KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENİZALTILARDA HARİCİ EGZOST VALFLARINDA KULLANILAN G-X 10CrNiMoNb 18-10 SİT MALZEMESİNİN KOROZYON VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Mehmet TÜRKER

Anabilim Dalı: Makina Mühendisliği

Danışman: Prof. Dr. Levon ÇAPAN

KOCAELİ, 2009

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENİZALTILARDA HARİCİ EGZOST VALFLARINDA KULLANILAN G-X 10CrNiMoNb 18-10 SİT MALZEMESİNİN KOROZYON VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Mehmet TÜRKER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: Ağustos 2009

Tezin Savunulduğu Tarih: Ekim 2009

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Levon ÇAPAN

(.....)

Üye	Üye	Üye
Prof. Dr. Emin YURCİ	**Doç. Dr. Muzaffer ZEREN**	**Doç. Dr. Sibel ZOR**
(.....)	(.....)	(.....)
Üye	**Üye**	**Üye**
Doç. Dr. Sedat KARABAY	**Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADENİZ**	**Yrd. Doç. Dr. Armağan ARICI**
(.....)	(.....)	(.....)

KOCAELİ, 2009

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Görevi itibariyle en ağır şartlarda hizmet vermekte olan denizaltılarımızın malzemesi de en iyisi olmak zorundadır. Bu nedenle çok iyi bir araştırma ve geliştirme sürecinden sonra optimum özelliklere sahip malzemeler seçilmelidir. Bu çalışmada, Ay ve Preveze sınıfı denizaltılarda harici egzost valflarında kullanılan G-X 10CrNiMoNb 18-10 sit malzemesinin korozyon ve mekanik özelliklerinin incelenmesine yönelik araştırmalar yapılmıştır.

Malzeme temini, döküm işlemleri, deney parçalarının hazırlanması, çekme deneyleri, sertlik ölçümleri, metalografik incelemeler ve korozyon deneyleri Gölcük Tersanesi Komutanlığı'nda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yine metalografik incelemeler ve korozyon deneylerinin bir kısmı Kocaeli Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü ve Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuarlarında yapılmıştır.

Çalışmamın her aşamasında her türlü desteğini esirgemeyen sayın danışmanım Prof. Dr. Levon ÇAPAN başta olmak üzere, Doç. Dr. Muzaffer ZEREN ve Doç. Dr. Sibel ZOR'a, ayrıca deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmemi sağlayan ve deney parçalarının hazırlanmasında emeği geçen Gölcük Tersanesi Komutanlığı çalışanlarına ve çalışma arkadaşlarıma, çalışmam boyunca bana destek olan değerli komutanlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca doktora öğrenimim süresince bana destek olan değerli eşim ve oğluma teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ xv
SEMBOLLER xvii
Özet xx
Abstract xxii
BÖLÜM 1. GİRİŞ 1
1.1 Korozyona Dayanıklı Paslanmaz Çelik Dökümler 2
1.2 Isıya Dayanıklı Paslanmaz Çelik Dökümler 3
BÖLÜM 2. OSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİKLERİN BİLEŞİMİ, YAPISI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ 6
2.1. Nikelli Paslanmaz Çelikler 6
2.1.1. 300 serisi 6
2.1.2. Delta ferrit 10
2.1.3. Hassaslaşma 11
2.1.4. Karbürler 15
2.1.4.1. $M_{23}C_6$ tipi karbürler 16
2.1.4.2. MC tipi karbürler 18
2.1.4.3. M_6C tipi karbürler 19
2.1.4.4. M_7C_3 tipi karbürler 20
2.1.5. Metallerarası fazlar 20
2.1.5.1. Sigma fazı 20
2.1.5.2. Chi fazı 22
2.1.5.3. Laves fazı 22
2.1.6. Gerilme veya sıfırın altındaki soğutmanın teşvik ettiği martenzit 23
2.1.7. Sülfür inklüzyonları 24
2.2. Nikel-Manganez-Azotlu Paslanmaz Çelikler 25
2.2.1. Giriş 25
2.2.2. 200 serisi ve yakın alaşımlar 29
2.3. Daha Yüksek Alaşımlar 30
2.3.1. Giriş 30
2.3.2. Yüksek molibdenli paslanmaz çelikler ve yakın alaşımlar 35
BÖLÜM 3. PASLANMAZ ÇELİKLERİN ÜRETİLMESİ 37
3.1. İşlemler 37
3.1.1. Yükleme 37
3.1.2. Ergitme 38
3.1.3. Dekarbürasyon 38
3.1.4. İndirgeme 39
3.1.5. Bitirme 40
3.1.6. Deoksidasyon 41
3.2. Paslanmaz Çeliklerin Üretim Yöntemleri 41

3.2.1. Elektrik ark ocakları (hava ergitmeli) 41
3.2.2. Hava ergitmeli basik oksijen uygulaması 42
3.2.3. Argon - oksijen dekarbürasyonu 44
3.2.4. Vakum içinde dekarbürasyon 47
3.3. Teknoloji 49
3.3.1. Dekarbürasyon kimyası 49
3.3.2. Enerji dengesi 55
3.3.2.1. Karbonun oksidasyonu 55
3.3.2.2. Silisyumun oksidasyonu 57
3.3.2.3. Krom, manganez ve demirin oksidasyonu 57
3.3.2.4. Kimyasal enerji girişinin özeti 60
3.3.3. Elektrik enerjisi 61
3.3.4. Açık ısı kapasitesi 61
3.3.5. Sabit durum dış ısı kaybı oranı 64
3.3.6. Isı dağılımında diğer hususlar 65
3.3.7. Tam enerji dengesi 66
3.3.8. Verilerin uygulanması 67
3.3.9. Cüruf redüksiyonu 69
3.3.10.Fosforun giderilmesi 74
3.3.11.Kükürtün giderilmesi 75
3.3.12.Alaşımların eklenmesi 75
3.3.13.Ekstra düşük karbon seviyesi meydana getirme 77
3.3.14.Asitle paslanmaz çelik uygulaması 79
BÖLÜM 4. OSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİKLERİN DÖKÜMÜ VE KATILAŞMASI 80
BÖLÜM 5. KUM KALIBA DÖKÜM 86
5.1. Kuru Kum Kalıba Döküm 86
BÖLÜM 6. SAVURMA DÖKÜM 90
6.1. Katılaşma ve Besleme 93
6.2. Gerçek Savurma Döküm 93
6.3. Yarı Savurma Döküm ve Savurmalı (Centrifuging) Döküm 95
6.4. Döküm Kalitesini Etkileyen Faktörler 95
BÖLÜM 7. KOROZYON 97
7.1. Giriş 97
7.2. Korozyonun Ülke Ekonomisi Açısından Önemi 98
7.3. Korozyonun Tanımı ve Elektrokimyası 100
7.3.1. Korozyonun tanımı ve genel ilkeleri 100
7.3.2. Korozyonun termodinamiği 101
7.3.3. Korozyonun elektrokimyası 102
7.3.4. Pasiflik 105
7.4. Korozyonun Önlenmesi 107
7.5. Korozyon Hızı Ölçümlerinde Elektrokimyasal Teknikler 107
7.5.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi 107
7.5.2. Potansiyodinamik metodu 109
7.5.3. Dönüşümlü polarizasyon 109
7.5.4. Galvanik eşleşme 110
7.5.5. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi 111
7.5.6. Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği 111
7.6. Korozyon Hızı Ölçümlerinde Elektrokimyasal Olmayan Teknikler 112

7.6.1. Kütle azalması yöntemi 112
BÖLÜM 8. PASLANMAZ ÇELİKLERDE KOROZYON 113
8.1. Paslanmaz Çelikler İçin Tanımlama Sistemleri 113
8.1.1. AISI sistemi 114
8.1.2. UNS sistemi. 114
8.1.3. Özel isimlendirmeler 115
8.2. Paslanmaz Çelikler 115
8.2.1. Ferritik paslanmaz çeliklerin korozyonu 116
8.2.2. Ostenitik paslanmaz çeliklerin korozyonu 118
8.2.3. Martenzitik paslanmaz çeliklerin korozyonu 118
8.2.4. Dubleks paslanmaz çeliklerin korozyonu 118
8.2.5. Çökelme sertleşmeli paslanmaz çeliklerin korozyonu 119
BÖLÜM 9. OSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİKLERDE KOROZYON 120
9.1. Oyuklanma Korozyonu 120
9.1.1. Bileşimin etkileri 120
9.1.2. Mikroyapının etkileri. 126
9.1.2.1. Mangan sülfür 126
9.1.2.2. Delta ferrit 130
9.1.2.3. Sigma ve chi fazları 131
9.1.2.4. Hassaslaşma ve kaynak metali 133
9.1.2.5. Döküm yapılar 134
9.1.2.6. Soğuk işlem 136
9.1.2.7. Özel işlenmiş ve deneysel malzemeler 137
9.2. Aralık Korozyonu 139
9.2.1. Bileşimin etkileri 139
9.3. Tanelerarası Korozyon. 143
9.3.1. Bileşim ve mikroyapının etkileri 143
9.3.2. Diğer faktörlerin etkileri 149
9.4. Gerilmeli Korozyon Çatlaması 151
9.4.1. Klorür gerilmeli korozyon çatlaması 151
9.4.1.1. Bileşimin etkileri 151
9.4.1.2. Gerilmenin etkileri 157
9.4.1.3. Mikroyapının etkileri 159
9.4.1.4. Çevresel değişkenlerin etkileri 163
9.4.2. Kostik gerilmeli korozyon çatlaması 169
9.5. Korozyon Yorulması. 173
BÖLÜM 10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 178
10.1. Yöntem. 178
10.2. Çekme Deneyi 181
10.3. Metalografik İncelemeler 181
10.3.1. Metalografik çekimler 181
10.3.2. Kalıntı değerleri 181
10.3.3. SEM-EDX analizleri 181
10.4. Elektrokimyasal Tekniklerle Korozyon Hızının Belirlenmesi 181
10.4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi 181
10.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi 182
10.5. Elektrokimyasal Olmayan Tekniklerle Korozyon Hızının Belirlenmesi 183
10.5.1. Kütle kaybı yöntemi 183
BÖLÜM 11. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 184

11.1. Spektral Analiz Sonuçları 184
11.2. Çekme Deneyi Sonuçları 185
11.3. Metalografik İncelemeler 190
11.3.1. Metalografik çekim sonuçları 190
11.3.2. Kalıntı değerleri sonuçları 202
11.3.3. SEM-EDX analiz sonuçları 213
11.4. Elektrokimyasal Tekniklerle Korozyon Hızının Sonuçları 219
11.4.1. Tafel ekstrapolasyon ölçüm sonuçları 219
11.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopi sonuçları 230
11.5. Elektrokimyasal Olmayan Tekniklerle Korozyon Hızının Sonuçları 234
11.5.1. Kütle kaybı yöntemi sonuçları 234
11.5.2. Kütle kaybı yöntemi ile elde edilen parçaların SEM analizleri 246
SONUÇLAR 251
KAYNAKLAR 254
ÖZGEÇMİŞ 257

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: %0.066 karbon içeren 316 paslanmaz çeliği için zaman-sıcaklık çökelme diyagramı……11
Şekil 2.2: Farklı karbon oranlarında Fe-%18 Cr-%8 Ni için ikili faz diyagramı…..12
Şekil 2.3: Fe-%18 Cr-%8 Ni alaşımında karbonun katı çözünürlüğü……...13
Şekil 2.4: Ni esaslı bir çelikte gözlenen MC ve $M_{23}C_6$ tipi karbürler……...17
Şekil 2.5: MC ötektiğinin morfolojik tipleri……. 18
Şekil 2.6: Şematik olarak Nb-ca zengin MC karbürünün büyüme karakteristiği…. 19
Şekil 2.7: M2 çeliklerinin döküm mikroyapısında tipik M_6C morfolojisi (a) optik: $KOH+K_3Fe(CN)_6$ ile dağlanmış (b) SEM…….. 20
Şekil 2.8: AISI 316 çeliğinde 700^0C de yaşlandırma sonucu tane sınırlarında sigma fazının görünümü……. 21
Şekil 2.9: 301, 302 ve 310 paslanmaz çeliklerin çekme dayanımına haddeleme sıcaklığının etkisi……..…… 23
Şekil 2.10: %10-40 manganez içeren çelikler için geliştirilen Schaeffler diyagramı. 26
Şekil 2.11: Krom ve manganezin bir fonksiyonu olarak %14 nikel içeren ostenitik paslanmaz çeliklerde azotun çözünürlüğü…… 28
Şekil 2.12: Azot oranının bir fonksiyonu olarak chi fazı çökelmesinin başlangıcını gösteren Fe-%17 Cr-%13 Ni-%4.5 Mo'li paslanmaz çelik için zaman-sıcaklık-çökelme diyagramı……..33
Şekil 2.13: Tane sınırlarında krom ve molibdenin yoğunlaşmasının gösterimi.1-homojen yapı.2-Cr ve Mo'nin düşük difüzyonla tane sınırları boyunca sigma fazı çökelmesi.3-yeterli difüzyonla tane sınırları boyunca sigma fazı çökelmesi…..…….. 33
Şekil 3.1: Direk ark ocağı……..42
Şekil 3.2: Argon-Oksijen dekarbürasyon cihazı……... 44
Şekil 3.3: Vakumla dekarbürize etme makinesi……48
Şekil 3.4: 1600°C'de Fe-Cr-O sisteminde izotermal bölüm……50
Şekil 3.5: Fe-Cr alaşımlarında oksijenin çözünürlüğüne sıcaklık ve krom seviyelerinin etkisi……51
Şekil 3.6: Doymuş oksijen banyosunda krom, karbon ve sıcaklık arasında ilişki… 53
Şekil 3.7: Doymuş oksijen banyosunda %0.05 karbonda sıcaklık ve krom tutma arasındaki ilişkiye basıncın etkisi……...…….. 53
Şekil 3.8: Oksijen verilmesi sırasında paslanmaz çeliğin ısıtılmasında krom-manganez ilişkisi..……54
Şekil 3.9: Cüruftaki krom + manganezin, metaldeki krom + manganez miktarına olan oranının ilişkisi……..59
Şekil 3.10: Krom ve demirin oksidasyon ısısı…….60
Şekil 3.11: Krom(+ manganez) miktarına oksijen enjekte edilmesinden sonraki çeliğin krom(+ manganez) miktarı ve okside olmuş demir miktarı arasındaki ilişki……60
Şekil 3.12: Okside olan krom, manganez ve demirde farz edilen oksijen miktarına oksijen enjeksiyonundan sonra çelikteki krom(+manganez) miktarı

arasındaki ilişki……...62
Şekil 3.13: Sıcaklık artışı için gerekli olan oksijen miktarına zamanın etkisi……..63
Şekil 3.14: Açık ısı kapasitesine zaman ve ocak büyüklüğünün etkisi……..….. 64
Şekil 3.15: Isı kaybının yaklaşık oranına ocak büyüklüğünün etkisi……..……...65
Şekil 3.16: Atmosferik oksijenin filtreleme oranı ve ocak büyüklüğü ilişkisi……66
Şekil 3.17: Dekarbürizasyondan sonraki üfleme süresi, erişilen sıcaklık ve elde edilen krom için hesaplamalara grafiksel çözüm…….. 68
Şekil 3.18: İndirgenmiş bir cüruftaki kromun tutulmasına cüruf bazikliği ve banyo silisyumunun etkisi,(a) Rassbach ve Saunders, (b) Taylor…….. …… 70
Şekil 3.19: Silikayla doymuş cüruflarla dengedeki sıvı demirin krom ve silisyum oranları…….....71
Şekil 3.20: Cüruf bazikliği tarafından etkilenmiş olarak cürufların işletimi ve denge krom oranları…….....72
Şekil 3.21: Paslanmaz çeliklerde azot çözünürlüğünün tahmini sınırı için metod. (a) alaşım elementlerinin bir fonksiyonu olarak 1600°C'de demirdeki azotun çözünürlük indeksi S_N, (b) 1 Atm azot basıncı ve 1600°C'de çelik alaşımında % N çözünürlüğüne S_N'in çevrilmesi için diyagram……..76
Şekil 3.22: Cüruf bazikliğinden etkilenen paslanmaz çelik banyosundaki karbon yükselmesi…….....78
Şekil 4.1: Herhangi bir ara kimyasal bileşik içermeyen üçlü denge diyagramı kesiti……...…...80
Şekil 4.2: Katı çözelti içeren üçlü sistemler……..... …… ……...81
Şekil 4.3: Cr-Fe-Ni denge diyagramı(likidüs gösterimi)..…….. .83
Şekil 4.4: Cr-Fe ikili denge diyagramı……...84
Şekil 4.5: Cr-Ni ikili denge diyagramı……...84
Şekil 4.6: Fe-Ni ikili denge diyagramı……..85
Şekil 5.1: Kuru kum kalıba dökümün basit bir tasarımı……... 87
Şekil 5.2: Kurutma sıcaklığının nem dağılımına etkisi……87
Şekil 6.1: Savurma döküm…….. . 90
Şekil 7.1: Metalik korozyonun şematik gösterimi……..105
Şekil 7.2: Pasifleşmeyen bir metalde korozyon hızının çözeltinin elektrot potansiyeline bağlı olarak yarı logaritmik değişimi……106
Şekil 7.3: Pasifleşebilen bir metalde korozyon hızının çözeltinin elektrot potansiyeline bağlı olarak yarı logaritmik değişimi……106
Şekil 7.4: Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri…….108
Şekil 7.5: Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi……...110
Şekil 8.1: Ferritik paslanmaz çelikler için artan numune kalınlığına göre sünek-gevrek geçiş sıcaklığı. Eğriler 409 ve 439 tiplerinden elde edilen veriler içindir……..116
Şekil 9.1: 25°C'de havası alınmış 0.1N NaCl çözeltisinde demir-krom alaşımlarının oyuklanma potansiyeline krom oranının etkisi……...…… 120
Şekil 9.2: 25°C'de havası alınmış 0.1N NaCl çözeltisinde Fe-15%Cr alaşımlarının oyuklanma potansiyeline nikel oranının etkisi……...…… 120
Şekil 9.3: 25°C'de havası alınmış 0.1N NaCl çözeltisinde Fe-15%Cr-13%Ni alaşımlarının oyuklanma potansiyeline molibden oranının etkisi……121
Şekil 9.4: Birkaç ticari paslanmaz çelikte molibden oranının bir fonksiyonu olarak % 10 $FeCl_3$ çözeltisinde kritik oyuklanma sıcaklığı…….. 122

