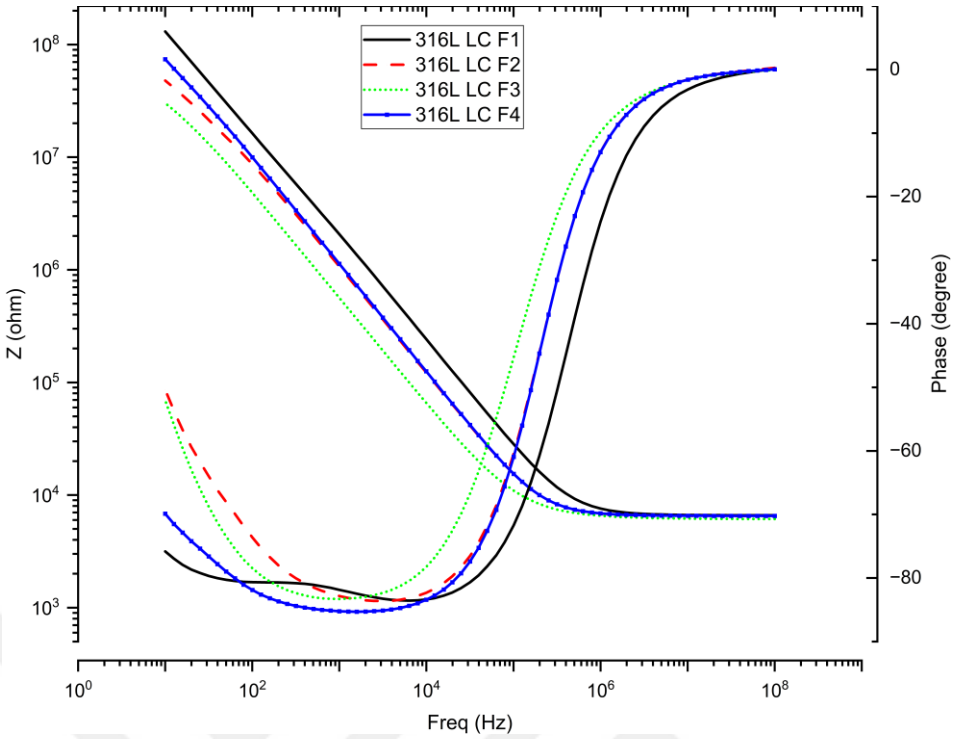
Şekil 4.10: DED 316L F2 numunesine ait EIS ile elde edilen Bode diyagramı.



Şekil 4.11: DED 316L F3 numunesine ait EIS ile elde edilen Bode diyagramı.



Şekil 4.12: DED 316L F4 numunesine ait EIS ile elde edilen Bode diyagramı.



Şekil 4.13: DED 316L F1, F2, F3 ve F4 numunesine ait Bode diyagramları.

EIS testleri ile oluşturulan Bode diyagramlarından elde edilen veriler karşılaştırma amacıyla Tablo 4.5'te verilmiştir. Elde edilen veriler, DED yöntemiyle üretilen numunelerin standart 316L çeliğe kıyasla belirgin biçimde daha yüksek yük transfer direncine (Rp) ve dolayısıyla daha düşük korozyon hızına (CR) sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle DED 316L F1 numunesi, Rp = 8,07 × 10^5 Ω·cm² ve CR = 0,015 mpy değerleriyle en yüksek empedans ve en düşük korozyon hızını göstermiştir. Bu durum, numunenin yüzeyinde oldukça yoğun, homojen ve kararlı bir pasif film tabakasının oluştuğunu ortaya koymaktadır. Buna karşın DED 316L F3 numunesinde Rp değeri 5,48 × 10^4 Ω·cm² olup, nispeten daha düşük bir korozyon direncine karşılık gelmektedir. Bu farkın, F3 numunesinde gözlenen mikro gözeneklilik ve yüzey düzensizliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. DED 316L F4 numunesi ise Rp = 2,28 × 10^5 Ω·cm² ve CR = 0,051 mpy değerleriyle yüksek bir korozyon direnci sergilemiş, bu da DED parametre optimizasyonunun pasif film oluşumunu olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. EIS verileri kullanılarak yapılan karşılaştırmalı analiz genel olarak şu sıralamayı ortaya koymuştur:

Korozyon direnci sıralaması: DED 316L F1 > DED 316L F4 > DED 316L F2 > DED 316L F 3 > Standart 316L F3 > Standart 316L F2 > Standart 316L F1

α parametresinin tüm numunelerde 0,93–0,95 aralığında olması, yüzeylerdeki pasif tabakanın yüksek kapasitif özellik taşıdığını ve sürekliliğini koruduğunu göstermektedir. Sonuç olarak EIS bulguları, DED yöntemiyle üretilen 316L numunelerin klasik üretim yöntemlerine göre daha dayanıklı pasif film oluşturduğunu ve bu sayede korozyon direncinin önemli ölçüde arttığını açıkça ortaya koymaktadır.

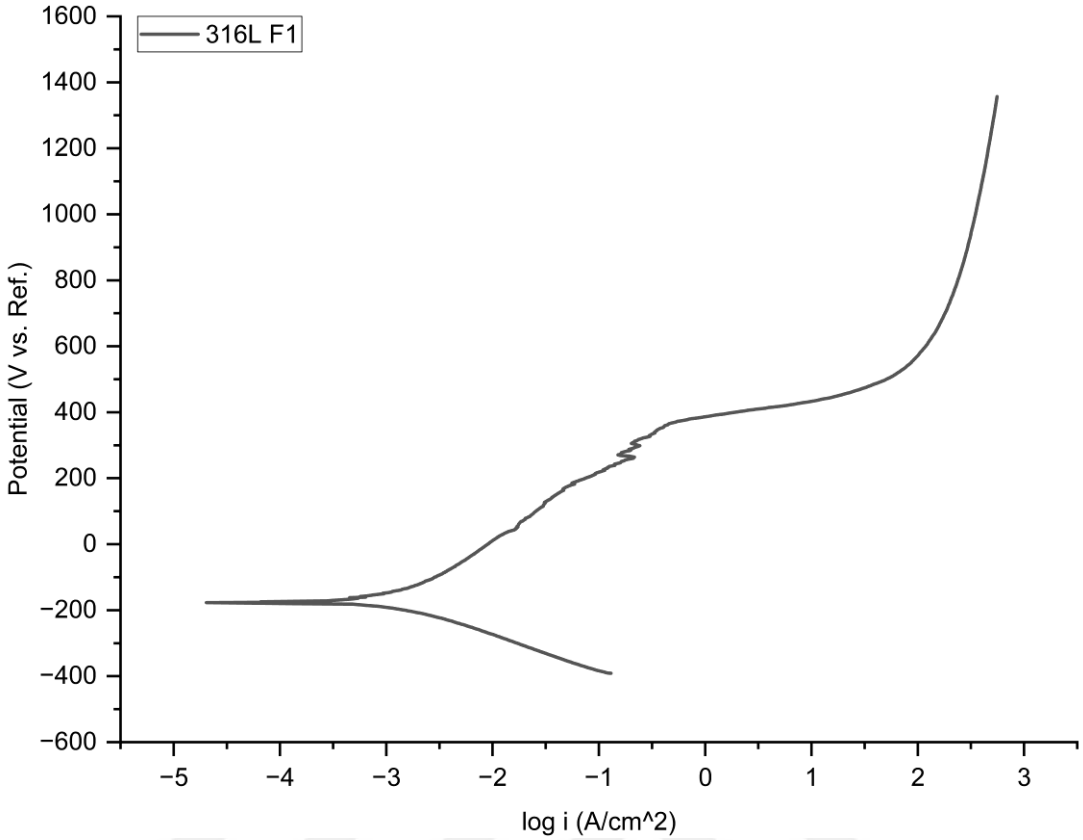
Tablo 4.5: Standart ve DED yöntemiyle üretilmiş 316L numunelerine ait EIS test sonuçları.

Numune	Rp (Ω·cm²)	Ru (Ω·cm²)	Yo (S·s^a)	α	CR (mpy)	Icorr (nA)
316L F1	2.29×10^{4}	2.12	6.82×10^{-4}	0.93	0.511	1.13
316L F2	2.38×10^{4}	2.21	5.71×10^{-4}	0.93	0.492	1.09
316L F3	4.88×10^{4}	1.93	6.45×10^{-4}	0.94	0.240	0.53
DED 316L F1	8.07×10^{5}	6.56	9.26×10^{-5}	0.93	0.015	0.032
DED 316L F2	7.19×10^{4}	6.48	1.79×10^{-4}	0.93	0.163	0.36
DED 316L F3	5.48×10^{4}	6.29	3.23×10^{-4}	0.93	0.214	0.47
DED 316L F4	2.28×10^{5}	6.54	1.59×10^{-4}	0.95	0.051	0.11

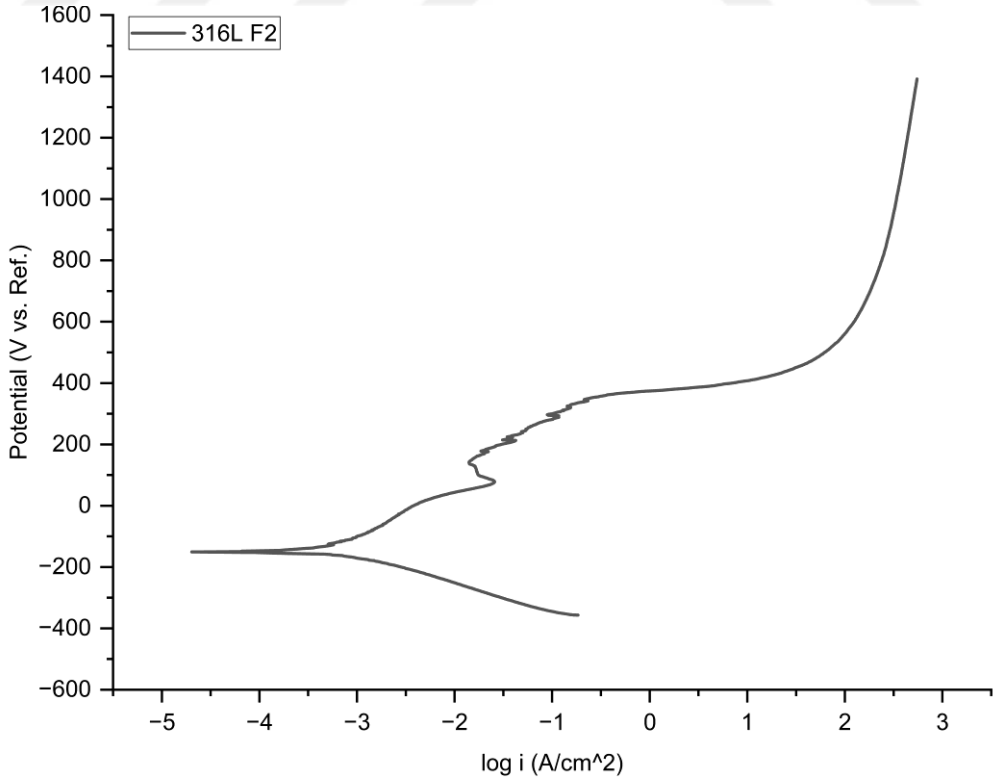
4.2.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Test Sonuçları

316L paslanmaz çelik numunelerinin korozyon davranışlarının değerlendirilmesinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testlerinin ardından, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler; 0,5 M NaCl çözeltisi içinde, oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) ve 1 mV/s tarama hızında yapılmıştır. Elde edilen Tafel eğrileri ve karakteristik elektrokimyasal parametreler (Ecorr, Icorr, βa, βc, CR) değerlendirilmiştir.

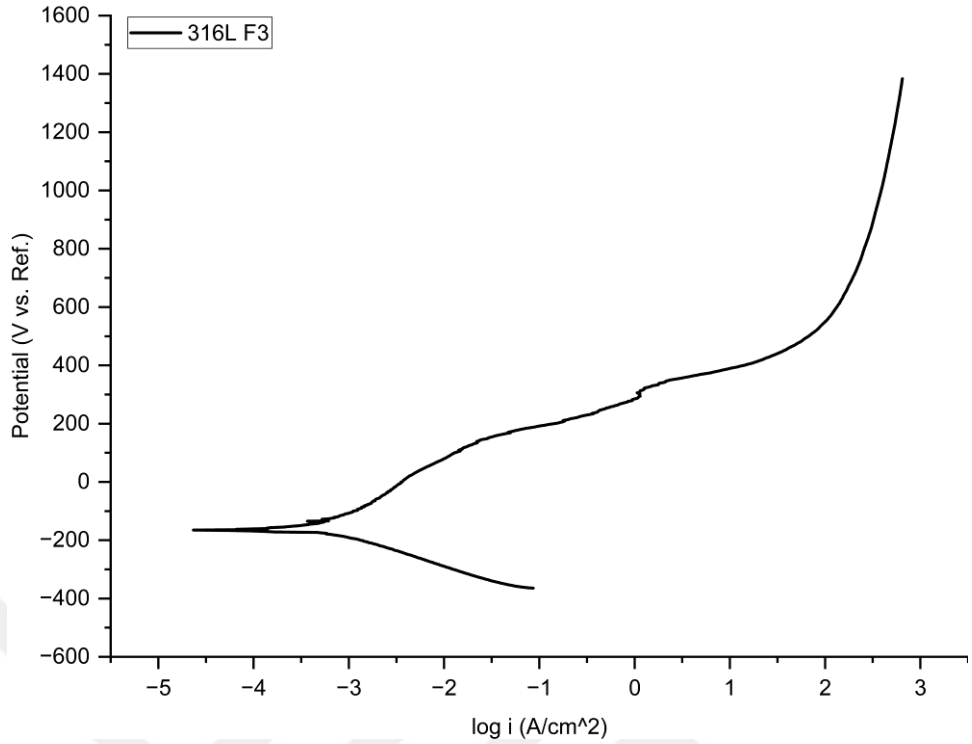
Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'de sırasıyla standart 316L F1, F2 ve F3 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Şekil 4.17'da tüm standart numunelerin karşılaştırmalı potansiyodinamik polarizasyon eğrileri görülmektedir. Tüm standart numuneler, yaklaşık –150 ila –200 mV (vs, Ref) aralığında yer alan korozyon potansiyelleriyle (Ecorr) tipik bir pasif davranış sergilemiştir.



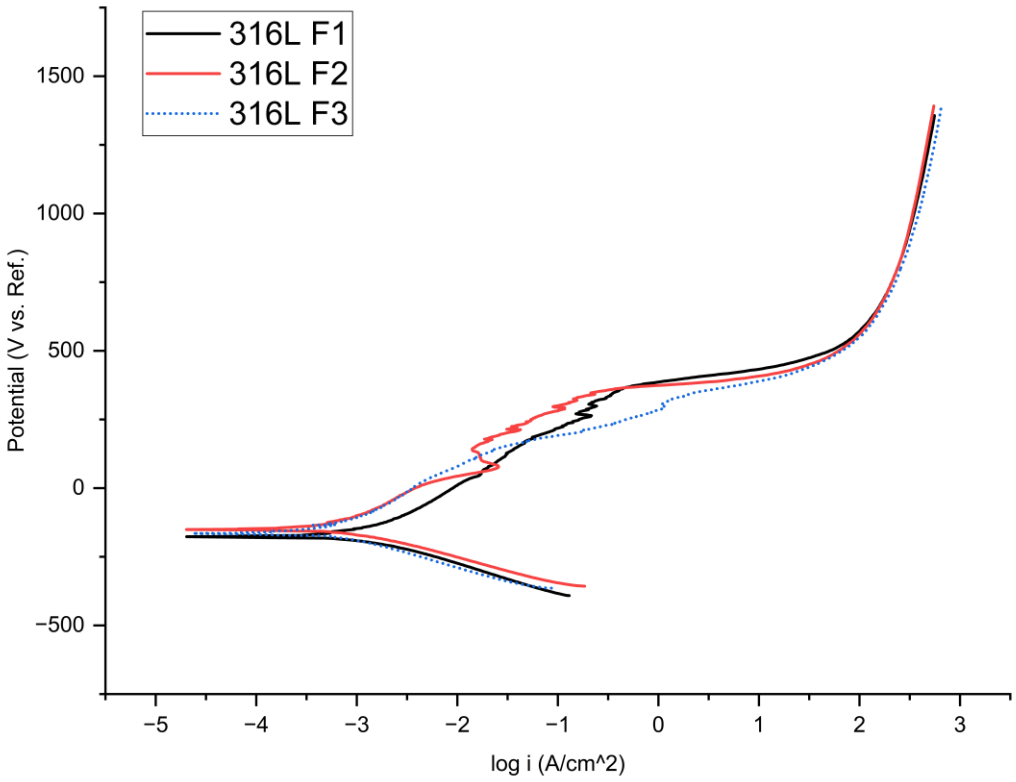
Şekil 4.14: Standart 316L F1 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.



Şekil 4.15: Standart 316L F2 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.



Şekil 4.16: Standart 316L F3 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.



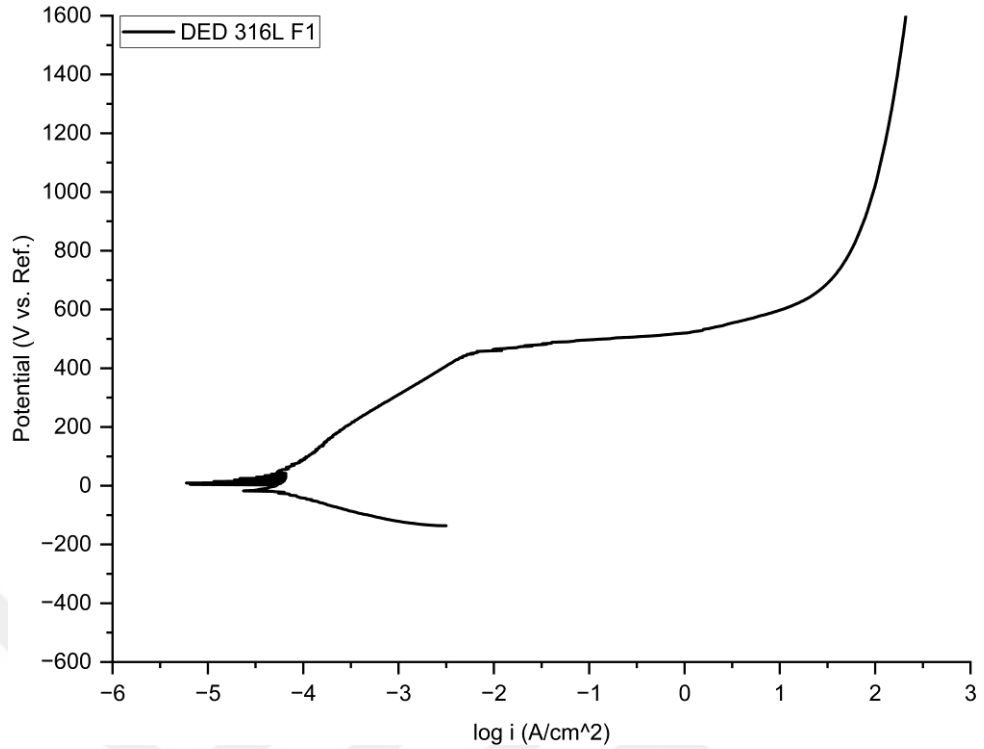
Şekil 4.17: Standart 316L F1, F2 ve F3 numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen veriler karşılaştırma amacıyla Tablo 4.6'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, standart 316L F1 numunesinin korozyon potansiyeli –177 mV, korozyon akım yoğunluğu (Icorr) ise 667 nA'dır. Standart 316L F2 numunesi daha pozitif bir Ecorr (–150 mV) göstermesine rağmen, Icorr değeri (1,25 μA) daha yüksek olup, bu durum daha hızlı bir korozyon hızına (0,077 mpy) işaret etmektedir. Buna karşın standart 316L F3 numunesi, daha düşük Icorr ve CR değerleriyle (yaklaşık 0,03–0,04 mpy) en yüksek korozyon direncini göstermiştir, Bu eğilim, EIS sonuçlarında da gözlemlenen yüksek empedans değerleriyle tutarlıdır. Standart 316L numunelerde pasif bölgenin 0–600 mV aralığında sürdüğü görülmüştür. Bu durum, yüzeyde kararlı bir pasif oksit tabakasının oluştuğunu, ancak belirli bir potansiyelin üzerinde lokal pitting (çukurcuk) oluşumlarının başlayabileceğini göstermektedir.

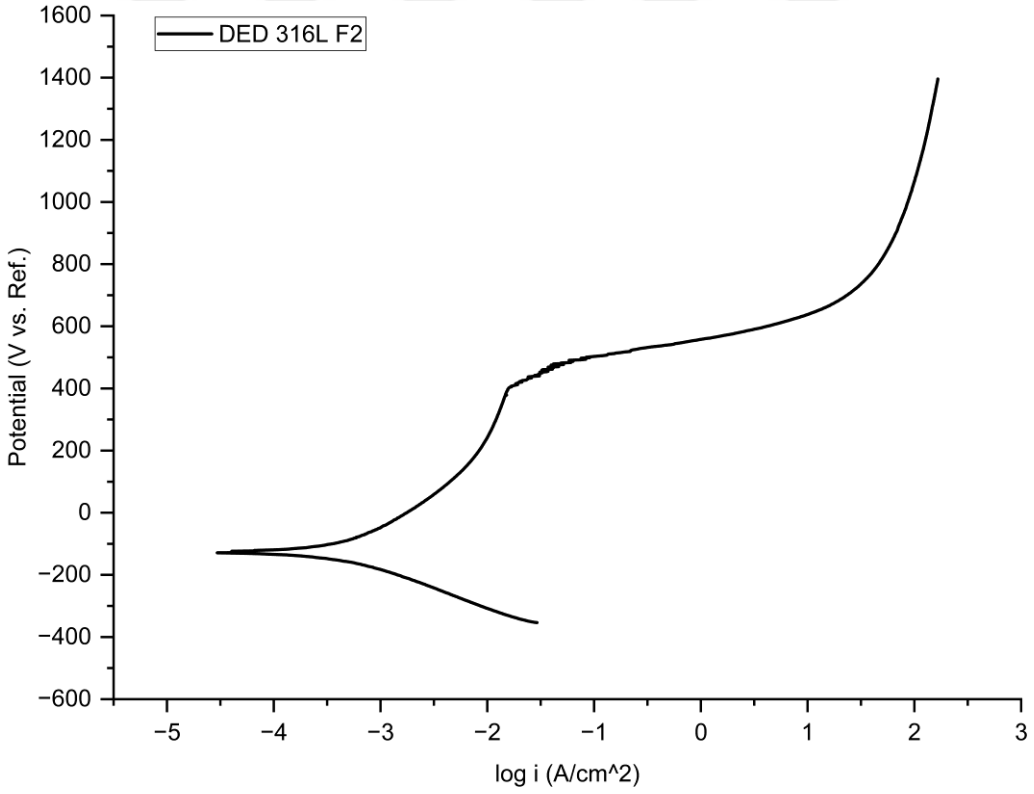
Tablo 4.6: Standart 316L numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.

