

## Nadir Toprak Elementleri ve Çeliklerin Korozyonu

Hülya Demirören

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği  
Bölümü, Çanakkale, Türkiye  
hulyademiroren@gmail.com<sup>ID</sup>

Makale gönderme tarihi: 20.02.2021, Makale kabul tarihi: 24.05.2021

### Öz

Bilindiği üzere metalik malzemeler için korozyon hayati hasar türlerinden biridir. Yapılan araştırmalarda korozyonun ülkelere olan maliyetinin gayri safi milli hasılanın (GSMH) %3,5-4' ü kadar olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple üstesinden gelmek için çok çeşitli yöntemlere başvurulmaktadır. Bunlar başlangıçta tasarım yani malzeme-ortam uyumunu temin etmek, inhibitör kullanmak, kaplamalar yapmak ve kullanılacak malzemeyi direnci yüksek elementlerle takviye etmektir. İşte bu aşamada test edilen elementler arasında nadir toprak elementleri de önemli yere sahiptir. Nadir toprak elementleri, bildiğimiz şekliyle modern yaşam için çok önemlidir. Nadir toprak elementlerinin kimyası, bu elementlerin korozyon üzerindeki rolünün anlaşılması ve etkili nadir toprak elementi içeren inhibitörlerin hazırlanması için temeldir. Bu çalışmada nadir toprak elementlerinin (NTE) kimyasal özellikleri anlatılarak korozyon özelliklerine ışık tutulmuştur. Daha sonra çelik malzemelerin korozyon özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Çalışmalardan nadir toprak elementlerinin korozyon direnci üzerinde iyileştirici etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu iyileştirici etkinin mekanizmaları yapılan çalışmalarla anlatılmıştır. Bu çalışmanın amacı NTE' nin giderek artan önemine dikkat çekmektir.

**Anahtar Kelimeler:** Toprak nadir, korozyon, çelik

## Rare Earth Elements and Corrosion of Steels

### Abstract

As is known, corrosion is one of the vital damage types for metallic materials. In the researches, it has been determined that the cost of corrosion to countries is 3.5-4% of the gross national product. (GNP). For this reason, a wide variety of methods are used to overcome it. These are initially design, to ensure material-environment compatibility, to use inhibitors, to make coatings and to alloy the material to be used with elements with high resistance. Among the elements tested at this stage, the rare earth element also has an important place. As we understand it, rare earth elements are important to modern existence. The chemistry of the rare earth elements is fundamental to understanding their role in corrosion and to preparing effective rare earth element containing inhibitors. In this study, chemical properties of rare earth (REE) elements were explained and their corrosion properties were enlightened. Then, how it affects the corrosion properties of steel materials has been examined. It has been determined from studies that rare earth elements have a improving effect on corrosion resistance. The mechanisms of this helpful effect have been described in studies. The aim of this study is to draw attention to the increasing importance of REE.

**Keywords:** Earth rare, corrosion, steel

### GİRİŞ

Başlangıçta "topraklar" evrensel elementler olarak kabul edilmiştir. Toprakların element değil, bileşikler olduğu gerçeği ilk olarak Macar kimyager Antal Ruprecht tarafından ifade edilmiş, ancak toprak erimelerini elektrolize eden ve onlardan metal elde eden Sir Humphrey Davy tarafından kesin olarak kanıtlanmıştır. On dokuzuncu yüzyılın ilk on yılında, Davy kalsiyum, stronsiyum ve baryum gibi çok

sayıda metali, alkali topraklardan ayırmış ve o andan itibaren metaller topraktan ayrılarak elde edilmiştir.