Şekil 9.5: Sülfürik asitli 60 °C'deki havayla doyurulmuş sulu klorür çözeltilerinde oyuklanma ve korozyon potansiyellerini karşılaştırarak önceden tahmin edilen 304L, 316L, 317L ve IN-748 paslanmaz çeliklerin oyuklanma cevabı……..122
Şekil 9.6: Ortam sıcaklığında 1N H_2SO_4 + 0.5M NaCl çözeltisinde denenen çeşitli azot oranları içeren 18%Cr-8%Ni'li paslanmaz çelikler için anodik polarizasyon eğrileri……123
Şekil 9.7: 0.6M NaCl ve 0.1M $NaHCO_3$ içeren havalandırılmış sulu çözeltide Fe-22Cr-20Ni-4Mn-2.8Mo-0.03C-0.01S paslanmaz çeliğinin oyuklanma potansiyeline azotun etkisi……..……...123
Şekil 9.8: Havalanmış ASTM yapay deniz suyu içinde 1925hMo paslanmaz çeliğinin azot oranıyla oyuklanma potansiyelinin değişimi……...124
Şekil 9.9: Klorür çözeltilerinde paslanmaz çeliklerin oyuklanma dayanımına elementlerin etkisi……..……... 125
Şekil 9.10: Çeşitli miktarlarda tungsten içeren %16Cr-%14Ni paslanmaz çeliklerinin 0.1 M HCl'de anodik polarizasyon eğrileri…… 125
Şekil 9.11: SO_4^{2-}, Cl^- ve Mn^{2+} iyonları için 0.1 M'da hesaplanan MnS-H_2O-Cl^- sistemi için potansiyel-pH diyagramı……127
Şekil 9.12: Manganez oranının bir fonksiyonu olarak %13Cr-%0.3S ferritik paslanmaz çeliğinde in situ sülfürlerinin krom oranı…….. 129
Şekil 9.13: Oksijenlenmiş %5 NaCl çözeltisinde çeşitli paslanmaz çeliklerin oyuklanma potansiyeline manganez oranının etkisi……..……129
Şekil 9.14: Taşlamanın sülfür kirişleri üzerinde yön etkisinin şematiği A) boyuna taşlama, B) enine taşlama……130
Şekil 9.15: H_2SO_4'lü pH'ı 2'ye ayarlanmış 60°C'de 10.000 ppm klorür çözeltisinde 317L paslanmaz çeliğin oyuklanma potansiyeline çeşitli sıcaklıklarda 8 saat boyunca tekrar ısıtmanın etkisi ……... 132
Şekil 9.16: Hidroklorik asitli havası alınmış 60°C'de 300g/L NaCl çözeltisinde süper ostenitik Uranüs SB8 paslanmaz çeliğinin oyuklanma potansiyeline 800°C'de (sigmanın çökeldiği sıcaklık) tavlama süresinin etkisi……133
Şekil 9.17: 40°C'de pH'ı 3 olan 0.6N NaCl çözeltisinde %18Cr-%12Ni-Mo paslanmaz çeliğinin ana metal ve kaynak metalinin oyuklanma potansiyelleri arasındaki fark……..134
Şekil 9.18: 30°C'de azot üflenmiş %3 NaCl çözeltisinde hadde ve döküm olarak Fe-25Cr-5Ni-3Cu-2.5Mo dubleks paslanmaz çeliğinin oyuklanma potansiyeli üzerinde 1120°C'de çözelti tavlamasının etkisi……..136
Şekil 9.19: 25°C'de havası alınmış 0.1M NaCl çözeltisinde %3 Mo ve az miktarda nikel ve kromla lazer ile alaşımlanmış, 304 ve 316 paslanmaz çeliklerinin oyuklanma potansiyelleri……138
Şekil 9.20: % 0.066 karbon içeren 316 ostenitik paslanmaz çeliğinin zaman- sıcaklık-çökelme diyagram……...139
Şekil 9.21: Çeşitli deneysel ostenitik paslanmaz çeliklerin nikel oranıyla aralık korozyonu oranının değişimi…….. 140
Şekil 9.22: Çeşitli miktarlarda krom içeren deneysel Fe-24Ni-6.2Mo-0.2N paslanmaz çeliğinin aralık korozyonu oranları. Deneyler, çift aralık montaj numunesi kullanılarak 72 saat boyunca 25°C'de %10 ferrik klorür çözeltisinde yapılmıştır……... 140
Şekil 9.23: PREN ile kritik aralık korozyonu sıcaklığı (CCT) ve kritik oyuklanma

sıcaklığının değişimi……... 142
Şekil 9.24: Çeşitli ostenitik paslanmaz çeliklerin aralık korozyonu oranı üzerinde (a) molibden ve (b) azot'un etkileri. Deney koşulları: PTFE aralık,%6 $FeCl_3$+0.05NHCl çözeltisi, 24 saat süreyle……142
Şekil 9.25: 650°C'de 2 saat süreyle ısıtılan 304 ostenitik paslanmaz çeliğinin Huey deneyindeki korozyon hızına karbon oranının etkisi……..……... 144
Şekil 9.26: 1 saat süreyle 650°C'de hassaslaştırmadan sonra Strauss deneyinde paslanmaz çeliklerde taneleraras ı saldırıdan kaçınmak için gerekli karbon oranı üzerinde krom ve nikel oranının etkisi…….. 144
Şekil 9.27: Huey deneyinde alaşım 690'nın korozyon hızına karbon oranının etkisi. Hassaslaştırma ısıl işleminden önce 1150°C'de 1 saat süresince tavlama yapılmış ve su verilmiştir…….…….. 145
Şekil 9.28: 2 saat süreyle 675˚C'de hassalaştırılmış 316 ostenitik paslanmaz çeliğinin Huey deneyindeki korozyon hızı üzerinde karbon oranını etkisi……... 145
Şekil 9.29: Strauss deneyinde ostenitik paslanmaz çeliklerin hassaslaşma davranışına molibden oranının etkisi ……..……...146
Şekil 9.30: Strauss testinde % 18 krom paslanmaz çeliklerin taneleraras ı nüfuziyet derinliği üzerinde azot oranının etkisi. Karbon oranları % 0.02-0.03 aralığındadır. Malzemeler 1075°C'de tavlanmış, havada soğutulmuş ve 100 saat süre 550°C'de hassaslaştırılmıştır…… 148
Şekil 9.31: Strauss deneyinde Fe-17Cr-13Ni-4.5Mo-0.05C paslanmaz çeliğinin hassaslaşma davranışına azot oranının etkisi……...……..148
Şekil 9.32: Hassaslaşmış ufak taneli yoğruk levha malzeme ve hassaslaşmış iri taneli döküm malzemenin taneleraras ı korozyonunun şematik gösterimi…..149
Şekil 9.33: ASTM A262, Practice E (taneleraras ı korozyon deneyi) kullanılarak farklı soğuk işlem derecelerine sahip 304 paslanmaz çeliğinin elde edilen zaman-sıcaklık-hassaslaşma eğrileri……...150
Şekil 9.34: Uygulanan çeşitli gerilmelerde hassaslaşmadan sonra Strauss deneyinde elde edilen 304 paslanmaz çeliğinin zaman-sıcaklık-hassaslaşma eğrileri……150
Şekil 9.35: Klorür çözeltilerinde ostenitik paslanmaz çeliklerin gerilmeli korozyon çatlaması dayanımına elementlerin etkisi……..…… 152
Şekil 9.36: 154°C'de kaynayan magnezyum klorür çözeltisinde %18-20 krom içeren paslanmaz çelik telin gerilmeli korozyon çatlaması hassasiyetine nikel oranının etkisi…….……153
Şekil 9.37: Magnezyum klorür ve sodyum klorür çözeltilerine maruz bırakılan 304L paslanmaz çeliğinde gerilmeli korozyon çatlaklarının büyüme hızına gerilme yoğunluğunun etkisi……..…… 154
Şekil 9.38: 105°C'de havalandırılmış % 22 NaCl çözeltisinde çeşitli alaşımların gerilmeli korozyon eşik gerilme yoğunluğuna nikel oranının etkisi …… 154
Şekil 9.39: 105°C'de havalandırılmış % 22 NaCl çözeltisinde Fe-Cr-Ni-Mo alaşımlarının gerilmeli korozyon eşik yoğunluğuna molibden oranının etkisi. X ve Y Alman ısıya dayanıklı çelikleridir……..……... 156
Şekil 9.40: 196 MPa çekme gerilmesi altında 154°C'de kaynar $MgCl_2$ çözeltisinde, düşük fosforlu (%0.003P) % 18Cr-%10Ni paslanmaz çeliği, 304 ve 316 paslanmaz çeliklerinin çatlama süresine soğuk işlemin etkisi……..…157
Şekil 9.41: 154°C'de kaynar magnezyum klorür çözeltisinde denenen çeşitli alaşımların hasar süresine uygulanan gerilmenin etkisi……..……..158

Şekil 9.42: 145°C'de kaynar magnezyum klorür çözeltisinde denenen elektro parlatılmış ve çözelti tavlaması yapılmış 347 paslanmaz çeliğinin hasar süresine uygulanan gerilmenin etkisi……...……...158
Şekil 9.43: % 42'lik kaynar magnezyum klorür çözeltisinde 304 ve 347 paslanmaz çeliğinin hasar sürelerine 40-80 μm cam bilye ile sertleştirmenin etkisi……... …… 159
Şekil 9.44: Paslanmaz çeliklerde bulunan mikro yapısal özelliklerin gösterimi…...160
Şekil 9.45: Çeşitli döküm paslanmaz çeliklerde klorür gerilmeli korozyon çatlamasını teşvik eden gerilmeye ferrit oranının etkisi……...…….160
Şekil 9.46: Kaynar %40'lık kalsiyum klorür çözeltisinde 301 paslanmaz çeliğinin gerilmeli korozyon çatlamasına hassasiyetine soğuk işlemin etkisi……161
Şekil 9.47: % 90 akma dayanımında 154˚C'de kaynar magnezyum klorür çözeltisi ve gerilmeye maruz 310 ostenitik paslanmaz çeliğinin hasar süresine ön gerilmenin etkisi…….162
Şekil 9.48: Kaynar magnezyum klorür ve kalsiyum klorür çözeltilerinde 321 tip paslanmaz çeliğin gerilmeli korozyon çatlamasına hassasiyetine soğuk işlemin(yüzde olarak) etkisi……...…….163
Şekil 9.49: Konsantre klorür çözeltilerinde ostenitik paslanmaz çelikler için gerilmeli korozyon çatlaması hızına sıcaklığın etkisi……...…….164
Şekil 9.50: 250°C'de oksijen içeren sodyum klorür çözeltilerinde 347 paslanmaz çeliğinin gerilmeli korozyon çatlamasına hassasiyetine klorür konsantrasyonunun etkisi……165
Şekil 9.51: Wick deneyinin konsantre koşulları altında 100°C'ye maruz kalan 304 paslanmaz çeliğinin gerilmeli korozyon çatlamasına hassasiyeti üzerinde klorür konsantrasyonunun etkisi…… 166
Şekil 9.52: Sodyum klorür çözeltilerinde 304 paslanmaz çeliğinin gerilmeli korozyon çatlaması üretmesi için gerekli sıcaklık ve klorür oranına pH'ın etkisi. C=gerilmeli korozyon çatlaması, P=oyuklar, S=lekeler, O= etki yok…….. 167
Şekil 9.53: 144 °C'de % 42'lik magnezyum klorür çözeltisinde çözelti tavlamalı 304 paslanmaz çeliğinin uygulanan potansiyel, uygulanan gerilme ve hasar süresi arasındaki ilişki……. 169
Şekil 9.54: 304, 347, 316 ve 321 paslanmaz çeliklerinin kostik gerilmeli korozyon çatlaması için sıcaklık ve konsantrasyon sınırları ……..170
Şekil 9.55: 316°C'de havası alınmış % 10'luk ve % 50'lik sodyum hidroksit çözeltilerinde değişik alaşımların U-şeklindeki örneklerinin kostik gerilmeli korozyon çatlama davranışı(6 haftalık sürede)……. 171
Şekil 9.56: 300 °C'de havalandırılmış % 50'lik sodyum hidroksit çözeltisinde çeşitli alaşımların U-şeklindeki örneklerinin kostik gerilmeli korozyon çatlama davranışı…… 171
Şekil 9.57: 14 MPa'lık oksijenli 300°C'de % 50'lik sodyum hidroksit çözeltisinde çeşitli Fe-Cr-Ni alaşımlarının hasar süreleri(saat). Örnekler 140 MPa'da çekilmişlerdir. NF hasar olmadığını göstermektedir…… 172
Şekil 9.58: 300°C'de oksijenlenmiş sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit çözeltilerinde 347 paslanmaz çeliğinin hasar süresine uygulanan gerilmenin etkisi……..172
Şekil 9.59: Deniz suyunda çeşitli alaşımların, dönen eğilmiş numunelerinin kopma

dayanımı ile 10^8 devirde korozyon yorulması dayanımının değişimi… 173
Şekil 9.60: Havada ve deniz suyunda 10^8 devirde alaşım 718'in yorulma dayanımına tane büyüklüğünün etkisi……... 176
Şekil 9.61: 304 paslanmaz çeliğinin korozyon yorulması davranışına hassaslaşmanın etkisi……..…… 176
Şekil 9.62: Küçük tane boyutlu 316L paslanmaz çeliğinin 0.17 M NaCl çözeltisinde(pH=7.4) frekansla CFS'nin değişimi……. 177
Şekil 9.63: % 20 soğuk işlenmiş 316L paslanmaz çeliğinin korozyon yorulması dayanımına 0.17M NaCl çözeltisinin pH'ının etkisi……...…….... 177
Şekil 10.1 Denizaltılarda harici egzost valflarında kullanılan sit ……178
Şekil 10.2 Denizaltılarda kullanılan harici egzost valfı ...……179
Şekil 10.3: Yapılan ısıl işlem uygulaması…...……...180
Şekil 11.1: Savurma ve kum kalıba döküm arasındaki akma sınırı eğrisi…… 187
Şekil 11.2: Savurma ve kum kalıba döküm arasındaki çekme dayanımı eğrisi..…...187
Şekil 11.3: Savurma ve kum kalıba döküm arasındaki % kopma uzaması eğrisi….187
Şekil 11.4: Savurma ve kum kalıba döküm arasındaki ortalama Brinell sertlikleri..188
Şekil 11.5: K0 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X)…..……191
Şekil 11.6: K1 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X)..……192
Şekil 11.7: K5 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X)..……193
Şekil 11.8: K12 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X)……194
Şekil 11.9: K13 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X)..……...195
Şekil 11.10: S0 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X) ……..196
Şekil 11.11: S9 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X) ……..197
Şekil 11.12: S10 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X)……198
Şekil 11.13: S11 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X) ….……199
Şekil 11.14: S12 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X)……200
Şekil 11.15: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü……214
Şekil 11.16: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) fırında soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü……214
Şekil 11.17: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) yağda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü. a) 1 ve 2 no.lu bölge, b) 3 no.lu bölge……215
Şekil 11.18: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü……..215
Şekil 11.19: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) havada soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü. a) 1 no.lu bölge, b) 2 no.lu bölge ……216
Şekil 11.20: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü……..217
Şekil 11.21: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G - X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü……...217

Şekil 11.22: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü……..218
Şekil 11.23: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü……..218
Şekil 11.24: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü……..219
Şekil 11.25: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(K0)…....220
Şekil 11.26: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp fırında soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(K1)221
Şekil 11.27: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp yağda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5 NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(K5)……...222
Şekil 11.28: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi (K12)……...223
Şekil 11.29: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi (K13)……...224
Şekil 11.30: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(S0)……..225
Şekil 11.31: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G- X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi (S9)…….....226
Şekil 11.32: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(S10)….....227
Şekil 11.33: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi (S11)…….... 228
Şekil 11.34: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(S12)..……...229
Şekil 11.35: Kum kalıba döküm G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların Nyquist eğrileri……...231
Şekil 11.36: Kum kalıba döküm G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların Bode eğrileri…….. 232
Şekil 11.37: Savurma döküm G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların Nyquist eğrileri……..233

Şekil 11.38: Savurma döküm G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların Bode eğrileri……...234
Şekil 11.39: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi…….. 237
Şekil 11.40: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp fırında soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi(K0)... 238
Şekil 11.41: % 3.5 NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp yağda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi…….. 239
Şekil 11.42: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi……...240
Şekil 11.43: 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi…….. 241
Şekil 11.44: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi…… 242
Şekil 11.45: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G- X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi…… 243
Şekil 11.46: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi…….. 244
Şekil 11.47: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişim…… 245
Şekil 11.48: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi…….. 246
Şekil 11.49: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(K0) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün……247
Şekil 11.50: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) fırında soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(K1) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün……...247
Şekil 11.51: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) yağda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(K5) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün……...247
Şekil 11.52: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(K12) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün…….. 248
Şekil 11.53: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) havada soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin (K13) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün……248
Şekil 11.54: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla

değişimi(S0) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün…….. 248
Şekil 11.55: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G - X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin (S9) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün……. 249
Şekil 11.56: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(S10) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün……... 249
Şekil 11.57: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(S11) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün……... 249
Şekil 11.58: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğinS12) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün…… 250

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1: 300 serisi ostenitik paslanmaz çeliklerin bileşimleri……..……..7
Tablo 2.2: 300 serisi ostenitik paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri……..…....8
Tablo 2.3: Yüksek Cr ve Ni' li çeliklerde görülebilecek karbürlerin bileşimleri ve kristal yapıları…….…….. 16
Tablo 2.4: Nikel-manganez-azotlu ostenitik paslanmaz çeliklerin bileşimleri……..……... 26
Tablo 2.5: Nikel-manganez-azotlu ostenitik paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri…….. 27
Tablo 2.6: Farklı ostenitik daha yüksek alaşımların bileşimleri……..……..31
Tablo 2.7: Farklı ostenitik daha yüksek alaşımların mekanik özellikleri……..32
Tablo 3.1: Argon-oksijen dekarbürizasyonu……..45
Tablo 3.2: Oksidasyon enerjisi……...61
Tablo 9.1: 0.1 M NaCl + 0.1 M $NaHCO_3$ çözeltisinde çeşitli paslanmaz çelikler için oyuklanma potansiyelleri……121
Tablo 9.2: Fe-%18Cr-%10Ni-%2.5Mo-%0.16N alaşımının oyuklanma dayanımına ısıl işlemle üretilen delta ferritin etkisi……..…… 130
Tablo 9.3: Çeşitli ostenitik paslanmaz çeliklerde oyuklanma dayanımına sigma fazının etkisi……..……131
Tablo 9.4: Çeşitli döküm paslanmaz çelikler ve daha yüksek alaşımlar üzerinde %10 ferrik klorür deneylerinde gözlenen saldırı……135
Tablo 9.5: Tyrode fizyolojik tuzlu çözeltide çeşitli soğuk işlem görmüş TRIP paslanmaz çeliklerinin oyuklanma potansiyeli……...135
Tablo 9.6: Nikel-manganez-azot paslanmaz çeliklerinde tanelerarası korozyon sonuçları……..147
Tablo 9.7: 304 paslanmaz çelik için tanelerarası korozyon davranışına 288°C'de nötron akıcılık etkisi…….. 151
Tablo 9.8: Çeşitli klorürlü ortamlarda ostenitik paslanmaz çeliklerin gerilmeli korozyon dayanımına silisyumun etkisi ……..…….. 155
Tablo 9.9: Ostenitik paslanmaz çeliklerin klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımına çeşitli elementlerin etkileri…… 156
Tablo 9.10: Kure sahilinde U-şeklindeki numunelerin deniz atmosferi ortamına 5 yıl süreyle maruz bırakıldığı gerilmeli korozyon deney sonuçları…….. ……... 163
Tablo 9.11: Kaynayan %26'lık NaCl çözeltisinde çeşitli paslanmaz çelikler için hasar süresine pH ve ısıl işlemin etkisi……..……168
Tablo 9.12: Ortam sıcaklığında, pH=7.5, 0.17M NaCl çözeltisinde ve havada 316L paslanmaz çeliğinin yorulma özelliklerine % 20 soğuk işlem ve azot ilavesiyle mukavemetlenmesinin etkileri ….. ……174
Tablo 9.13: 40°C'de % 3'lük NaCl çözeltisinde 100 Hz'de paslanmaz çeliklerin korozyon yorulması dayanımına (CFS) pH'ın etkisi……..……...175
Tablo 10.1: Deney malzemesinin bileşimi (DIN EN 10088-3) ……178
Tablo 10.2: Isıl işlem sonrası soğutma tipleri……180

Tablo 10.3: Parçaların soğutma tiplerine göre numaralandırılması…….180
Tablo 11.1: Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların spektral analizi…...184
Tablo 11.2: Kum kalıba dökülen parçaların çekme deneyi sonuçları ve mekanik özellikleri……..……..185
Tablo 11.3: Savurma döküm parçaların çekme deneyi sonuçları ve mekanik özellikleri..…….……186
Tablo 11.4: Parçaların korozyona dayanıklı paslanmaz çelik dökümleri[34] çekme dayanımı, akma sınırı ve % kopma uzaması limitlerine göre durumları189
Tablo 11.5: Metalografik inceleme yapılan parçalar …….……...190
Tablo 11.6: K0 parçasının kalıntı değerleri……202
Tablo 11.7: K1 parçasının kalıntı değerleri……203
Tablo 11.8: K5 parçasının kalıntı değerleri……204
Tablo 11.9: K12 parçasının kalıntı değerleri……..205
Tablo 11.10: K13 parçasının kalıntı değerleri……..206
Tablo 11.11: S0 parçasının kalıntı değerleri……207
Tablo 11.12: S9 parçasının kalıntı değerleri ……...208
Tablo 11.13: S10 parçasının kalıntı değerleri……..209
Tablo 11.14: S11 parçasının kalıntı değerleri……..210
Tablo 11.15: S12 parçasının kalıntı değerleri……..211
Tablo 11.16: Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların çaplarına göre kalıntı sayıları…….212
Tablo 11.17: Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların çaplarına göre kalıntı sayıları…….212
Tablo 11.18: Polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler….229
Tablo 11.19: Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların empedans ölçümleri233
Tablo 11.20: 30 günlük kütle kaybı değerleri……..234
Tablo 11.21: 20 günlük kütle kaybı değerleri……..235
Tablo 11.22: 10 günlük kütle kaybı değerleri……...235
Tablo 11.23: 5 günlük kütle kaybı değerleri……235
Tablo 11.24: 3 günlük kütle kaybı değerleri……236
Tablo 11.25: 2 günlük kütle kaybı değerleri……236
Tablo 11.26: 1 günlük kütle kaybı değerleri……236
Tablo 11.27: 6 saatlik kütle kaybı değerleri…….237

SEMBOLLER

Fe	: Demir
Cr	: Krom
α	: Alfa ferrit
γ	: Ostenit fazı
δ	: Delta ferrit
σ	: Sigma fazı
χ	: Chi fazı
μ	: Laves fazı
C	: Karbon
Ni	: Nikel
Mn	: Manganez
Cu	: Bakır
N	: Azot
Si	: Silisyum
Al	: Alüminyum
P	: Fosfor
S	: Kükürt
Mo	: Molibden
Se	: Selenyum
Ti	: Titanyum
Mg	: Magnezyum
Nb	: Niyobyum
Zn	: Zirkonyum
W	: Volfram (Tungsten)
CaF_2	: Florit
CO	: Karbon monoksit
Cr_3O_4	: Krom oksit
SiO_2	: Silisyum oksit
$FeCr_2O_4$	: Kromit
K	: Kelvin
a	: Maddenin termodinamik aktivitesi
$F°$	: Reaksiyonun standart serbest enerjisi
P	: Atmosfer basıncı
T	: Kelvin cinsinden mutlak sıcaklık
Pco	: CO basıncı
Cp	: Banyo doğru ısı kapasitesi
ΔH_C	: Karbonun oksidasyon ısısı
ΔH_{Si}	: Silisyumun oksidasyon ısısı
ΔH_M	: Krom, manganez ve demirin oksidasyon ısısı
E	: Elektrik enerjisi
$C_p^{'}$	: Metal-refrakter sisteminin açık ısı kapasitesi