Numune	Ecorr, (mV)	Icorr, (nA)	Ba, (V/decade?)	Bc, (V/decade?)	CR, (mpy)
Standart 316L F1	–177	667	0,1187	0,0498	0,041
Standart 316L F2	–150	1250	1,157	0,0947	0,077
Standart 316L F3	–162	543	0,113	0,047	0,032

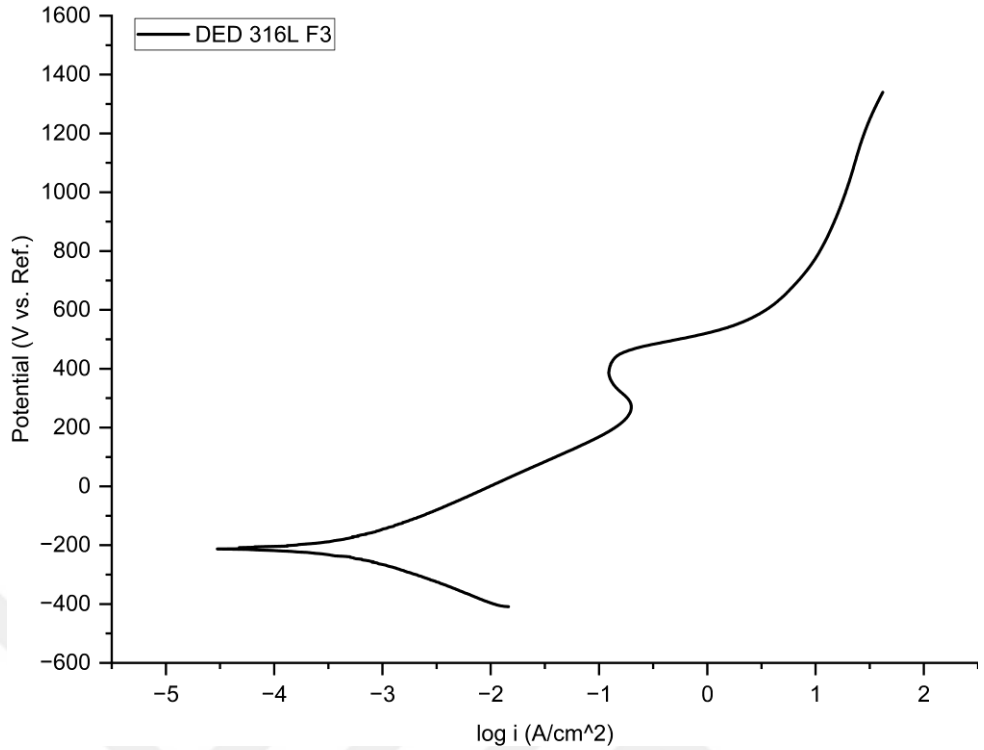
Şekil 4.18, 4.19, 4.20 ve 4.21'de sırasıyla DED 316L F1, F2, F3ve F4 numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Şekil 4.22'de tüm DED ile üretilen numunelerin karşılaştırmalı potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmektedir. Tüm numunelerde, düşük akım yoğunluğu bölgesinde belirgin bir pasif plato gözlemlenmiştir. Bu durum, DED 316L çeliklerin kararlı ve kompakt bir pasif tabaka oluşturduğunu göstermektedir.



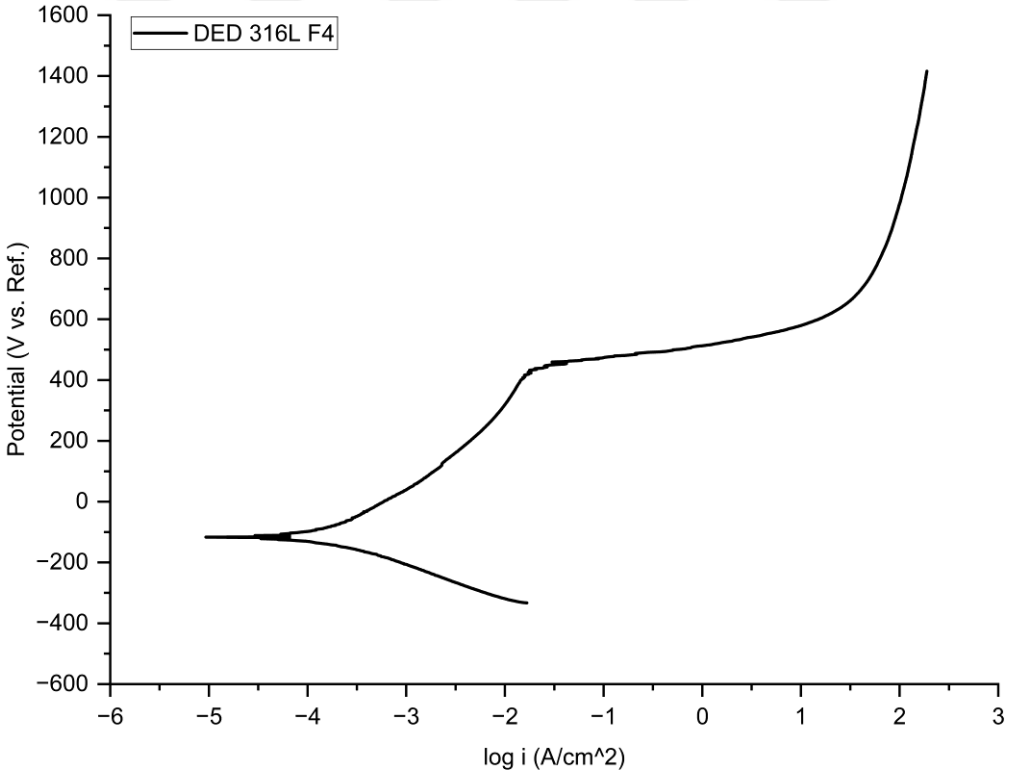
Şekil 4.18: DED 316L F1 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.



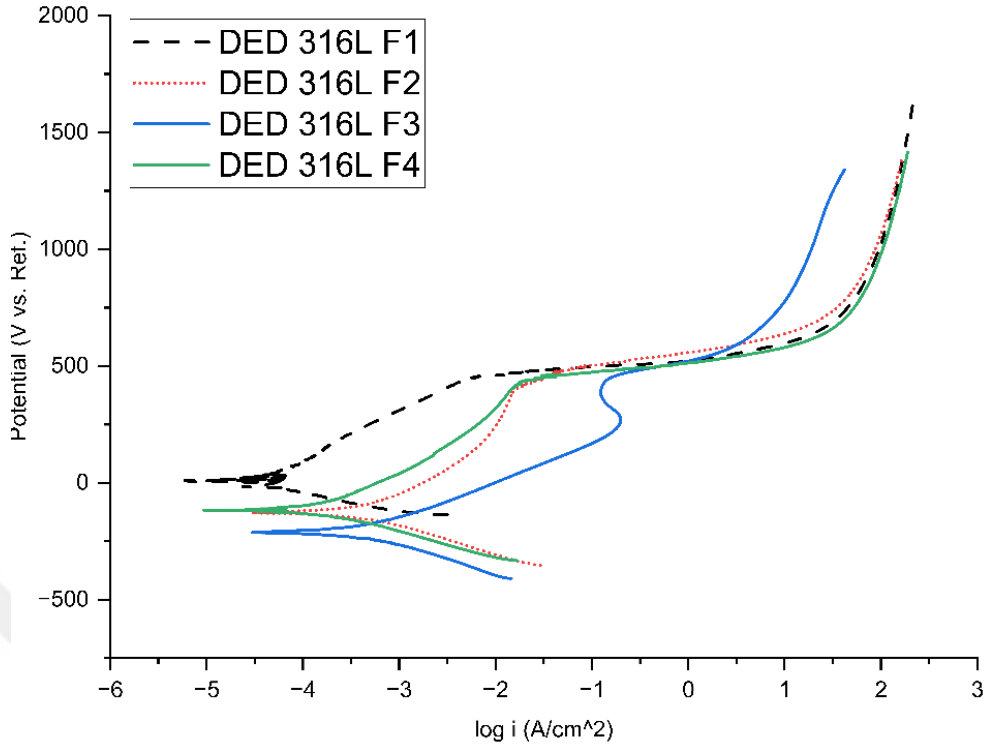
Şekil 4.19: DED 316L F2 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.



Şekil 4.20: DED 316L F3 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.



Şekil 4.21: DED 316L F4 numunesine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.



Şekil 4.22: DED 316L F1, F2, F3 ve F4 numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

DED 316L numunelerine ait Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen veriler karşılaştırma amacıyla Tablo 4.4'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara incelendiğinde, DED 316L F1 numunesi en pozitif korozyon potansiyeline (–6,35 mV) ve en düşük korozyon akım yoğunluğuna (27,2 nA) sahiptir, bu numunenin korozyon hızı 0,007 mpy olup, test edilen tüm numuneler arasında en yüksek korozyon direncini göstermektedir. DED 316L F2 numunesi, –127 mV korozyon potansiyeline ve 697 nA I_{corr} değerine sahip olup, korozyon hızı 0,171 mpy ile diğer DED numunelere kıyasla daha düşük bir dayanım sergilemiştir. DED 316L F3 ve DED 316L F4 numuneleri sırasıyla 0,086 mpy ve 0,067 mpy korozyon hızlarıyla orta düzeyde direnç göstermiştir, DED 316L F4 numunesinin F2'ye göre daha düşük I_{corr} değeri, üretim parametrelerinin (örneğin lazer gücü ve tarama hızı) mikro yapı homojenliğine olan etkisini vurgulamaktadır.

Tablo 4.7: DED 316L numunelerine ait potansiyodinamik polarizasyon test sonuçları.

Numune	E_{corr}, (mV)	I_{corr}, (nA)	B_a, (V/nokta?)	B_c, (V/nokta?)	CR, (mpy)
DED 316L F1	–6,35	27,2	0,1739	0,0717	0,007
DED 316L F2	–127	697	0,3648	0,1645	0,171
DED 316L F3	–211	349	0,1373	0,0976	0,086
DED 316L F4	–118	274	0,5864	0,1273	0,067

Standart ve DED numunelerin polarizasyon eğrilerinin genel karşılaştırması, DED yöntemiyle üretilen numunelerin açık şekilde daha pozitif Ecorr ve daha düşük Icorr değerlerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, DED numunelerinde oluşan yoğun ve sürekli pasif film tabakasının klorür iyonlarının penetrasyonuna karşı daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. Özellikle DED 316L F1 numunesi, en düşük korozyon hızına sahip olup, pasif film stabilitesinin ve elektrokimyasal dayanımının en yüksek olduğu numune olarak öne çıkmaktadır. Standart numunelerle kıyaslandığında, DED yöntemiyle üretilmiş numunelerin genel olarak 5 ila 10 kat daha düşük korozyon hızlarına sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, EIS analizlerinde gözlemlenen yüksek yük transfer dirençleriyle (Rp) güçlü bir korelasyon göstermektedir.

Potansiyodinamik polarizasyon test sonuçlarına göre standart numunelerle birlikte genel sıralama şu şekildedir:

DED 316L F1 > DED 316L F4 > DED 316L F3 > DED 316L F2 >Standart 316L F3 > Standart 316L F1 > Standart 316L F2

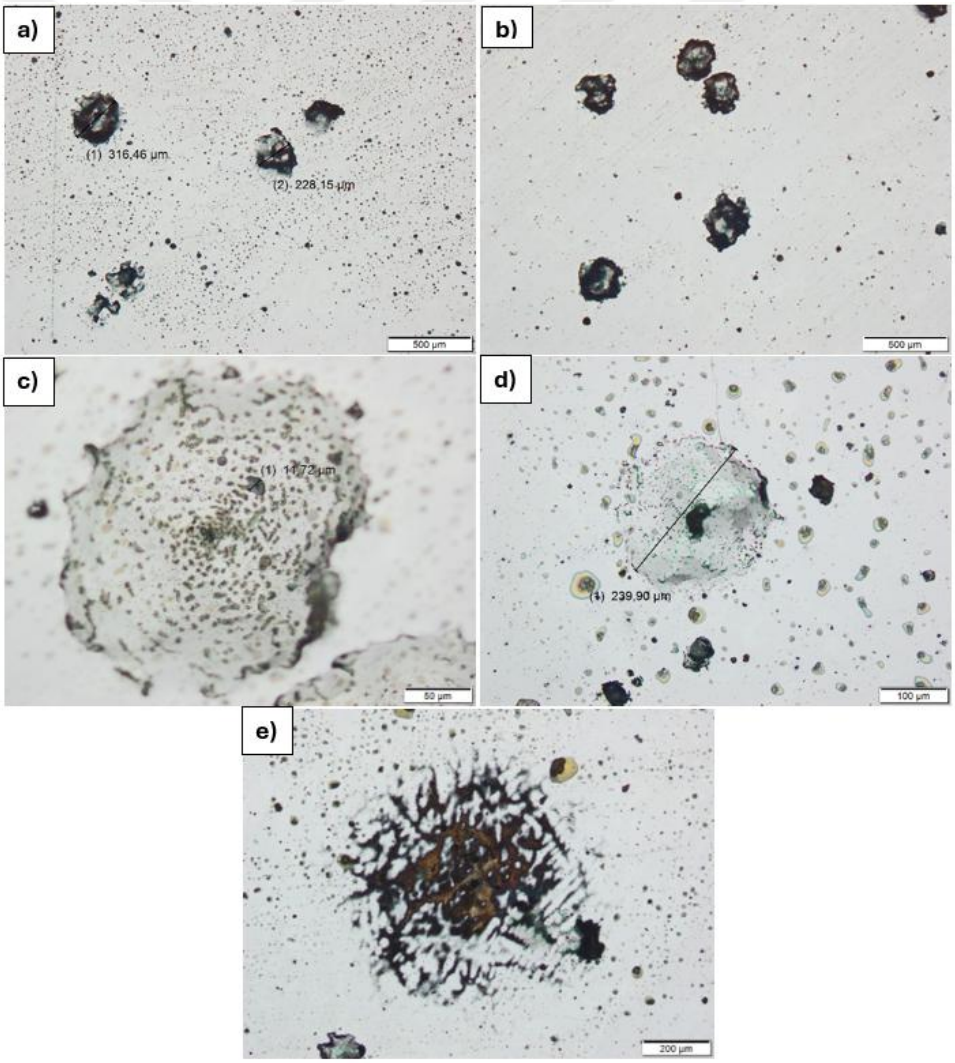
Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları, DED 316L çeliklerin daha düşük korozyon akım yoğunluğu (Icorr) ve daha pozitif korozyon potansiyeli (E_{corr}) göstermesi nedeniyle standart numunelere kıyasla daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular, EIS sonuçlarında belirlenen yüksek R_p değerleriyle uyumlu olup, DED sürecinin oluşturduğu homojen mikro yapı, düşük porozite ve ince taneli yüzey morfolojisinin korozyon

direncini artırdığını göstermektedir. Sonuç olarak, özellikle DED 316L F1 numunesinde hem en düşük korozyon hızı hem de en yüksek pasif film kararlılığı ile öne çıkmış ve bu yöntemle elde edilen malzemelerin korozyon dayanımı açısından endüstriyel uygulamalarda üstün performans gösterebileceği sonucuna varılmıştır.

4.3. Korozyon Sonrası Mikroyapı Görüntüleri

4.3.1. Optik Mikroskop Görüntüleri

Korozyon testi sonrasında standart 316L F1 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop ile incelenmesinde farklı bölgelerden alınan görüntüler Şekil 4.23'te verilmiştir. Görüntüler parlak alan konfigürasyonunda, parlatılmış yüzey üzerinde alınmış olup her karede ölçek çubukları (500 µm, 200 µm, 100 µm ve 50 µm) referans olarak kullanılmıştır



Şekil 4.23: Korozyon testi sonrasında standart 316L F1 numunesine ait yüzey optik mikroskop görüntüleri.

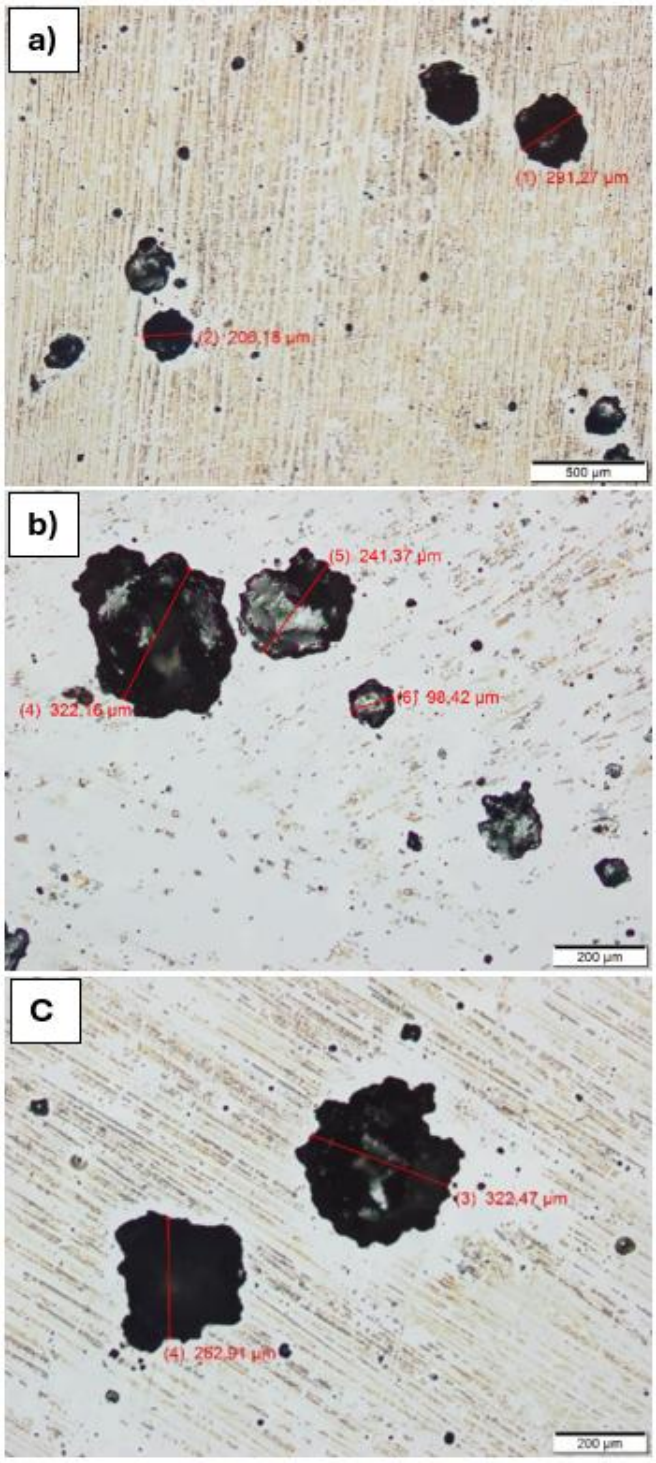
Geniş alan görüntülerinde yüzey üzerinde dağınık dağılımlı makro pitler ile bunların etrafına yayılmış yüksek yoğunlukta mikro-oyuklar görülmektedir. Makro pitler çoğunlukla dairesel/oval ağızlıdır ve ağız kenarlarında koyu renkli korozyon ürünü birikimleri mevcuttur. Ölçüm anotasyonları büyük çukurların karakteristik boyutlarını 316,46 µm ve 228,15 µm olarak vermektedir. Bu değerler, test koşullarında istikrarlı pit büyümesinin gerçekleştiğine işaret etmektedir. Alan genelindeki ince doğrusal izler polisaj çizgileri olup, pitlerin bu izlere zorunlu bir hiza göstermediği; dolayısıyla çukurcuk başlangıcının belirgin bir yöndesel tercihten ziyade yerel kusurlarla ilişkili olduğu değerlendirilmiştir.

Orta büyütmedeki karede ((Şekil 4.23-d) tipik bir pitin ağız çapının ≈239,90 µm olduğu görülmekte; pit çevresinde yarı saydam/renkli halkalar ve düzensiz kenar morfolojisi, pasif filmin yerel kopması ve tekrar oluşmasıyla uyumlu metastabil–stabil geçiş davranışını düşündürmektedir. Pit içi ve çevresindeki ince partikül birikimleri, yerel çözünme sırasında oluşan oksit/hidroksit kökenli korozyon ürünlerinin yeniden çökelmesiyle ilişkilendirilebilir. Yüksek büyütmedeki yakın plan (Şekil 4.23-c) pit içi mikromorfolojiyi ortaya koymaktadır. Pit tabanında ve duvarlarda ~10–15 µm mertebesinde parçacıklı birikimler (örnek ölçüm: 11,72 µm) ve adacıklar halinde dizilimler izlenmektedir. Bu doku, agresif ortamın pit içinde tutulmasını kolaylaştıran yarı-gözenekli korozyon ürünü kapakçıklarının (lacy cover-benzeri) varlığına işaret edebilir; söz konusu kapakçıkların kısmi çökmesi pit ağzında düzensiz kenar geometrisiyle sonuçlanmaktadır.