Nadir toprak elementlerinin (NTE) keşfi 1787'de başlamış ve 1940'larda sonuçlanmak üzere yaklaşık 160 yıl sürmüştür. Doğal olarak meydana gelen tüm nadir toprak elementlerinin tümü -biri hariç- 18. yüzyılın başında keşfedilmiştir ve kalan bir nadir toprak elementinin keşfi, nükleer reaksiyonların keşfine kadar beklemek zorunda kalmıştır (Gupta,

Derleme makalesi/Review Article  
DOI: 10.29132/ijpas.883626

2005). Keşfedilen ilk element, Finlandiyalı kimyager ve mineralog Johan Gadolin tarafından bulunan Yttrium'dur (Gadolin 1794, 1796; Weeks 1968; Gupta ve Krishnamurthy 2005). Promethium, 1947'de bulunmuştur (Marinsky ve diğerleri, 1947). Nadir toprak elementleri; 21 scandium (Sc), 39 yttrium (Y), 57 lanthanum (La), 58 cerium (Ce), 59 praseodymium (Pr), 60 neodymium (Nd), 61 promethium (Pm), 62 samarium (Sm), 63 europium (Eu), 64 gadolinium (Gd), 65 terbiyum (Tb), 66 disprosyum (Dy), 67 holmium (Ho), 68 erbiyum (Er), 69 thulium (Tm), 70 ytterbiyum (Yb) ve 71 lutetium (Lu) (Lucas, 2015) olarak sayılabilir.

Son birkaç yılda, giderek daha fazla insan nadir toprak elementlerinin oldukça özel bir metal grubu olduğunun farkına varmıştır. Bu makale, korozyon hasarını önleme metotlarını geliştirmek için bu element grubundan faydalanma konusuna dikkat çekmek amacıyla yazılmıştır.

## NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KİMYASAL DAVRANIŞLARI

Nadir toprak elementlerinin ortak özellikleri.

- Nadir topraklar gümüş, gümüşü beyaz veya gri metallerdir.
- Metallerin parlaklığı yüksektir, ancak havada kolayca kararır.
- Metaller yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir.
- Nadir topraklar arasında çözünürlük ve kompleks oluşum açısından çok küçük farklılıklar vardır.
- Nadir toprak metalleri, minerallerde doğal olarak bir arada bulunur.
- Nadir topraklar, metal olmayanlarla, genellikle +3 oksidasyon durumunda bulunur.

Nadir toprak metalleri yüksek oranda elektropozitifdir. Mineralojik olarak, NTE'ler bu nedenle oksitler, halojenürler, karbonatlar, fosfatlar ve silikatlar, boratlar veya arsenatlar oluştururlar, ancak sülfür oluşturamazlar (Woncken, 2015). Oda sıcaklığında, tüm nadir toprak metalleri havadan aynı şekilde etkilenmez. Hafif NTE'ler, özellikle europiyum, ama aynı zamanda lantan ve neodimyum çok çabuk kararma eğilimindedir. Hava nemli olduğunda ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyon daha da hızlı ilerler. Bağıl nem %1'den %75'e çıkarıldığında oksidasyon on kat artar (Gupta ve

Krishnamurthy 2005). Nadir toprak oksitlerinin hepsi aynı yapıya sahip değildir ve bu nedenle su buharı parçacığı ile temas halinde olan taze metal yüzeyler üzerindeki bazı oksit kaplamalar taze yüzeyleri açığa çıkarırken diğerleri daha fazla oksitlenmeyi önleyen kalıcı sıkı bir tabaka oluştururlar. Nadir toprak oksitleri, tüm periyodik sistemdeki en negatifler arasında bile olsa, çok büyük bir negatif serbest oluşum enerjisine sahiptir. NTE, seyreltik mineral asitlerde kolayca çözünür. Konsantre sülfürik asit, nadir element metaller üzerinde biraz daha küçük bir etkiye sahiptir. Nadir toprakların su ile reaksiyonları metale bağlı olarak değişir. LNTE (hafif nadir toprak elementleri), oda sıcaklığında suyla yavaş ve yüksek sıcaklıklarda daha güçlü reaksiyona girer. HNTE (ağır nadir toprak elementleri) su ile çok yavaş reaksiyona girer.