ΔT : Dekarbürasyon periyodu sırasında sıcaklık değişimi
q_0 : Sabit durum dış ısı kaybı oranı
t : Oksijen aşılamasının başlamasından itibaren redüksiyon periyodu başlayıncaya kadar toplam geçen zaman
Q_i : Paslanmaz çeliğin dekarbürasyonu sırasında oluşan ısı
Q_b : Ergime küvetinin yükselen sıcaklığı
Q_r : Ocağın refraktör sistemi ile oluşan ısının yükselmesi
Q_x : Dışarıya kaybolan ısı
V_a : Ocak şarj tonunun metre kübteki havada filtre edilmiş oksijenin oranı
n : Ton sayısı
Cp′ : Açık ısı kapasitesi
S_N : Azot çözünürlük indeksi
f_N : Azotun etkinlik katsayısı
FeO : Demir oksit
Fc : Merkezkaç kuvvet
m : Dönen cismin kütlesi
r : Dönme yarıçapı
w : Açısal hız
V : Çevresel hız
g : Yerçekimi ivmesi
D : Dönme çapı
Co : Kobalt
R : Akım direnci
mpy : mm/yıl
mdd : mg/dm^2.gün
HNO_3 : Nitrik asit
H_2SO_4 : Sülfürik asit
NaOH : Sodyum hidroksit
NaCl : Sodyum klorür
$NaHCO_3$: Sodyum bikarbonat
HCl : Hidroklorik asit
MnS : Mangan sülfür
H_2S : Hidrojen sülfür
K_{ISCC} : Eşik gerilim yoğunluğu
i : Ölçülen hücre akımı (amper)
i_{corr} : Korozyon akımı (amper)
E_{corr} : Korozyon potansiyeli (volt)
E : Elektroda uygulanan gerilim (volt)
β_a, β_c : Anodik ve katodik Tafel eğimleri
Δm : Kütle kaybı
M : Metalin molar kütlesi
F : Faraday sabiti
n : Metalin çözünmeye geçme değeri
Δt : Zaman aralığı
mV : Milivolt
ppm : Milyonda bir (parts per million)
D0 : Malzemenin ilk çapı (mm)
S0 : Kesit alanı(mm^2)
E : Elastiklik modülü(kN/mm^2)

$R_{p\,0.2}$: 0.2 akma sınırı(N/mm^2)
F_m : En yüksek kuvvet(N)
R_m : Çekme dayanımı(N/mm^2)
F_a : Kopma anındaki kuvvet(N)
R_a : Kopma dayanımı(N/mm^2)
A : % kopma uzaması
L_0 : Başlangıç ölçü boyu(mm)
BS : Brinell sertliği(kgf/mm^2)
$İ_{pass}$: Pasiflik akım yoğunluğu
E_{pp} : Çukur potansiyeli
kΩ : Kilo ohm

Kısaltmalar

ACI : Alloy Casting Institute
ASM : American Society For Metals
CF : Cold Finished
AC : Alternative Current
DC : Direct Current
UNS : Unified Number System
IEB : Isıdan Etkilenen Bölge
TTP : Time-Temperature-Precipitation
TEM : Transmission Electron Microscope
AISI : American Iron And Steel Institute
TTT : Time-Temperature-Transformation
HV : Vickers Sertliği
AOD : Argon-Oxygen Decarburation
AVR : Allegheny Vacuum Refining
BOF : Basic Oxygen Furnace
VOD : Vacuum Oxygen Decarburization
DIN : Deutsche Industry Norm
ASTM : American Society For Testing And Materials
S.H.E. : Saturated Hydrogen Electrode
S.C.E. : Saturated Calomel Electrode
PTFE : Poli Tetra Floro Etilen
RF : Radio Frequency
CCT : Critic Crevice Corrosion Temperature
PREN : Pitting Resistance Equivalance Number
CFS : Corrosion Fatique Strength
TRIP : Transformation İnduced Plasticity
TS : Türk Standardı
ISO : İnternational Organization For Standardization
SEM : Scanning Electron Microscope

DENİZALTILARDA HARİCİ EGZOST VALFLARINDA KULLANILAN G-X 10CrNiMoNb 18-10 SİT MALZEMESİNİN KOROZYON VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet TÜRKER

Anahtar Kelimeler: Paslanmaz çelikler, ostenitik paslanmaz çelikler, paslanmaz çeliklerin üretilmesi, kum kalıba döküm, savurma döküm, korozyon, ostenitik paslanmaz çeliklerin korozyonu.

Özet: Denizaltılar görev itibariyle ağır şartlarda hizmet vermektedirler. Bu nedenle kullanılan malzeme de en iyisi olmak zorundadır. Döküm teknolojisinde döküm parametrelerinin seçimi parçanın kalitesiyle beraber korozyona olan hassasiyetini de belirlemektedir. Bu çalışmada, döküm teknolojisinde kullanılan kum kalıba döküm ve savurma döküm yöntemleriyle elde edilen parçaların farklı soğuma parametreleri kullanılarak korozyona olan dirençleri incelenmiştir.

Çalışmada malzeme olarak G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik kullanılmıştır. Bunun nedeni bu tip paslanmaz çeliklerin yüksek korozyon dayanımlarıdır. Deney parçaları kum kalıba döküm ve savurma döküm yöntemleriyle elde edildikten sonra fırında, havada, yağda ve suda soğutulmuşlardır. Daha sonra çekme deneyleri yapılmış ve çıkan çekme dayanımı sonuçlarına göre parçalar korozyon deneylerine tabi tutulmuşlardır.

Birinci bölümde, döküm paslanmaz çelikler hakkında bilgi verilmiştir.

İkinci bölümde, ostenitik paslanmaz çeliklerin bileşimi, yapısı ve mekanik özellikleri ele alınmıştır.

Üçüncü ve dördüncü bölümlerde, paslanmaz çeliklerin üretilmesi ve ostenitik paslanmaz çeliklerin dökümü ve katılaşması hakkında bilgi verilmiştir.

Beşinci ve altıncı bölümlerde, kum kalıba döküm ve savurma döküm hakkında bilgi verilmiştir.

Yedinci ve sekizinci bölümlerde korozyon ve paslanmaz çeliklerde korozyon anlatılmıştır.

Dokuzuncu bölümde ostenitik paslanmaz çeliklerin korozyonu ele alınmıştır.

Deneysel çalışmalar bölümünde parçalara mekanik ve metalografik deneyler ve bunların sonuçlarına uygun olarak korozyon deneyleri yapılmıştır.

Sonuçlar ve öneriler bölümünde ise, döküm kalitesinin mekanik özelliklere ve korozyona olan etkileri tartışılmış ve değerlendirmeler yapılarak uygulamaya yönelik önerilerde bulunulmuştur.

INVESTIGATION OF CORROSION AND MECHANICAL PROPERTIES OF G-X 10CrNiMoNb 18-10 SEAT MATERIAL WHICH ARE USED IN SUBMARINE EXTERNAL EXHAUST VALVES

Mehmet TÜRKER

Key Words: Stainless steels, austenitic stainless steels, production of stainless steels, sand casting, centrifugal casting, corrosion, corrosion of austenitic stainless steels.

Abstract: Submarines are working under heavy conditions because of their duties. So; materials which are used for constructing submarines must be the best. In casting technology, selecting casting parameters determines parts' both quality and sensitivity to corrosion. In this study, resistance of parts (which are produced by sand casting and centrifugal casting methods) to corrosion is examined by using different cooling parameters.

In this study; G-X 10CrNiMoNb 18-10 austenitic stainless steel is used. The cause of using this steel is high corrosion resistanse. After producing experiment tools by sand casting and centrifugal casting methods, they are cooled in oven, air, oil and water. Afterwards their tensile tests are done and after that parts' corrosion tests are done according to the results of tensile tests.

In first section, information about cast stainless steel is given.

In second section, composition, structure and mechanical properties of austenitic stainless steels are considered.

In third and fourth sections, information about production of stainless steels, casting and solidifying of austenitic stainless steels is given.

In fifth and sixth sections, sand casting and centrifugal casting methods are mentioned.

In seventh and eighth sections, corrosion and corrosion of stainless steels are mentioned.

In ninth section, corrosion in austenitic stainless steels is considered.

In experimental studies section, first mechanical and metallographic tests are applied to parts and then corrosion tests are done according to the results.

In section of conclusion and suggestion, effects of casting quality to mechanical properties and corrosion are discussed and by evaluating that, suggestions belonging to application are done.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Döküm paslanmaz çelikler, yoğruk tipler gibi, ostenitik, ferritik, dubleks, martenzitik ve çökelme sertleştirilmeli olarak sınıflandırılabilir[1].

Paslanmaz çelikler korozyon dayanımları ve yüksek sıcaklıklar için yaygın olarak kullanılan krom içeren çeliklerdir. Paslanmaz çelikler kromun sağladığı korozyon ve oksidasyon dayanımıyla diğer çeliklerden ayrılır. Özellikle şartların çok kuvvetli okside edici olduğu durumlarda % 12'den daha çok miktarda krom mevcutsa demir alaşımlarına bu krom pasiflik kazandırır. Dolayısıyla % 12'den daha fazla krom içeren çelikler "paslanmaz çelikler" olarak tanımlanır[2].

Paslanmaz çelik dökümleri genellikle ya korozyona dayanıklı ya da ısıya dayanıklı olarak sınıflandırılır. Özellikle 450–650°C aralığında kullanılan çelik dökümleri için uygulama açısından bu sınır çizgisi her zaman belirgin değildir. Isıya veya korozyona dayanıklı döküm çelikler arasındaki genel ayırım karbon oranına dayanır.

Genelde döküm ve yoğruk paslanmaz çeliklerin korozif ortama dayanımı eşittir ve sıkça birbiriyle beraber kullanılırlar. Döküm ve yoğruk paslanmaz çelikler arasındaki gözle görülür bir fark döküm ostenitik paslanmaz çeliklerin yapısındadır. Yoğruk alaşımların tek fazlı ostenitik yapısının tersine ostenitik paslanmaz çelik dökümlerde bir miktar ferrit mevcuttur.

Döküm yapılarda ferrit varlığı kaynak onarımını kolaylaştırması için arzu edilir. Aynı zamanda ferrit, gerilmeli korozyon çatlamasına dayanımı artırır. Bu dayanım için esas nedenler şunlardır:

1- Akıcılık için ilave edilen silisyum gerilmeli korozyon çatlaması açısından yarar sağlar.

2- Kum kalıba dökümler genellikle kum püskürtülerek temizlenir. Muhtemelen bu, yüzeyi sıkıştırmaya yönlendirir.

Yoğruk ve döküm paslanmaz çelikler mekanik özellikler, manyetik özellikler ve kimyasal bileşim açısından farklılık gösterebilir. İri dendiritik taneler, tanelerarası fazlar ve alaşım segregasyonlarının muhtemel varlığı yüzünden, döküm paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri daha fazla değişebilir ve genellikle herhangi bir yoğruk yapının özelliklerinden daha düşüktür.

Döküm paslanmaz çelikler, The Alloy Casting Institute tarafından belirlenmiş olan yüksek alaşım gösterim sistemindeki bileşimlerden on tanesinin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Gösterimin ilk harfi alaşımın sıvı korozyon servisine (C) veya yüksek sıcaklık servisine (H) yönelik olup olmadığını gösterir. İkinci harf alaşımın nominal krom-nikel tipini gösterir. Nikel oranı artarken gösterimin ikinci harfi A'dan Z'ye değişir. İlk iki harfi takip eden sayı veya sayılar alaşımın maksimum karbon oranını gösterir. Son olarak eğer daha başka alaşım elementleri varsa bunlar son ek olarak bir veya daha fazla harfin ilavesiyle gösterilir.

1.1. Korozyona Dayanıklı Paslanmaz Çelik Dökümleri

Bileşimle sınıflandırmanın mikroyapısal ayırımı gerektirdiği kabul edilmesine rağmen, sıvı korozyon servisi için bu tip çelik dökümler sıkça bileşimle sınıflandırılır. Çoğunun yoğruk seriye benzer bileşimleri vardır. Alaşımlar şu gruplara ayrılır:

1- Krom çelikleri
2- Krom-Nikel çelikleri (kromun hakim alaşımlandırma elementi olduğu)
3- Nikel-Krom çelikleri (nikelin hakim alaşımlandırma elementi olduğu)

Korozyona dayanıklı paslanmaz çelik dökümlerinin servis yeteneği büyük oranda karbonun azlığına, özellikle de alaşım yapısının içindeki çökelmiş karbürlere bağlıdır. Bu nedenle korozyona dayanıklı paslanmaz çelik alaşımlarının karbon içeriği düşüktür(genellikle % 0.20'den, bazen % 0.30'dan az).

Genellikle demir-krom alaşımlarına nikel ilavesi süneklilik getirir ve mekanik dayanımı artırır. Nikel oranındaki yükselme ise nötr klorür çözeltilerinde ve okside edici asitlerde korozyona dayanımı arttırır.

Molibden ilavesi klorür çözeltilerinde oyuklanma korozyonuna dayanımı arttırır. Ayrıca düşük okside edici karakteristikli solüsyonlarda pasiflik alanını genişletir.

Dubleks (ostenit içinde ferrit) nikel-krom alaşımlarına bakır ilavesi daha yüksek mekanik dayanım ve sertliğe sahip çökelme sertleştirilmeli olabilen alaşımlar üretir. Tek fazlı ostenitik alaşımlarına bakır ilavesi sülfürik aside karşı büyük oranda korozyon dayanımlarını geliştirir. Bütün demir-krom-nikel paslanmaz alaşımlarında, taneleraras korozyona sebep olabilen çevrelere karşı korozyona dayanım karbon oranını düşürerek geliştirilebilir.

Yoğruk ostenitik alaşımlar gibi, döküm ostenitik paslanmaz çeliklerin sert çevresel koşullara dayanmada yetersiz olduğu durumlar vardır. Bu durumlarda % 50'den daha az demir içeren daha yüksek alaşımlara doğru korozyona dirençli döküm araştırması genişletilmelidir. Kromun fakirleşmesi ile kaçınılmaz hassaslaşma; çözelti tavlaması, stabilize ediciler ve azaltılmış karbon oranı veya ferrit oranını artıran bileşim değişikliği ile azaltılabilir.

Homojenleştirme ısıl işlemi (yaklaşık 1100°C'de) döküm malzemenin kaçınılmaz heterojenliğini düşürmek için yaygın olarak yapılan bir işlemdir. 1200°C'nin az üstünde bir sıcaklık karbürlerin çözeltiye geçmesini sağlar. Hassaslaşma aralığındaki sıcaklıktan hızlı soğutma (840°C'den 540°C'ye) çökelmeyi engeller. Ayrıca çökelme sertleşmesi ile özellikler geliştirilebilir[3].

1.2. Isıya Dayanıklı Paslanmaz Çelik Dökümleri

Eğer devamlı bir şekilde veya aralıklı olarak 650°C'nin üstündeki işlem sıcaklıklarına maruz kalırken bu işleme dayanma yetenekleri varsa dökümler "ısıya dayanıklı" olarak sınıflandırılır. Isıya dayanıklı paslanmaz çelik dökümleri, yüksek sıcaklıklarda daha iyi mekanik dayanım veren daha yüksek karbon oranları hariç

yüksek alaşımlı korozyona dayanıklı çeliklere benzer. Genellikle nikel ve krom aralıkları daha yüksek seviyededir.

Bileşimlerine göre bu tip döküm paslanmaz çeliklerin üç ana kategorisi vardır:[4]

1- Demir-Krom alaşımları
2- Demir-Krom-Nikel alaşımları
3- Demir-Nikel-Krom alaşımları

Döküm paslanmaz çeliklerinde yapılar ostenitik, ferritik, martenzitik veya ferritik-ostenitik (dubleks) olabilir. Özel türlerin yapısı öncelikle bileşimleriyle belirtilir. Karbon, nikel, azot ve manganez ostenit (manyetik olmayan) oluşumuna katkı yaparken, krom, molibden ve silisyum ferrit (manyetik) oluşumuna katkıda bulunur.

Krom (ferrit ve martenzit yapıcı), nikel ve karbon (ostenit yapıcı) özellikle mikroyapının tanımlanmasında önemlidir. Genellikle yüksek alaşımlı döküm çeliklerin krom tipleri ya martenzitik ya da ferritiktir. Krom-nikel tipleri dubleks veya ostenitiktir. Nikel-krom çelikleri ise tamamen ostenitiktir.

Döküm ostenitik alaşımlar genellikle matris boyunca devamlı olmayan haznelerde dağılmış olan % 5 ile 20 arasında ferrite sahiptir. Ferrit yüzdesi nikel, krom ve karbon oranlarına bağlıdır. Ostenitte ferritin varlığı uygulamaya bağlı olarak yararlı veya zararlı olabilir.

Ferrit kaynak edilebilirlik açısından yararlı olabilir. Çünkü tamamen ostenitik paslanmaz çelikler sıcak çatlama veya mikroçatlama olarak bilinen kaynak edilebilme problemine karşı dirençlidir. Tanelerarası çatlama kaynak banyosunda ve/veya ısıdan etkilenmiş bölgede meydana gelir. Dolgu metalinin bileşimi ostenitik kaynak banyosunda yaklaşık % 4 ferrit üretmesiyle kontrol edilirse tanelerarası çatlamadan kaçınılabilir. Dubleks CF tip alaşım dökümler bu probleme karşı bağışıktır. Dubleks CF alaşımlarında ferritin varlığı gerilmeli korozyon çatlağına ve genellikle tanelerarası çatlamaya karşı dayanımı artırır. Gerilmeli korozyon çatlaması durumunda ostenit matriste ferrit haznelerinin varlığının çatlakların ilerlemesini zorlaştıracağı veya bloke edeceği düşünülür. Tanelerarası korozyon durumunda ferrit

hassaslaşmış dökümlerde yardımcıdır. Çünkü tanelerarası hücuma karşı kolayca etkilenebilirliği artırdığı ostenit tane sınırlarından daha fazla ferrit fazında karbürlerin tercihli çökelmesine katkıda bulunur.

Ferritin varlığı bir de ostenit matriste ilave tane sınırlarında yerini alır ve tanelerarası hücumun ostenit-ferrit sınırlarında durdurulduğunun kanıtıdır. Bununla beraber dikkat edilmesi gerekir ki hiçbir çalışma ferritin döküm paslanmaz çeliklerin genel korozyon dayanımına kayıtsız şartsız yararlı olduğunu göstermez. Bazı çözeltiler ısıl işlem görmüş alaşımlarda ostenit fazına, diğerleri ferrite hücum eder.

Ferrit bazı uygulamalarda zararlı olabilir. Bir endişe, önemli olmamasına rağmen ferritten dolayı azalmış tokluk olabilir. Bununla beraber ostenit matrisin son derece yüksek tokluğu vardır. Çok daha büyük bir endişe ferritle ilgili olan metalürjik değişikliklerin şiddetli ve zararlı olabildiği genellikle 315°C ve daha yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar içindir. Bu paslanmaz çeliklerin 425°C ‘tan 650 °C aralığa ısıtılması gereken uygulamada karbür çökelmesi ostenit tane sınırlarına tercihen ferrit haznelerinin köşelerinde meydana gelir.

BÖLÜM 2. OSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİKLERİN BİLEŞİMİ, YAPISI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ

2.1. Nikelli Paslanmaz Çelikler

2.1.1. 300 serisi

300 serisindeki çeliklerin bileşimleri Tablo 2.1'de, mekanik özellikleri Tablo 2.2'de gösterilmektedir. Tablo 2.1, 70 yıldır korozyona dayanıklı popüler bir malzeme olan 18/8 (%18 Cr-%8 Ni) paslanmaz çeliğin bileşimine ait ufak değişiklikleri göstermektedir. Oyuklanma ve aralık korozyonuna dayanımını artırmak için molibden veya molibden ve azot ilavesi, kaynaklı malzemelerde tanelerarası korozyonu azaltmak için karbon seviyesini düşürmek veya ya titanyumla ya da niyobyum ve tantalyumla stabilize etmek, yüksek sıcaklıkta oksidasyon dayanımını ve mekanik dayanımı artırmak için krom ve nikel ilave etmek, gerilmeli korozyon dayanımını artırmak için nikel ilave etmek gerekir. 304 tip genel amaçlı bir tür olup korozyon dayanımı ve şekil verilebilirliğin iyi bir kombinasyonunu gerektiren uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılır[1].

301 tip deformasyonla sertliği yükseltilmiş durumdadır ve daha yüksek mekanik dayanım uygulamaları için kullanılır. 302 tip aslında 304'ün daha yüksek karbonlu çeşididir ve soğuk haddelemeyle daha yüksek mekanik dayanım verir. 302B tip daha yüksek silisyum oranına sahiptir ve yüksek sıcaklık uygulamalarında daha yüksek oksidasyon dayanımı vardır. 303 ve 303Se tip kükürt ve selenyum içerir, nispeten kolay işleme ve iyi yüzey bitiminin önemli olduğu uygulamalarda kullanılan serbest işleme türleridir.

Tablo 2.1: 300 serisi ostenitik paslanmaz çeliklerin bileşimleri[a][1].