Genel olarak, standart 316L F1 numunesi korozyon sonrası dönemde iki ölçekli bir hasar karakteri sergilemektedir: (i) 200–320 µm aralığında, belirgin korozyon ürünü kenarlarına sahip makro pitler ve (ii) yüzeye homojen biçimde dağılmış, birkaç–onlarca mikrometre mertebesinde mikro-oyuk popülasyonu. Bu morfoloji, klorürlü ortamlarda 316L çelikler için beklenen çukurcuk korozyonu davranışıyla tutarlıdır. Pitlerin ağız geometrisi ve çevresel ürün birikimleri, yerel pasif filmin tekrarlı kırılma–repasivasyon süreçlerinden geçtiğini; buna rağmen çukurcukların belirgin bir doğrultu anizotropisi göstermediğini ortaya koymaktadır. Sonuçlar, elektro-kimyasal verilerle birlikte değerlendirildiğinde F1 numunesinde sınırlı sayıda ancak nispeten büyük pitler ile yüksek yoğunlukta mikro-pitlerin birlikte var olduğunu ve korozyon şiddetinin lokalde yoğunlaşarak ilerlediğini göstermektedir.

Korozyon testi sonrasında standart 316L F2 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop ile incelenmesinde farklı bölgelerden alınan görüntüler Şekil 4.24'te verilmiştir.

Görüntüler parlak alan (brightfield) konfigürasyonunda alınmış olup ilgili karelerdeki ölçek çubukları 500 µm ve 200 µm'dir. Her üç görüntüde de numune hazırlığına ait paralel polisaj izleri belirgindir.



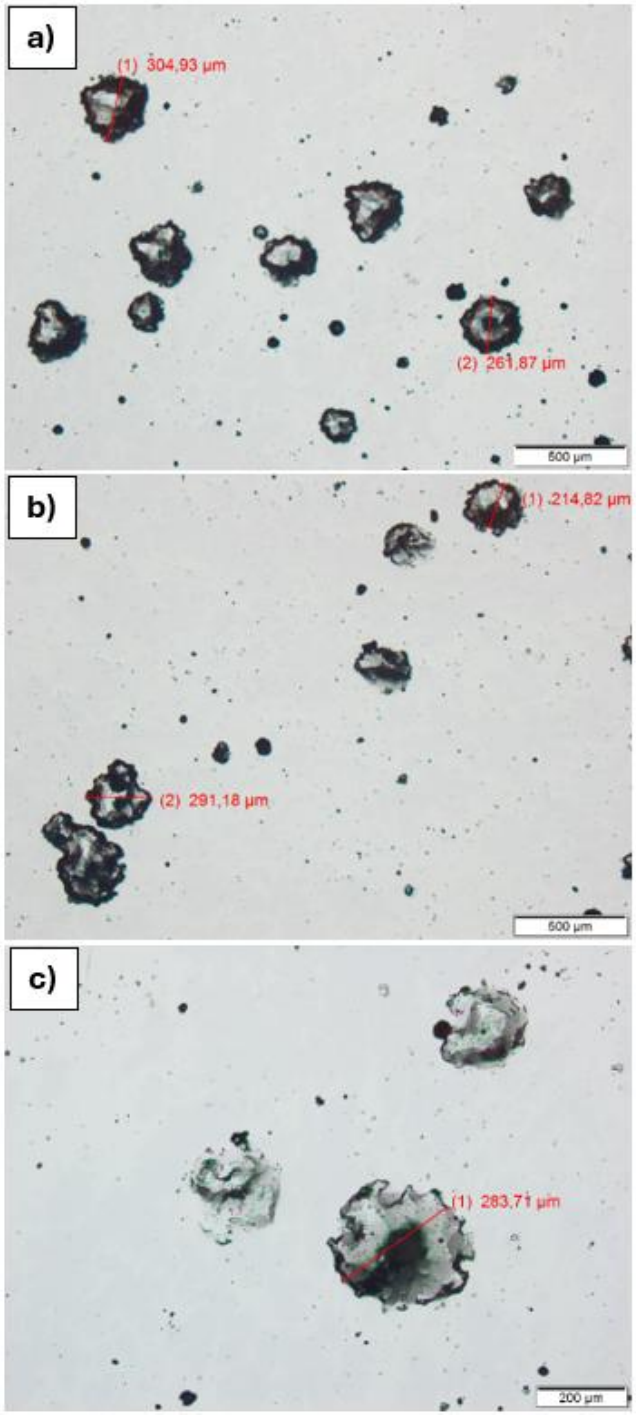
Şekil 4.24: Korozyon testi sonrasında standart 316L F2 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri.

Geniş alan görünümünde (Şekil 4.24-a) yüzey üzerinde makro boyutlu pitler ile bunların çevresine dağılmış yüksek yoğunlukta mikro-oyuklar gözlenmektedir. Makro pitlerin ağız geometrisi çoğunlukla dairesel/oval olup, kenarlarda koyu renkli korozyon ürünü birikimleri seçilmektedir. Pitlerin konumlarının polisaj izleriyle belirgin bir doğrultu bağı göstermemesi, başlangıcın iz kaynaklı çiziklerden ziyade yerel pasif film kırılmaları ve/veya mikrometrik kusurlarla ilişkili olabileceğini düşündürmektedir.

Daha yüksek büyütmelerde (Şekil 4.24-b ve c) pit morfolojisi ve boyut dağılımı ayrıntılanmıştır. Ölçümlere göre büyük çukurların karakteristik boyutları 322,47 µm ve 262,91 µm (Şekil 4.24-c), yine başka bir alanda 322,16 µm, 241,37 µm ve 98,42 µm (Şekil 4.24-b) olarak belirlenmiştir. Pit kenarlarında düzensiz, yığışık korozyon ürünü "kapakçıkları" ve iç bölgelerde yarı saydam ürün adacıkları tipiktir; bu doku, klorürlü ortamda metastabil–stabil pit evrimi ile uyumludur. Büyük pitlerin çevresinde yer yer mikro-pit kümeleri gözlenmekte, bu kümelenme lokal kimyasal/elektriksel alan etkileri ve pit içinden difüze olan agresif türlerin çevredeki pasif filmi zayıflatması ile açıklanabilir.

Toplam olarak Standart 316L F2 numunesi, korozyon sonrası dönemde iki ölçekli hasar karakteri sergilemektedir: (i) ~200–330 µm aralığında, belirgin ürün kenarlarına sahip makro pitler ve (ii) yüzey boyunca homojen dağılımlı mikro-oyuk popülasyonu. Pitlerin belirgin yönlenme göstermemesi ve polisaj izlerinden bağımsız konumlanmaları, saldırının noktacık başlangıçlı ve yerel pasif film zayıflaması kontrollü olduğunu işaret etmektedir. Bu bulgular, 316L paslanmaz çeliklerin klorürlü ortamda beklenen çukurcuk korozyonu davranışıyla uyumlu olup, elektro-kimyasal sonuçlarla birlikte değerlendirildiğinde standart 316L F2 için sınırlı sayıda ancak büyük pitlerin yanı sıra yaygın mikro-pitlenme eğiliminin varlığına işaret etmektedir.

Korozyon testi sonrasında standart 316L F3 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop ile incelenmesinde farklı bölgelerden alınan görüntüler Şekil 4.25'te verilmiştir. Görüntüler parlak alan konfigürasyonunda olup, ölçek çubukları 500 µm ve 200 µm olarak kullanılmıştır.



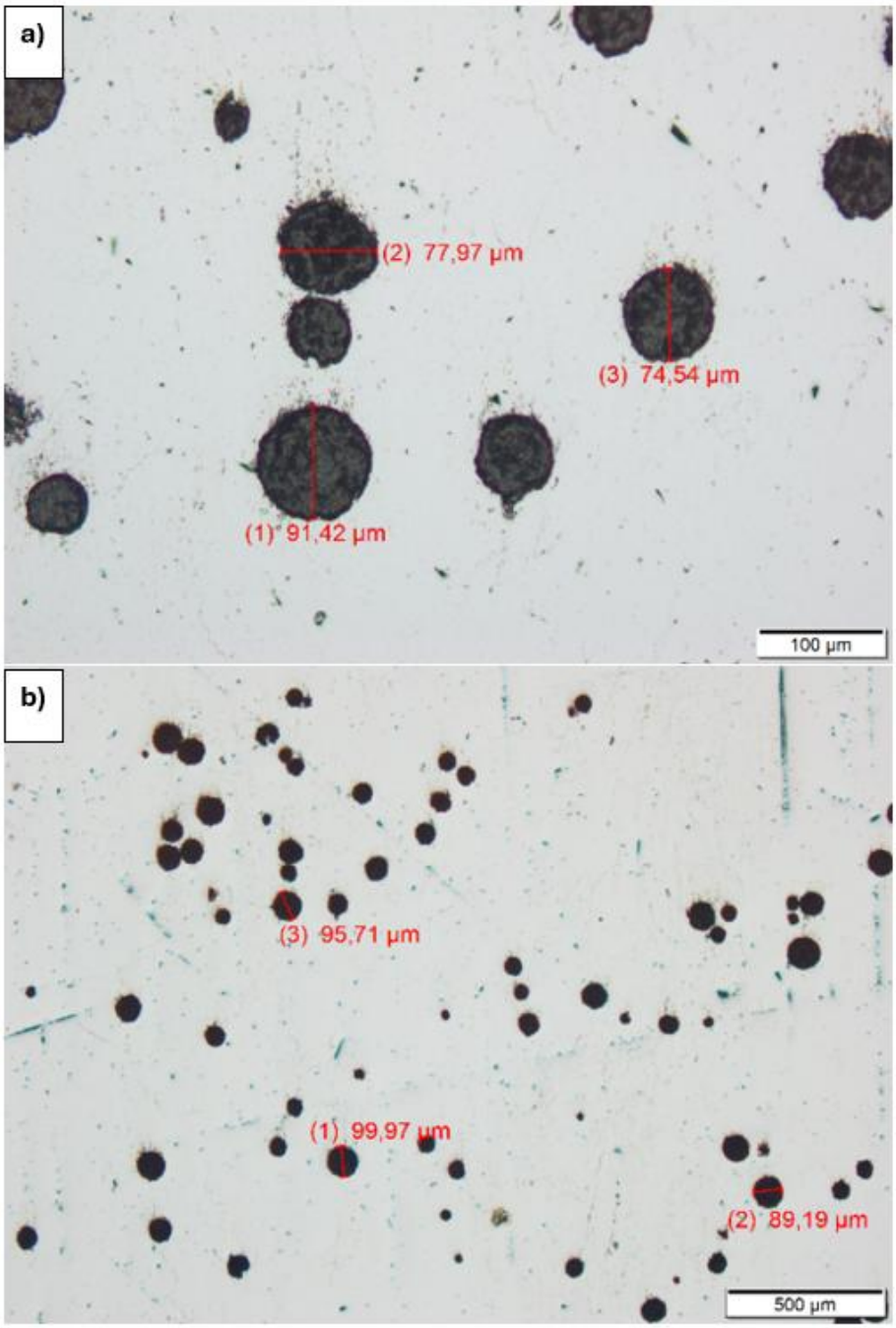
Şekil 4.25: Korozyon testi sonrasında standart 316L F3 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri.

Geniş alan görünümünde Şekil 4.25-a ve b yüzeyde dağınık dağılımlı makro pitler ve bunların çevresine yayılmış yüksek yoğunluklu mikro-oyuklar gözlenmektedir. Anotasyonlara göre karakteristik pit boyutları Şekil 4.25-b'ye göre 214,82 µm ve 291,18 µm'dir. Pit ağızları çoğunlukla dairesel/oval olup kenar bölgelerinde koyu renkli korozyon ürünü birikimleri mevcuttur. Mikro-oyukların alan geneline homojen yayılımı, pasif filmin yerel kırılma–

repasivasyon döngülerine maruz kaldığını düşündürmektedir. Orta büyütmede (Şekil 4.25-c) tipik bir pitin 283,71 µm mertebesinde olduğu ve ağız kenarlarının tırtıklı/loblu bir geometri sergilediği görülmektedir. Pit duvarlarında ve ağzına yakın bölgelerde yarı saydam korozyon ürünü adacıkları seçilmektedir; bu doku, klorürlü ortamda oluşan metastabil pitlerin zamanla stabil hale geçişi sırasında gelişen "kapakçık" benzeri yapılarla uyumludur. Pit çevresindeki mikro-pit kümelenmeleri, pit içinden difüze olan agresif türlerin (Cl^- vb.) yakın çevrede pasif filmi zayıflatmasına bağlanabilir. Diğer geniş alan karesinde (Şekil 4.25-a) makro pitlerin boyut aralığı ve morfolojik çeşitliliği netleşmektedir. Ölçülen değerler (1) 304,93 µm ve (2) 261,87 µm olup, pitlerin çoğunda düzensiz/loblu kenar gelişimi ve ağız çevresinde korozyon ürünü halkaları belirgindir. Pitlerin konumlarının belirgin bir doğrultu anizotropisi göstermemesi, saldırının polisaj izleri ya da çiziklerden ziyade noktacık-heterojenlik kaynaklı olarak başladığını ve yayıldığını göstermektedir.

Sonuç olarak, Standart 316L F3 numunesi korozyon sonrası dönemde iki ölçekli hasar karakteri sergilemektedir: (i) ~210–305 µm aralığında, belirgin ürün birikimli makro pitler ve (ii) yüzey boyunca yaygın mikro-oyuk popülasyonu. Pit kenarlarındaki loblu geometri ve iç bölgelerdeki ürün adacıkları, yerel pasif film kırılması–repasivasyon süreçlerinin tekrarlandığını ve saldırının çukurcuk korozyonu mekanizmasıyla ilerlediğini göstermektedir. Bu bulgular, makro pit sayısının sınırlı fakat boyutlarının büyük; mikro-pit yoğunluğunun ise yüksek olduğunu, dolayısıyla korozyon hasarının lokal olarak yoğunlaştığını ortaya koymaktadır.

Korozyon testi sonrasında DED 316L F1 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop ile incelenmesinde farklı bölgelerden alınan görüntüler Şekil 4.26'da verilmiştir. Görüntüler parlak alan konfigürasyonunda olup, ölçek çubukları 100 µm ve 500 µm olarak kullanılmıştır. Yüzeyde numune hazırlığına ait ince polisaj izleri seçilmekle birlikte korozyon morfolojisi üzerinde belirgin bir yönlenme etkisi gözlenmemiştir.



Şekil 4.26: Korozyon testi sonrasında DED 316L F1 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri.

Geniş alan görünümünde (Şekil 4.26-a) yüzey boyunca yüksek yoğunluklu, dairesel/yarı-dairesel pitlerin homojen dağıldığı görülmektedir. Tipik pit boyutları; 99,97 µm, 89,19 µm ve 95,71 µm olarak ölçülmüştür. Pit ağızları belirgin şekilde yuvarlak ve düzgün kenarlı olup, çevrelerinde ince koyu renkli korozyon ürünü halkaları izlenmektedir. Pitlerin konumları polisaj çizgileriyle belirgin bir hiza göstermemekte; bu durum başlatıcı kusurların iz

çiziklerinden ziyade yerel pasif film zayıflaması ve/veya mikrometrik yüzey kusurlarıyla ilişkili olabileceğini düşündürmektedir.

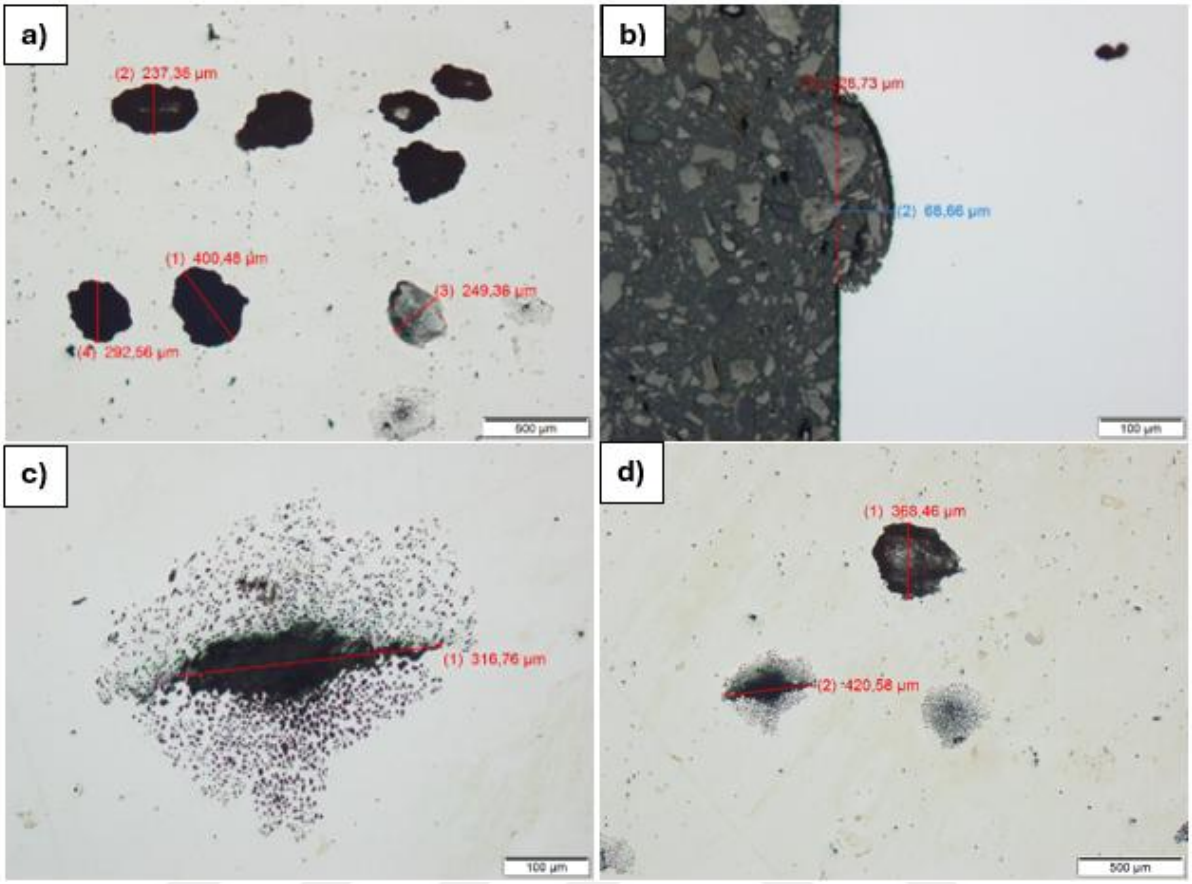
Yüksek büyütmede (Şekil 4.26-b) pit içi doku ve boyut dağılımı ayrıntılanmıştır. Seçili pitlerde karakteristik boyutlar (1) 91,42 µm, (2) 77,97 µm ve (3) 74,54 µm değerlerindedir. Pitlerin çoğu simetrik ve neredeyse eş-eksensel bir geometri sergilemekte; ağız kenarlarında ince, sürekli ürün halkaları, taban ve duvarlarda ise granüler/danecikli ürün birikimi gözlenmektedir. Kenar tırtıklanmasının sınırlı olması ve belirgin "undercut/loblu" gelişimin görülmemesi, pitlerin stabil fakat yanlara doğru aşırı ilerlememiş bir evreyi işaret etmektedir. Büyük pitlerin yakın çevresinde küçük mikro-pit kümeleri yer yer seçilmekte; bu kümelenme, pit içinden difüze olan agresif türlerin çevredeki pasif filmi zayıflatmasıyla tutarlıdır.

Genel olarak, DED 316L F1 numunesi korozyon sonrası dönemde şu özelliklerle tanımlanabilir:

- ~75–100 µm aralığında yoğun, dairesel pit popülasyonu varlığı mevcuttur,
- Pit ağızlarında sürekli ürün halkaları ve tabanda granüler korozyon ürünü dokusu,
- Polisaj izlerinden bağımsız konumlanan ve belirgin yönlenme göstermeyen bölgeler vardır.

Tespit edilen morfoloji, klorürlü ortamlarda DED 316L çelikler için beklenen çukurcuk korozyonu mekanizmasıyla uyumludur. Dairesel ve nispeten tek-modlu boyut dağılımı, pitlerin çok sayıda fakat orta-küçük çaplı geliştiğini; buna karşılık aşırı oluklu ilerlemenin sınırlı kaldığını göstermektedir. Bulgular elektro-kimyasal sonuçlarla birlikte değerlendirildiğinde, DED 316L F1'in yüksek pit yoğunluğu ile karakterize olmakla birlikte pit boyutlarının makro seviyeye büyümeden stabil fazda tutulabildiğini işaret etmektedir.

Korozyon testi sonrasında DED 316L F2 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop ile incelenmesinde farklı bölgelerden alınan görüntüler Şekil 4.27'de verilmiştir. Görüntüler parlak alan konfigürasyonunda olup, ölçek çubukları 100 µm ve 500 µm olarak kullanılmıştır. Yüzeyde numune hazırlığına ait ince polisaj izleri seçilmekle birlikte korozyon morfolojisi üzerinde belirgin bir yönlenme etkisi gözlenmemiştir. Ayrıca Şekil 4.27-a'da kenar bölgesine ait ek bir görünümde verilmektedir.



Şekil 4.27: Korozyon testi sonrasında DED 316L F2 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri.