Sulu sistemlerde, tipik olarak üç değerlikli nadir toprak elementleri güçlü iyonik karakter gösterir. Ce (IV), sulu çözeltide olduğu kadar katılarda da stabil olan tek tetrapozitif nadir toprak türüdür. Üç değerlikli nadir topraklar, çok sayıda anyon içeren tuzlar oluşturur. Bu tür tuzların çözünürlüğünde geniş bir değişkenlik vardır. OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> veya C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup> gibi termal olarak kararsız iyonları içeren nadir topraklar, ilk ısıtıldıklarında temel türeve ve son olarak okside dönüşürler (Gupta ve Krishnamurthy 2005). Nadir toprakların klorürleri, bromürleri, nitratları, bromatları ve perklorat tuzlarının tümü suda çözünür. Buharlaştırmanın bir sonucu olarak kristalleşirken hepsi hidratlanmış kristalin tuzlar oluşturur (Gupta ve Krishnamurthy 2005).

Nadir toprak elementleri, Grup 3 metalleri, skandiyum ve itriyum ile lantanumdan lutetiuma kadar lantanoid (IUPAC) / lantanit (yaygın kullanım) elementlerinden oluşur (Tablo 1.1). 17 elementin tümü, birçok ortak özellik, özellikle +3 oksidasyon durumunun baskınlığı ile birleştirilmiştir. 15 elementin (La-Lu) tamamı periyodik tabloda bir yer kaplar, ancak elektronik konfigürasyona dayalı olarak Sc, Y, La ve Ce-Lu arasında bir ayrım vardır (Tablo 1.1). Bu, üç değerlikli iyonların elektronik konfigürasyonlarında en açık şekilde görülmektedir. Skandiyum, itriyum ve lantan için, Ln<sup>+3</sup> iyonu önceki inert gazın konfigürasyonuna

**Tablo 1.** Nadir Toprak Elementleri

Atom numarası/isim/sembol	Elektronik görünüm		
	Atom	(IR A) <sup>a</sup>	Oksidasyon Durumu
21 Skandiyum (Sc)	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	0.87	III (0,I, II)
39 İtiryum (Y)	4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	1.01	III (0, II)
57 Lantanyum (La)	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	1.16	III (0, II)
58 Seryum (Ce)	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	1.14	III, IV (II)
59 Presodmiyum (Pr)	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	1.13	III, IV (0, II)
60 Neodmiyum (Nd)	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	1.11	III (0, II)
61 Prometyum (Pm)	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	1.09	III
62 Samaryum (Sm)	4f <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	1.08	II, III (0)
63 Europyum (Eu)	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	1.07	II, III
64 Gadalyum (Gd)	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	1.05	III (0, II)
65 Terbiyum (Tb)	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	1.04	III, IV (0II)
66 Disprosiyum (Dy)	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	1.03	III (0,II)
67 Holmiyum (Ho)	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	1.02	III (0, II)
68 Erbiyum (Er)	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	1.00	III (0, II)
69 Tulyum (Tm)	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	0.99	III (II)
70 İtterbiyum (Yb)	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	0.98	II, III
71 Lutetiyum (Lu)	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	0.98	III (0, II)

sahipken, Ce-Lu için 4f kabuğunun Ce<sup>3+</sup> (4f 1) 'den Lu<sup>3+</sup> (4f 14). Lu'nun Grup 3'te olması gerektiği ve La'dan Yb'nin lantanoidleri oluşturması gerektiği kimyasal benzerliklere dayanan bir argüman ileri sürülmüştür. Sc<sup>+3</sup>, Y<sup>3+</sup> ve Lu<sup>3+</sup> kimyası arasında kesinlikle yakın benzerlikler vardır, belki de Y<sup>+3</sup> ve La<sup>+3</sup> arasındakinden daha fazladır. Bu benzerlik Y<sup>+3</sup> ve Lu<sup>+3</sup> 'nin benzer iyon yarıçaplarının benzerliğine dayanmaktadır (ve daha fazlası Ho<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> için) ve ağır nadir toprakların cevherinde Y<sup>+3</sup>'ün baskın bir şekilde varlığını ifade eder. (Tablo 1.1) (Forsty, 2015).

Nadir toprak metalleri yüksek oranda elektropozitifdir ve bu nedenle hava ile kolayca oksitlenirler. Genel olarak Ln<sup>+3</sup> + 3e<sup>-</sup> → Ln 0, E 0 = ca. -2.3V, Mg<sup>2+</sup> 'nin Mg'ye indirgenmesi ile karşılaştırılabilir ve Al<sup>3+</sup> 'nin indirgenmesinden önemli ölçüde daha negatiftir. Bu nedenle, nadir toprak oksitlerinin/tuzlarının metale eritilmesi termodinamik olarak çok istenmez (Forsty, 2015).