UNS NUMARASI	ADI	BİLEŞİM[a].%							
		Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Diğer
S30100	301	16-18	6-8	0.15	2.0	1.0	0.045	0.030	-
S30200	302	17-19	8-10	0.15	2.0	1.0	0.045	0.030	-
S30215	302B	17-19	8-10	0.15	2.0	2-3	0.045	0.030	-
S30300	303	17-19	8-10	0.15	2.0	1.0	0.20	0.15[b]	Mo 0.60[c]
S30323	303Se	17-19	8-10	0.15	2.0	1.0	0.20	0.060	Se 0.15[b]
S30400	304	18-20	8-10	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	-
S30403	304L	18-20	8-12	0.03	2.0	1.0	0.045	0.030	-
S30430	302Cu	17-19	8-10	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	Cu 3-4
S30451	304N	18-20	8-10.5	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	N 0.1-0.16
S30453	304LN	18-20	8-12	0.03	2.0	1.0	0.045	0.030	N 0.1-0.16
S30500	305	17-19	10.5-13	0.12	2.0	1.0	0.045	0.030	-
S30800	308	19-21	10-12	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	-
S30900	309	22-24	12-15	0.20	2.0	1.0	0.045	0.030	-
S30908	309S	22-24	12-15	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	-
S31000	310	24-26	19-22	0.25	2.0	1.5	0.045	0.030	-
S31008	310S	24-26	19-22	0.08	2.0	1.5	0.045	0.030	-
S31400	314	23-26	19-22	0.25	2.0	1.5-3.0	0.045	0.030	-
S31600	316	16-18	10-14	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	Mo 2-3
S31620	316F	16-18	10-14	0.08	2.0	1.0	0.20	0.10	Mo1.75-2.5
S31603	316L	16-18	10-14	0.03	2.0	1.0	0.045	0.30	Mo 2-3
S31651	316N	16-18	10-14	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	Mo2-3 N 0.1-0.16
S31653	316LN	16-18	10-14	0.03	2.0	1.0	0.045	0.030	Mo2-3 N 0.1-0.16
S31700	317	18-20	11-15	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	Mo 3-4
S31703	317L	18-20	11-15	0.03	2.0	1.0	0.045	0.030	Mo 3-4
S31726	317LMN	18-20	13.5-17.5	0.03	2.0	0.75	0.045	0.030	Mo4-5. Cu 0.75.N 1-0.2
S32100	321	17-19	9-12	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	Ti 5xC[b]
N08330	330	17-20	34-37	0.08	2.0	0.75-1.5	0.040	0.030	-
S34700	347	17-19	9-13	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	Nb+Ta 10xC[b]
S34800	348	17-19	9-13	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	Nb+Ta 10xC[b]
S38400	384	15-17	17-19	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	-

a:Tek Değerler Aksi Belirtilmedikçe Maksimum Değerlerdir.
b:Minimum
c:Opsiyonel

Tablo 2.2: 300 serisi ostenitik paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri[a][1].

ADI	ÇEKME DAYANIMI,MPa	AKMA SINIRI,MPa	% KOPMA UZAMASI	SERTLİK ROCKWELL B
301	758	276	60	85
302	612	276	60	85
302B	655	276	55	85
303[b]	620	241	50	76
303Se[b]	620	241	50	76
304	579	290	55	80
304L	558	269	55	79
302Cu[c]	503	214	70	70
304N	620	331	50	85
304LN	594	300	60	85
305	586	262	50	80
308	793	552	40	80
309	620	310	45	85
309S	620	310	45	85
310	655	310	45	85
310S	655	310	45	85
314	690	345	40	85
316	579	290	50	79
316F	586	262	60	85
316L	517	220	50	79
316N	620	331	48	85
316LN	573	279	52	80
317	620	276	45	85
317L	593	262	55	85
317LMN	662	373	49	88
321	620	241	45	80
330	552	262	40	80
347	655	276	45	85
348	655	276	45	85
384	517	241	55	70

a: Tavlanmış Levha ve Şerit
b:Tavlanmış Çubuk
c: Tel

303Se ise sıcakken iyi işlenebilirliğinden dolayı sıcak bozulma gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. 304L, kaynak gerektiren uygulamalarda kullanılan 304'ün daha düşük karbonlu olanıdır. Daha düşük karbon oranı IEB'de (Isıdan Etkilenen Bölge) karbür çökelmesini ve tanelerarası korozyonu en aza indirir. Bir başka değişiklik ise 304N'dir. 304N, mekanik dayanımı artırmak için azot ilave edilmiş olanıdır. 305 ve 384 tipler daha yüksek nikel oranlarına sahiptir. Düşük pekleşme gösterir ve soğuk şekillendirmenin önemli uygulamalarında kullanılır. 302Cu olarak dizayn edilen tür bakır içerir. 305 ve 384'ten daha düşük pekleşme gösterir.

309, 310, 314 ve 330 tipler yüksek sıcaklıklarda oksidasyon ve sürünme dayanımı sağlamak için daha yüksek nikel ve krom oranlarına sahiptir. 309S ve 310S tipleri kaynak yakınındaki karbür kalıntılarını en aza indirmek için daha düşük karbonlu olan tiplerdir. 330 tipin özellikle karbürizasyon ve termal şoklara karşı yüksek dayanımı vardır.

Ostenitik paslanmaz çeliklerde, 304H(S30409), 316H(S31609), 321H(S32109), 347H(S34709) ve 348H(S34809) gibi H tiplerinin %0.04'ten daha fazla karbon oranları vardır ve çözeltiye alınmış şekilde kullanılır. Bu kısıtlama, yüksek sıcaklıklarda yüksek ve tekrarlanabilir sürünme dayanımı sağlarlar. 316 tip molibden içerir, denizde ve kimyasal endüstri çevrelerinde görülen oyuklanmaya karşı 304'ten daha yüksek korozyon dayanımı gösterir. 316 tip paslanmaz çelikler arasında 316L düşük karbon oranına sahiptir. Mekanik dayanımı yükseltilmiş azot içeren tür 316N'dir ve 316F yüksek işlenebilirlik için daha yüksek kükürt içerir. Daha önce de bahsedildiği gibi, 316H da daha yüksek karbona sahiptir. 316LN ve 304LN tiplerinde, karbon oranının düşürülmesinden dolayı mekanik dayanımdaki kayıp, dayanım veren element olan azot ilavesiyle giderilir. Son tip paslanmaz çelikler hassaslaşmaya dayanımı sağlayan azotla kuvvetlenmiş L grubudur. 316LN ve 304LN tiplerinin nükleer grupları, nükleer reaktör borularında kaynar su için kullanılır. Karbon oranı maksimum % 0.02'nin altında tutulur. Normal şartlarda 304LN ve 3LN'nin belirtilen karbon oranı maksimum % 0.03'ün altındadır. Ekstra yüksek azotlu tip 316L(Hi)N %0.16–0.30 azot aralığındadır. 315, İngiltere'de plaka ve şeritler için kullanılan düşük molibdenli (%1.25–1.75) tiptir. 317, 316'dan daha

yüksek seviyede molibden içerir ve oyuklanma ile aralık korozyonuna karşı daha dayanıklıdır. 317L hassaslaşmaya karşı düşük karbonlu türdür. 317LMN oyuklanma ve aralık korozyonuna karşı daha yüksek dayanım için 317'den daha yüksek seviyede molibden ve azot içeren düşük karbonlu tiptir. 317LMN, 317L4 veya 317LXN olarak ta bilinir.

321, 347 ve 348 titanyum, niyobyum + tantalyum ve niyobyumla stabilize edilmiş türlerdir. Nispeten yüksek sıcaklık veya kaynak içeren durumlar içindir. 348, sınırlı tantalyum ve kobalt oranlı nükleer kullanım için bir paslanmaz çeliktir.

2.1.2. Delta ferrit

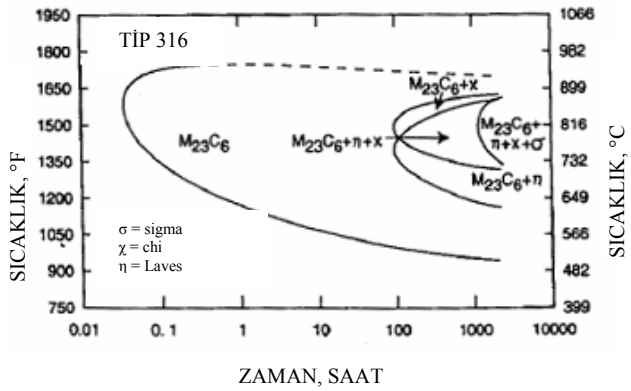
300 serisi ostenitik paslanmaz çeliklerin nikel ve krom eşdeğerlerini hesaplayarak Schaeffler diyagramıyla bağdaştırılması gösteriyor ki bu çeliklerin bileşimlerini delta ferrit oluşumunu en aza indirmek için dengelenmiştir[1]. Bu faz, krom ve diğer ferrit yapıcı elementlerce zengin, nikel ve ostenit yapıcı elementlerce fakirdir. Sıcak işlemede zorluklara neden olduğundan dolayı çelik üreticileri tarafından istenmez. Delta ferritin varlığı oyuklanma dayanımında düşüş olarak bilinir. Dubleks paslanmaz çeliklerde görüldüğü gibi kayda değer miktarda izole ferrit taneleri halinde olduğunda, önemli derecede hassaslaşma ve gerilmeli korozyon çatlağına dayanımı artırır.

Bununla beraber tane sınırı boyunca mevcutsa hassaslaşmaya dayanımı düşürür. Delta ferritin yüksek sıcaklıklara maruz kalması sünekliliği, tokluğu, oyuklanma dayanımını ve aralık korozyonuna dayanımı düşürebilen sert ve gevrek bir faz olan sigmaya dönüşümüne sebep olabilir.Bu sebeplerden dolayı, ostenitik paslanmaz çeliklerin modern 300 serisi, fazla miktarda delta ferritten kaçınmak için yeterli nikel veya eşdeğerini içerir. Bununla beraber;

1. Varlığının sıcak yırtılmayı azalttığı kaynak metali ve döküm yapılarda,
2. Isıl işlemle delta ferriti sert sigma fazına dönüştürerek aşınma dayanımının artırılabildiği özel dubleks paslanmaz çeliklerde (329 gibi), bir miktar delta ferritin olmasına müsaade edilir.

2.1.3. Hassaslaşma

Ostenitik paslanmaz çeliklerin uzun süre yüksek sıcaklıklara maruz kalması çeşitli çökelmelerin oluşumuna sebep olabilir. Böyle çökelmelerin oluşumu genellikle zaman-sıcaklık-çökelme (TTP) diyagramıyla açıklanır. 316 paslanmaz çelikler için bir TTP diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. $M_{23}C_6$ karbürü, χ, η ve sigma(σ) fazlarının belli yüksek sıcaklıklardaki çökelmesi görülmektedir. Şekil 2.1 aynı zamanda, $M_{23}C_6$ karbürü çökelmesinin nispeten kısa sürelerde veya diğer çökeltilere göre nispeten hızlı soğutmada meydana gelebildiğini göstermektedir. Karbür çökelmesi hassaslaşma olarak bilinen olguya, bu da belli ortamlarda tanelerarası korozyona sebep olabilir. Bu olgunun ostenit tane sınırlarındaki karbür çökelmesiyle ilişkili olduğu çok yaygın olarak kabul edilmektedir.



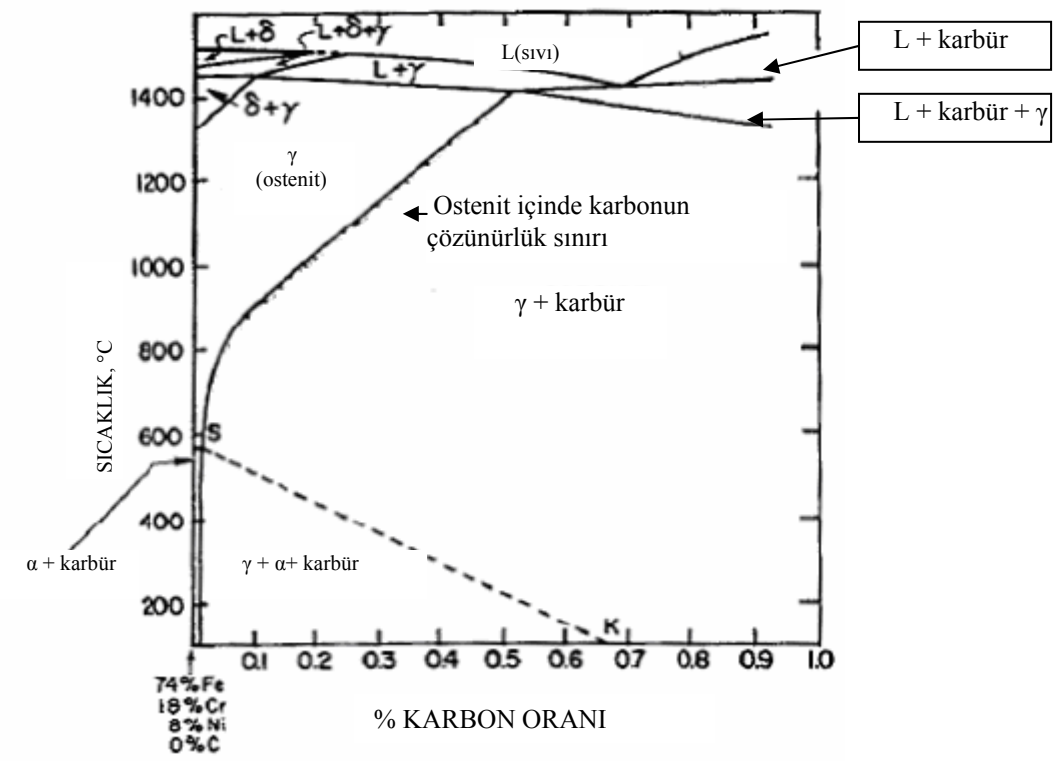
Şekil 2.1: %0.066 karbon içeren 316 paslanmaz çeliği için zaman-sıcaklık-çökelme diyagramı[1].

Mikroyapı açısından bu olguyu anlamak için Şekil 2.2'de gösterilen Fe-18Cr-8Ni alaşımındaki karbon çözünürlüğü ve denge ilişkilerini açıklamak daha iyi olur. Bu şekil gösteriyor ki, %0.03-0.7 arasında karbon içeren alaşımlarda oda sıcaklıklarındaki yapı, ostenit, alfa ferrit ve karbür ($M_{23}C_6$) içermelidir[1].

Ostenit stabilize edici element içeren ticari alaşımlarda reaksiyon,

$$\gamma + M_{23}C_6 \rightarrow \gamma + \alpha + M_{23}C_6 \qquad (2.1)$$

(SK çizgisinde) yüksek sıcaklıklardan itibaren çok yavaş olur.

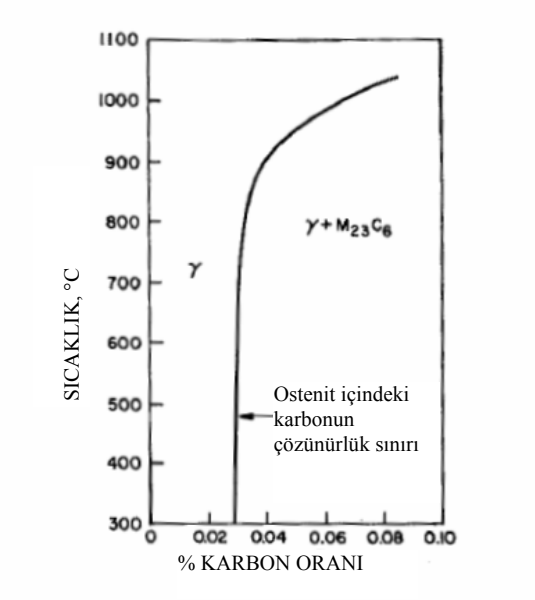


Şekil 2.2: Farklı karbon oranlarında Fe-%18 Cr-%8 Ni için ikili faz diyagramı[1].

Aynısı yaklaşık %0.03'ün altındaki karbon oranlarındaki aşağıdaki reaksiyona uygulanır.

$$\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6 \qquad (2.2)$$

Ticari saf malzemeler için ostenitin alfa ferrite dönüşümü pratikte önemsenmez. Ostenitte karbon çözünürlüğü göz önünde tutulursa Şekil 2.3'te gösterildiği gibi basitleştirilmiş diyagram, gerçek durumların örneği olarak hesaba katılır.



Şekil 2.3: Fe-%18 Cr-%8 Ni alaşımında karbonun katı çözünürlüğü[1].

Bu basitleştirilmiş diyagram açısından, yaklaşık %0.03'ten daha az karbon içeren ostenit stabil olmalıdır. %0.03'ten fazla karbon içeren ostenitte çözünürlük hattının altında soğumada $M_{23}C_6$ çökelmelidir. Bununla beraber nispeten hızlı soğuma ile bu reaksiyon kısmen durdurulur. Bu, %0.03'ten daha fazla karbon içeren 304 tip paslanmaz çelikte soğuk veya sıcak işlemenin etkilerini ortadan kaldırmak için 1050°C'de ısıl işlemin yapıldığı ve oda sıcaklığına hızlı bir soğutmanın yapıldığı durumdur. Bazı karbürler soğuma esnasında çökelebilirken oda sıcaklığındaki ostenit karbonca büyük ölçüde doymuş durumdadır. Bu daha doygun ostenit $\gamma + M_{23}C_6$ alanı içinde yüksek sıcaklıklara tekrar ısıtılırsa, kromca zengin başka $M_{23}C_6$ çökelmesi ostenit tane sınırlarında yerini alır. Kesin zaman-sıcaklık kombinasyonu, bu kromca zengin karbürleri çökeltmek için yeterli olur, fakat karbür yakınındaki ostenite kromu geri almak için yetersizdir. Bu, karbürün etrafında kromca bitmiş ostenit zarfının oluşumuna sebep olur. Karbürler tane sınırları boyunca çökeldiğinden dolayı kromca bitmiş zarfların birbirine bağlanması tanelerarası korozyon veya gerilmeli korozyon çatlamasının yayılımı açısından tane sınırları boyunca daha düşük korozyon dayanımını sağlar. Bu tip bir yapı 'Hassaslaşmış' olarak bilinir(kromun bitmesinin yavaş soğuma, ısıl işlem, yüksek sıcaklıklarda kullanım veya kaynak yapmanın sebep olduğuna bakılmaksızın). Hassaslaşma, ferritik ve martenzitik paslanmaz çeliklerde de meydana gelir.

Ostenittik paslanmaz çeliklerde hassaslaşmayı düşürmek için kullanılan metalürjik çareler;

1. Düşük karbonlu (%0.03 maksimum) paslanmaz çelik kullanımı (304L, 316L, 317L vs.)

2.Fakirleşmiş ostenite doğru kromu tekrar difüze etmek için kaynak sonrası ısıl işlem,

3. Soğuma esnasında kromca zengin tane sınırı karbürü olarak karbonla çökelmesine engel olması için, daha yüksek sıcaklıklarda karbür çökeltmek amacıyla titanyum veya titanyum+niyobyum ilaveleri kullanmaktır.

321ve 347 tip paslanmaz çelikte, titanyum veya niyobyum karbür olarak karbonla maksimum çökelmeyi sağlamak için bazen 900–925°C de stabilize etme ısıl işlemi uygulanır. Bütün bu çarelerin belirli avantaj ve dezavantajları vardır. Bu nedenle kaynak sonrası ısıl işlem büyük yapılarda her zaman pratik değildir. Stabilize olmuş türler 'Bıçak izi etkisi korozyonu' olarak bilinen bir diğer korozyon şekline uğrayabilirler. Nükleer güç endüstrisi ile ilgili diğer hassaslaşma çalışmaları, yaklaşık 288°C'deki su reaktörü işletme sıcaklıklarında yüksek sıcaklık ve yayılımın kombine etkilerinin 304 tip paslanmaz çelik ve nikel esaslı alaşımlarda tane sınırlarında kromun tükenmesine sebep olacağını ileri sürmektedir. Bu yayılım teşvikli durumda hiçbir krom karbür çökelmesi yoktur ve krom tükenmesinin 'yayılım teşvikli segregasyon' olarak bilinen bir işlemle meydana geleceği düşünülür. Bir alaşımın irradyasyonu sırasında nokta kusuruna doğru alaşım göçünün bazı unsurları tane sınırları veya dislokasyon çizgileri gibi azalır. Diğer unsurlar uzağa taşınır. İrradyasyon sırasındaki bu dengesiz segregasyon 1971'de bulunmuş ve sonradan oldukça fazla dikkate alınmıştır. Ostenitik paslanmaz çeliklerde bu segregasyon krom seviyesinde azalmaya ve irradyasyon sırasında tane sınırı yakınında nikel seviyesinde yükselmeye sebep olur. İkincil alaşım elementleri de tekrar dağılır. Örneğin silisyum ve fosfor tane sınırlarına doğru gider. Bileşimdeki bu değişimler tane sınırlarına yakın dar bölgelerde meydana gelir. Örneğin, kromun tükenme araştırmaları tükenme genişliklerinin 10 nm civarında olduğunu ileri sürmektedir. Bu yayılım teşvikli segregasyonla ilişkili çatlama, 'irradyasyon yardımlı gerilmeli korozyon çatlaması' olarak bilinir. Bunun da sıcaklığa ve yayılım akıcılığına bağlı olduğu söylenmektedir. Çözeltiye alınmış paslanmaz çeliklerde

irradyasyon yardımlı gerilmeli korozyon çatlamasının 150°C kadar düşük sıcaklıklarda veya $0.3x10^{21}$ n/cm^2 altındaki akıcılıktaki kullanımda meydana gelmediği belirtilmektedir. Maksimum yayılım teşvikli segregasyonun ise 400–500°C sıcaklık aralığında meydana geldiği belirtilmektedir.