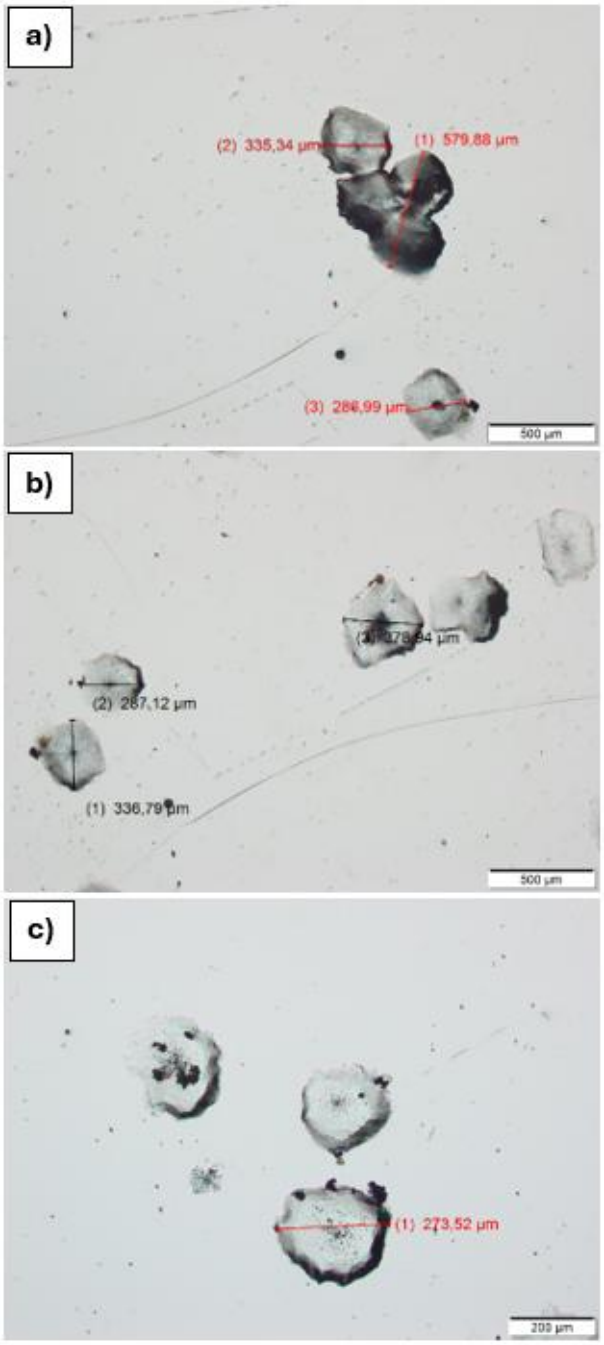
Geniş alan görüntülerinde (Şekil 4.27-a) yüzeye dağınık dağılımlı makro pitler hâkimdir. Anotasyonlara göre karakteristik boyutlar boyutları; 400,48 µm, 237,36 µm, 249,36 µm ve 292,56 µm olup, pit ağızları çoğunlukla dairesel/oval; kenar bölgelerinde koyu renkli korozyon ürünü birikimleri belirgindir. Büyük pitlerin yakın çevresinde mikro-pit kümeleri ve ince taneli ürün adacıkları izlenmektedir; bu durum, lokal kimyasal alan etkileri ve pit içinden difüze olan agresif türlerin (Cl^- vb.) çevredeki pasif filmi zayıflatması ile uyumludur.

Diğer geniş alan karesi (Şekil 4.27-c) pit morfolojisindeki çeşitliliği ortaya koymaktadır. Burada, 420,58 µm boyutlu uzamış/yarık tipli bir pit ile 368,46 µm çaplı düzensiz kenarlı bir pit seçilmektedir. Uzamış pitin çevresinde, pitten dışarıya doğru yayılan ince taneli ürün "dumanı" ve mikro-pit halo'su görülmekte, bu da yönlü ilerleme ve metastabil→stabil evrim sürecini düşündürmektedir. Yakın plan görünüm (Şekil 4.27-c) tipik bir yarık/slot-tip pitin ayrıntılarını göstermektedir. Pit 316,76 µm uzunluğunda olup, dar enine açıklık ve çevresinde yoğun mikro-pit bulutu ile karakterizedir. Ağız çevresindeki parçacıklı korozyon ürünü

dağılımı ve iki uca doğru belirginleşen “kuyruk” yapısı, yerel pasif filmin çizik/iz doğrultusunda kademeli kırılmasına ve pitin yönlü koalesansla büyümesine işaret eder. Kenar bölgesine ilişkin görüntüde (Şekil 4.27-b) numune sınırında yerleşik yarı-dairesel bir pit gözlenmektedir; pit yüksekliği 228,73 µm, ağız açıklığı ise ölçüm doğrultusunda 68,66 µm’dür. Kenar yakınındaki bu morfoloji, sınır bölgelerinde akış ve iyonik taşınım koşullarının farklılaşmasına bağlı lokal pasif film zayıflaması ile açıklanabilir.

Sonuç olarak DED 316L F2 numunesi korozyon sonrası dönemde (i) ~240–420 µm aralığında değişen boyutlarda, dairesel-oval ile yarık/uzamış geometriler arasında çeşitlilik gösteren makro pitler, (ii) büyük pitleri çevreleyen mikro-pit kümeleri ve (iii) pit kenarlarında koyu ürün halkaları ile granüler ürün adacıkları ile tanımlanmaktadır. Bazı pitlerde gözlenen belirgin yönlü uzama, yüzeydeki çizik/topografik izlerin veya DED kaynaklı mikro-yönlenmenin pit ilerlemesini kısmen yönlendirebildiğine işaret etmektedir. Toplam morfoloji, klorürlü ortamda DED 316L çelikler için beklenen çukurcuk korozyonu mekanizmasıyla uyumludur; makro pitlerin büyük boyutlara ulaşması, yerel pasif film kırılmasının stabil hale geldiğini ve büyümenin koalesans/yanlara doğru ilerleme ile sürdüğünü göstermektedir.

Korozyon testi sonrasında DED 316L F3 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop ile incelenmesinde farklı bölgelerden alınan görüntüler Şekil 4.28’de verilmiştir. Görüntüler parlak alan konfigürasyonunda olup, ölçek çubukları 200 µm ve 500 µm olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.28: Korozyon testi sonrasında DED 316L F3 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri.

Geniş alan görünümünde (Şekil 4.28-a) yüzeyde makro boyutlu pitlerin hâkim olduğu ve çevrelerine yayılan daha küçük pit/oyukların yer yer eşlik ettiği görülmektedir. Tipik ölçümler sırasıyla 336,79 µm, 287,12 µm ve 378,94 µm olup, pit ağızları düzensiz–loblu bir geometri sergilemektedir. Pit kenarlarında koyu renkli korozyon ürünü birikimleri ve iç bölgelerde açık gri tonlu ürün adacıkları seçilmektedir; bu doku, pasif filmin yerel kırılmasını takiben

metastabil → stabil pit evrimi ile uyumludur. Pitlerin konumları belirgin bir yönlenme göstermemekte, polisaj izleriyle zorunlu bir hiza ilişkisi kurulmamaktadır.

Diğer geniş alan karesinde (Şekil 4.28-b) koalesans eğilimi daha belirgin hale gelmektedir. Birbiriyle temas eden/üst üste gelişen pitlerden oluşan birleşik yapı için (1) 579,88 µm mertebesinde bir karakteristik boyut ölçülmüştür; komşu pitlerde ise (2) 335,34 µm ve (3) 286,99 µm değerleri elde edilmiştir. Bu görüntü, pitlerin yalnızca derinleşmekle kalmadığını, yanlara doğru ilerleme ve komşu pitlerle birleşme eğilimi gösterdiğini düşündürmektedir. Ağız çevrelerindeki yoğun ürün birikimleri ve "tırtıklı" kenar gelişimi, pitlerin stabil rejimde büyüdüğüne işaret eder.

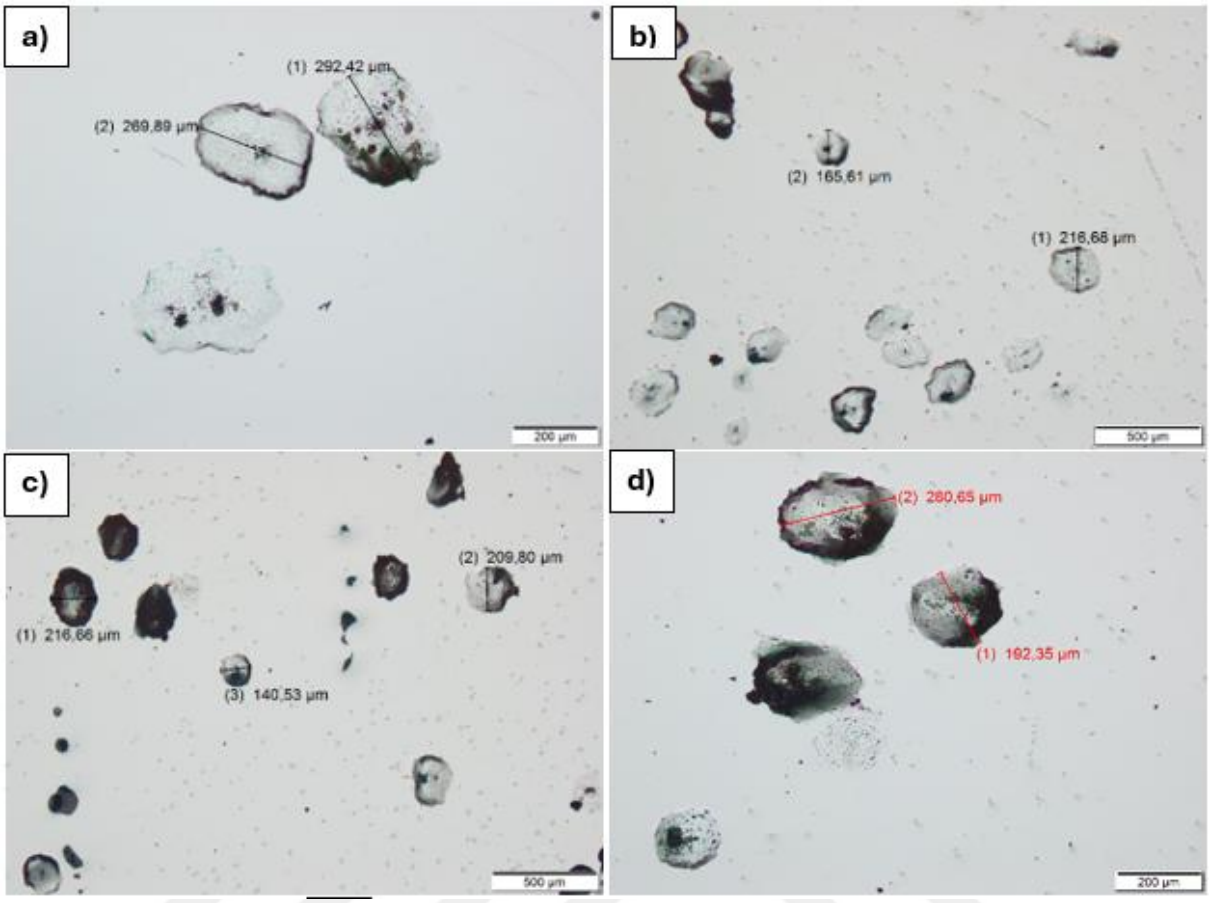
Ara büyütmede (Şekil 4.28-c) pit içi mikromorfoloji ayrıntılanmaktadır. Örnek pit için 273,52 µm ölçülmüş; ağzın iç tarafında granüler/tanecikli korozyon ürünü adacıkları ve yer yer yarı saydam katmanlar gözlenmiştir. Bu doku, pit içinin agresif ortamla dolu kaldığını ve repasivasyon–yeniden kırılma döngülerinin aralıklı olarak sürdüğünü göstermektedir. Çevredeki mikro-pit yoğunluğu orta düzeydedir ve belirgin bir doğrultu anizotropisi sergilememektedir.

DED 316L F3 numunesinin korozyon sonrası genel değerlendirmesi:

- ~270–580 µm aralığında değişen boyutlarda, çoğunlukla loblu/düzensiz kenarlı makro pitler oluşmuştur,
- Büyük pitlerin yakın çevresinde mikro-pit kümeleri ve ağız çevresinde koyu ürün halkaları ile pit içi granüler korozyon ürünü dokusu tespit edilmiştir.

Özellikle koalesan makro pit oluşumları, pasif film kırılmasının stabil hale geldiğini ve büyümenin yanlara doğru ilerleyerek birleşme yoluyla sürdüğünü göstermektedir. Bu morfoloji, klorürlü ortamda DED 316L çeliklerde beklenen çukurcuk korozyonu mekanizmasıyla tutarlı olup, numunenin hasarının sınırlı sayıda fakat büyük boyutlu pitler üzerinden lokal olarak yoğunlaştığını ortaya koymaktadır.

Korozyon testi sonrasında DED 316L F4 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop ile incelenmesinde farklı bölgelerden alınan görüntüler Şekil 4.29'da verilmiştir. Görüntüler parlak alan konfigürasyonunda olup, ölçek çubukları 200 µm ve 500 µm olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.29: Korozyon testi sonrasında DED 316L F4 numunesine ait yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri.

Geniş alan görünümlerinde (Şekil 4.29-b ve c) yüzeyde dağınık dağılımlı makro pitlerin hâkim olduğu ve bunların çevresine orta yoğunlukta mikro-pitlerin eşlik ettiği görülmektedir. Ölçümlere göre karakteristik pit boyutları 216,66 µm; 209,80 µm; 140,53 µm ve 216,68 µm; 165,61 µm olarak belirlenmiştir. Pit ağızlarının büyük bölümü dairesel/oval geometri sergilerken, bazı pitlerde hafif eliptiklik gözlenmektedir. Kenar bölgelerinde koyu renkli korozyon ürünü halkaları ve pit içlerinde açık gri tonlu granüler ürün adacıkları tipiktir. Pitlerin konumları polisaj izleriyle belirgin bir doğrultu ilişkisi göstermemekte, saldırının noktacık başlangıçlı ve yerel pasif film kırılması kontrollü olduğunu düşündürmektedir.

Daha yüksek büyütmelerde (Şekil 4.29-a ve d) pit morfolojisi detaylanmıştır. Şekil 4.29-b'de ölçülen karakteristik boyutlar 292,42 µm ve 269,89 µm olup, loblu/düzensiz kenar gelişimi ve ağız çevresinde kalınlaşan ürün halkaları belirgindir. Şekil 4.29-b'de ise 192,35 µm ve 280,65 µm değerleri elde edilmiş; pit içlerinde granüler korozyon ürünü dağılımı ve çevrede mikro-pit halosu izlenmiştir. Kenar tırtıklanması, DED F2 numunesinde görülen belirgin "yarık/slot-tip"

gelişimine kıyasla daha sınırlı olup, pitlerin stabil fakat nispeten simetrik büyüme rejiminde ilerlediğini düşündürmektedir. Koalesans eğilimi yer yer gözlense de, pitleşmenin baskın karakteri çoklu çekirdeklenme + bireysel büyüme şeklindedir.

DED 316L F4 numunesinin korozyon sonrası genel değerlendirmesi:

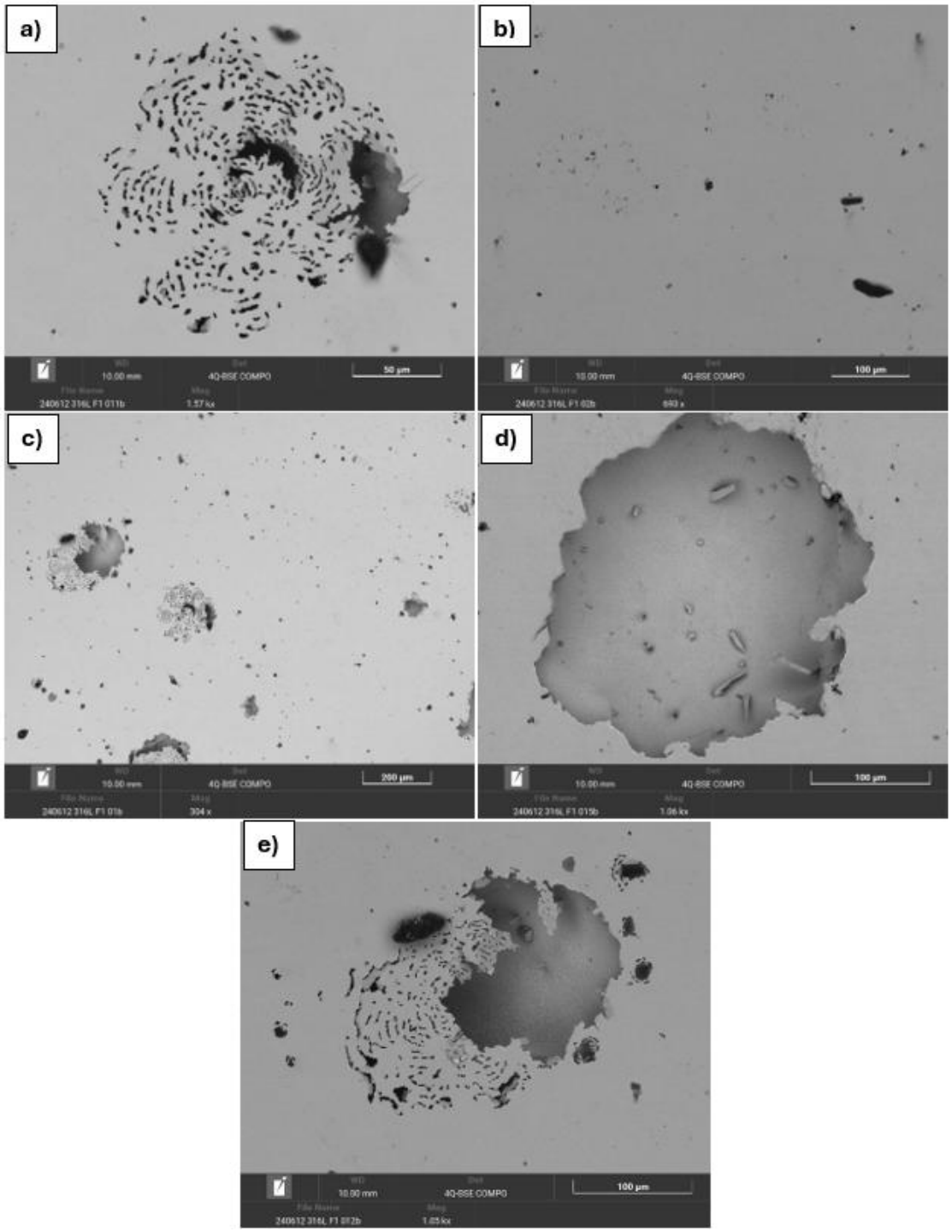
- ~140–295 μm aralığında yoğunluğu orta-yüksek makro pit popülasyonu,
- Pit ağızlarında koyu ürün halkaları ve pit içlerinde granüler ürün adacıkları,
- Büyük pitler etrafında mikro-pit kümelenmeleri ile karakterizedir.

Pitlerin çoğunun dairesel/oval ve hafif eliptik geometri sergilemesi, hasarın yönlenmiş yarık tipi yerine klasik çukurcuk korozyonu doğrultusunda geliştiğini göstermektedir. Sonuçlar, DED 316L F4'te pitleşmenin çok sayıda fakat orta-büyük çaplı çukurlarla temsil edildiğini; büyümenin genel olarak stabil rejimde sürdüğünü ve koalesansın sınırlı katkı verdiğini ortaya koymaktadır. Bu bulgular, elektro-kimyasal ölçümlerle birlikte değerlendirildiğinde DED 316L F4 numunesinin yaygın pitlenme ile karakterize olmakla birlikte, pit boyutlarının 300 μm civarında bir üst sınıra yakınsadığını düşündürmektedir. Tüm numunelerde korozyon hasarı çukurcuk korozyonu morfolojisiyle uyumludur: pit ağızlarında koyu renkli ürün halkaları, pit içlerinde granüler ürün adacıkları ve büyük pitlerin çevresinde mikro-pit "halo"ları tipiktir.

Sonuç olarak; standart 316L numuneleri daha homojen ve simetrik pitlenme davranışı gösterirken, DED 316L numuneleri, üretimden kaynaklanan mikro-topografya etkisiyle başlatma yoğunluğu yüksek (F1) veya yönlü/koalesan büyüme eğilimli (F2–F3) pit morfolojilerine sahiptir. DED 316L F4 bu spektrumda arada konumlanmakta, çoklu çekirdeklenme fakat sınırlı koalesansla karakterize edilmektedir. Bu farklılıklar, elektro-kimyasal ölçümlerle birleştirildiğinde pitting direnci ve hasar ilerleyişine dair ayrıntılı bir sıralama yapılmasına olanak verecektir.

4.3.2. SEM-EDS Analiz Görüntüleri

Korozyon testi sonrasında standart 316L F1 numunesine ait farklı yüzeylerden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.30'da verilmektedir. Görüntüler, 50 μm, 100 μm ve 200 μm gibi farklı büyütme oranlarında alınmıştır.



Şekil 4.30: Korozyon testi sonrasında standart 316L F1 numunesine ait farklı yüzeylerden alınan SEM görüntüleri.

Şekil 4.30-b'de incelenen genel alan morfolojisine bakıldığında, yüzeyde dağınık dağılımlı makro pitler ve bunları çevreleyen belirgin mikro-pit haloları izlenmektedir. Pit ağızlarının çevresinde, SEM'de koyu kontrast veren delikli/şeritçikli korozyon ürünü yapıları çemberimsi

olarak dizilmiştir. Pitlerin yerleşimi polisaj izleriyle belirgin bir doğrultu ilişkisi göstermemektedir.

Şekil 4.30-a'da incelenen yakın alandan alınan morfolojiside tipik bir pit çevresinde pit ağzını kısmen örten, süreksiz ve delikli kapakçıklar açıkça seçilmektedir. Bu kapakçıkların parçalı yapısı, pit ağzında undercut geometriye ve tekrarlı pasif film kırılması–repasivasyon döngülerine işaret eder. Koyu (düşük geri saçılım) alanlar açık kavite/topografik boşlukları, yer yer daha parlak taneler ise yoğunlaşmış ürün/kalıntı yığınlarını temsil etmektedir.