## KOROZYON DAVRANIŞLARI

Son yıllarda, nadir toprak (NT) elementleri, aktif olmaları nedeniyle yabancı yapı ve kimyasal aktivite, mikro alaşımlı çeliklere de eklenmiştir. İnkluzyonların modifikasyonunun, çelik sıvının saflaştırılmasının ve NT ile mikro alaşımın etkilerinden dolayı, mikro alaşımlı çelikler ümit verici yapısal malzemeler olmuştur (Zhang, 2021). Nadir toprak (NT) ilavesinin mikro alaşımlı çeliklerin korozyon davranışına ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisi içindeki etkileri elektrokimyasal testler ve malzeme karakterizasyon analizleri ile ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Sonuçta, NT elementlerinin eklenmesinden sonra korozyon oranının azaldığı tespit edilmiştir. NT elementlerinin oluşturduğu oksit filmlerin stabil olmasının katodik hidrojen reaksiyonunu bloke ederek korumayı artırdığı belirtilmiştir. Bir difüzyon bariyeri görevi gören kompakt ve koruyucu korozyon ürün katmanları,

Derleme makalesi/Review Article  
 DOI: 10.29132/ijpas.883626

korozyon elektrokimyasal sürecini geciktirmiş ve korozyon direncinin iyileştirilmesine katkıda bulunmuştur. Ayrıca NT elemanlarının eklenmesinden sonra çukur çekirdeklenmesi engellenememişse, çukur derinliği ve çukur yoğunluğu etkisi azaltılmış ve bu nedenle, oyuk yayılma hızı düşürülmüştür (Zhang, 2021).

Son zamanlarda deniz ortamlarında kullanılan düşük alaşımlı çeliklerin korozyon davranışlarını geliştirmek için Nb ve NT elementleri mikroalaşımlama elementi olarak kullanılmıştır (Zhanga, 2019).

Martenzitik paslanmaz çeliklere 560°C' de 16 saat NT ilaveli nitrükarbürleme yapılmıştır. Korozyon direncinin artırdığı gözlenmiştir. Gelişen korozyon direncinin öncelikle yüzey tabakasında oluşan  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N fazı ile alakalı olduğu ifade edilmiştir. Yüzey merkezli kübik yapıda olan ve beyaz tabaka denen bu yapı korozyon direncini geliştirdiği bilinmektedir. Bu NT içeren filmler, filmler yeterince kompakt olması şartıyla, oksijenin difüzyonunu geciktirmek için bir bariyer görevi görebileceği ve böylece modifiye edilmiş tabakanın korozyonu azalttığı düşünülmüştür. Potansiyel akım yoğunluğu grafiklerinde tespit edilen geniş pasif bölge bunun göstergesi (Zhanga, 2019).

% 3,5 NaCl çözeltisinde sülfür inklüzyonları ile indüklenen Ce eklenmiş HSLA çeliklerinin çukurcuk korozyon davranışı incelenmiştir. Ce' un korozyon direncini şu yollarla iyileştirdiği ifade edilmiştir: Ce ile işlenmiş çeliklerdeki inklüzyonların boyut ve sayı yoğunluğundaki azalma, elektrokimyasal oyulma korozyonunun mikro bölgesinin boyutlarını ve toplamını azalttığı; tek band MnS inklüzyonlarından Ce işlemi ile modifiye edilen Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S kompleks inklüzyonlar daha düşük elektronegatifliğe sahiptir ve bunun da çeliklerde E<sub>corr</sub> ve E<sub>pit</sub> artışına neden olduğu; Daha büyük CeAlO<sub>3</sub> inklüzyonlarının yüzeyinde çökelmiş olan küresel Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S inklüzyonları, CeAlO<sub>3</sub>'ün dahil edilmesi etrafında yerel korozyona neden olarak, daha büyük açılma ağzı ve sığ derinliğe sahip oyuk deliğinden daha büyük CeAlO<sub>3</sub> inklüzyonlarının ayrılmasına yol açarak, çukurcuğun genişlemesi sırasında oyuk çukurundaki inklüzyon korozyon pilinin zararlı etkilerini azalttığı ve korozyon ürünü Ce(OH)<sub>3</sub>'ün bir korozyon önleyici olarak, çukur deliği etrafındaki matrisin katodu üzerinde çökerek, çeliğin mikro-bölge elektrokimyasal korozyonunu azalttığı kanaatine varılmıştır (Zheng, 2021).