2.1.4. Karbürler

Ostenitik matris içinde karbürlerin homojen olarak dağılması çeliğin yüksek sıcaklık dayanımını arttırmaktır. Bu nedenle demir esaslı ısıya dayanıklı alaşımların C içeriği yüksektir. Bazı karbürler, C içeriği % 0.20' nin üzerinde olan çeliklerin mikro yapılarında oluşmaktadır. Soğuk işlem ile şekillenen ostenitik çeliklerde genellikle % 0.25 civarında C bulunurken döküm yöntemiyle şekillenen ostenitik çeliklerde C miktarı % 0.75 değerine kadar çıkmaktadır. Yüksek Cr ve Ni' li çeliklerin döküm yapısında önemli segregasyonlar gelişir. Hem döküm şartlarında hem de ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklardan yapılan hızlı soğutmada karbonun çoğu aşırı doymuş katı eriyik içinde kalır. Ardından yapılan yeniden ısıtma işlemi (yaşlandırma) ile karbürler çökelir. Yeniden ısıtma sıcaklığı düşük ise, reaksiyon yavaş ve çökelen karbürler daha incedir. Bu karbürler sürünme dayanımını arttırır ve sünekliği azaltır. Yüksek Cr ve Ni' li dökme çeliklerin mikro yapıları belirli sıcaklıklara kadar yapılan yeniden ısıtma işlemi ile değiştirilebilmektedir. Çökelmiş karbür içeren çeliklere 980°C ila 1200°C arasında uygulanan yeniden ısıtma işlemi, matriste bulunan karbürleri büyütür ki bu durum sürünme dayanımını ve sünekliği azaltır. 1100°C'nin üzerindeki sıcaklıklar, çoğu karbürlerin çözülmesi veya küreselleşmesi sebebiyle dayanımın düşmesine neden olur. 1100°C'nin üzerindeki servis şartları için W içeren Fe-Ni-Cr çelikleri geliştirilmiş olup, tungsten karbürler aynı sıcaklıktaki krom karbürlerden daha kararlıdır. 760°C gibi düşük sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işlemi karbürlerin mikro yapıda üniform olarak dağılmasına ve böylece yüksek bir dayanım seviyesinin elde edilmesine sebep olmaktadır. Süneklik genellikle çeliğin dayanımının artmasıyla azalır. Sertleştirme işlemi sırasında karbürlerin tane sınırında çökelmesi önlenebilirse sertlikle beraber süneklik te geliştirilebilir. Tane sınırlarına çökelen karbür ağları gevrekleşmeye neden olmaktadır ve genellikle yüksek karbon içeren veya yüksek sıcaklıktan yavaşça soğutulan çeliklerde oluşur. Fe-Cr-Ni dökme çeliklerinde oluşabilecek karbürler, MC, $M_{23}C_6$, M_6C ve M_7C_3 tipi karbürlerdir. Tablo

2.3' te söz konusu karbürlerin kristallografik özellikleri verilmiştir. Çökelme yerine bağlı olarak, bu karbürlerin etkileri farklıdır; (a) tane sınırında çökelen karbürler, tane sınırı dayanımını arttırıp tane sınırının kaymasını geciktirir, (b) matris içine çökelen karbürler matris dayanımını geliştirir. Yüksek Cr ve Ni' li çeliklerde $M_{23}C_6$ tipi karbür çökeltileri yaygın olarak görülmektedir. Ti, Nb ve V gibi alaşım elementleri MC tipi, Mo ise M_6C tipi karbürlerin çökelmesini teşvik etmektedir[5].

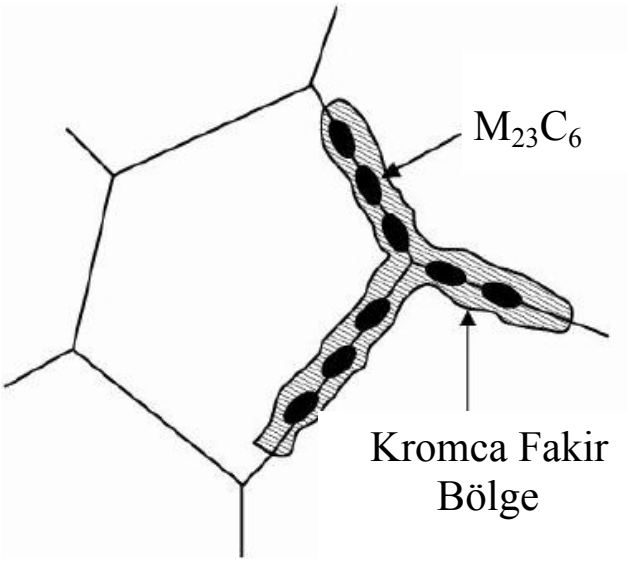
Tablo 2.3: Yüksek Cr ve Ni' li çeliklerde görülebilecek karbürlerin bileşimleri ve kristal yapıları[5].

Karbür	Kristal Yapı	Atom/ hücre	Kafes Parametresi(nm)	İçerdiği Metalik Elementler	Görüşler
$M_{23}C_6$	YMK	116	a=1.057-1.068	Cr,Fe,Mo,Ni	Cr, W, Mo içeren karbürler oluşturmak için Fe ile yer değiştirebilir. Bütün hız çeliklerinde, yüksek kromlu çeliklerde ve tüm paslanmaz çeliklerde görülür
MC	YMK	8	a=0.4131-0.4698	Ti,Nb,V,Zr	Vanadyumca zengin bir karbür çeşididir. Çözünmeye karşı direnç gösterir. Çözünen az bir kısmı ikincil sertleştirme esnasında yeniden çökelir.
M_6C	YMK	112	a=1.085-1.128	W,Fe,Mo,Cr, Co, V	Wolframca zengin bir karbür türü olup bir miktar Fe, Mo, Cr, Co,V içerebilir. Aşınmaya karşı son derece dirençlidir.
M_7C_3	Hegzagonal	40	a=0.6926-0.6963, c=0.4541- 0.4511	Cr,Fe	Çoğunlukla Cr alaşımlı çeliklerde görülür. Yüksek sıcaklıklarda çözünmeye karşı dirençlidir. Sertliği ve aşınmaya karşı dayanımı yüksektir.

2.1.4.1. $M_{23}C_6$ tipi karbürler

$M_{23}C_6$ tipi karbürler, 1933 yılında Westgren tarafından doğru bileşiminin ($Cr_{23}C_6$) bulunmasına kadar Cr_4C olarak bilinmiştir. Bu karbürler yüzey merkezli kübik yapılardır ve Fe, Cr, Ni, Mo alaşım elementlerinin bulunması durumunda gözlenen karbür tipidir. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile elde edilen karakteristik difraksiyon paternlerinden belirlenen kafes parametresi ostenitin üç katıdır. Mo içeriği kafes parametresini artırırken Fe içeriği azaltmaktadır. Karbürlerdeki Ni

içeriği normalde % 5'ten daha azdır ve nikelin kafes parametresine etkisinden bahsedilmemiştir. Goldschimit'e göre $Cr_{23}C_6$ tipi karbür teorik olarak % 35'in üzerinde metalik elementleri çözebilir. Philibert ve arkadaşları % 18 Cr, % 8 Ni içeren çeliklerde 750^0C' de kısa süreli ısıl işlem sonrası oluşan karbürün yapısında % 45' in üzerinde Fe bulmuşlardır. Aynı sıcaklıkta 24 saatlik ısıl işlem sonrası Fe içeriği % 24'e düşmüştür. Da Casa ve arkadaşları da, benzer sonuçlar rapor etmişlerdir. $M_{23}C_6$ tipi karbürlerin oluşacağı en uygun yerler tane sınırları, uyumlu ve uyumsuz ikiz sınırları ve tane içindeki dislokasyonlarıdır. Şekil 2.4' te görüldüğü gibi bu karbürler disk şeklinde ve düzenli geometrik formlarda gözlenmelerine rağmen düzensiz, süreksiz ve blok şeklinde partiküller şeklinde olabilirler[5].



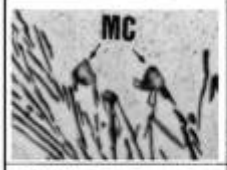
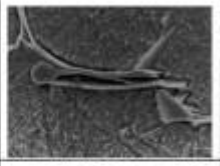
Şekil 2.4: Ni esaslı bir çelikte gözlenen $M_{23}C_6$ tipi karbürler.

$M_{23}C_6$ tipi karbürler, orta ve yüksek Cr içeriğine sahip çeliklerde, düşük ısıl işlem sıcaklıklarında ve servis koşullarında (700-950°C) , hem MC tipi karbürlerin çözünmesiyle ve hem de matris içerisinde bulunan serbest karbonun katkısıyla çökelmektedir. Yüksek çözeltiye alma sıcaklıkları çökelmeyi hızlandırır. Ayrıca soğuk işlem ve çözeltiye alma sonrası yapılan yaşlandırma ısıl işlemleri de çökelti oluşumunu hızlandırır ve tane içinde uygun yerler oluşturur. $M_{23}C_6$ tipi karbürleri çözmek çok zordur ve uzun süre gerektirir.

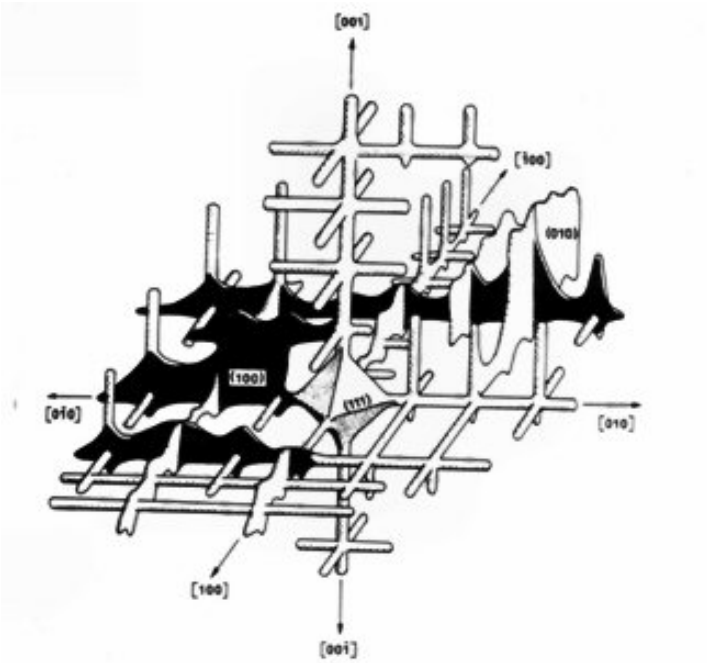
$M_{23}C_6$ tipi karbürler, taneleraras korozyon duyarlılığı göz önüne alındığında istenilmezler. Ayrıca çeliğin sünekliğini ve tokluğunu düşürürler. Bununla birlikte, taneleraras bulunan $M_{23}C_6$ tipi karbürler tane sınırlarının kaymasını daha zor hale getirir ve böylece sürünme direncini artırır.

2.1.4.2. MC tipi karbürler

MC tipi karbürler düşük karbon seviyelerinde, birleşimde Ti, Nb, V gibi elementlerin bulunması durumunda gözlenir ve kararlılığı yüksek karbürlerdir. MC tipi karbürlerin kararlılığını arttırmak için ilave edilen elementlerin amacı, $M_{23}C_6$ tipi karbürlerin oluşmasını engellemektir. MC tipi karbürler yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahiptir ve genellikle döküm sonrası soğuma esnasında oluşurlar. Mikro yapı içinde hem taneleraras hem de taneler boyunca, daha çok dendritler arasında heterojen bir şekilde dağılmışlardır. MC tipi karbürlerin matris ile çok az veya ihmal edilebilir düzeyde bir oryantasyon ilişkisi vardır. MC tipi karbürler, ısıl işlem veya servis koşullarında oluşacak reaksiyonlarında ana karbon kaynağıdır[5]. Şekil 2.5'te MC ötektiği morfolojik tipleri, Şekil 2.6'da ise niyobyumca zengin MC karbürünün büyüme karakteristiği gösterilmektedir.

Optik M.	SEM	Karbür Morfolojisi	Ötektik Sınıflandırması
		İdiomorfik	Ayrılmış
		Taç yaprağına benzer	Düzensiz
		Dallanmış taç yaprağına benzer	Kompleks düzenli

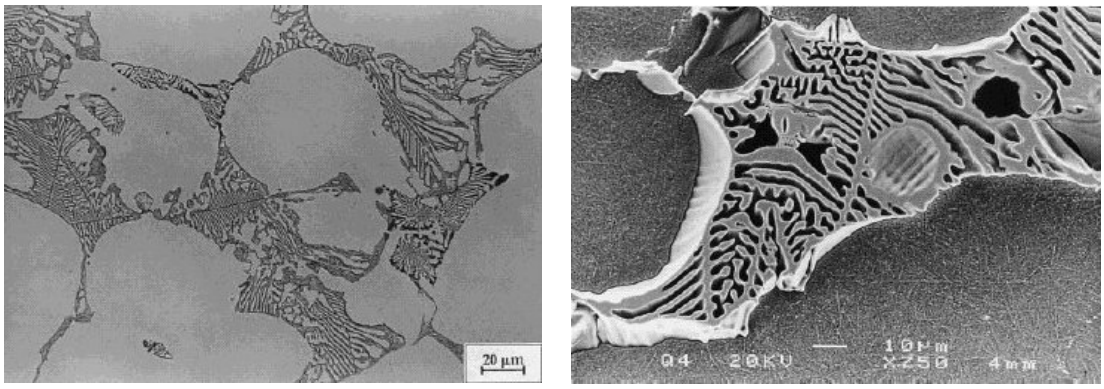
Şekil 2.5: MC ötektiğinin morfolojik tipleri[6].



Şekil 2.6: Şematik olarak Nb-ca zengin MC karbürünün büyüme karakteristiği[6].

2.1.4.3. M_6C tipi karbürler

M_6C tipi karbürler kompleks yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir. Bu karbürler yapıda Mo ve/veya W miktarının % 6–8 den yüksek olduğu durumlarda ve 815–980 °C'lik sıcaklık aralığında oluşurlar. Tipik formülleri M_6C (M=Fe,Cr,Mo,W,Nb ve V) şeklindedir. M_6C tipi karbürler birden fazla metalik element içerirler. En az üç tip atomun varlığı gerekir ve genellikle A_3B_3C A_4B_2C şeklinde gösterilir. Azot ilavesi M_6C tipi karbürlerin oluşumunu desteklerken $M_{23}C_6$ tipi karbürlerin oluşumunu zorlaştırır. Çünkü M_6C tipi karbürler $M_{23}C_6$ tipi karbürlerden daha fazla azot çözerler. Azot atomları kafes içerisinde karbon atomları ile yer değiştirerek kafes parametresini küçültür ve bu faz kararlıdır. Goldshimidt'in ortaya çıkardığı, Weis ve Sticler'in desteklediği gibi; yaşlandırma boyunca $M_{23}C_6$ tipi karbürler Mo absorbe ederler ve $M_{23}C_6$ tipi karbürdeki Mo sınırı aşılır. Böylece $M_{23}C_6$ - M_6C dönüşümü mümkün olur. Literatürde bu çeliklerdeki M_6C tipi karbürlerle ilgili olarak çok az bilgi bulunmaktadır. Çünkü Fe-Cr-Ni çeliklerinde M_6C tipi karbürler yoktur veya ihmal edilebilecek kadar azdır[5]. Şekil 2.7'de tipik M_6C morfolojisi gösterilmektedir.



a) b)

Şekil 2.7: M2 çeliklerinin döküm mikroyapısında tipik M_6C morfolojisi[6] (a) optik: $KOH+K_3Fe(CN)_6$ ile dağlanmış, (b) SEM.

2.1.4.4. M_7C_3 tipi karbürler

M_7C_3 tipi karbürler sıkı paket hegzagonal kristal yapısına sahiptir. M_7C_3 (M=Cr,Fe) tipi karbürler yalnızca yüksek C/Cr oranlarına sahip çeliklerde gözlenir. Örneğin çeliğe uygulanan karbürizasyon işlemi boyunca yüzeyde M_7C_3 tipi karbürler oluşmaktadır. Karbürizasyon boyunca yüzeyden merkeze C bileşimi düştüğü için $M_{23}C_6$ / M_7C_3 oranı yükselir. M_7C_3 tipi karbürler, aynı zamanda yüksek Cr' li beyaz dökme demirlerin geleneksel ticari uygulamaları için son derece önemlidir. Çünkü yüksek abrazif aşınma direnci sağlamaktadırlar[5].

2.1.5. Metallerarası fazlar

Fe-Cr-Ni çeliklerinde yaygın olarak oluşan metallerarası fazlar şunlardır ; (a) Sigma fazı, σ, (b) Chi fazı, χ ve (c) Laves fazı, η.

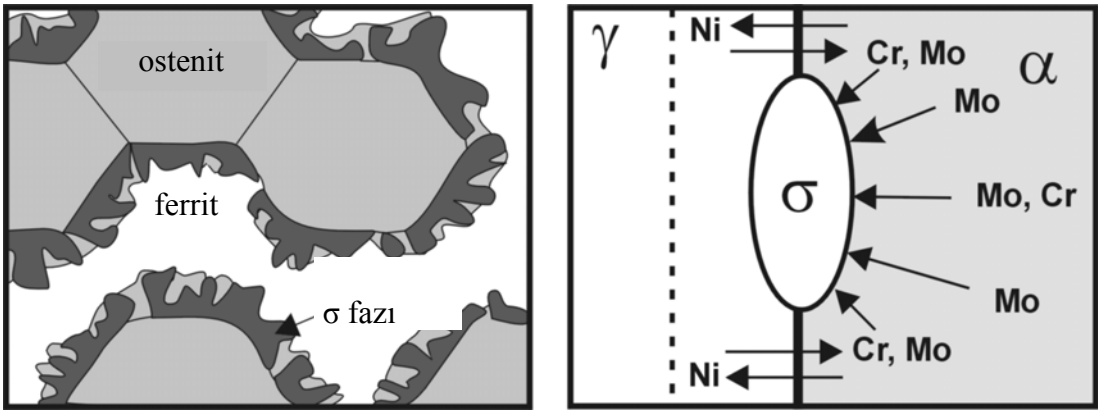
2.1.5.1. Sigma fazı

Sigma fazı kompleks tetragonal kristal yapısıyla metallerarası bir bileşiktir[15]. 1927 de Bain ve Griffiths, Fe-Cr-Ni sisteminde sigma fazını bulmuşlar ve çok gevrek olduğundan " B bileşeni " olarak adlandırmışlardır. 1936'da Jett ve Foate, bu faza, sigma fazı adını koymuşlardır. 1951 de Bergman ve Shoemaker Fe-Cr sisteminde sigma fazının kristallografik yapısını belirlemişler ve bu konuda çalışma yapmışlardır.

Sigma fazı ; Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V, Fe-Mn gibi ikili, Fe-Cr-Ni, ve Fe-Cr-Mo gibi üçlü ve hatta Fe-Cr-Ni-Mo gibi dörtlü sistemlerde görülmüştür. Ostenitik çeliklerde sigma fazı çökeltileri 550-900^{0}C sıcaklıklar arasında oluşmaktadır. Tipik bir sigma fazının bileşimi % 55 Fe, % 29 Cr, % 11 Mo ve % 5 Ni' dir ve yaklaşık olarak $(Fe,Ni)_3$ $(Cr,Mo)_2$ şeklinde gösterilebilir. Genellikle sigma çökeltileri tane sınırlarında özellikle üç bölümlü tane sınırı kavşaklarında ve uyumsuz ikiz sınırlarında görülmüştür (Şekil 2.8)[5]. Oda sıcaklıklarında bu faz sert, gevrek ve nonmanyetiktir[7].

Sigma fazının çökelmesi çok yavaş bir kinetiğe sahiptir ve çökeltilerin oluşması çok uzun zaman almaktadır. Bunun üç nedeni vardır[5];

a- Karbon ve azot, sigma fazında çözünmez (dolayısıyla sigma fazı normalde karbür ve nitrür çökeltileri oluştuktan sonra görülebilir),
b- Ostenitten çok farklı ve kompleks kristal yapısı sebebi ile sigma fazının çekirdeklenmesi zordur,
c- Sigma fazı yer alan elementlerce çok zengin ve böylece çok uzun difüzyon süresine ihtiyaç vardır.



Şekil 2.8: AISI 316 çeliğinde 700°C de yaşlandırma sonucu tane sınırlarında sigma fazının görünümü.

Soğuk işlem uygulanmış alaşımların yeniden kristalleşme tavlamasına tabi tutulması sigma fazı çökelmesini hızlandırır. Çözeltiye alma sıcaklığının yükselmesi ve ısıl işlem boyunca delta ferritin oluşması sigma fazı çökeltilerinin oluşumu geciktirir. Bu durumda sigma fazının oluşumu yaşlandırma ısıl işlemi ile de hızlandırılabilir.

2.1.5.2. Chi fazı (χ)

Chi fazı ilk olarak Cr-Ni-Mo çeliklerinde Andrews tarafından bulunmuştur. Daha sonra Kasper, chi fazını $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ bileşimi ile tanımlamış ve kristal yapısı ile ilgili detaylı çalışmalar yapılmıştır. Hughes ve Lievelyn, chi fazını Fe-Cr-Ni-Ti sisteminde de bulunduğunu tespit etmişlerdir. Okafor ve Carlson, chi fazının $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ ile $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}Ti_7$ arasında gelişen geniş bir bileşime sahip olduğunu ve kafes parametresinin düzenli bir şekilde arttığını göstermişlerdir. Genelde chi fazı elektron/atom oranı 6.3 ile 7.8 arasında olduğunda oluşmaktadır. Chi fazının çökelme alanı sigma fazına göre oldukça sınırlıdır. (600-900°C) ve Mo bileşimine bağlıdır. Chi fazının çökelmesi M_6C karbürlerine benzer şekilde Mo ve/veya Ti varlığında meydana gelmektedir[5].

Chi fazının kimyasal bileşimi sigma fazına benzerdir. Sert, gevrek ve nonmanyetiktir[7]. Ancak sigma fazının aksine chi fazında C çözünebilmektedir ve chi fazının bu özelliği dolayısıyla geçmişte $M_{18}C$ tipi karbürler şeklinde tanımlanmıştır. Chi fazı başlıca tane sınırları, uyumlu ve uyumsuz ikiz sınırları ve matris içerisindeki dislokasyonlarda çökelmektedir.

Karbon çözebilme kabiliyeti ve kolay çekirdeklenmesi dolayısıyla sigma fazının oluşumundan önce chi fazı meydana gelir. Çözeltiye alma sıcaklığının yükselmesi ile chi fazının çekirdeklenme hızının etkilenmediği gözlenmiştir. Ancak çeliğe uygulanan soğuk işlem chi fazının çekirdeklenmesini hızlandırır. Chi fazı ile ilgili yapılan çalışmalar sigma fazından daha azdır. Bununla birlikte chi fazının çeliğin özelliklerine zararlı olabileceği de göz önünde tutulmalıdır[5].