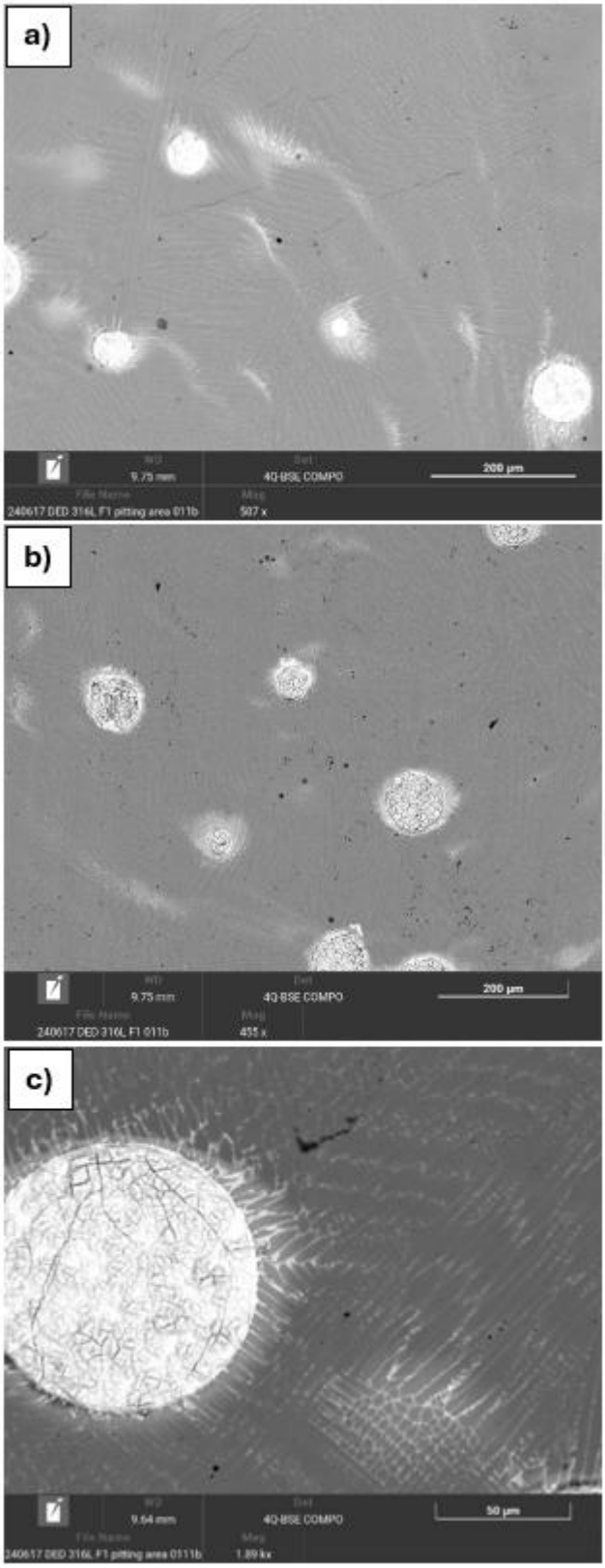
Şekil 4.30-d ve e'de incelenen pit içi doku ve büyüme rejiminde, geniş bir pitin iç yüzeyinde ince tanecikli/granüler ürün halısı ve birkaç uzamış yarıntı/oyuk görülmektedir. Bu doku, pit içinde agresif ortamın tutulmasına ve yanlara doğru ilerleyen çözünmenin sürmesine olanak sağlayan stabil büyüme rejimi ile uyumludur. Kenarlarda yer yer kalınlaşan ürün bantları, lacy cover'ın kısmi çökmesiyle ilişkili olabilir.

Şekil 4.30-e'de metastabil-stabil geçiş göstergelerinde merkezde açık kavite, çevrede ise delikli ürün halkaları net biçimde izlenmektedir. Çevresel mikro-pit kümelenmesi ve düzensiz kenar, pit evriminin metastabilden stabile geçişini ve lateral büyüme eğilimini gösterir.

Hasarsız/az hasarlı alan örneğinin içeren Şekil 4.30-b'de alan genelinde makro pit görülmez; dağınık küçük koyu parçacıklar ve yer yer kopmuş ürün varlığı görülmektedir. Belirgin tane sınırı boyunca saldırı veya mikro-çatlak ağı izlenmemiştir.

Standart 316L F1 numunesinde korozyon, lacy cover/undercut karakterli çukurcuk morfolojisi, pit içlerinde granüler korozyon ürünü ve pit çevresinde mikro-pit haloları ile tanımlanır. Pitlerin konumlanması belirgin bir yönlenme göstermemekte, başlatmanın yerel pasif film zayıflaması ve mikrometrik kusurlarla ilişkili olduğunu düşündürmektedir. Gözlenen SEM özellikleri, optik mikroskopta belirlenen orta-büyük pit boyutları ve yaygın mikro-pitlenme ile tutarlıdır.

Korozyon testi sonrasında DED 316L F1 numunesinin farklı yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.31'de verilmektedir. Görüntüler, 50 µm ve 200 µm gibi farklı büyütme oranlarında alınmıştır.



Şekil 4.31: Korozyon testi sonrasında DED 316L F1 numunesine ait farklı yüzeylerden alınan SEM görüntüleri.

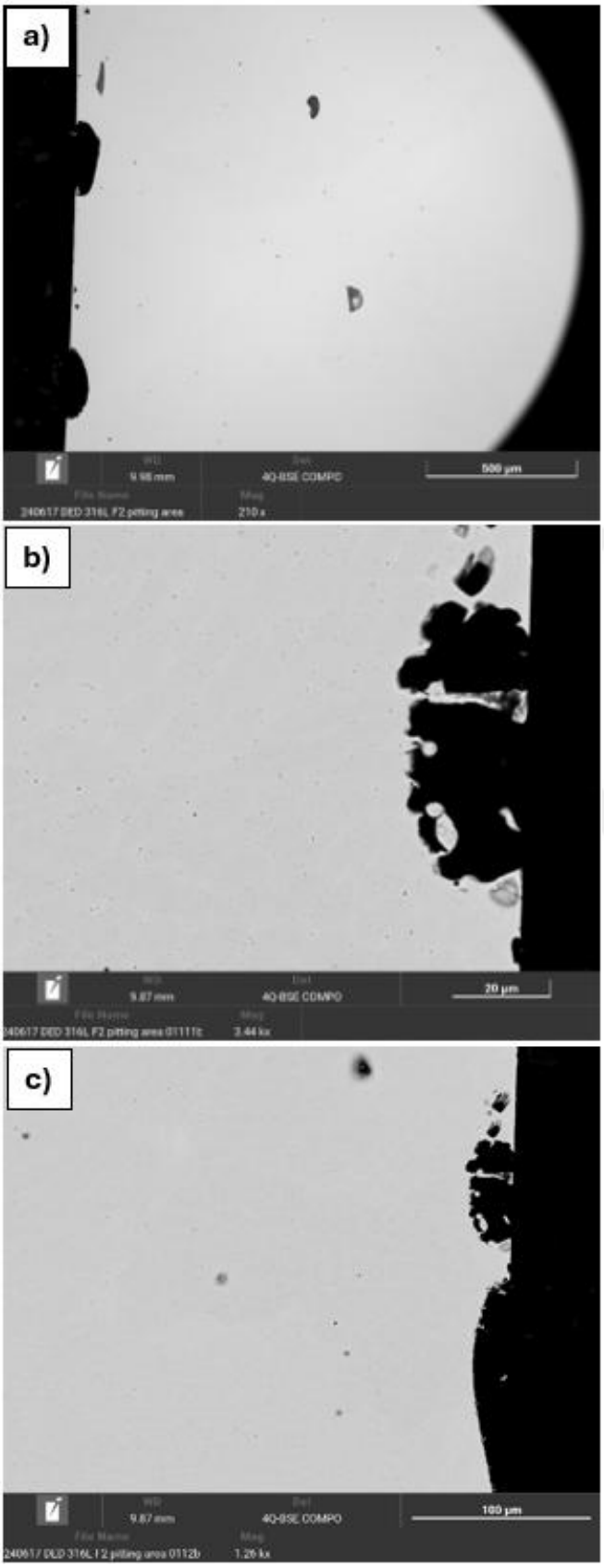
Şekil 4.31-b'de incelenen SEM görüntüsünde, yüzey boyunca yüksek yoğunluklu, dairesel pit ağızları homojen dağılım göstermektedir. Her pit merkezinde BSE'de yüksek parlaklık veren, çatlaklı/mozayik desenli kompakt korozyon ürünü kapakçığı seçilmektedir; çevrede ince parlak ürün halo'su ve seyrek mikro-pit uyduları görülür. Zemin dokusunda DED'e özgü iz/katılaşma dalgaları ayırt edilmekte; ancak pitlerin konumlanması bu izlerle belirgin bir yönlenme ilişkisi sunmamaktadır.

Şekil 4.31-a'da incelenen SEM görüntüsünde, alan varyasyonu ve yüzey çizgileri benzer dairesel pit morfolojisi farklı alanlarda da sürmekte; yer yer geçen ince doğrusal süreksizlikler (polisaj çizikleri/şallow çatlak benzeri) pit başlangıcıyla sistematik bir çakışma göstermemektedir. DED kaynaklı şerit/iz örgüsü belirgindir; buna karşın pitlerin izotropik dağıldığı anlaşılmaktadır.

Şekil 4.31-c'de incelenen SEM görüntüsünde, yakın plan – kapakçık ve çevre matrisinde dairesel pit üzerinde kompakt, yüksek-Z/yoğun ürün kapakçığı görülür; kapak üzerinde poligonal çatlak ağı mevcuttur. Pit kenarında sürekli parlak ürün halkası, dış bölgede ise DED katılaşmasına özgü hücresel/dentritik izlenim veren BSE kontrastı seçilmektedir. Kapakçığın bütüncül olması ve kenar "tırtıklanmasının" sınırlı kalması, pitlerin stabil fakat aşırı undercut gelişimi göstermeyen bir rejimde büyüdüğüne işaret eder.

DED 316L F1 numunesinde korozyon, çok sayıda fakat orta-küçük çaplı dairesel pitler ile karakterizedir. Pitlerin çoğunda kompakt (çatlaklı) korozyon ürünü kapakçığı ve ince ürün halkası mevcuttur; çevredeki mikro-pit haloları çoklu çekirdeklenmeye işaret eder. Pit dağılımı, yüzeyde görülen DED iz/yönlenmesinden bağımsız görünmektedir. Elde edilen SEM görüntüleri optik mikroskopta belirlenen ~75–100 µm bandındaki yüksek pit yoğunluğunu ve sınırlı undercut/koalesans eğilimini desteklemektedir.

Korozyon testi sonrasında DED 316L F2 numunesinin farklı yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.32'de verilmektedir. Görüntüler, 20 µm, 100 µm ve 500 µm gibi farklı büyütme oranlarında alınmıştır. Görsel yorumunda beyaz alan numune, siyah alan bakalit, koyu boşluklar korozyon çukurlarının kesitteki görüntüsünü temsil etmektedir.



Şekil 4.32: Korozyon testi sonrasında DED 316L F2 numunesine ait farklı yüzeylerden alınan SEM görüntüleri.

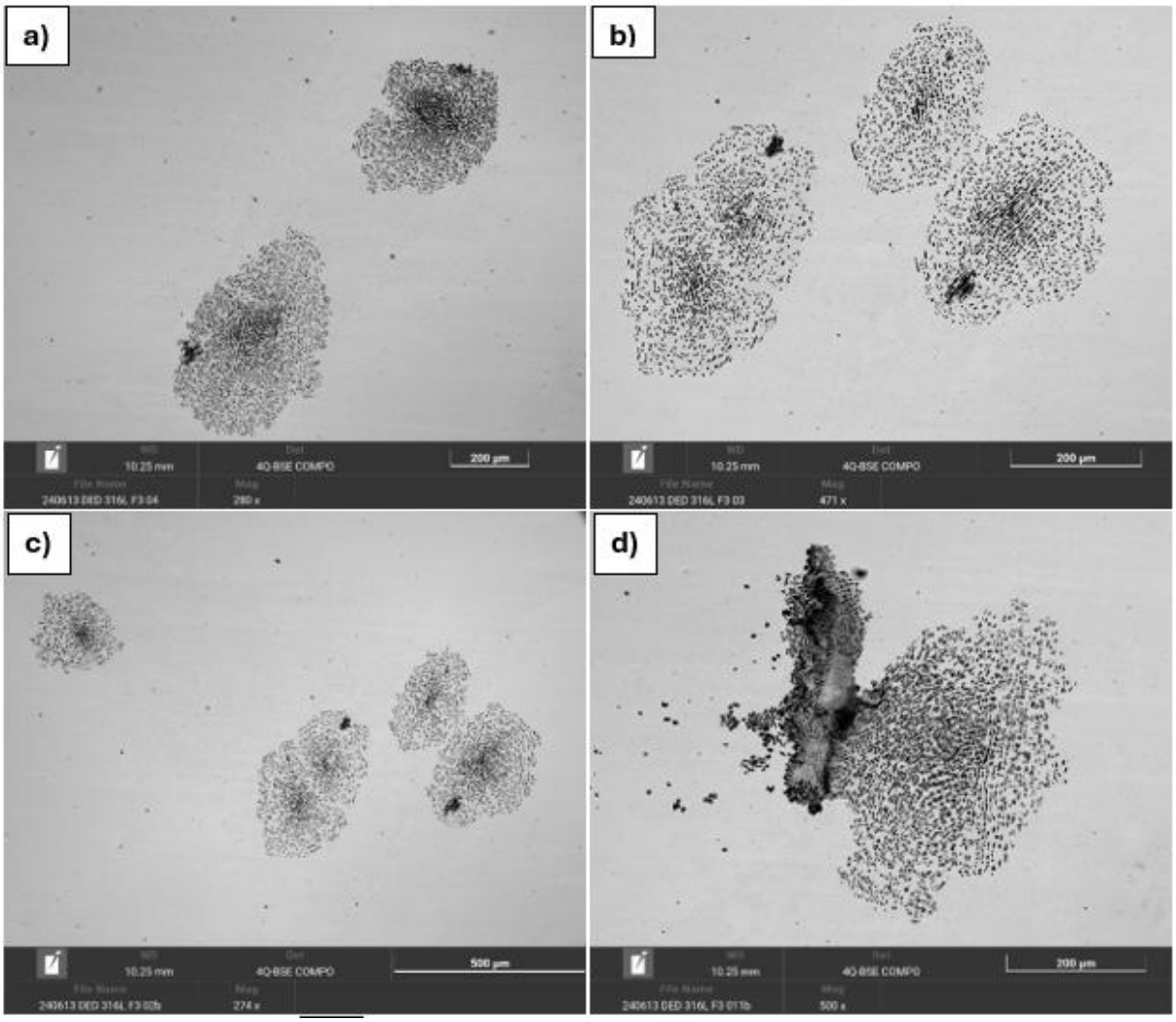
Şekil 4.32-a'da incelenen SEM görüntüsünde, numune kenarı boyunca yüzeye açılan yarı-dairesel/oval kaviteler seçilmektedir. Alan genelinde çok sayıda mikro-boşluk/pit çekirdeği bulunmakla birlikte makro kavite yoğunluğu sınırlıdır. Çukurların doğrultulu bir hizalanma göstermemesi, başlatmanın belirli bir çizik veya hatla zorunlu ilişkide olmadığını düşündürür.

Şekil 4.32-c'de incelenen SEM görüntüsünde, yakın alan-mikro-pit popülasyonu varlığı mevcuttur kenar bölgesine yakın kesitte, matriste submikrometre–mikrometre ölçeğinde koyu noktalar hâlinde mikro-pit/mikro-boşluk popülasyonu homojen dağılmıştır. Bu dağılım, korozyon sırasında ana pitle birlikte çevrede yerel asitleşme/Cl^- zenginleşmesi sonucu gelişen mikro-pit hale bölgesi ile uyumludur. BSE kontrastı içinde parlak ikinci faz/inklüzyon kümeleri belirgin değildir; bu da pitleşmenin kimyasal heterojenlikten ziyade yerel pasif film zayıflaması kontrolünde geliştiğini düşündürür.

Şekil 4.32-b'de incelenen SEM görüntüsünde, Yüksek büyütme–yarık/undercut morfoloji mevcuttur ve numune–bakalit arayüzüne yakın bir bölgede, yüzeye açılan dar ağızlı bir kavite kenarında yönlü uzama izlenmektedir. Kavite duvarları nispeten düzgün; ağız bölgesinde undercut eğilimi ve çevrede yoğun mikro-pit kümelenmesi gözlenir. Bu geometri, optik mikroskopta raporlanan yarık/slot-tip pitleşme ile tutarlıdır ve pit büyümesinin stabil, kısmen yönlenmiş lateral ilerleme ile sürdüğünü işaret etmektedir.

DED 316L F2 numunesinnin kesit SEM bulgularında pitleşmenin yüzeye açılan oval–yarık tip kavitelerle temsil edildiğini, çevrede mikro-pit halosu ve yer yer undercut gelişimi bulunduğunu göstermektedir. Parlak ikinci-faz/inklüzyon yoğunluğu belirgin değildir; pitleşme, ağırlıkla pasif film kırılması–yerel kimyasal zenginleşme mekanizmasıyla açıklanabilir. Morfoloji, optik incelemede gözlenen büyük ve kısmen yönlü/uzamış pitler ile uyumludur ve DED 316L F1'e kıyasla (dairesel, küçük-orta pitler) daha şiddetli ve yönlü bir büyüme rejimine işaret etmektedir.

Korozyon testi sonrasında DED 316L F3 numunesinin farklı yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.33'te verilmektedir. Görüntüler, 200 µm ve 500 µm gibi farklı büyütme oranlarında alınmıştır.



Şekil 4.33: Korozyon testi sonrasında DED 316L F3 numunesine ait farklı yüzeylerden alınan SEM görüntüleri.

Şekil 4.33-c'de incelenen SEM görüntüsünde, yüzeyde, birden çok çekirdeklenme merkezinin koalesansı ile oluşmuş, çapları yüzlerce mikrometreyi bulan yama/ada şeklinde pitleşme alanları görülmektedir. Bu adaların içi, BSE'de koyu kontrast veren yoğun, mikron-altı/mikron ölçekli delikli granüler korozyon ürünü ile halı biçiminde kaplıdır. Pitleşme adalarının çevresinde daha seyrek mikro-pit haloları seçilmektedir.

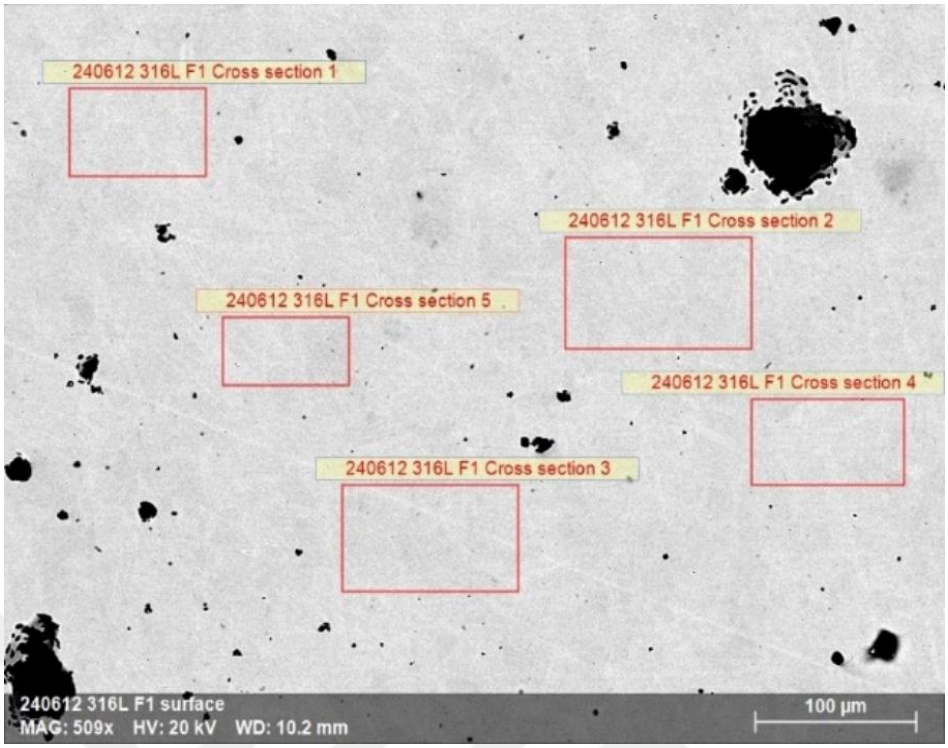
Şekil 4.33-b'de incelenen SEM görüntüsünde, ada içi doku ve yönlenmeler pitleşme adalarının iç dokusu lacy cover benzeri delikli-perfore ürünle karakterizedir. Yer yer şeritlenmiş/bantlı bir dizilim görülmekte, bu da pitlerin yönlü yan büyüme ve kısmi koalesans ile genişlediğine işaret etmektedir. Ada dış sınırları loblu/düzensiz olup, stabil rejimde yanlara doğru ilerleyen pitleşme ile uyumludur.

Şekil 4.33-a'da incelenen SEM görüntüsünde, ada morfolojisinin çeşitliliği görülmekte ve farklı farklı adalarda, merkezde daha yoğun ürün çekirdeği ve çevreye doğru gradyanlı azalma gözlenmektedir. Bu, birden fazla başlatma noktasının zamanla birleştiğini ve pitleşmenin metastabil → stabil evrimi sırasında çatı (lacy cover) parçalanması ile geniş alanlara yayıldığını düşündürür.

Şekil 4.33-d'de incelenen SEM görüntüsünde, ürün spallasyonu/ayrışma göstergesi tespit edilmiştir. Bir pitleşme adasının kenarında, BSE'de göreli parlak görünen yığılmış/lameller ürün kütlesi ve etrafında yoğun delikli ürün mevcuttur. Bu geometri, korozyon ürünü spallasyonu/yerinden kopması ve akabinde adanın kenarından yönlü ilerleme ile uyumludur. Ada–matris sınırında belirgin yüksek-Z inklüzyon kümeleri saptanmamıştır; saldırı kimyasal heterojenlikten çok yerel pasif film zayıflaması ve koalesan büyüme ile açıklanır.

Sonuç olarak; DED 316L F3 numunesinde korozyon, geniş yüzey alanlarına yayılan koalesan pitleşme adaları, bu adalar içinde lacy cover tipi delikli/granüler ürün dokusu, kenarlarda loblu sınırlar ve yer yer ürün spallasyonu ile karakterizedir. Morfoloji; optik incelemede raporlanan büyük ve birleşme eğilimli makro pitler ile tam uyumlu olup, DED 316L F1'deki küçük-dairesel pitlerden ve DED 316L F2'deki yarık/uzamış pitlerden daha şiddetli, koalesans ağırlıklı bir büyüme rejimini göstermektedir.