Süper duplex paslanmaz çeliklerin çukurcuk korozyonuna karşı direncini geliştirmek için NT elementleri ilave edilmiştir. Yapılan potansiyodinamik polarizasyon deneyleri sonucu çukurcuk potansiyelinin arttığı dolayısıyla çukurcuk korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir. NT metallerinin eklendiği alaşımlarda korozyon direncinin artması şu sebeplere dayandırılmıştır: ilk olarak, NT metal ilavesinin bir sonucu olarak çukurlaşmaya karşı dirençteki iyileşme, alaşımdaki inklüzyonlarla ilişkili olduğu görülmüştür. Özellikle, alaşımların çukurlaşma potansiyelinin, birim alanda inklüzyon alanındaki azalma ile arttığı tespit edilmiştir. İkinci olarak, inklüzyon tipinin çukur korozyon direnci üzerindeki etkisi incelenmiştir (Kim, 2010).

## SONUÇLAR

NT ilavesinin çeliklerin korozyon davranışına etkileri araştırılmıştır. Aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

NT elementlerinin eklenmesi korozyon hızını azaltmıştır. Çünkü yüksek elektropozitifliğe sahiptirler.

NT eklenmesi çukur yayılımını azaltmıştır. Ayrıca çukur derinliği ve çukur yoğunluğunu da azaltmıştır.

NT içeren yüzey tabakalarının, oksijenin difüzyonunu geciktirerek bariyer olarak davrandığı ve böylece korozyonu azalttığı görülmüştür.

NT elementlerinin oluşturduğu oksit filmlerin stabil olduğu ve stabil olmasının katodik hidrojen reaksiyonunu bloke ederek korumayı artırdığı anlaşılmıştır.

Bu sonuçlara dayanarak NT elementlerinin korozyon açısından çeliklerin korozyon davranışını iyileştirdiği ve ileri araştırmalarla inhibitör olarak kullanılması amacıyla çalışmaların geliştirilmesi gerektiği kanaatine varılmıştır.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarın bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

## ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

Derleme makalesi/Review Article  
DOI: 10.29132/ijpas.883626

## KAYNAKLAR

- Forsty,M., Hinton,B. (2015). Rare-Earth Based Corrosion Inhibitors, UK, 2015, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier.
- Gupta,C.K ve Krishnamurty, N. (2005). Extractive Metallurgy of Rare Elements, Boca Raton London New York Washington, D.C., CRC PRESS
- Kim, S-T., Jeon, S-H., Lee, I-S. and Park,Y-S. (2010). Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel – Part 1, Corrosion Science 52, 1897–1904
- Lucas,J., Lucas, P., Mercier, T., Rollant, A. ve Davenport,W. (2015) Rare Earths, USA, Elsevier.
- Woncken, J.H.L. (2015). The Rare Earth Elements, Netherlands, SpringersBrief.
- Zhang, S., Liu, J., Tang, M., Zhang, X. ve Wu , K. (2021). Role of rare earth elements on the improvement of corrosion resistance of micro-alloyed steels in 3.5 wt.% NaCl solution, journal of materials research and technology; 11, 519-534
- Zhanga, X. Weia, W., Chenga, L., Liua, J., Wua, K., Liu, M. (2019). Effects of niobium and rare earth elements on microstructure and initial marine corrosion behavior of low-alloy steels, Applied Surface Science 475, 83–93
- Zheng, W., Yan, X., Xiong , S., Wang, G. ve Li, G., (2021)Pitting corrosion behavior of cerium treated HSLA steel induced by sulfide inclusions in 3.5 wt% NaCl solution, Journal of Rare Earths 11, 519-534