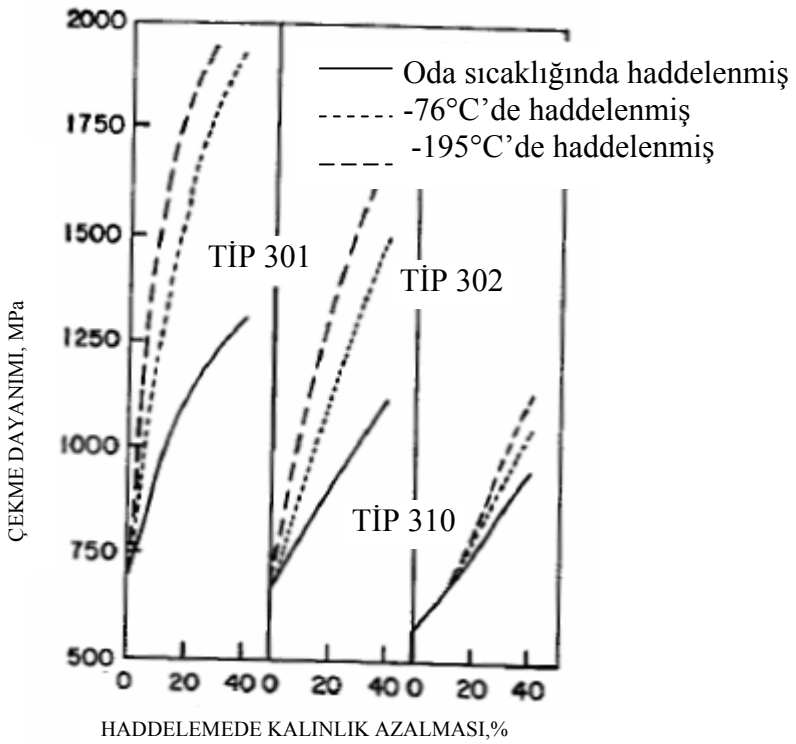
2.1.5.3. Laves fazı

C14 ($MgZn_2$), C15 (Cu_2Mg) ve C36 ($MgNi_2$) olmak üzere üç çeşit laves fazı vardır. Ostenitik çeliklerde genellikle sıkı paket hegzagonal yapıya sahip $MgZn_2$ tipi laves fazı oluşur. Fe' de Zn gibi laves fazı oluşturmaktadır. Bu fazlar ilk olarak F. Laves tarafından bulunmuştur. % 2–3 Mo içeren ostenitik çeliklerde Fe_2Mo tipi laves fazı gözlemlenmiştir. Nb içeren ostenitik çeliklerin yaşlanması sırasında Fe_2Nb çökeltileri, ardı sıra önce tane sınırlarında, sonra uyumlu ve uyumsuz ikiz sınırlarında

ve son olarak da tane içerisinde oluşmaktadır. Tane sınırı çökeltileri kaba, pürüzlü ve yuvarlak şekiller alabilir. Bunun aksine uyumlu ikiz sınırlarında hemen hemen sürekli çökelti filmleri kabalaşmaya karşı direnç gösterir[5].

2.1.6. Gerilme veya sıfırın altındaki soğutmanın teşvik ettiği martenzit

300 serisi paslanmaz çeliklerin çoğu martenzit, γ→ε ve γ→α' dönüşümlere soğuk dönüşümün sonucu olarak özellikle oda sıcaklığının altında maruz kalabilir. %8–10 nikel içeren paslanmaz çelikler plastik deformasyonla sertleşir. Şekil 2.9 sadece gerilme sertleşmesinin bir sonucu olarak değil aynı zamanda bu gerilmenin teşvik ettiği dönüşümler olarak soğuk işleme sıcaklığının etkisini, plastik deformasyonun miktarını ve sertleşmede alaşım tipini özetlemektedir.



Şekil 2.9: 301, 302 ve 310 paslanmaz çeliklerinin çekme dayanımına haddeleme sıcaklığının etkisi[1].

Çok yüksek alaşımlı 310 tip paslanmaz çelikler haddeleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak sertleşme oranında küçük fark göstermektedir. ε martenzit hekzagonal kapalı paket bir kafese sahiptir. Oysa α' martenzit hacim merkezli kübiktir. Oluşumları hidrojenin elektrolitik olarak yüklenmesiyle ostenit ve oda sıcaklığındaki sonradan yaşlanmaya benzetilir. Yüklenmede şekillenen epsilon

hibrid, hızla epsilon martenziti şekillendirmek için ayrışır. Bazıları oda sıcaklığında yaşlanma sırasında α' martenzite dönüşür. Bu işlemler yüzey çatlaklarının oluşumuyla takip edilir. Bu fazların oluşumu, ostenitik paslanmaz çeliklerin gerilmeli korozyon çatlaması mekanizmasını açıklayan bazı teorilerle birleştirilmiştir[1].

2.1.7. Sülfür inklüzyonları

Sülfür paslanmaz çeliklerde safsızlık (%0.03 maksimum) veya istenilerek ilave edilen bir element olarak bulunur. Genellikle bu ilave %0.3 seviyelerinde işlenebilirliği artırmak için yapılır. Paslanmaz çeliklerde sülfürün katı çözünürlüğü oda sıcaklığında %0.01'den daha az olduğundan genellikle sülfid olarak mevcuttur. Sülfidler genelde manganez sülfidleridir. Fakat krom, demir ve diğer elementleri de içerebilirler ve fiziksel olarak oksitlerle ilişkide bulunurlar. Paslanmaz çeliklerin bütün tiplerinde oyuklanma ve aralık korozyonu dayanımına genellikle zararlıdırlar.
Düşük sülfürlü paslanmaz çeliklerin üretimi argon-oksijen dekarbürasyon işleminde bir problem göstermezler. %0.002 kadar düşük sülfür içeriği argon-oksijen dekarbürasyon işlemiyle elde edilebilir. Nitekim %0.002 kadar düşük sülfür içeriğinin 1.65 mm'den daha büyük kalınlıklardaki 304 tip saçların kaynağındaki tipik ısı girişlerinde kaynak nüfuziyetinde eksikliğe sebep olabileceği rapor edilmiştir. Bu nedenle sülfür 304 gibi normal türlerde yeterli kaynak nüfuziyetini sağlaması için sık sık %0.005–0.01 seviyelerine çıkmasını sağlamak amacıyla yeniden eklenir. 300 serisi paslanmaz çelikler genellikle maksimum %2 manganez ve %0.03 sülfüre sahiptirler. Argon-oksijen dekarbürasyon üretimli paslanmaz çeliklerde desülfürizasyon bazik cürufla başarılır. Manganezin rollerinden biri, manganez sülfid olarak artan sülfürü bağlamasıdır. Modern argon-oksijen dekarbürizasyonuyla elde edilen çok düşük sülfür oranlarından dolayı, artık sülfürün bağlanmasına gerçekten ihtiyaç duyulan manganez miktarı, eski çifte cüruf elektrik ark işlemleriyle üretilen çok yüksek sülfürlü paslanmaz çelikler için ihtiyaç olandan gözle görülür şekilde daha azdır. Bununla beraber örneğin 316 tip argon-oksijen dekarbürasyonunun manganez miktarı, azot çözünürlüğünü sağlamak ve nikel alaşımlandırma ilavesini düşürmek için aşağı yukarı %1,8'lerde korunur. Ergitmede sık sık kullanılan paslanmaz çelik hurda da önemli miktarda manganez içerir. Böylece büyük üretimlerde manganez seviyesini düşürmek, yüksek maliyet

(ergitmede daha yüksek nikel seviyesi daha az hurda) ve daha düşük dayanımı (katı çözeltide daha düşük azot seviyesi) beraberinde getirebilir. Cerrahi işlemler için kullanılan paslanmaz çelikteki inklüzyon miktarı veya, yüksek basınç veya yüksek vakuma maruz ince cidarlı parçalardaki inklüzyon miktarı gözle görülür derecede elektocüruf yöntemiyle en aza indirilebilir. Bu elektocüruf yöntemiyle elde edilen türler bazen Süper temiz kalite(SCQ) paslanmaz çelikler olarak bilinir[1].

2.2. Nikel-Manganez-Azotlu Paslanmaz Çelikler

2.2.1. Giriş

Nikel-manganez-azotlu paslanmaz çeliklerin yapısı ostenitiktir. Bileşimleri Tablo 2.4'te olup mekanik özellikler Tablo 2.5'te verilmiştir. Nikel iyi bir ostenit yapıcıdır. Diğer ostenit yapıcılar ise karbon, azot, bakır ve kobalttır. Tek ilave element olarak bunlardan hiçbirisi ostenitik paslanmaz çelik üretiminde tatmin edici değildir. Tamamen ostenitik bir yapının oluşması için yeterli miktarda karbonun süneklilik ve korozyon dayanımı üzerinde zararlı etkileri vardır.

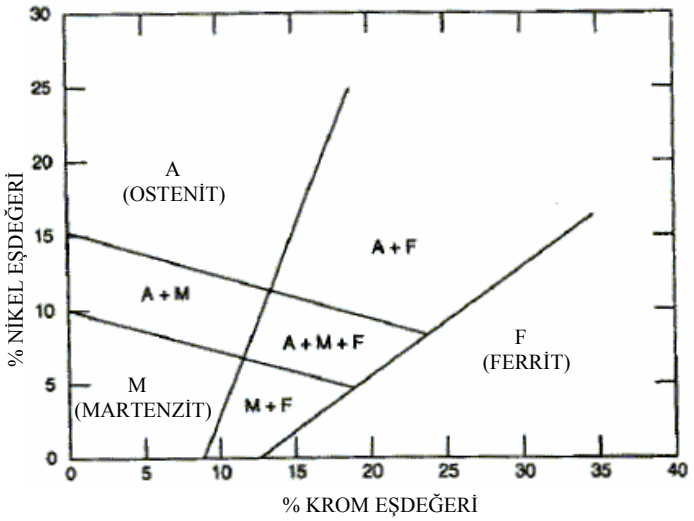
Azot yüksek miktarlarda ilave edilemez. Manganez, %25'in üstündeki miktarlarda bile %15'in üzerinde krom içeren alaşımlarda tamamen ostenitik bir yapı şekillendirmez. Bakırın sıcak süneklilik üzerinde zararlı bir etkisi vardır. Kobalt ise pahalı bir alaşım elementidir.

Tablo 2.4'te görüldüğü gibi iki nikelsiz manganez ostenitiği, tenelon ve 18–18, %18 civarında manganez ve önemli miktarda karbon, azot ve ayrıca 18-18 çeliği bakır ihtiva etmektedir. Nikelsiz yüksek manganez ostenitik paslanmaz çeliği çok yüksek seviyede azot içermektedir. Özellikle nikele alerjisi olan hastalar için insan vücüdu implant malzemesi olarak üretilmişlerdir. SAKZ 90(Fe-18Cr-19Mn-2Mo-0.9N) nikelsiz yüksek manganezli paslanmaz çeliklerde ostenit stabilitesi göz önüne alınacak olursa, nikelli paslanmaz çelikler için üretilen Schaeffler diyagramının bunlar için uygulanamaz olduğu unutulmamalıdır. %10–40 arasında manganez içeren çelikler için, Şekil 2.10'da gösterilen Schaeffler diyagramı yapı-bileşim ilişkisini açıklamak için kullanılmalıdır.

Tablo 2.4: Nikel-manganez-azotlu ostenitik paslanmaz çeliklerin bileşimleri[1].

ADI	BİLEŞİM[a].%									
	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	N	Mo	Other
201	16-18	2.5-5.5	0.15	5.5-7.5	1	0.060	0.03	0.25	-	-
201L	16.4-17.1	4.0-4.6	0.03	6.4-7.0	0.7	0.045	0.025	0.165	-	Cu 0.6
202	17-19	4-6	0.15	7.5-10	1	0.060	0.03	0.25	-	-
203EZ	16-18	5-6.5	0.08	5-6.5	1	0.040	0.35	-	0.5	Cu 1.75-2.25
205	16.5-18	1-1.75	0.25	14-15.5	1	0.060	0.03	00.4	-	-
22-13-5	20.5-23.5	11.5-13.5	0.06	4-6	1	0.040	0.03	0.2-0.4	1.5-3	Nb 0.1-0.3
22-10-5	20.5-24	9.5-12.0	0.05	4-7	0.9	0.030	0.1-0.3	1.5-3	-	Cu 0.75
Tenelon	17-18.5	0.75	0.12	14.5-16	1	0.045	0..03	0.35	-	-
Cry.Ten.	17-19	5-6	0.12	14-16	1	0.06	0.03	0.5	-	-
216	17.5-22	5-7	0.08	7.5-9	1	0.045	0.03	0.25-0.5	2-3	-
216L	17.5-22	5-7	0.03	7.5-9	1	0.045	0.03	0.25-0.5	2-3	-
18-18plus	17-19	-	0.15	17-19	1	0.045	0.03	0.4-0.6	0.5-1.5	Cu 0.5-1.5
REX734[b]	22	9	0.05	4	0.25	0.015	0.005	0.4	2.6	Nb 0.3
4565S	23-25	16-18	0.03	5-7	1	0.030	0.015	0.4-0.6	4-5	Nb 0.1
24	21-25	15-18	0.03	4.5-6.5	1	0.020	0.005	0.3-0.5	3-4.5	Nb 0.3
Sea-Fast	22.75	17.75	0.02	4.25	0.45	-	-	0.4	5.5	-
654SMO	24-25	21-23	0.02	2-4	0.29	0.021	0.001	0.45-0.55	7-8	Cu 0.3-0.6

a : Aksi söylenmedikçe tek değerler maksimum değerlerdir.
b : Özel bileşim



Şekil 2.10: %10-40 manganez içeren çelikler için geliştirilen Schaeffler diyagramı[1].

Tablo 2.5: Nikel-manganez-azotlu ostenitik paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri[a][1].

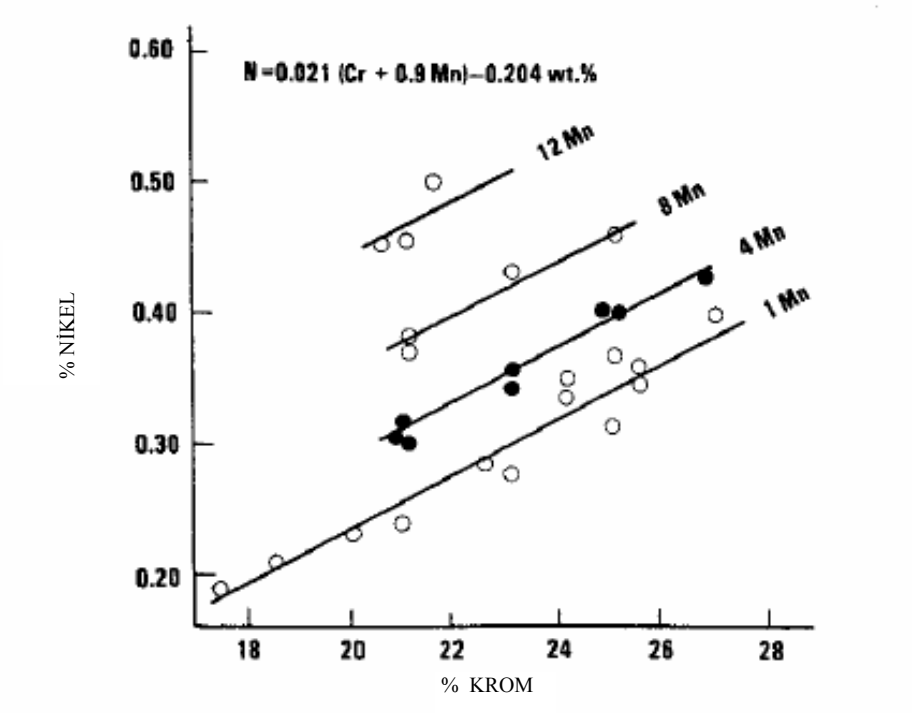
ADI	ÇEKME DAYANIMI, MPa[b]	AKMA SINIRI, MPa	% KOPMA UZAMASI	SERTLİK ROCKWELL B
201	758	379	55	90
201L	744	310	57	-
202	689	379	55	90
203EZ	551	276	58	90
205	862	482	45	98
22-13-5	827	414	50	98
Tenelon	827	448	40	95
216	689	379	45	92
216L	689	379	45	92
18-18plus	827	476	65	95
REX734	920	550	45	98
4565S	900	420	35	-
24	800	420	35	98
Sea-Fast	827	434	52	-
654SMO	750	430	35	-

a : Tavlanmış Levha ve Şerit
b : MPa=145.03 psi

Bu diyagram yüksek manganezli çeliklerde manganezin delta ferrite dönüşüm için daha az kuvvetli bir ostenit yapıcı ve martenzit dönüşümüne karşı daha kuvvetli ostenit yapıcı olduğunu göstermektedir. Nikel ve krom eşdeğeri için verilen denklemler Şekil 2.10'da verilen Schaeffler diyagramı ile beraber kullanılabilir.

Manganezin diğer bir etkisi Şekil 2.11'de gösterildiği gibi ostenit fazda azotun çözünürlüğünü artırmasıdır. Azotun çözünürlüğünün aşırı olması krom karbür çökelmesine benzer hassaslaşmaya sebep olabilen krom nitrit çökelmesine yol açar

Azotun rolü yüksek sıcaklıklarda ferrit oluşumuna ve düşük sıcaklıklarda martenzit oluşumuna karşı osteniti stabilize etmektir. Azot ayrıca katı çözünürlüğü kuvvetlendirerek ve tekrar kristalleşmiş malzemedeki tane boyutunu düşürerek ostenit fazını kuvvetlendirir.



Şekil 2.11: Krom ve manganezin bir fonksiyonu olarak %14 nikel içeren ostenitik paslanmaz çeliklerde azotun çözünürlüğü[1].

Metallerarası çökelme üzerinde manganezin etkisini araştırmak için az çalışma yapılmasına rağmen %10 seviyesindeki manganezin metallerarası çökelmeyi kolaylaştırdığını bazı raporlar göstermektedir. Yüksek manganezli alaşımların üretimi, cüruftaki aşırı miktarda manganez oksitin ocak astarı üzerindeki sorunlarına yol açabilir. Nikel-manganez-azotlu çeliklerin üretimi o nedenle çelik üreticilerinde popüler bir aktivite değildir.

Argon-oksijen dekarbürasyon işleminde azotu rafine etmenin, geleneksel elektrik arkla ergitmede elde edilen %13 seviyelerine taşınabileceği bilinmektedir. Bununla beraber yüksek seviyelere çıkmak için azot gaz halinde kolayca ilave edilebilir[1].

2.2.2. 200 serisi ve yakın alaşımlar

201 ve 202 paslanmaz çelikler yaygın olarak 301 ve 302 tip paslanmaz çeliklerin düşük nikel eşdeğerlisi olarak bilinir. Kore savaşı sırasında nikel azlığı yüzünden 301 tip yerine 201 tip paslanmaz çelik öne geçti. Tavlanmış durumda 201 daha dayanıklı ve 301'den daha az sünektir. 202 ise daha dayanıklı ve 302'den çok az sünektir. Genellikle bu düşük nikelli türler 301 ve 302 tiplere benzer uygulamalar için uygundur. Fakat daha az sıklıkla kullanılırlar. Düşük karbon oranlı 201L tip paslanmaz çelik sıvılaştırılmış doğal gaz ve nitrojen işlerinde kullanılan düşük sıcaklık türüdür. 201'in yüksek silisyumlu (%3-4 Si) türün sürtünmeye ve metal-metale aşınmaya ileri düzeyde dayanımı vardır. 203EZ tip %0.18-0.35 aralığında kükürte sahip olup 303 tipe göre serbest işlenebilir türdür. 205, 305'in düşük nikelli eşdeğeridir. Bundan başka düşük oranda işlem sertleşmesine sahiptir. Bu da onu haddelenmiş parçalar için kullanışlı kılar. Tablo 2.4'teki 22-13-5 olarak dizayn edilen paslanmaz çelik, Nitronik 50, Carpenter 22Cr-13Ni-5Mn, Aquamet 22 ve XM-19 olarak bilinir. Bu malzeme bileşim aralığının en üstündeki molibden ve azotla üretildiğinde (%3 Mo. %0.4 N) 316'dan daha iyi oyuklanma ve aralık korozyonu dayanımına sahip olur. Ayrıca kimya, petrokimya ve deniz endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. 22-10-5 olarak dizayn edilen paslanmaz çelik 22-13-5 için kaynak dolgu malzemesidir. Tenelon, bütün pratik amaçlar için kullanılan 205'e benzer alaşımlı çeliktir. Sıfır altı Tenelon, düşük sıcaklık dayanımını geliştirmek için daha yüksek bir nikel (%5-6) oranına sahiptir. 216 ve 216L, 316 ve 316L'ye benzer molibden seviyelerine sahiptir. Fakat daha fazla azot oranı oyuklanma ve aralık korozyonu dayanımını önemli mertebede yükseltir. 18-18 Plus olarak dizayn edilen tür, yüksek dayanımlıdır. Şiddetli soğuk biçimlendirmeden sonra bile manyetik olmayan yapısını koruyan sürtünmeye dayanıklı bir malzemedir.