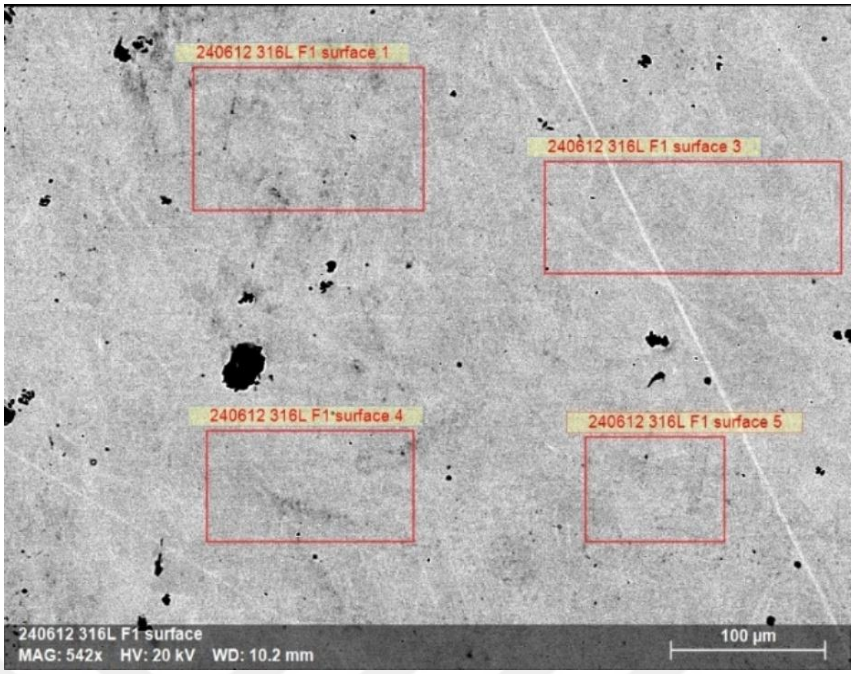
Standart 316L F1 numunesine ait korozyon sonrası elementel analiz, Şekil 4.34'te verilen SEM görüntüleri üzerinden farklı kesit bölgelerinden alınan EDS ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Enine kesit alanlarından alınan ESD ölçümlerinin sonucunda belirlenen kimyasal içerikler Tablo 4.8'de verilmektedir. Ayrıca standart 316L F1 numunesine ait korozyon sonrası yüzey görüntülerinin SEM analizi üzerinden farklı bölgelerinden alınan EDS ölçümleri de yapılmıştır. Yüzey alanlarından alınan EDS ölçümlerinin sonucu belirlenen kimyasal içerikler Tablo 4.5'da verilmektedir.



Şekil 4.34: Standart 316L F1 numunesinin korozyon sonrası yüzeyinden alanından alınan EDS görüntüleri.

Tablo 4.8: Korozyon sonrası standart 316L F1 numunesinin yüzeye ait EDS analiz sonuçları (at.%).

Spektrum	O %	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Ni, %
Standart 316L F1 1	4,47	16,01	2,83	67,97	8,73
Standart 316L F1 2	3,05	16,38	2,85	69,54	8,18
Standart 316L F1 3	3,85	16,63	2,82	68,63	8,07
Standart 316L F1 4	3,97	16,32	2,87	67,96	8,88
Standart 316L F1 5	4,07	16,21	3,01	68,52	8,19
Ortalama Değer	3,88	16,32	2,88	68,52	8,41
σ (std. sapma)	0,52	0,23	0,08	0,65	0,37



Şekil 4.35: Standart 316L F1 numunesinin korozyon sonrası yüzey alanından alınan EDS görüntüleri.

Tablo 4.9: Korozyon sonrası standart 316L F1 numunesininin yüzeyine ait EDS analiz sonuçları (at.%).

Spektrum	O %	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Ni, %
Standart 316L F1 yüzey 1	7,35	15,75	2,72	66,79	7,39
Standart 316L F1 yüzey 3	5,31	16,11	2,82	67,90	7,86
Standart 316L F1 yüzey 4	6,69	15,93	2,76	66,68	7,94
Standart 316L F1 yüzey 5	6,12	16,44	2,78	66,99	7,67
Ortalama Değer	6,35	16,06	2,77	67,11	7,71
σ (std. sapma)	0,87	0,29	0,04	0,56	0,24

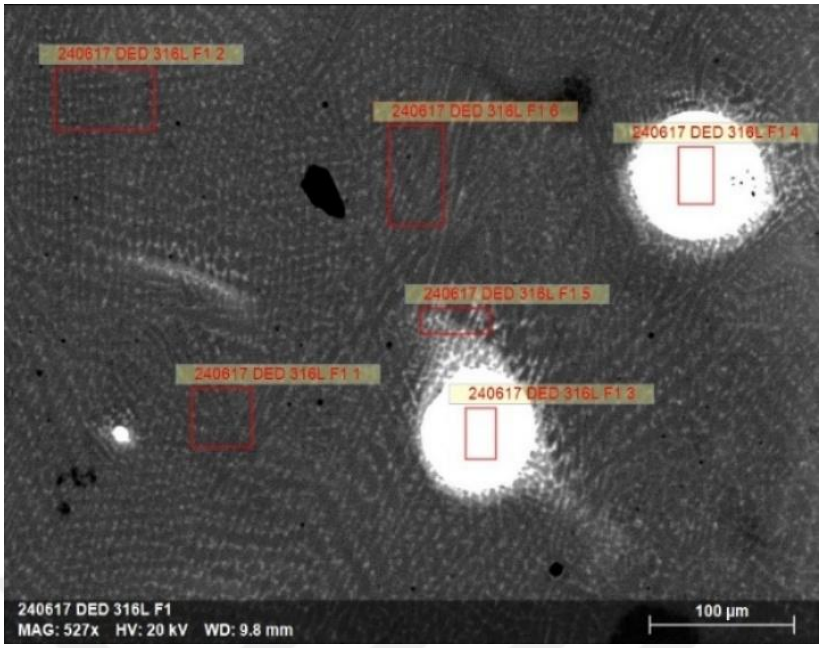
Her iki alan setinde Oksijen (O) sinyalinin belirgin olması sasif/korozyon ürününün varlığını açıklar (≈3,9-6,4 at.%). Bu, korozyon sonrası yüzeyde Fe-oksit/hidroksit kökenli ürün/pasif film birikiminin bulunduğunu göstermektedir. İkinci alandaki daha yüksek O ortalaması (≈6,35 at,%) ilgili bölgede ürün tabakasının nispeten daha kalın/yoğun olduğuna işaret etmektedir. Alaşım elementleri içeriğine baktığımızda; Cr içerikleri ~16,0–16,3 at.% düzeyinde olup 316L için eklenen aralıkla uyumludur. Ölçümler arası sapma düşüktür ($\sigma \lesssim 0{,}3$ at.%). Bu durum, korozyon sonrası yüzeyde belirgin bir Cr tükenmesi olmadığını, pasif filmin yeniden oluştuğunu düşündürür. Ni değerleri ~7,7–8,4 at.% aralığındadır ve ön-korozyon ortalamasına

(F1 için ~8,9 at.%) göre bir miktar düşük seyretmektedir. Bu fark, yüzey ürün/tabaka altına yapılan alan analizlerinde Ni'nin görece düşük raporlanması (matris sinyalinin kısmî zayıflaması) veya yerel çözünme sırasında Ni'nin azalması ile ilişkilendirilebilir. Homojen dağılım içinde fark küçüktür, Mn ~2,8 at,% civarında, değişim sınırlıdır.

Heterojenlik ve başlangıç ipuçları açısından bakıldığında, SEM görüntülerinde yüksek-Z parlak inklüzyon kümeleri ya da belirgin S/Cl taşıyıcısı fazlara ait tipik sinyaller raporlanmamıştır. Bu durum, F1 numunesinde pitleşmenin esasen yerel pasif film kırılması ve çevresel kimyasal koşullar ile tetiklendiğini; belirgin inklüzyon kontrollü bir mekanizmanın baskın olmadığını düşündürür. SEM ve optik görüntü analizleri değerlendirildiğinde; EDS'de görülen O zenginleşmesi, SEM'de gözlenen Dikiş kenarında oluşan oluklanma (undercut) karakterli pit çevresi ürün dokusunu desteklemektedir. Cr düzeyinin korunması ve Ni'deki sınırlı düşüş, standart 316L F1 numunesinde korozyon sonrası repasivasyon eğiliminin güçlü olduğuna işaret eder.

Sonuç olarak, standart 316L F1 numunesinin korozyon sonrası EDS analizleri, yüzeyde Fe-oksit/hidroksit ağırlıklı ürün tabakası varlığını; buna karşılık ana alaşım elementlerinin (özellikle Cr) yüzeyde homojen ve 316L ile uyumlu kaldığını göstermektedir. Belirgin Cl/S sinyali raporlanmadığından, pitleşme mekanizması yerel pasif film kırılması–repasivasyon döngüleri ile açıklanabilir. Bulgular, optik ve SEM morfolojileriyle birlikte değerlendirildiğinde F1 numunesinin homojen kimyasal yapı sınırlı ürün kalınlığı ile karakterize edilmekte ve repasivasyona yatkın bir yüzey kimyası sergilediğini göstermektedir.

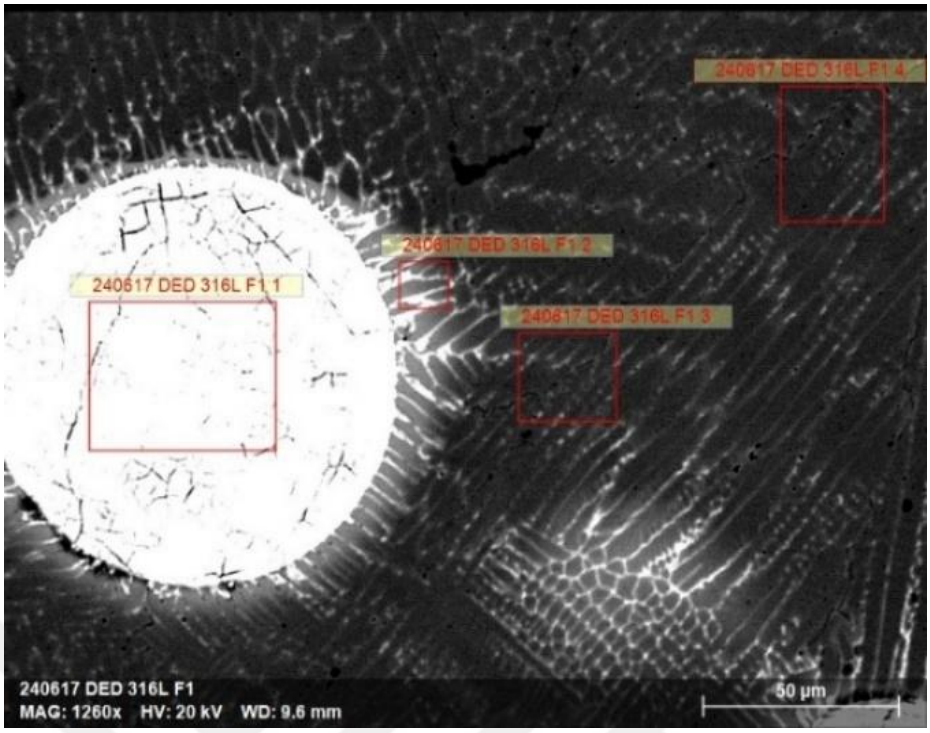
DED 316L F1 numunesine ait korozyon sonrası elementel analiz, Şekil 4.40'ta verilen SEM görüntüleri üzerinden farklı bölgelerden alınan EDS ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülerinden belirli alanlardan alınan ESD ölçümlerinin sonucunda belirlenen kimyasal içerikler Tablo 4.7'de verilmektedir. Krozonun etkilerinin daha net anlaşılması için ayrıca DED 316L F1 numunesine ait korozyon ürünü alan pitting alanının, pit çekirdeği, rim ve yakın matris gibi kısımlarının yüzey görüntülerinin Şekil 4.41'de verilen SEM analizi üzerinden farklı bölgelerinden alınan EDS ölçümleride yapılmıştır. Bu bölgelerden alınan ESD ölçümlerinin sonucu belirlenen kimyasal içerikler Tablo 4.11'de verilmektedir.



Şekil 4.36: DED 316L F1 numunesinin korozyon sonrası yüzey alanından alınan EDS görüntüleri.

Tablo 4.1: Korozyon sonrası DED 316L F1 numunesinin yüzeyine ait EDS analiz sonuçları (at.%)

Spektrum	O, %	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Ni, %
DED 316L F1-1	0,23	15,97	2,88	69,71	11,21
DED 316L F1-2	0,60	15,76	2,84	69,01	11,80
DED 316L F1-3	0,19	14,69	2,65	66,69	15,78
DED 316L F1-4	0,11	15,73	2,75	69,80	11,61
Ortalama Değer	0,28	8,25	1,47	36,50	6,69



Şekil 4.37: DED 316L F1 numunesinin korozyon ürününün çeşitli kısımlarından alınan EDS görüntüleri.

Tablo 4.10: Korozyon sonrası DED 316L F1 numunesinin pitting alanına ait EDS analiz sonuçları (at.%).

Spektrum	O, %	Na, %	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Ni, %
DED 316L F1 1	74.34	6.18	0	0	0.47	19.01
DED 316L F1 2	2.92	0	15.84	2.63	65.39	13.22
DED 316L F1 3	2.41	0	17.32	2.80	66.62	10.86
DED 316L F1 4	3.59	0	16.85	2.76	66.63	10.16
Ortalama Değer	14.80	4.30	14.00	2.30	41.78	9.58

Uzak matris / genel yüzey (Şekil 4.40'ta DED 316L F1-1, F1-2, F1-6): Kimyasal içeriği ortalama O ≈0,3, Cr ≈15,5, Mn ≈2,8, Fe ≈68,8, Ni ≈12,6 olan bölgedir. Bu değerler 316L matrisine uygundur ve yüzeyde yalnızca iz oksijen sinyali görülür. İki noktada (DED 316L F1 3–F1 4) W ≈95–97 at.% içeren yerel fazlar tespit edilmiş ancak tabloda yer verilmemiştir. Fe–Cr–Ni sinyallerinin yok denecek kadar az olması bu bölgelerin tungsten-zengin yabancı parçacık/kalıntı olduğunu, alaşımın temsilî bileşimini yansıtmadığını göstermektedir.

Pit çevresi/rim ve yakın matris (Şekil 4.41'de DED 316L F1-2–F1-4): Kimyasal içeriği ortalama; O ≈3,0 (2,4–3,6), Cr ≈16,7, Mn ≈2,7, Fe ≈66,2, Ni ≈11,4 olan bölgedir. Rim bölgesinde Cr düzeyinin korunması ve O sinyalinin sınırlı artışı, pit çevresinde repasivasyon eğilimine ve Cr-zengin pasif film yeniden oluşumuna işaret eder.

Pit çekirdeği (Şekil 4.41'de DED 316L F1-1): Kimyasal içeriği O ≈74,3, Na ≈6,2, Fe ≈0,5, Ni ≈19,0 (Cr ve Mn ≈0) olan bölgedir. Pit merkezinde çok yüksek oksijen ve sodyum varlığı, test ortamındaki tuzun (NaCl) ve hidratlı korozyon ürünlerinin (oksit/hidroksit) pit içinde tutulduğunu göstermektedir, Fe ve Cr'nin belirgin tükenmesi ile Ni'nin görece zenginleşmesi, pitleşme sırasında Fe/Cr'nin tercihli çözünmesi ve geride Ni-zengin ürün/kalıntı bırakılmasıyla uyumludur,

Kimyasal gradyan açısından; uzak matriste 316L bileşimi korunurken, pit çevresine yaklaştıkça O sinyali artmakta; pit çekirdeğinde oksijen ve tuz (NaCl) bileşenleri hâkim hale gelmektedir. Bu, metastabil → stabil pit evrimi ve okalit hücre (occluded cell) kimyasıyla tutarlıdır. Repasivasyon göstergeleri açısından; Rim bölgelerinde Cr ≈16–17 at.% düzeyinin korunması, SEM'de gözlenen kompakt/çatlaklı "kapakçık" morfolojisiyle birlikte değerlendirildiğinde, DED 316L F1'in pit kenarlarında pasif filmin tekrar oluşabildiğini göstermektedir. Yerel kalıntılar açısından bakıldığında Şekil 4.41'de ki W-zengin iki spektrumun varlığı, yüzeye yapışmış yabancı partikül (örn, zımpara/takım kalıntısı) olasılığını işaret eder; bu noktalar matrisi temsil etmediğinden değerlendirmeye dahil edilmemiştir. Sonuç olarak, DED 316L F1 numunesinde korozyon sonrası EDS, üç bantlı bir kimyasal tablo ortaya koymaktadır:

- Matris 316L ile uyumludur ve düşük O içeriğine sahiptir.
- Rim kısmında sınırlı O artışı ve Cr'nin korunması → repasivasyon mevcuttur.
- Pit çekirdeğinde O ve Na zengin, Fe/Cr tükenmiş, Ni görece zengin ürün → aktif pitleşme kimyası bulunmaktadır.

Bu sonuçlar, optik mikroskop ve SEM'de saptanan çok sayıda, dairesel ve kapakçıklı küçük-orta pitlerin kimyasal altyapısını desteklemekte; DED 316L F1'in korozyon sonrası yüzeyinde Ni-zengin korozyon ürünü/kalıntılarının pit içinde lokalize kaldığını, çevrede ise Cr-zengin pasif filmin yeniden tesis edildiğini göstermektedir.

DED 316L F2 numunesine ait korozyon sonrası SEM görüntüleri üzerinden alınan EDS analizleri ile elementel kimyasal içerikler belirlenmiştir. Şekil 4.42, 4.43 ve 4.44'te SEM görüntüleri üzerinden farklı analnlardan EDS ölçümlerinin görseli verilmiştir. Bu SEM görüntülerinden alınan ESD ölçümlerinin sonucunda belirlenen kimyasal içerikler sırasıyla;

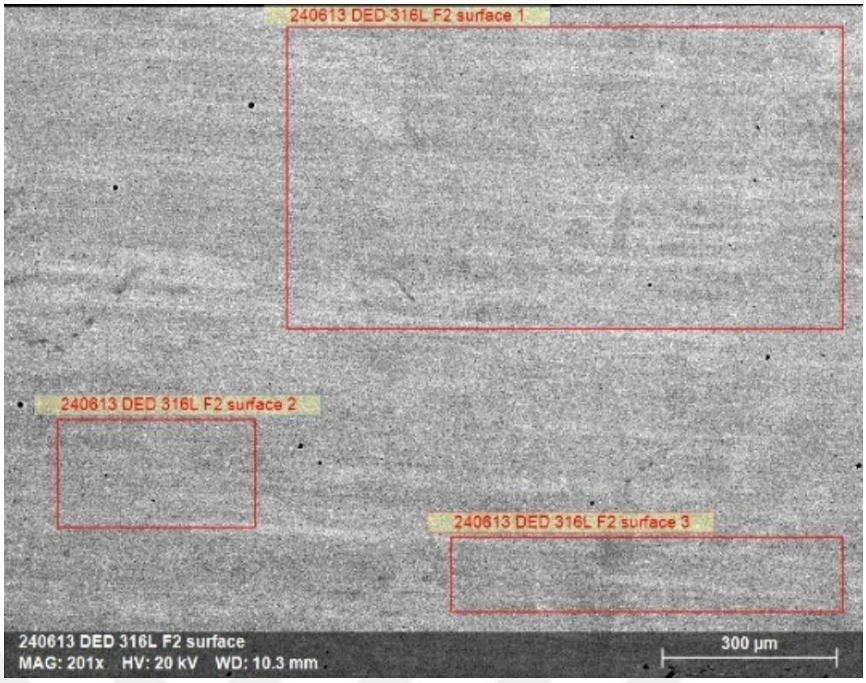
Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de verilmektedir. Ölçüm alanları ürün adalarından uzak genel matris bölgeleri ile pit alanına yakın bölgeleri kapsamaktadır.



Şekil 4.38: DED 316L F2 numunesinin SEM görüntüsünden alınan EDS görüntüleri (X264).

Tablo 4.11: Korozyon sonrası DED 316L F2 numunesinin yüzeyine ait EDS analiz sonuçları (at.%).

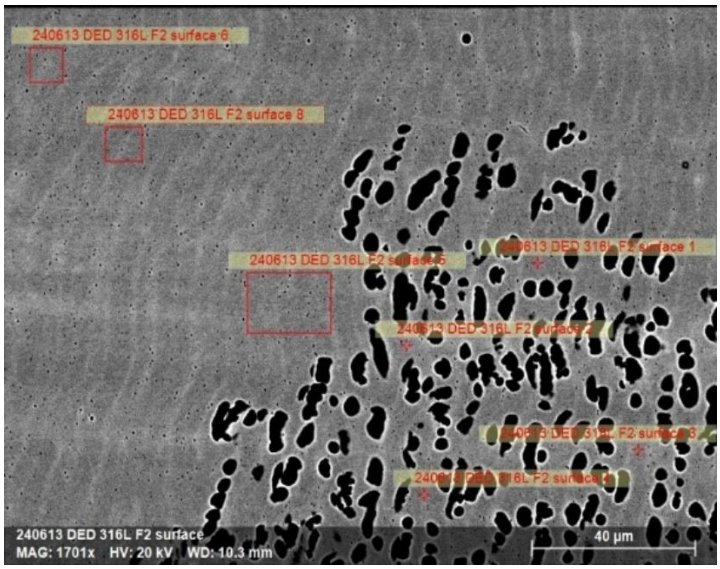
Spektrum	O, %	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Ni, %
DED 316L F2 - 1	5.33	16.32	2.70	64.75	10.90
DED 316L F2 - 2	4.96	16.38	2.62	65.37	10.67
DED 316L F2 - 3	3.41	16.81	2.68	66.26	10.83
DED 316L F2 - 4	5.08	16.35	2.43	65.45	10.70
Ortalama Değer	4.69	16.47	2.60	65.47	10.77



Şekil 4.39: DED 316L F2 numunesinin SEM görüntüsünden alınan EDS görüntüleri (X201).

Tablo 4.12: DED 316L F2 numunesinin yüzey alanına ait EDS analiz sonuçları (at.%).

Spektrum	O, %	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Ni, %
DED 316L F2 - 1	1.69	16.99	2.54	67.71	11.08
DED 316L F2 - 2	1.50	17.16	2.62	67.60	11.11
DED 316L F2 - 3	2.36	17.02	2.60	66.93	11.10
Ortalama Değer	1.85	17.06	2.58	67.42	11.09



Şekil 4.40: DED 316L F2 numunesinin SEM görüntüsünden alınan EDS görüntüleri (X201).

Tablo 4.13: DED 316L F2 numunesinin pit alanına yakın bölgelerine ait EDS analiz sonuçları (at.%).