Rex 734, Remanit 4565S ve alaşım 24 (Cronifer 2418 MoN) olarak üretilen türler yüksek mekanik, oyuklanma ve aralık korozyonu dayanımı gösteren 22-13-5 tipin yan ürünleridir. Korozyon dayanımı, yüksek miktarda azot ilave edilerek ve kompleks nitrid($(Nb_{0.7}Mo_{0.3})N$) çökeltilerek başarılır. Bu nitrid tavlanmış durumda bulunur. Oyuklanma ve aralık korozyonu dayanımı, çok düşük kükürt oranıyla

(%0.005) beraber yüksek molibden artı azotun bir sonucudur. Manganez sülfid kalıntıları %0.005 veya daha az sülfür içeren paslanmaz çeliklerin mikro yapısında görünmezler. Sea-Fast, deniz suyu kaplamaları için geliştirilmiş bir türdür. Bunun çekme dayanımı yüksek, aynı zamanda iyi sünekliği de tatmin edicidir. %70 soğuk şekillendirme, çekme dayanımını 827'den 1793 Mpa'a yükseltmekte aynı zamanda akma sınırını 434'ten 1565 Mpa'a çıkarırken uzamayı %52'den %15.5'e düşürmektedir. 654SMO olarak geliştirilen tür, yüksek azot oranının krom ve molibden kombinasyonuyla katı çözeltide korunduğu süperostenitik paslanmaz çeliktir. Katı çözeltide manganezin seviyesi de yükseltilmiştir. Bu alaşımların yüksek oyuklanma ve aralık korozyonu dayanımı, molibden ve azotun yüksek seviyesi ve çok düşük kükürt oranı nedeniyledir[1].

2.3. Daha Yüksek Alaşımlar

2.3.1. Giriş

Korozyon dayanımı açısından daha yüksek alaşımlandırılmış ostenitik malzemelerden de bazılarını açıklamak gerekir. Bunların bileşimleri Tablo 2.6'da, mekanik özellikleri Tablo 2.7'de gösterilmektedir. Tablo 2.6'da gösterilen molibden içeren alaşımların bileşimleri, hassaslaşmadan kaynaklanan (çökelen karbürlerin etrafındaki kromca fakir alanlarda korozif hücumlar gibi) ve metallerarası çökelmeden kaynaklanan(çökelen sigma, chi, laves veya diğer fazların etrafındaki kromca ve/veya molibdence fakir alanlarda korozif hücum gibi) korozyon problemlerinden kaçınmak için dengelenmişlerdir. JS700, 20Cb-3, 625 ve Allcorr gibi alaşımlar niyobyumla stabilize edilmiş veya %0.03 veya daha az karbon oranlı düşük karbonlu (L) türlerdir. Bu da kaynakta hassaslaşmaya dayanımı sağlar. Bununla beraber metallerarası fazların çökelmesini engellemek aşağıda açıklandığı üzere daha karışık alaşımlandırma stratejileri gerektirir. %2.5 molibdenli 316 için chi fazının çökelmesi 100 saatten daha fazla yüksek sıcaklığa maruziyeti gerektirir. Bununla beraber %4.5 molibdenli benzer paslanmaz çelikler için chi fazı çökelmesi Şekil 2.12'de görüldüğü gibi 950°C'de 1 veya 2 dakika içerisinde başlayabilir. Chi, sigma ve laves fazları- ki matriksten daha fazla miktarlarda krom ve molibden içerir-

kromca ve/veya molibdence fakir alanların şekillendiği çökelti etrafında çökelir. Bu fakirleşmiş bölgeler daha düşük korozyon dayanımına sahip olur.

Tablo2.6: Farklı ostenitik daha yüksek alaşımların bileşimleri[1].

ADI	BİLEŞİM[a].%								
	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Mo	Diğer
904L	19-23	23-28	0.02	2.0	1.0	0.045	0.035	4-5	Cu 1-2
JS700	19-23	24-26	0.04	2.0	1.0	0.04	0.03	4.3-5	Nb 8xC-0.5
825	19.5-23.5	38-46	0.05	1.0	0.5	0.03	0.03	2.5-3.5	Ti 0.6-1.2
20Cb-3	19-21	32-38	0.07	2.0	1.0	0.045	0.035	2-3	Nb 8xC-1.Cu 3-4
20Mo-4	22.5-25	35-40	0.03	1.0	0.5	0.035	0.035	3.5-5	Nb 0.15-0.35,Cu 0.5-1.5
20Mo-6	22-26	33-37	0.03	1.0	0.5	0.03	0.03	5-6.7	Cu 2-4
28	26-28	29.5-32.5	0.02	2.5	1.0	0.03	0.03	3-4	Cu 1
G-30	28-31.5	bal	0.03	1.5	0.8	0.04	0.02	4-6	Nb 1.5, Cu 2.4, W 4, Co 5, Fe 17
254SMO	19.5-20.5	17.5-18.5	0.02	1.0	0.8	0.03	0.01	6-6.5	N 0.18-0,22, 0,5-1
6XN	20-22	23.5-25.5	0.03	2.0	1.0	0.04	0.03	6-7	N 0,18-0,25
1925hMo	19-21	24-26	0.02	1.0	0.5	0.045	0.03	6-7	N 0.1-0,2, Cu 0,5-1,5
3127hMo	26-28	30-32	0.015	2.0	0.3	0.02	0.01	6-7	N 0.15-0.25, Cu 1-1.4
G-3	21-23.5	bal	0.015	1.0	1.0	0.04	0.03	6-8	Nb+Ta 0.5, Co 5, W 1.5, Cu 1.5-2.5, Fe 18-21
625	20-23	bal	0.1	0.5	0.5	0.015	0.015	8-10	Nb 4.15, Al 0.4, Fe5
AllCorr	27-33	bal	0.15	1.0	1.0	0.015	0.15	8-12	Nb 2, Ti 1.5, Al 1.5, W 4
C-276	14.5-16.5	bal	0.02	1.0	0.08	0.03	0.03	15-17	Co 2.5, W 4.5, V 0.34, Fe 7
C-22	20-22.5	bal	0.015	0.5	0.08	0.02	0.02	12.5-14.5	Co2.5, W3.5, V0.34, Fe6
59	22-24	bal	0.01	0.5	0.01	0.015	0.005	15-16.5	Co0.3, Al0.1-0.4,Fe1.5
686	19-23	bal	0.01	0.75	0.08	0.04	0.02	15-17	W 3-4.4, Fe 5, Ti 0.25
800	19-23	30-35	0.1	1.5	1.0	-	0.015	-	Ti 0.6, Cu 0.75, Al 0.6
600	14-17	bal	0.15	1.0	0.5	0.007[b]	0.015	-	Cu 0.5, Fe 6-10
690	27-31	bal	0.05	0.5	0.5	0.007[b]	0.015	-	Cu 0.5, Fe 7-11

a : 'bal' Olarak Gösterilmişse Denge Demiri Veya Nikeldir. Aksi Söylenmedikçe Tek Değerler Maksimum Değerlerdir.

b : Bileşim

Tablo 2.7: Farklı ostenitik daha yüksek alaşımların mekanik özellikleri[a][1].

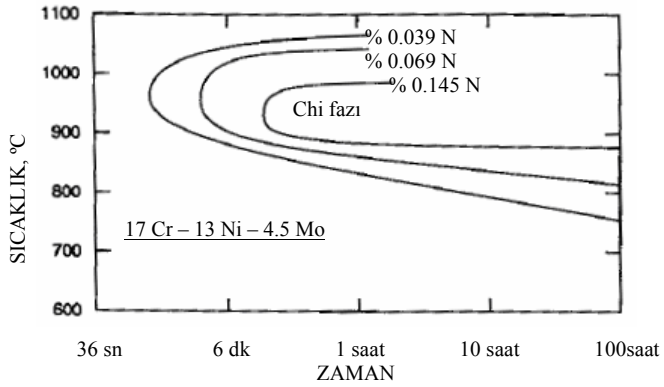
ADI	ÇEKME DAYANIMI, MPa[b]	AKMA SINIRI,MPa	% KOPMA UZAMASI	SERTLİK ROCKWELL B
904L	586	248	50	78
JS700	586	269	45	87
825[C]	586	241	40	89[d]
20Cb-3	641	317	38	90
20Mo-4	615	262	41	80
20Mo-6	607	276	48	85
28	558	290	50	82
G-30	689	344	56	90
254SMO	650[e]	300[e]	35[e]	97[d]
6XN	768	379	50	100
1925hMo	700	300	35	-
3127hMo	650	280	35	97
G-3	692	311	58	85
625	931	517	42	100[d]
AllCorr	724	310	60	85
C-276	792	356	61	90
C-22	800	406	57	93
59	766	386	65	100
686	731	372	65	88
800	590	250	40	88[d]
600	620	262	45	88[d]
690	714	283	41	88

a : Tavlanmış Levha Ve Şerit
b : Mpa=145.03 Psi
c : Çubuk
d : Maksimum
e : Minimum

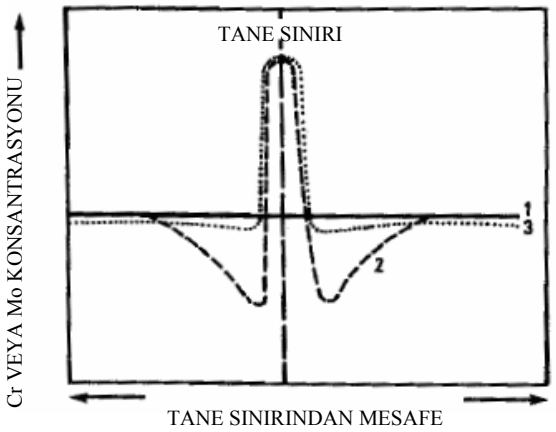
Bu durum Şekil 2.13'de sigma fazı için şematik olarak gösterilmektedir. Korozyon dayanımındaki bu düşmeden ve aynı zamanda gevreklikten dolayı bu alaşımlarda metallerarası oluşumu engellemek için önlemler alınır. Bu metallerarası fazların çökelmesini yavaşlatmak, önlemek veya en aza indirmek için amaçlanan alaşımlandırma stratejileri;

1. Alaşımdaki nikel oranını artırmak
2. Alaşımın azot oranını artırmak
3. Alaşıma %52 seryum eklemektir.

Azotun %4.5 molibdenli alaşımda Chi fazının çökelmesini yavaşlattığı bir örnek Şekil 2.12'de gösterilmektedir.



Şekil 2.12: Azot oranının bir fonksiyonu olarak chi fazı çökelmesinin başlangıcını gösteren Fe-%17 Cr-%13 Ni-%4.5 Mo'li paslanmaz çelik için zaman-sıcaklık-çökelme diyagramı[1].



Şekil 2.13: Tane sınırlarında krom ve molibdenin yoğunlaşmasının gösterimi.1- homojen yapı.2-Cr ve Mo'nin düşük difüzyonla tane sınırları boyunca sigma fazı çökelmesi.3-yeterli difüzyonla tane sınırları boyunca sigma fazı çökelmesi[1].

Alaşımın nikel oranını artırmak veya molibden oranını %6'nın altında tutmak Tablo 2.5'te listelenen ilk sekiz alaşım için kullanılan alaşımlandırma stratejisidir. Diğer dört alaşım yani 254SMO, 6XN, 1925HMo ve 3127HMo – ki süperostenitik olarak bilinirler-için hem nikel oranını yükseltme hem de hem de azot oranını yükseltme stratejisi kullanılır. Mischmetal (%52 seryum) ilavesi içeren strateji genellikle bir ergitme işlemi detayı olarak hesaba katılır ve yayınlarda tartışılmaz. Seryum seviyeleri de bileşime ait spesifikasyonlarda belirtilmez. Mischmetal'in kullanılıp kullanılmaması seryumun kimyasal analizinden takip edilir. Örneğin 904L'nin mischmetal ergitmesi, son alaşımda aşağı yukarı %0.012 seryum seviyesi gösterecektir. Mischmetal tane sınırlarındaki metallerarası fazların çökelme karakteristiklerini değiştirerek onun yararlı etkisini kullanmak için düşünülür.

Sigma, chi ve laves fazları da ısıl işlemle giderilebilir. Kaynak sonrası veya homojenleştirme ısıl işlemleri metallerarası fazları çözmek için 1120-1180°C sıcaklık aralığında yapılabilir. Devamında ise tekrar çökelmelerini engellemek için 540-1040°C aralığında hızlı soğutma yapılmalıdır. Süperostenitik paslanmaz çelik levhalarda, üstün dolgu metalleri (625 alaşımı gibi) yüksek lokalize olmuş korozyon dayanımının kaynakla korunmasını sağlamak için kullanılır.

Yüksek molibden-nikel bazlı alaşımlar (625, Allcorr, C-276, C-22, 59 ve 686) yüksek nikel oranlarına rağmen yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında metallerarası fazlar çökelebilir. Ni-Cr-Mo sisteminde şekillenen metallerarası fazlar, yüksek alaşımlı paslanmaz çeliklerde bulunanlardan oldukça farklıdır. Sigma yine şekillenebilirken %4.5 molibdenli ve %6 molibdenli paslanmaz çeliklerde bulunan chi ve laves fazları yüksek nikelli alaşımlardaki P fazıyla yer değiştirir. Üstelik Ni_3Nb metallerarası 625 alaşımında ve 'mü' fazı (%40 Ni-%30 Mo-%15Cr-%10W-%5 Fe) C-22 ve C-276 alaşımlarında şekillenebilir. Yüksek molibden-nikel esaslı alaşımların bileşimleri kaynak sırasında metallerarası çökelmesini engellemek veya en aza indirmek için dengelenmişlerdir. Bu metallerarası fazlar ısıl işlem ve hemen ardından hızlı soğutmayla giderilebilir[1].

2.3.2. Yüksek molibdenli paslanmaz çelikler ve yakın alaşımlar

Tablo 2.6'da gösterilen 904L ve JS700 alaşımları; 904L düşük karbonlu, JS700 niyobyumla stabilize olmuş türler olmakla birlikte aslında 317LMN'nin daha yüksek nikelli versiyonlarıdır. Bunlar bazen %4.5 molibdenli paslanmaz çelikler olarak bahsedilirler ve desülfürizasyon sistemlerinde kullanılırlar. 825 oldukça az molibden oranına sahip ve titanyumla stabilize edilmiş nikel esaslı alaşımdır.

Yine Tablo 2.6'da gösterilen 20Cb-3, 20Mo-4 ve 20Mo-4 alaşımları, modern 20Cb-3'e benzeyen fakat niyobyumla stabilize edilmemiş Carpenter Alloy 20'den elde edilmişlerdir. Bu paslanmaz çelikler için artan molibden oranları, oyuklanma ve aralık korozyonuna dayanımda nispeten artışa sebep olur. Yüksek nikel oranları ise klorür sebepli gerilmeli korozyon çatlağına karşı yüksek dayanım sağlar.

Alaşım 28 ve G-30, çok yüksek krom ve nikel oranlarına sahiptir. Klorür sebepli gerilmeli korozyon çatlamasına karşı yüksek dayanım sergilerler ve fosforik asit için kullanılırlar. Süperostenitik paslanmaz çelikler 254SMO, 6XN, 1925hMo, %6 molibdenli paslanmaz çelikler olarak ta bilinir. Bunlar IN–748 olarak tarif edilen alaşımdan elde edilmişlerdir. Süperostenitikler %27 Cr ve %8.5 Mo içerirler. IN–748 deniz suyunda aralık korozyonundan etkilenmeyen paslanmaz çelik deniz tel halatları amacıyla geliştirilmiştir. Ardı ardına yapılan değişiklikler yani molibdeni düşürmek azot ilave etmek Tablo 2.6'da tanımlanan süper ostenitiklere sebep olmuştur. Yüksek oyuklanma ve aralık korozyonuna dayanımları yüksek krom ve %6 Mo + %2 N kombinasyonundan ileri gelmektedir. Alaşım 3127hMo, oksidasyona sebep olan çevredeki korozif hücuma karşı çok yüksek dayanım sıcak deniz suyunda yüksek oyuklanma dayanımı veren çok yüksek krom oranına sahiptir.

654SMO alaşımı da süperostenitik grubu içerisine alınabilir. Yaklaşık olarak %18 Ni, %20 Cr, %6 Mo ve %0.2 N içerir. G-3 alaşımı daha düşük krom ve daha yüksek molibden içerir.

Nikel esaslı alaşımlar 625, C-276, C-22, 59 ve 686, Inconel alloy 625(%22 Cr, %9 Mo) ve Hastelloy alloy C(%15 Cr. %16 Mo. %4 W)'nin çeşitli kombinasyonlarından

elde edilmektedirler. Allcorr bunların dışındadır çünkü diğerlerinden çok daha fazla krom oranına sahiptir. Bu alaşımlar en fazla korozyona dayanıklı malzemeler arasındadır. Tablo 2.6'da gösterilen son üç ostenitik alaşım yani 800, 600 ve 690 molibden içermezler ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan genel amaçlı Ni-Cr-Fe alaşımlardır. Bunlar molibden içermemelerinden dolayı deniz suyu içeren uygulamalarda kullanılmamalıdırlar. Ayrıca aralık korozyonu ve asitli klorürlere karşı korozyon dayanımı için molibden varlığının gerekli olduğu yerlerde kullanılmamalıdırlar. Bu alaşımlar az su soğutmalı nükleer güç sistemlerinin buhar jeneratörlerinde kullanılır. Bu nükleer güç sistemleri 'Basınçlı Su Reaktörleri' olarak bilinir. 800 alaşımı bu jeneratörlerin kapaklarında kullanılır. Bu kullanım için karbon, kobalt ve titanyum sırasıyla %0.03, %0.10 ve %0.60 maksimum oranlarıyla kısıtlanmıştır. Amerika'da buhar jeneratörlerinde kullanılan 600 alaşımının değişik biçimi %0.04 C, %0.25 Ti ve %0.03 Co içerir. Avrupa ve Japonya'da buhar jeneratörlerinde kullanılan 690 alaşımının farklı bir türü %0.03 C,. %0.25 Ti ve %0.03 Co içerir. Düşük kobalt seviyeleri, istenmeyen radyoaktif kobalt izotoplarının oluşumunu en aza indirmek için gereklidir. Bu üç alaşımdan 690 alaşımı simüle edilmiş reaktör çevrimlerinde en düşük korozyon ürünü oluşumu oranlarını sergiler. Kobalt, ilave bir alaşımlandırma elementi değildir fakat nikel ergitmeli şarjlarda bir safsızlık olarak alaşıma katılabilir[1].

BÖLÜM 3. PASLANMAZ ÇELİKLERİN ÜRETİLMESİ

3.1. İşlemler

Paslanmaz çeliğin ergitilmesi halen büyük bir değişim içindedir. Ergitme ve rafine etme ark ocağında beraber yapılırken artık, elektrik ocağı ergitme işlemi için kullanılmakta rafine işlemi için başka bir ocağa taşınmaktadır. Ayrıca küçük ve orta tonajlar bazik oksijen ocaklarında(BOF) üretilmekte olup bazen rafine işlemi için diğer araçlar kullanılmaktadır. Paslanmaz çelik üretim işlemlerinin teknolojisini kavramak için daha önemli işlemlerin temel mekaniği gözden geçirilmelidir. Paslanmaz çelik ergitme işlemi şu basamaklardan oluşmaktadır:yükleme(şarj), ergitme, dekarbürasyon, indirgeme, bitirme ve deoksidasyon[8].

3.1.1. Yükleme(Şarj)

Bir önceki sıcaklık düştükten ve ocağa magnezit ve dolomit döşendikten sonra ocağa yükleme yapılır. Karışım, paslanmaz ve karbon çeliği hurdası, yüksek karbonlu ferrokrom alaşımı, muhtemelen de nikel veya molibden içerir. Kireç ergitme sırasında şekillenen silikayı nötralize etmek için ilave edilir. Yükleme (şarj) karbon çeliği işlemlerinden farklı değildir. Ağır metalin, hem ocağı korumak hem de düşme olasılığından kaçınmak için dipte olması arzu edilir. Kaldı ki elektrodun kırılması ergitme sırasında şarjın değişmesini gerektirir. Hafif hurda en son yüklenmelidir. Ocağın en üstünde olmasının nedeni, arklardan gelen ısıyı absorbe etmesi ve böylece kapağın ve yan duvarların korunmasına yardım etmesidir.

Bazen ocağın hacmi şarjın bir kısmı erimeden tamamı için yeterli olmayabilir. Bir veya tekrar şarj o nedenle gereklidir. İkinci şarj ilave edilmeden önce ilk şarjı tamamen ergitmek gerekmez ve istenmez. Bu, zaman ve güç kaybettirir, refrakterin

yırtılmasını artırır ve ikinci şarj ilave edilirken sıçramalara neden olur. Kural olarak ikinci şarj ilave edildiğinde ilk şarjın yaklaşık %75'i ergimiş olmalıdır.
Alaşım şarjlar arasında ilave edilir. Kabaca söylemek gerekirse, çeşitli hurda tiplerinin yoğunlukları şöyledir[8]:
Hafif atıklar..... 200 - 800 kg/m^3
Orta atıklar ..... 1600 - 2500 kg/m^3
Ağır atıklar..... 4300 - 4800 kg/m^3

3.1.2. Ergitme

Güç düşürüldükten sonra elektrotlar şarja ve ark ile çatı aralığı arasındaki alana delik açarken ergitme işlemi mümkün olduğunca seri olmalıdır. Bir sonraki operasyona(dekarbürasyon)devam etmeden önce ergitmenin uzatılması konusunda iki düşünce vardır. Bir grup tamamen sıvılaştırma önerirken bir diğeri işlem devam ederken banyonun %30'unun katı halde kalmasını böylece daha az bir sıvılaşma önermektedir. Önceki metot bir sonraki işlemde ergitme işleminin uzamasına rağmen kromun oksidasyonunun daha kısaltılmasına yöneliktir. Bu seçenek ne doğru ne de yanlıştır. Fakat seçim, atölyeler için en iyisini yansıtmalı ve ocak, transformer ölçüleri, oksijen aşılama miktarı gibi faktörleri içermelidir. [8]

3.1.3. Dekarbürasyon

Dekarbürasyon paslanmaz çelik ergitilmesinin en önemli kısmıdır. İşlem okside etmek ve karbonu uzaklaştırmak amacıyla oksijenin sıvı metale aşılanmasını içerir. Karbon oranını düşürmek için karbonun uzaklaştırılması paslanmaz çelik ergitme işleminde gereklidir. Krom varken karbonun düşük seviyelere çekilme gerekliliği paslanmaz çelik ergitme işleminin bir özelliğidir.