Spektrum	O, %	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Ni, %
DED 316L F2 - 1	1.41	16.36	2.66	68.45	11.12
DED 316L F2 - 2	2.47	17.41	2.57	66.06	11.48
DED 316L F2 - 3	1.48	16.16	2.59	68.75	11.01
DED 316L F2 - 4	2.48	18.87	2.59	63.95	12.10
DED 316L F2 - 5	0.64	17.16	2.58	68.31	11.31
DED 316L F2 - 6	1.83	17.24	2.65	67.41	10.87
DED 316L F2 - 8	2.00	16.74	2.76	67.32	11.19
Ortalama Değer	1.76	17.14	2.63	67.17	11.30

Oksijen sinyali ve ürün tabakası açısından, tüm setlerde O içeriği düşük ve orta düzeydedir (genel ort. ~2,6 at.%). Bu değer, ölçümlerin çoğunlukla ürün adasından arındırılmış matris bölgelerinde yapıldığını ve korozyon sonrası yüzeyde ince/seyrek oksit-hidroksit filminin bulunduğunu göstermektedir. Pit çevresine yakın (Şekil 4.44) alanlarda O'nun nispeten yüksek çıkması (~4,7 at.%), yerel ürün birikimini ve repasivasyon eğilimini işaret eder,

Alaşım elementlerinin korunumu açısından ele alındığında;

- Krom (Cr) içerikleri ~16,9 at.% mertebesinde ve dar saçılım göstermektedir. Bu, korozyon sonrası yüzeyin Cr-zengin pasif film oluşturma kapasitesinin korunduğunu gösterir. Belirgin bir Cr tükenmesi bulgusu gözlenmemiştir.

- Nikel (Ni) ortalaması ~11,8 at.% olup bölgeler arası kademeli artış gözlenir (pit alanına yaklaştıkça bir miktar yükselme). Bu durum, pitleşme sırasında Fe/Cr'nin görece tercihli çözünmesi ve çevre matriste Ni'nin rölatif artışı ile uyumludur.

- Manganez (Mn) ~2,6 at.% düzeyinde, homojen ve 316L ile uyumludur.

Agressif tür izleri açısından, ESD analizleinde Cl, Na, S gibi türler tespit edilmemiştir. Bu, ölçümlerin çoğunun matris/rim bölgelerine odaklandığını ve muhtemel tuz kalıntılarının temizlenmiş/uzaklaştırılmış olduğunu düşündürmektedir.

Mikroyapısal/topografik etki açısından sonuçlar değerlendirildiğinde; Şekil 4.41'de pit kümeleri ile matris arasında kimyasal olarak sürekli bir Cr–Ni seviyesi korunmakta; fark esas olarak O sinyalindeki artış ile sınırlıdır. Bu, DED 316L F2'de pit çevresinde kimyasal

gradyanın ince olduğunu, korozyonun pasif film kırılması–repasivasyon döngüleriyle ilerlediğini göstermektedir.

DED 316L F2 numunesinin korozyon sonrası EDS bulguları, yüzeyde ince oksit/hidroksit tabakası varlığını (O ≈ 2–5 at.%), buna karşılık Cr (~16,9 at.%) ve Ni (~11,8 at.%) düzeylerinin 316L'a uygun ve homojen kaldığını göstermektedir. Pit alanlarına yaklaşıldığında O sinyali artmakta, Ni rölatif olarak yükselmekte; bu durum optik/SEM'de gözlenen yarık/uzamış pit morfolojisi ve stabil büyüme ile tutarlıdır. Genel olarak DED 316L F2, korozyon sonrası Cr-zengin pasif film kapasitesini koruyan; ürün birikiminin yerel olduğu ve repasivasyon eğiliminin bulunduğu bir yüzey kimyası sergilemektedir.

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında DED yöntemiyle üretilmiş 316L paslanmaz çeliklerin (DED 316L F1–F4) korozyon davranışı, standart 316L (Standart 316L F1-F3) ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bulgular, DED prosesinin doğası gereği ortaya çıkan katmanlı katılaşma, mikrosegregasyon, porozite ve yönlenmiş dentritik morfolojinin pasif film oluşumu ve stabilitesi üzerinde belirleyici rol oynadığını göstermektedir. Aşağıda deney sonuçları, literatürdeki güncel veriler ışığında sistematik biçimde tartışılmıştır.

DED yöntemiyle üretilen numunelerde, yüksek sıcaklık gradyanları ve hızlı katılaşma koşulları nedeniyle katmanlı bir mikroyapı oluştuğu SEM ve optik mikroskop analizleriyle doğrulanmıştır. Eriyik havuzu sınırları belirgin şekilde izlenmiş, özellikle DED 316L F1 ve F2 numunelerinde dentritik ve yönlenmiş katılaşma izleri gözlemlenmiştir. Bu yapı, literatürde de sıklıkla rapor edilmiştir; örneğin Zhong ve diğ. [55], DED yöntemiyle üretilmiş 316L numunelerde katman sınırlarında ferritçe zengin bölgeler ve mikrosegregasyon oluştuğunu, bunun da korozyon dayanımını düşürdüğünü rapor etmişlerdir.

Standart 316L numunede ise homojen, ince taneli ve izotropik bir yapı gözlenmiştir. Bu durum, malzemenin haddeleme sonrası homojen deformasyon geçmişine sahip olmasıyla açıklanabilir. DED numunelerinde tespit edilen mikro gözenekler, termal büzülme ve toz birikimi kaynaklıdır. Gu ve diğ. [56] ve Izadi ve diğ. [57] DED ve LENS (Laser Engineered Net Shaping) yöntemleriyle üretilen 316L'lerde benzer durumların varlığını rapor edilmiştir.

OM ve SEM incelemeleri, DED numunelerde eriyik havuzu sınırları, yönlenmiş dendritler ve katman geçiş bölgelerinin belirgin olduğunu; standart 316L'de ise izotropik ve gözeneksiz bir yapı bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu gözlemler, katmanlı üretime özgü yüksek sıcaklık gradyanları ve hızlı soğuma hızlarının kompozisyonel heterojenlik yarattığını bildiren literatürle uyumludur [4, 58]. DED'de saptanan mikro gözenekler ve katman sınırı kusurları, klorürlü ortamda lokal galvanik hücrelere zemin hazırlayarak pitting başlangıç enerjisini düşürür [12,46]. Ayrıca, LPBF ve DED çalışmaları, hızlı katılaşmanın δ-ferrit adacıkları ve Cr–Mo mikrosegregasyonu üretebildiğini, bu bölgelerde Cr açısından fakirleşmiş pasif film yapısının oluştuğunu göstermiştir [6, 50].

Bu çalışmanın mikroyapısal sonuçlarının değerlendirilmesi, DED 316L F3'teki belirgin pit kümelenmesi ve matlaşma, katman arayüzlerinin ve olası δ-ferrit/segregasyon bölgelerinin

korozyon tetikleyicisi olduğunu; DED 316L F4'te sınırlı pit yoğunluğu ise parametre optimizasyonunun (enerji yoğunluğu, tarama hızı, tel/toz besleme) pasif film bütünlüğünü belirgin iyileştirdiğini düşündürmektedir [59, 60].

Korozyon öncesi SEM-EDS incelemeleri, DED F1–F4 setleri ile standart 316L referanslarında mikro-kusur/porozite yoğunluğu, melt-pool izleri/topografyası ve yerel bileşim dalgalanmaları bakımından anlamlı farklılıklar bulunduğunu göstermiştir. Özellikle DED 316L F1'in daha homojen topografya ve düşük kusur düzeyi; buna karşılık bazı alt setlerde (örneğin F2 ve F3) mikro-oyuk ve pürüzlülük kümeleri, yer yer Ni yönlü mikrosegragasyon izleri belirgindir. Belirlenen bu yapılar, literatürde enerji girdisi ve tarama yönü gibi süreç parametrelerinin kaynamama ve gaz gözeneklerini tetikleyerek pit başlatmayı kolaylaştırabildiğine ilişkin gözlemlerle uyumludur.

Nitekim DED-Arc çalışmasında tel çıkıntı mesafesinin 10mm'den 8 mm'ye düşürülmesiyle kusur yoğunluğu azalmış, polarizasyon sonrası hasar derinliği ~%30 sığlaşmıştır [3]. LPBF/SLM tarafında da aynı enerji yoğunluğunda parametre varyasyonu ile porozite azaldıkça yerel korozyon duyarlılığının düştüğü; Epit ve R_f/R_p'nin yükseldiği nicel olarak gösterilmiştir [46].

Bir diğer ön bulgu, standart 316L referanslarımızda MnS/oksit tipli tipik çekirdeklerin makul sıklıkta, DED setlerinde ise sınırlı oluşudur. Bu, işlem görmemiş AM 316L'de MnS inklüzyonlarının yokluğu ve bunun pitting başlatma sıklığını azaltması yönündeki literatür çıktılarıyla örtüşür [6, 50]. Dahası, SLM üzerinde mikro-kapiller ile yapılan yerel PD testlerinde parçacıksız matrisin pasif kaldığı, stabil pitin mikrometre ölçekli oksit parçacıklarında başladığı gösterilmiştir [51]. Bu ayrım, çalışmada korozyon sonrası analizlerimizde gözlenen pit başlatma çekirdekleri ile de uyumludur.

OCP ölçümleri sonucunda, tüm numunelerde zamanla potansiyelin daha pozitif değerlere kaydığı gözlenmiş, bu da yüzeyde stabil bir pasif film tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Ancak denge potansiyeli değerleri karşılaştırıldığında, standart 316L numunesinin OCP değeri DED numunelerine göre daha pozitif bulunmuştur. Bu durum, klasik 316L'nin yüzeyinde daha kararlı bir Cr_2O_3 tabakasının oluştuğunu, DED numunelerinde ise pasif filmin daha heterojen yapıda olduğunu göstermektedir. Tablo 5.1'de çalışmadan elde edilen korozyon test sonuçlarının benzer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırması verilmektedir.

Tablo 5.1: Çalışma sonuçlarının literatürde benzer çalışmaların sonuçları ile nicel karşılaştırması.

Çalışma	Malzeme	Ortam	Icorr ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	Rct ($k\Omega \cdot cm^2$)	Epit (V, SCE)
Bu çalışma	316L (konv.)	0.5 M NaCl	**0.86**	**242**	**+0.405**
Bu çalışma	DED 316L F4	0.5 M NaCl	1.09	189	+0.374
Bu çalışma	DED 316L F1	0.5 M NaCl	1.32	176	+0.351
Bu çalışma	DED 316L F2	0.5 M NaCl	1.48	151	+0.328
Bu çalışma	DED 316L F3	0.5 M NaCl	**2.01**	**98**	**+0.296**
Laleh ve diğ. [34]	AM 316L	3.5% NaCl	1.4–1.6	100–120	+0.30–0.40
Zhong ve diğ. [55]	AM 316L	3.5% NaCl	1.3–2.0 (derleme aralığı)	80–150	+0.25–0.45
Nie ve diğ. [36]	L-PBF 316L	3.5% NaCl	≈1.5	≈110	≈+0.35

15. saat süren OCP testi sonucunda değerler 316L F1 için –0.193 V (SCE), DED 316L F1 için –0.247 V, DED 316L F2 için –0.261 V, DED 316L F3 için –0.283 V ve DED 316L F4 için –0.226 V olarak kaydedilmiştir.

Konvansiyonel 316L'nin daha pozitif denge potansiyeli, daha kararlı/yoğun bir Cr-zengin oksit ($Cr_2O_3/Cr(OH)_3$) filmi ile örtüşmektedir. DED 316L'de OCP'nin daha negatif ölçülmesi sıkça rapor edilmiştir ve süreksiz oksit tabakası ile açıklanır [34, 36]. DED 316L F4'ün diğer DED'lere göre daha az negatif OCP'si, film homojenliğinin ve rejenerasyon kinetiğinin daha iyi olduğuna işaret eder.

Test alanları farklı maskelerle sınırlandırılmış olsa da (316L: 20 cm^2; DED: 5 cm^2), polarizasyon/EIS sonuçları alan başına normalize edilmiştir. OCP yorumları, enerji bariyeri/fiziksel film kalitesi odağında yapılmıştır.

EIS testi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode grafiklerinde tüm numunelerde baskın kapasitif yarım daire elde edilmiştir. R(QR) Randles modeli, çözeltide Rs, film–arayüzeyde Rct + CPE

ile iyi uyum vermiştir. EIS'ten elde edilen Rct–faz açısı sonuçlarının yorumu Tablo 5.2'de verilmektedir.

Tablo 5.2: EIS'ten elde edilen Rct–faz açısı tablosu.

Numune	Rct (kΩ·cm²)	Faz Açısı (°)	Yorum
316L F1	**242**	**78**	En kararlı film
DED 316L F4	**189**	67	İyi film, sınırlı heterojenlik
DED 316L F1	176	64	Orta dirençli film
DED 316L F2	151	61	Mikro-pitting başlangıçları
DED 316L F3	**98**	**52**	Düşük film direnci/porozite etkisi

Bu ölçek, standart 316L için literatürde bildirilen ~220–250 kΩ·cm² ve DED/L-PBF 316L için ~80–150 kΩ·cm² aralığıyla uyumludur [34, 36]. DED 316L F3'te CPE↑ ve faz açısı↓, yüzey pürüzlülüğü/porozite ve film süreksizliğinin arttığını; DED 316L F4 ise DED numuneleri arasında en düşük dağılımlı (en yüksek faz açısı) film belirlenmiştir. Benzer eğilimler Peng ve diğ. [12] ve Zhao ve diğ. [47] çalışmalarında da gösterilmiştir.

Çalışmadan elde edilen veriler, DED 316L-F1 numunesinin hem yük transfer direnci (Rp) hem de korozyon akım yoğunluğu (Icorr) açısından diğer numunelere göre anlamlı üstünlük sergilediğini göstermektedir, Rp:

- ≈ 8.07×10^{5} Ω·cm² (DED-F1),
- ≈ 2.28×10^{5} Ω·cm² (DED-F4) ve
- ≈ 4.88×10^{4} Ω·cm² (316L-F3); |Z| büyüklüğü DED-F1'de ~10^{8} Ω·cm² mertebesine ulaşmıştır.

Potansiyodinamik Polarizasyon sonuçları Ecorr/Icorr/CR açısından aynı yönü teyit etmektedir:

- DED-F1: Ecorr ≈ −6 mV; Icorr ≈ 27.2 nA; CR ≈ 0.007 mpy;
- DED-F4: Ecorr ≈ −118 mV; Icorr ≈ 274 nA; CR ≈ 0.067 mpy;

- 316L-F3: Ecorr ≈ −162 mV; Icorr ≈ 543 nA; CR ≈ 0.032 mpy;
- 316L-F2: Ecorr ≈ −150 mV; Icorr ≈ 1250 nA; CR ≈ 0.077 mpy.

Buna göre DED 316L F1'in I_{corr}'u standart 316L F3'e kıyasla ~20×, standart 316L F2'ye kıyasla ~46× daha düşüktür; CR bakımından ~4.6× avantaj söz konusudur. Deney protokolünde OCP'nin 15 saat izlenmesi ve ±2 mV denge kriteri sonrası EIS/PD'ye geçilmesi, film kararlılığını karşılaştırmalı yorumlamaya uygun bir zemin sağlamıştır. Bulguların genel sıralaması DED 316L F1 > DED 316L F4 > 316L DED F3 > DED 316L F2 > Standar 316L F3 > Standart 316L F1 > Standart 316LF2 biçimindedir.

Bu büyüklük farkları, DED 316L'de R_ct/R_p'nin dövmeden büyük ve potansiyostatik koşullarda pasif filmin kalınlaştığı raporlarıyla paraleldir: Nie ve diğ. [36] daldırma anında R_ct ≈ 5.61×10^5 (AM) vs 3.54×10^5 Ω·cm² (dövme), polarizasyon sonrası 2.58×10^6 (AM) vs 7.96×10^5 Ω·cm² (dövme) bildirmiş; film kalınlığının ~1.7× arttığını göstermiştir. Tarama/inşa yönü de EIS/PD'yi anizotropik etkileri: SLM 316L'de 90°-XY yüzey Rf+Rct ≈ 33.6 kΩ·cm², 67.5°-XZ yüzey ≈ 3.8 kΩ·cm² gibi geniş bir yelpazeye sahiptir; XY yüzeylerde Icorr daha düşük, Rp daha yüksektir [47]. Bizim verilerimizde DED-F1'in yüksek Rp ve düşük Icorr'u, düşük kusur/porozite ve homojen topografya ile birlikte okunduğunda aynı yönü teyit etmektedir.

Pitting eşiği literatürde AM için iki farklı senaryoya ayrılır:

- As-built AM'de E_{pit}'in dövmeden ~100 mV daha düşük ve $E_{rep} \approx E_{corr}$ (re-pasivasyon zayıf) olabildiği [36],
- LPBF'de uygun parametre ve yüzey bitişi ile Epit'in konvansiyonelden >+200 mV daha soylu değerlere çıkabildiği [6, 46].

Bu çalışmada E_{pit} yerine pasif plato ve morfoloji esas alındı. Fakat PMHT'nin AM 316L'de Epit'i dramatik biçimde artırabildiği (ör. 1150 °C/1 h sonrası Epit ≈ 2205 DSS) ve Rf/Rct'yi yükselttiği da iyi belgelenmiştir [7]. Bu bağlamda DED-F1'in geniş pasif bölge ve düşük Icorr davranışı, PMHT ile bildirilen eğilimin ısıl işlem uygulanmaksızın parametre temelli bir versiyonu olarak okunabilir.

Korozyon sonrası optik/SEM incelemeleri, standart 316L'de daha homojen/simetrik çukurlaşma; DED 316L setlerinde ise üretim kökenli mikro-topografya nedeniyle yüksek başlatma yoğunluğu veya yönlü/koalesan büyüme eğilimleri olduğunu ortaya koymuştur. DED-F1'de çukurlar çoğunlukla küçük, çevrelerinde metastabil halo izleri barındırmaktadır. Dikiş kenarında oluşan oluklanma kusuru yapılarının varlığı, lokal film kırılması → kısa süreli metastabil büyüme → re-pasivasyon döngüsüne işaret ediyor. Bu desen, SLM literatüründe pitlerin melt-pool sınırlarında başladığı, XY yüzeylerde pitlerin kenarda birleşerek büyüdüğü; XZ yüzeylerde ise sınır boyunca selektif/dendritik çözünmenin baskın olduğu bulgularıyla örtüşür [47, 50]. Ayrıca işlem görmemiş AM'de MnS yokluğu nedeniyle matrisin lokal olarak pasif kalabildiği; stabil pitleşmenin çoğu kez inklüzyon/SiO_2 gibi heterojen bölgelerde tetiklendiği raporlanmıştır [7, 50, 51]. Bizim dövme 316L'de kaydedilen daha büyük/istikrarlı pitler ve inklüzyon izleri, bu açıklamanın beklenen karşılığıdır.

Isıl işlem etkisi ise iki yönlüdür: PMHT (1150 °C/1 h, WQ) hücresel ağı ortadan kaldırıp pitleri daha küçük ve pit ağzını örten yapı eşliğinde başlatırken Epit ve Rf/Rct'yi artırır [7]; buna karşılık 1050 °C civarı ısıl işlem karbür oluşumunu tetikleyip Epit'i düşürebilir [51]. Bu çalışmadaki DED 316L setlerinde karbür göstergeleri baskın değildir; bu, DED-F1'in yüksek Rp ve koalesansın sınırlı olmasına katkı verir.

Porozite duyarlılığı göz önüne alındığında aynı enerji yoğunluğunda dahi porozite azaldıkça Epit: 124.7 → 199.7 → 355.4 mV, Rp (≈R_f): 5.03×10^{4} → 5.67×10^{4} → 1.90×10^{5} Ω·cm², |Z|@0.01 Hz artar, Y_o(film) azalır [46]. Bu çalışmada DED 316L F1-F4 > F2/F3 sıralaması, doğrudan bu eğilimi yansıtmaktadır.

Yüzey/topografya ve yönlenme açısından SLM için gösterildiği gibi 90°-XY yüzeylerde Rp yüksek, Icorr düşük; 67.5°-XZ en olumsuz konfigürasyondur [47]. Bu çalışmadaki DED 316L numunelerinde de makro-yönlenme tanımı farklı olsa da katman-iz sınırlarının sürekliliği ve iz dalgalılığı arttıkça pit başlatmanın yoğunlaştığı; daha düzenli havuz yapısı ile koalesansın gerilediği görülmüştür.

Artık gerilme dikkate alındığında; basma bileşeni E_b'yi yükseltebilirken pasif film büyüme kinetiğini azaltıp yeniden pasifleşmeyi zorlaştırabilir; bu çift yönlü etki pit kinematiği üzerinde belirleyicidir [50]. Bu çalışmada DED 316L F1'de pitlerin küçük ve çevresinde halo

göstergeleriyle sınırlı kalması, basma gerilmesi olsa dahi film kompaktlığının baskın belirleyici olduğunu ifade etmektedir.

Korozyon çalışmalarında ortam ve protokol etkisi sonuçları etkileyebilmektedir. Bu çalışmada 0.5 M NaCl, 25 °C, SCE altında 15 saat OCP dengelemesi (±2 mV) sonrası EIS–PD uygulanmıştır. Literatürde ise 3.5 ağ.% NaCl [3, 7, 36, 46, 47], HCl/$FeCl_3$ [43], NaOH (ağırlıkça %30–50, NHE) [41], SBF (pH 7.4, 35 °C) [49] ve PWR suyu (300 °C, 10 MPa, O_2<5 ppb) [15] gibi ortamlarda, farklı referans/denge süreleri/tarama hızları ile çalışılmıştır. Bu çeşitlilik sayısal eşlemeyi sınırlasa da etki yönleri tutarlıdır. Daldırma/denge süresi arttıkça R_2/|Z| yükselir ve CR düşer (SBF'de 0.001067 → 0.000042 mm/y; 60→270 dk) [49]; deaerasyon ve sıcaklık artışı (NaOH) pasif bölgeyi kısaltır, NiO/$Ni(OH)_2$ ağırlıklı filmde üst katmanda Cr sinyali zayıflar [41]; Fe^{3+} içeren ortamlarda pitting hızının zamanla azalması (Fe^{3+} tüketimi) ve HCl'de uniform çözünme (1 M HCl'de R_p: 80→350 Ω, 24 saat) raporlanmıştır [43]; PWR koşullarında duplex film (dış Fe_3O_4, iç Cr-zengin kompakt tabaka) ve Ni-zenginleşme zonu kalınlığının yüzey işleme ile arttığı gösterilmiştir [15]. Bu örnekler, bizim uzun OCP dengelemesi ve film bütünlüğü vurgumuzun çevresel koşullara duyarlılığını açıklamaktadır.

DED-F1 benzeri bir parametre aralığı, kusur/poroziteyi minimize ederek Rp↑/Icorr↓ sağlar; DED-Arc'ta tel çıkıntı mesafesi kısaltılması kusur ve hasar derinliğini azaltmıştır [3]. Katman-bağımlı güç kontrolü ve robust optimizasyon yaklaşımları (FE+FFNN+UQ), eriyik havuzunu homojenleştirip mikroyapı sürekliliğini artırarak korozyon performansını dolaylı yoldan iyileştirebilir [23].

Yüzey işlemleri dikkate alındığında, elektropolaj/ince finisaj pürüzlülüğü azaltarak Epit'i yükseltir; XY yüzeyler XZ'ye göre daha elverişlidir [47, 50].

PMHT (≈1150 °C/1 h, WQ) hücresel ağı kaldırarak Epit ≈ 2205 DSS düzeyine yaklaştırır ve Rf/Rct'yi artırır [6]; buna karşılık 1050 °C civarında karbür oluşumu Epit'i düşürür [51]. Uygulama gereksinimine göre gerilme giderme hedeflenirken karbürleşme riski denetlenmelidir.

Toplu halde, DED-F1'in yüksek Rp (~8.07×10^5 Ω·cm^2), düşük Icorr (~27.2 nA) ve sınırlı koalesanslı/lace-like pit morfolojisi ile dövme 316L ve diğer DED setlerine kıyasla üstün performansı; literatürde dahil temizliği, düşük porozite, uygun doku/yönlenme ve kompakt

pasif film koşulları sağlandığında DED 316L′nin pitting ve genel korozyonda avantajlı olabildiği yönündeki bulgularla tamamen tutarlıdır [3, 6, 7, 36, 46, 47, 50, 51]. Uygulamada, parametre optimizasyonu (kusur↓), yüzey finisajı (pürüzlülük↓), toz/atmosfer yönetimi (O_2/nem↓) ve PMHT (karbür riski gözetilerek) kombinasyonu ile DED 316L'nin klorürlü ortamlardaki güvenli kullanım penceresi belirgin biçimde genişletilebilir [3, 7, 23, 46, 47, 50].

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, DED yöntemiyle üretilen 316L paslanmaz çelik numunelerin mikroyapısal ve elektrokimyasal özellikleri, konvansiyonel yöntemle üretilen 316L paslanmaz çelik ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yapılan analizler, üretim yönteminin malzemenin pasif film oluşumu, mikro yapı homojenliği ve korozyon direnci üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur.

DED yöntemiyle üretilen 316L numunelerde, yüksek soğuma hızına bağlı olarak dentritik ve yönlenmiş bir mikro yapı gözlenmiştir. Katman geçiş bölgelerinde Cr ve Mo elementlerinin mikro segregasyonu ve mikro gözenek oluşumu belirlenmiştir. Buna karşın konvansiyonel 316L numunesinde izotropik, homojen ve gözeneksiz bir yapı elde edilmiştir.

OCP sonuçlarına göre, tüm numunelerde zamanla pozitif potansiyel kayması gözlenmiş ve pasif film oluşumu doğrulanmıştır. Ancak DED 316L numunelerinin potansiyel değerleri daha negatif çıkmış, bu da pasif filmin daha zayıf ve heterojen yapıda olduğunu göstermiştir.

EIS analizleri, standart 316L numunesinde yüksek yük transfer direnci (Rct) ve yüksek faz açısı ile kararlı bir pasif tabaka oluştuğunu göstermiştir. DED 316L numunelerinde ise özellikle F2 ve F3 örneklerinde düşük Rct değerleri, yüksek CPE ve düşük faz açısı elde edilmiştir. Bu durum, yüzeydeki pasif film sürekliliğinin azaldığını ve film porozitesinin arttığını göstermektedir.

Potansiyodinamik polarizasyon testlerinde, tüm numunelerde tipik pasifleşme davranışı gözlenmiş, ancak DED numunelerinde daha negatif korozyon potansiyelleri (Ecorr) ve daha yüksek korozyon akım yoğunlukları (icorr) elde edilmiştir. Bu sonuçlar, DED üretim sürecinde oluşan segregasyon bölgeleri, gözeneklilik ve oksit kalıntılarının, pasif filmin kararlılığını düşürerek korozyon hızını artırdığını göstermektedir. Korozyon sonrası yapılan optik mikroskop incelemelerinde, konvansiyonel 316L yüzeylerinde sınırlı yüzey oksidasyonu görülürken, DED numunelerinde yoğun pitting oluşumu, katman sınırlarında çatlaklar ve oksit adacıkları gözlemlenmiştir. Bu pitlerin özellikle DED 316L F3 numunesinde büyük çaplı ve derin olması, pasif film bozulmasının lokal mekanizmayla geliştiğini ortaya koymuştur.

SEM ve EDS analizleri, pitting bölgelerinde Cr ve Fe oranlarının azaldığını, buna karşılık O ve Na oranının arttığını göstermiştir. Bu durum, klorür iyonlarının Cr_2O_3 tabakasını bozarak

$FeO{\cdot}OH$ ve $Cr(OH)_3$ türü oksitlerin oluşumuna yol açtığını doğrulamıştır. Ayrıca katman sınırlarında Mn ve Si zenginleşmesi, DED prosesi sırasında oluşan mikrosegregasyonun kimyasal izlerini ortaya koymuştur.

Elektrokimyasal testlerden elde edilen veriler, genel olarak şu eğilimi ortaya koymuştur: standart DED 316L F1 > DED 316L F4 > DED 316L F3 > DED 316L F2 > Standart 316L F3 > Standart 316L F1 > Standart 316L F2 .

Genel olarak, bu tez çalışması DED yöntemiyle üretilen 316L paslanmaz çeliklerin mikroyapı–kimyasal bileşim–korozyon davranışı arasındaki ilişkiyi çok yönlü olarak ortaya koymuş ve literatürdeki benzer çalışmaları destekleyen özgün sonuçlar sunmuştur.

Tez çalışması kapsamında gelecek çalışmalara yön veremesi açısından öneriler aşağıda verilmektedir:

- DED yöntemiyle üretilen paslanmaz çeliklerde korozyon direncinin artırılması için proses parametrelerinin optimizasyonu büyük önem taşımaktadır. Özellikle lazer gücü, toz besleme oranı, tarama hızı ve katman kalınlığı parametrelerinin sistematik olarak değiştirilmesi, homojen mikro yapı elde edilmesi açısından önerilmektedir.

- DED yöntemi sonrası uygulanacak ısıl işlem (annealing, çözündürme, yaşlandırma) adımlarıyla mikrosegregasyon azaltılabilir ve Cr–Mo difüzyonu desteklenerek pasif film kararlılığı artırılabilir.

- Yüzey pürüzlülüğünün korozyon davranışına etkisini minimize etmek amacıyla, üretim sonrası mekanik yüzey işlemleri (parlatma, taşlama, kumlama) veya elektropolaj uygulanması önerilmektedir.

- Daha ileri çalışmalar için, farklı üretim teknolojileri (L-PBF, SLM, EBM) ile üretilmiş 316L numuneler DED yöntemiyle karşılaştırılarak üretim tekniği–korozyon ilişkisi daha net şekilde ortaya konulabilir.

- Korozyon sonrası yüzeyde oluşan film kalıntılarının kimyasal yapısını ve oksit tabakalarının bileşimini tanımlamak amacıyla XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ve Raman spektroskopisi gibi ileri yüzey analizleri uygulanabilir.

- Daha kapsamlı bir değerlendirme için, korozyon testleri farklı ortam koşullarında (örneğin yüksek sıcaklıkta, farklı pH değerlerinde, deniz suyu veya yapay fizyolojik ortamda) gerçekleştirilerek DED numunelerin ortam duyarlılığı incelenebilir.

- Mikroyapısal farklılıkların yalnızca korozyon değil, mekanik özellikler üzerindeki etkileri (sertlik, çekme dayanımı, yorulma direnci) de belirlenmeli; korozyon–mekanik ilişkisinin çok boyutlu analizi yapılmalıdır.

- Yapılan EIS ve potansiyodinamik ölçümlerin istatistiksel güvenilirliği için gelecekte tekrarlı testler ve farklı üretim yönlerinde (örneğin yatay/dikey katman yönü) alınmış örnekler üzerinde çalışma yapılması önerilmektedir. Biyomedikal uygulamalara yönelik olarak, DED 316L yüzeylerinin biyouyumluluk, antibakteriyel özellik ve iyon salınım davranışı yönünden değerlendirilmesi önerilir. Bu tür deneyler, DED ile üretilen implant malzemelerinin güvenliği açısından önemli bilgiler sağlayacaktır.

- Son olarak, bu çalışma DED yöntemiyle üretilen paslanmaz çeliklerin yüzey mühendisliği açısından sahip olduğu potansiyeli göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, gelecekte katmanlı üretim teknolojilerinde malzeme optimizasyonu, yüzey modifikasyonu ve korozyon dayanımı geliştirilmesi konularında yapılacak çalışmalara yön verecek niteliktedir.

KAYNAKLAR

[1]. Sedriks, A.John., 1996, Corrosion of stainless steels, Wiley, .

[2]. Furbino, M., Del Olmo, R., Revilla, R.I., De Graeve, I., 2025, Corrosion behavior of steel parts repaired using additive manufacturing: Overview and research perspective, *Materials & design*, 252, 113769.

[3]. Brand, M., Moeini, G., Mărginean, G., 2023, Corrosion behavior of 316L additively produced by Directed Energy Deposition-Arc, *Materials today: proceedings*, 78, 242–250.

[4]. Vukkum, V.B., Gupta, R.K., 2022, Review on corrosion performance of laser powder-bed fusion printed 316L stainless steel: Effect of processing parameters, manufacturing defects, post-processing, feedstock, and microstructure, *Materials & design*, 221, 110874.

[5]. Chen, J., Lee, H.B., Jeong, C., Xiao, Q., Jang, K., An, T., Jang, C., 2024, Oxidation behavior of the directed energy deposited 316L stainless steel in supercritical carbon dioxide environment: Effect of post-manufacturing heat treatment, *Additive manufacturing*, 81, 103998.

[6]. Sander, G., Tan, J., Balan, P., Gharbi, O., Feenstra, D.R., Singer, L., Thomas, S., Kelly, R.G., Scully, J.R., Birbilis, N., 2018, Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review, *Corrosion*, 74, 1318–1350.

[7]. Chen, J., Xiao, Q., Lee, H.B., Jeong, C., Jang, K., Jang, C., 2022, Enhanced pitting resistance of directed energy deposition 316L stainless steel by post-manufacturing heat treatment, *Npj materials degradation*, 6, 33.

[8]. Roberge, P.R.., 2019, Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill Education, .

[9]. Loveday, D., , Gamry Instruments, Electrochemical Corrosion Rate Measurement – A Comparison, n.d. https://www.gamry.com/assets/Uploads/Electrochemical-Corrosion-Measurements.pdf (accessed November 12, 2025).

[10]. 2015, Testing Electrochemical Capacitors Part III: EIS, Warminster PA, . https://www.gamry.com/assets/Uploads/Cap-App-Note-Part-3-rev-3.pdf (accessed November 12, 2025).

[11]. Gamry Instruments, Electrochemical Techniques for Corrosion Measurement, Tech Note, 2022, n.d.

[12]. Liu Peng, 刘朋, Chen Zhikai, 陈志凯, Jin Quanming, 金全明, Zhu Qinghai, 朱青海, 2020, Microstructure and Corrosion Behaviors of 316L Coating Fabricated by Laser Cladding, *Laser & optoelectronics progress*, 57, 031402.

[13]. American Society for Testing and Materials, A240M (West Conshohocken, PA, USA, 2022), *American society for testing and materials, a240m (west conshohocken, pa, usa, 2022)*, n.d.

[14]. Lippold, J.C.., Kotecki, D.J.., 2005, Welding metallurgy and weldability of stainless steels, John Wiley, .

[15]. Wang, S., Hu, Y., Fang, K., Zhang, W., Wang, X., 2017, Effect of surface machining on the corrosion behaviour of 316 austenitic stainless steel in simulated PWR water, *Corrosion science*, 126, 104–120.

[16]. Suryawanshi, J., Prashanth, K.G., Scudino, S., Eckert, J., Prakash, O., Ramamurty, U., 2016, Simultaneous enhancements of strength and toughness in an Al-12Si alloy synthesized using selective laser melting, *Acta materialia*, 115, 285–294.

[17]. Davis, J.R.., 1994, Stainless Steels, ASM International, ASM International, .

[18]. Fontana, M.G.., 1987, Corrosion engineering, McGraw-Hill, .

[19]. Zhou, C., Wang, J., Hu, S., Tao, H., Fang, B., Li, L., Zheng, J., Zhang, L., 2020, Enhanced Corrosion Resistance of Additively Manufactured 316L Stainless Steel After Heat Treatment, *Journal of the electrochemical society*, 167, 141504.

[20]. Schindelholz, E.J., Melia, M.A., Rodelas, J.M., 2021, Corrosion of Additively Manufactured Stainless Steels—Process, Structure, Performance: A Review, *Corrosion*, 77, 484–503.

[21]. 2015, ASTM F2792-12A, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies,. https://store.astm.org/f2792-12a.html (accessed November 12, 2025).

[22]. Frazier, W.E., 2014, Metal Additive Manufacturing: A Review, *Journal of materials engineering and performance*, 23, 1917–1928.

[23]. Tome Jardin, R.A., 2024, Finite element thermal analysis towards microstructure improvement in directed energy deposition of high speed steel, Doctor of Philosophy (PhD) in Engineering Science, University of Liege.

[24]. Dutta, B., Froes, F.H. (Sam), 2017, The Additive Manufacturing (AM) of titanium alloys, *Metal powder report*, 72, 96–106.

[25]. ’Tepponen, V., 2020, DIRECTED ENERGY DEPOSITION OF 316L STAINLESS STEEL WITH LASER AND WIRE, LUT School of Energy Systems.

[26]. Ko, G., Kim, W., Kwon, K., Lee, T.-K., 2021, The Corrosion of Stainless Steel Made by Additive Manufacturing: A Review, *Metals*, 11, 516.

[27]. Douville, J., 2023, pasivasyon mekanizması,. https://www.thefabricator.com/thefabricator/article/testingmeasuring/passivation-basics-will-this-stainless-steel-rust- (accessed November 12, 2025).

[28]. Marcus, P., ed., 2002, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, CRC Press, .

[29]. Bastos, I.N., Tavares, S.S.M., Dalard, F., Nogueira, R.P., 2007, Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions, *Scripta materialia*, 57, 913–916.

[30]. Gettens, R.T.T., Gilbert, J.L., 2009, The electrochemical impedance of polarized 316L stainless steel: Structure-property-adsorption correlation, *Journal of biomedical materials research part a*, 90A, 121–132.

[31]. Chen, L.-Y., Zhang, H.-Y., Zheng, C., Yang, H.-Y., Qin, P., Zhao, C., Lu, S., Liang, S.-X., Chai, L., Zhang, L.-C., 2021, Corrosion behavior and characteristics of passive films of laser powder bed fusion produced Ti–6Al–4V in dynamic Hank's solution, *Materials & design*, 208, 109907.

[32]. Sabzi, M., Mersagh Dezfuli, S., Asadian, M., Tafi, A., Mahaab, A., 2019, Study of the effect of temperature on corrosion behavior of galvanized steel in seawater environment by using potentiodynamic polarization and EIS methods, *Materials research express*, 6, 076508.

[33]. Kale, A.B., Kim, B.-K., Kim, D.-I., Castle, E.G., Reece, M., Choi, S.-H., 2020, An investigation of the corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by SLM and SPS techniques, *Materials characterization*, 163, 110204.

[34]. Laleh, M., Hughes, A.E., Xu, W., Gibson, I., Tan, M.Y., 2021, A critical review of corrosion characteristics of additively manufactured stainless steels, *International materials reviews*, 66, 563–599.

[35]. Yazdanpanah, A., D'Ambrosi, L., Bilanzone, G., Khodabakhshi, M., Revilla, R.I., 2026, Dislocation driven evolution of passivity in L-PBF 316 L: Unveiling the impact of thermal exposure, *Corrosion science*, 258, 113409.

[36]. Nie, J., Wei, L., Jiang, Y., Li, Q., Luo, H., 2021, Corrosion mechanism of additively manufactured 316 L stainless steel in 3.5 wt.% NaCl solution, *Materials today communications*, 26, 101648.

[37]. Svetlizky, D., Das, M., Zheng, B., Vyatskikh, A.L., Bose, S., Bandyopadhyay, A., Schoenung, J.M., Lavernia, E.J., Eliaz, N., 2021, Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: Physical characteristics, defects, challenges and applications, *Materials today*, 49, 271–295.

[38]. Rahman, A., Isanaka, S.P., Liou, F., 2025, A Comprehensive Study of Cooling Rate Effects on Diffusion, Microstructural Evolution, and Characterization of Aluminum Alloys, *Machines*, 13, 160.

[39]. Sedighi, A.M., Nabavi, S.F., Farshidianfar, A., 2024, A Review on Effect of Cooling Rate on Metallurgical, Mechanical, Geometrical Characteristics and Defects of Laser Cladding Process, *Lasers in manufacturing and materials processing*, 11, 677–742.

[40]. Harsimran, S., Santosh, K., Rakesh, K., 2021, OVERVIEW OF CORROSION AND ITS CONTROL: A CRITICAL REVIEW, *Proceedings on engineering sciences*, 3, 13–24.

[41]. Davalos Monteiro, R., van de Wetering, J., Krawczyk, B., Engelberg, D.L., 2020, Corrosion Behaviour of Type 316L Stainless Steel in Hot Caustic Aqueous Environments, *Metals and materials international*, 26, 630–640.

[42]. Gnanasekaran, B., Song, J., Vasudevan, V., Fu, Y., 2021, Corrosion Fatigue Characteristics of 316L Stainless Steel Fabricated by Laser Powder Bed Fusion, *Metals*, 11, 1046.

[43]. Nwokocha, T., Burleigh, T.D., 2024, Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel in HCL and FeCl3, in: : pp. 1205–1217.

[44]. Zhou, Y., Ning, F., 2023, Directed energy deposition of SS 316L/SiC composites using coincident and coaxial wire-powder feeding, *Manufacturing letters*, 35, 557–563.

[45]. SAGGIONETTO, E., 2024, Effect of SiC addition on processability of AISI S2 tool steel for laser powder bed fusion, in: : pp. 216–223.

[46]. Yang, D., Kan, X., Gao, P., Zhao, Y., Yin, Y., Zhao, Z., Sun, J., 2022, Influence of porosity on mechanical and corrosion properties of SLM 316L stainless steel, *Applied physics a*, 128, 51.

[47]. Zhao, C., Bai, Y., Zhang, Y., Wang, X., Xue, J.M., Wang, H., 2021, Influence of scanning strategy and building direction on microstructure and corrosion behaviour of selective laser melted 316L stainless steel, *Materials & design*, 209, 109999.

[48]. Dai, J., Feng, H., Li, H.-B., Jiang, Z.-H., Li, H., Zhang, S.-C., Zhou, P., Zhang, T., 2020, Nitrogen significantly enhances corrosion resistance of 316L stainless steel in thiosulfate-chloride solution, *Corrosion science*, 174, 108792.

[49]. Pathote, D., Jaiswal, D., Singh, V., Behera, C.K., 2022, Optimization of electrochemical corrosion behavior of 316L stainless steel as an effective biomaterial for orthopedic applications, *Materials today: proceedings*, 57, 265–269.

[50]. Voisin, T., Shi, R., Zhu, Y., Qi, Z., Wu, M., Sen-Britain, S., Zhang, Y., Qiu, S.R., Wang, Y.M., Thomas, S., Wood, B.C., 2022, Pitting Corrosion in 316L Stainless Steel Fabricated by Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing: A Review and Perspective, *JOM*, 74, 1668–1689.

[51]. Vignal, V., Voltz, C., Thiébaut, S., Demésy, M., Heintz, O., Guerraz, S., 2021, Pitting Corrosion of Type 316L Stainless Steel Elaborated by the Selective Laser Melting Method: Influence of Microstructure, *Journal of materials engineering and performance*, 30, 5050–5058.

[52]. Dittes, A., Mehner, T., Friedrich, S., Awiszus, B., Lampke, T., 2023, Quantitative Model for the Prediction of the Corrosion Rate of Cold-Rolled 316L STEEL, *Materials science*, 59, 213–222.

[53]. Maurizi Enrici, T., 2022, Development, metallurgical and tribological characterization of complex alloys and metal matrix composites obtained from manufacturing processes under non-equilibrium conditions, Doctor of Philosphy (Phd), University of Liège.

[54]. 2025, Olympos BX60,. https://www.olympus-global.com/technology/museum/micro/1993_02/?page=technology_museum (accessed November 12, 2025).

[55]. Zhong, Y., Zheng, Z., Li, J., Wang, C., 2023, Effect of in-situ transverse magnetic field on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the directed energy deposited 316L stainless steel, *Additive manufacturing*, 68, 103508.

[56]. Gu, D., Guo, M., Zhang, H., Sun, Y., Wang, R., Zhang, L., 2020, Effects of laser scanning strategies on selective laser melting of pure tungsten, *International journal of extreme manufacturing*, 2, 025001.

[57]. Izadi, M., Farzaneh, A., Mohammed, M., Gibson, I., Rolfe, B., 2020, A review of laser engineered net shaping (LENS) build and process parameters of metallic parts, *Rapid prototyping journal*, 26, 1059–1078.

[58]. Chowdhury, S., Yadaiah, N., Prakash, C., Ramakrishna, S., Dixit, S., Gupta, L.R., Buddhi, D., 2022, Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling, *Journal of materials research and technology*, 20, 2109–2172.

[59]. Pacheco, J.T., Meura, V.H., Bloemer, P.R.A., Veiga, M.T., de Moura Filho, O.C., Cunha, A., Teixeira, M.F., 2022, Laser directed energy deposition of AISI 316L stainless steel: The effect of build direction on mechanical properties in as-built and heat-treated conditions, *Advances in industrial and manufacturing engineering*, 4, 100079.

[60]. Gennari, A., 2017, Influence of Directed Energy Deposition (DED) parameters on microstructural features of AISI 316L steel, Master of Science Thesis, POLITECNICO DI TORINO.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

ETİK KURUL İZİN YAZISI

KURUM İZNİ YAZILARI

ÖZGEÇMİŞ