Oksijen aşılanmasında iki yöntem kullanılmaktadır. Eski olan yöntem, ateşleme sırasında sıvı metal banyosu içinde bulunan tüketilebilir düz tüplerin kullanılmasıdır. Bu tip tüpler genellikle metal cürufların ara yüzeylerinde bulunur ve el ile verilir. Sade veya kaplanmış tüplerin de kullanılması mümkündür. Birincisi 5 ila 10 dk. süreyle diğeri de 30 dk. süreyle çalışır.

Büyük fırınların içinde su soğutmalı oksijen tabancası kullanılır. Bu alet oksijeni çok yüksek bir hızda cürufun içine üfler.

Oksijenin el yapımı tüplerde ve tabanca ile verilmesinin verimliliği hakkında tam bir kıyaslama yoktur. Fakat farklıkların genel olarak büyük olmadığı kabul edilmektedir. Paslanmaz çeliğin içine aşılanan oksijen miktarı fırının büyüklüğüyle ilgilidir[8].

3.1.4. İndirgeme

Karbonu uzaklaştırmak için yapılan oksijen aşılaması ne yazık ki kromun büyük çapta oksidasyonuna neden olur. Bu kromun, oksijen aşılaması sona erer ermez genellikle silisyum ile tekrar kazanılması ekonomik açıdan iyidir. İndirgeme alaşımının kireçle beraber verilmesi bazik bir cüruf yapılmasını sağlar. İndirgeme süreci ocağa diğer ekleme işlemlerini(hurda, düşük karbonlu ferrokrom) yapmak için de kullanılır. Oksijen aşılaması bittiğinde C , Si , Cr , Fe ve Mn' ın oksidasyonundan kaynaklanan ısı yükselmesinden dolayı küvet oldukça sıcak olur (1875 ºC). Bu değer refrakterlerin dayanabileceği sıcaklıktan oldukça yüksektir. Bununla beraber sıcaklık kromun oksidasyonunu azaltmaya yardımcı olur. Dekarbürasyon aşaması aşırı refrakter yıpranmasını engellemek için mümkün olduğunca hızlı bir şekilde tamamlanmalıdır. Bundan dolayı, hurda, oksijen tüpü geri çekilir çekilmez eklenmeli ayrıca ağır ve temiz olmalıdır. Az rafinasyon için(sülfür ayrıştırması hariç) ise hurda dekarbürasyondan sonra tamamlanmalıdır. Hurda eklendiği zaman düşük karbonlu ferrokrom da eklenmelidir. Bu işlem sıvı metal banyosunu daha hızlı soğutur, enerji kullanılarak ergitilmesi gereken katkı malzemelerini minimize eder ve krom değerinin banyodaki analizini sağlar.

Kural olarak enerjiye cürufun indirgenmesi sırasında baş vurulur. Cüruf ve ergimiş ilaveleri eritmek için sistemde yeterli aşırı ısı varken, cüruf ve metalin karışması iyi değildir. Bundan dolayı gücün gereksiz kullanımı cürufu eritir.

En yaygın kullanılan indirgeme malzemesi ferrokromsilisyumdur. FeCrSi fiyatından dolayı tercih edilmektedir. Bir diğer malzeme de ferromanganezsilisyum'dur. Ayrı

ayrı manganez ve silisyum ilaveleri daha pahalı olduğundan FeMnSi daha yaygın bir şekilde kullanılır.

Katkının miktarı cürufta indirgenecek kromun miktarına bağlıdır. Ayrıca bu katkı malzemesinin miktarı dekarbürasyon sırasında mevcut olan duruma bağlı olarak değişir. İndirgemenin tamamlanması için 20 dk. gerekir. Bundan sonra indirgeme cürufu uzaklaştırılır ve bitirme cürufuyla yer değiştirilir. Bu cüruf kireç, florit(CaF_2) ve genellikle FeSi gibi indirgeme aracından oluşur.

İndirgeme ve cüruf uzaklaştırma, bir çok atölyede yeniden ocaklama işleminde birleştirilir. Buna göre, indirgeme sırasında bir çok ekleme yapıldıktan ve cüruf ergitildikten sonra metal ve cüruf birlikte bir potaya dökülür. Cüruf ayrılır ve metal son işlem olarak ocağa geri döndürülür. Yeniden ocaklama istenilen bir çok amaca ulaşmamızı sağlar.

1- Metal ve cürufun en iyi şekilde karışmasını sağlar ve cüruf indirgenmesinin verimliliğini arttırır.
2- Metali soğutur.
3- Operatörlerin ocağı onarmalarına yarar ve refrakterin soğutulmasına büyük yarar sağlar.
4- Cürufun uzaklaştırılmasını sağlar (cüruf potadan ayrılır)
5- Metali tamamen karıştırır ve böylece numunelik bir kimyasal örnek alınabilir.
6- Bazı durumlarda ocağa döndürülmeden önce metalin tartılmasını sağlar ve böylece daha kesin son ilaveler hesaplanabilir[8].

3.1.5. Bitirme

Bu periyot bitirme cürufunun eklenmesiyle başlar ve numune almak, alaşım, desülfürizasyon ve sıvı metalin dökümü için gerekli sıcaklığın ayarlanması gibi işlemler içerir. Cüruflar genellikle FeSi yada CaSi ile örtülür. Karbon örtü kullanımı banyoya olası karbon girişi nedeniyle konunun dışındadır. Alüminyum örtülü cüruflar nadiren kullanılır. Fakat bu cürufların kullanıldığı bazı özel durumlar da vardır. Örneğin, düşük sülfür derecelerine ihtiyaç duyulan yerlerde veya yüksek derecede okside edici elementlerin (örn: titanyum) cüruf içine ekleneceği zamanlar.

Bazı kuruluşlarda veya ingot atölyelerindeki bazı özel şartlar altında indirgeme cürufu uzaklaştırılamayabilir. Bu durumda indirgemenin ve bitirme periyodunun ayrımı farksız hale gelir[8].

3.1.6. Deoksidasyon

İçerisindeki yüksek derecelerdeki Si, Mn, Cr sayesinde paslanmaz çelik kendiliğinden deokside olmaktadır. Diğer yandan temizlik ve kalıntı kontrolü sağlamak için alüminyum bazı türlerde(ferritik ve martenzitik çelikler) kullanılabilmektedir. Alüminyum eklemeleri nadiren cürufun altındaki banyoya batırılır ve çoğunlukla kepçeyle Al eklemesi yapılır.

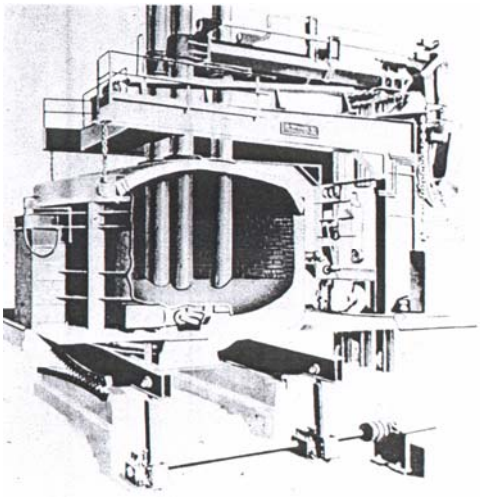
Ostenitli türlerde alüminyum nadiren kullanılır. Çünkü çoğu Amerikan üreticisi yüzey görünümüne alüminyumun zararlı olduğunu düşünmektedir. Yüksek derecede cilalanacak olan çatal-bıçak yapılacak martensitik çeliklerde de Al kullanılmasına karşı bir görüş vardır. CaSi yada CaBaSi iç temizliğin ve yüzey kalitesinin yükseltilmesiyle beraber bazı fabrikalarda kalıntı modifikasyonu için kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikte pota ilaveleri şart değildir. Gerekirse Al ve Ca alaşımları eklenir. Fakat bunların yanında sadece egzotermik alaşımlar olan "titanyum ve kolombiyum" bazen pota içine konulur.

Her fabrikada döküm tekniklerindeki farklılıklara bakarak bir derece belirlemek zor olmasına rağmen paslanmaz çelikler karbonlu türlere göre daha düşük sıcaklıkta dökülür. Yine de paslanmaz çelikler karbonlu çeliklere kıyasla daha yavaş akma eğilimindedirler ve dökümcüler genellikle daha büyük meme kullanmaktadırlar[8].

3.2. Paslanmaz Çeliklerin Üretim Yöntemleri

3.2.1. Elektrik ark ocakları (hava ergitmeli)

Şekil 3.1'de elektrik ark ocağı gösterilmektedir. Paslanmaz çelik ergitme amaçlı bir ocak ile karbon çeliği üretim amaçlı bir ocak arasında hiçbir fark yoktur. Yaygın olarak her iki işlem için de tek ocak kullanılır[8].



Şekil 3.1: Direk ark ocağı[8].

3.2.2. Hava ergitmeli bazik oksijen uygulaması

İlk üretim başarılı olduğundan beri bazik oksijen ocağında paslanmaz çelik üretme konusunda birçok teknikler önerildi. Birçok nedenden dolayı bunlardan pek azı ticari uygulamalarda kullanılmak üzere kabul edildi. Çoğu paslanmaz çeliğin bazik oksijen ocağında yapılamamasının teknik bir nedeni yoktur. Fakat kimyasaldan çok ısı kaynağının yokluğu kesin bir ısı dengesini en önemli kılar.

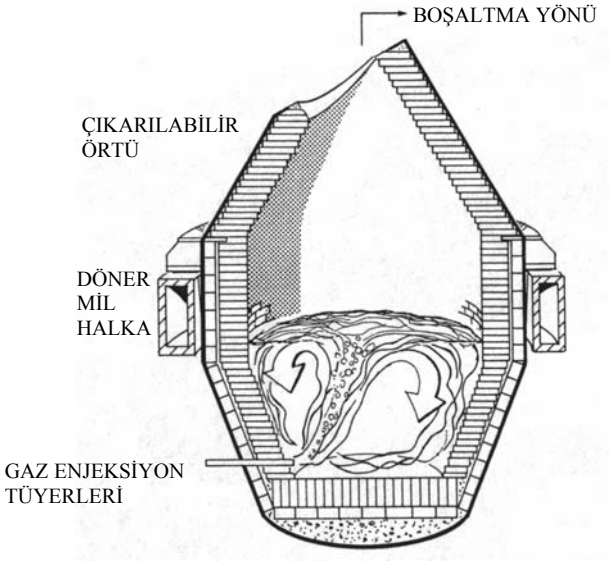
Eğer fazla çelik imal edilecekse ve hurda da az ise, düşük fosfor içerikli krom ve nikel sıcak metal kaynağı önemlidir. Sıcak hava üflemeli kupol (Hot blast cupola) böyle bir sıcak metal kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bazik oksijen ocağı için metal sağlamak amacıyla krom, demir ve nikel cevherlerini dökme işlemi sırasında küçük bir üflemeli ocağın kullanılmasının uygunluğuna karar vermek amacıyla önemli araştırmalar yapılmıştır. Ancak proses ticari uygulamaya geçirilememiştir.

Amerika'da böyle malzemeler için bazik oksijen ocağı kullanılarak paslanmaz çelik üreten sadece bir tesis vardır. Temel olarak, kullanıcıları tarafından tanımlanan bu uygulama elektrik ocak uygulamalarıyla benzerdir. Fakat bariz mekanik farklılıklar

vardır. Yükleme(şarj); paslanmaz çelik hurdası, yüksek karbonlu ferrokrom ve su soğutmalı sıcak hava döküm ocağından elde edilen düşük fosforlu sıcak metalden oluşur. Bu tesiste, kupol ocağı öncelikle silisyumlu çelik üretimi için kullanılır ki hiçbir alaşım elementi bu uygulamada kullanılmaz. Eğer metal alaşımlandırılırsa proses tekrar ayarlanmalıdır. Sıcaklık, gerekli karbon düzeyine gaz halindeki oksijen ile yükseltilir. Bu işlem sırasında kalsiyum oksit ve kalsiyum florit (CaF_2) banyoya eklenir. Elektrik ocağı uygulamasında olduğu gibi bu işlem sırasında krom, manganez ve demir okside edilir. Fakat ekonomik olması açısından, bunlar geri dönüştürülmelidir. Ayrıca refrakterin en az aşınması için sıvı metal banyosu soğutulmalıdır. İndirgeme süreci soğutma hurdası eklenmesiyle başlar, indirgeme elemanlarının ve ardından flaksların eklenmesiyle devam eder. Ocağın sallanması, sıvı metal banyosundaki materyallerin çözünmesine ve cüruf reaksiyonlarına yardım eder. Bu işlem metal ve cürufun "sahte bir potaya" konulmasıyla devam eder. Karıştırma potanın dibine yerleştirilen gözenekli tapadan argon verilmesiyle sağlanır. İndirgeme işlemi tamamlandığında indirgenmiş cüruf dikkatle boşaltılır, sıvı metal banyosundan bir numune alınır ve gerekli ilaveler hazırlanır. İlave edilecek alaşımların çözeltisi yapılır ve metal gözenekli tapadan gaz kabarcıklarıyla karıştırılır. Sıcaklıktaki küçük ayarlamalar, ya argonla (soğutma için) ya da silisyumu yakmak için oksijen enjekte edilerek (ısıtma için) yapılabilir. Hazır olduğunda metal bir döküm ocağına boşaltılır. Bazik oksijen ocağı, Avrupa ve Japonya'da vakum dekarbürasyonu kombinasyonu ile ticari amaçlı olarak kullanılmaktadır. Kupol içinde hazırlanan ve krom taşıyan sıcak metalin şarjı (bazen nikel) ve bir önceki ısının geri kalanıyla üflenilir. Büyük bir ihtimalle, yüksek karbon şarjlı karışım bir önceki sıcaklıkta hurdanın içine konan kromu indirger. Kısa bir üflemeden sonra, ilk hurda dikkatle boşaltılır ve atılır. Bu noktada alaşım ilaveleri gerekli ise yapılabilir. Kireç ve kalsiyum florit eklenir. Oksijen aşılaması tekrar başlar ve % 0,4 'lük karbon seviyesine ulaşılana kadar devam edilir. Daha sonra ısı potanın içine hapsedilir ve daha sonraki dekarbürasyon için vakum tankına transfer edilir. Pratikte, krom oksidasyonu nispeten yüksek karbon derecesinde üflemeye devam edilmeyerek, minimuma indirilir. Bu aşamada okside edilen kromu geri kazanmak için hiçbir girişimde bulunulmaz. Bunun yerine cüruf ocağın içinde tutulur ki ocak elde edilen ısının yüklenmesinden etkilenir. Hazırlık uygulamasını takip eden vakum dekarbürasyonu aşaması daha sonra ele alınacaktır[8].

3.2.3. Argon - oksijen dekarbürasyonu

Argon-oksijen dekarbürasyonu yapılan iki işlemden biridir. Önce ergimiş metal ocak içinde hazırlanır, sonra dekarbürasyon ve bir sonraki rafine için argon-oksijene ünitesine transfer edilir. Yukarıda açıklanan hava ergitmeli uygulamalarda, eğer ergitme işlemi bittiğinde krom sıvı metal banyosunda normal seviyede bulunuyorsa, paslanmaz çeliği tamamlamak için, karbonun düşük seviyelere oksidasyon ile indirgenmesi imkânsızdır. Eğer karbon oksidasyonu tarafından oluşturulan CO'in kısmi basıncı azaltılırsa, karbon oksidasyonuna yine de büyük ölçüde yardım edilir. Argon-oksijen işleminde bu, soy gaz ile ve CO'yu seyrelterek elde edilir. Şekil 3.2 'de argon-oksijen rafine ocağı gösterilmektedir. Astarın altının hemen üzerinde ocağın arkasında 45 derecelik arkla, ocağın dibinde bulunan bir veya daha fazla tüyer dışında hemen hemen bazik oksijen ocaklarına benzerdir. Tüyerler ocak dik pozisyonda iken metal içersine daldırılır fakat ocak numune almak ve doldurmak için yan yatırıldığı zaman, tüyerler açıkta bırakılır. Çoğu uygulamalarda, ocak döner mil halkadan ayrılabilir ve ilki tekrar astarlanırken bir diğer ocakla değiştirilir.



Şekil 3.2: Argon-oksijen dekarbürize etme cihazı[8].

Oksijenin argona oranı 3/1'dir. Üfleme sırasında bu oran küvet içindeki duruma göre değişir. Karbon seviyesi yüksekken başlangıçta yüksek O_2/Ar oranı kullanılır ve kademe kademe $3O_2$/1Ar oranına düşürülür veya karbon düşerken saf argon bile

düşürülebilir. Normlar ton başına 31m^3 O_2 veya ton başına 31m^3 toplam gaz karışımı göstermesine rağmen birim çelik ton başına hiçbir maksimum enjeksiyon oranı hesaplanmamıştır.

Argon-oksijen dekarbürasyon ocağı içindeki üretilen tipik ısı seyri Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1: Argon-oksijen dekarbürzasyonu[8].

Zaman, dk	**İşlem**	**Sıcaklık,°C**	**Gaz akışı, Nm^3/h**	
0	Cürufsuz sıvı metal şarjı 13.15 ton ağırlığında 0.70C-0.39 Mn-0.14Si-0.072S-17.42Cr-8.69Ni	1510	O_2	A
3	1. basamak akışın başlaması Alaşımın ayarlanması 125 Kg. FeMn, 320 Kg Cr		538	170
30	1. basamağın tamamlanması	1670		
31	2. basamak akışın başlaması		453	227
36	2. basamağın tamamlanması C=%0,117	1720		
38	3. basamak akışın başlaması		227	453
46	3. basamağın tamamlanması	1720		
51	İndirgeme karışımının eklenmesi 725 Kg CaO, 125 Kg kalsiyum fluoriti, 342 Kg %75 FeSi Numune: 0.04C-1.07Mn-0.48Si-0.012S-18,33Cr-9.20Ni		0	396
63	Cürufun ayrılması	1630		
83	Son ilavelerin yapılması 16 Kg, FeMn, 43 Kg. %75 FeSi, 14 Kg. Ni, 72 Kg. kalsiyum oksit			
87	açılma	1570		
	koyulma	1550		

Yükleme(şarj), bir besleyici ocakta hazırlanır(kısmen de olsa BOF'da hazırlanan rafine metal olmasına rağmen bu genellikle elektrik-ark ocağıdır). Bileşim krom, nikel ve molibden için son tanımlamaya yakın olmalıdır. % 0.25 oranında silisyuma

sahip olması arzu edilmesine rağmen, karbon ve silisyuma bir ölçüye kadar izin verilir. Bu astar aşınmasını ve aşırı sıcaklık yükselmesini azaltır, zamanı kısaltır. Silisyum gibi zararlı olmamasına rağmen karbonun aynı nedenlerle az olması arzu edilir. Fakat genellikle, büyük ölçüde yüksek karbonlu ferrokrom kullanılması, ocağa transfer edilen metalde daha yüksek karbon seviyesine sebep olur.

Oksijen akışı başlamadan önce ocak içindeki metalin sıcaklığının 1525ºC dolayında olması arzu edilir. Oksijen enjeksiyonuna $3O_2/1Ar$ oranıyla başlanır. Bu üfleme karbon % 0.25'e ve sıcaklık 1700 ºC'ye düşürülene kadar devam eder (hangisi önce olursa). Gazların oranı $1O_2/1Ar$ olacak şekilde değiştirilir ve karbon % 0.12 olana kadar yada sıcaklık 1730 ºC olana kadar bu seviyede devam edilir. Üfleme işlemi en son oran $1O_2/3Ar$ olana kadar devam eder.

Alternatif bir işlem metodu, paslanmaz çelik hurdasının veya diğer malzemelerinin bu ocak içinde ergitilmesine izin vermek için geliştirilmiştir. Bu örnekte, verilen bir sıcaklıktan daha yüksek karbon oranında banyoya O_2/Ar üflenir. Sıcaklığın sistem dengesi tarafından tarif edilenden farklı olmasına izin verilir. Her bir üfleme periyodunun sonunda, paslanmaz çelik hurda sıcaklığı düşürmek için eklenir. Başka bir gelişme ise dekarbürasyon sırasında sürekli eklemelere izin verilmesidir. Soğuk metallerin ergitilmesi için sistemde sıcaklığa ihtiyaç olduğundan, bu alternatif uygulama Tablo 3.1'de verilen değerlerden daha yüksek krom oksidasyonuna sebep olur. Tablo 3.1'de görüldüğü gibi bir miktar krom azaltılmış p_{co} altında bile okside olur. Kural olarak bu miktar % 2 civarındadır. Bu kromu korumak ve cürufu akışkan hale getirmek için, ki bu cüruf dekarbürasyondan sonra kuru ve topak topaktır, bir cüruf indirgeme basamağı kullanmak gerekir. Elektrik ocağında olduğu gibi, silisyum taşıyan alaşımlar sıvılaştırmanın hızını ve baziklik seviyesini ayarlamak için kalsiyum oksit ve kalsiyum fluorit ile birlikte kullanılır. Ocak sıcaklığını düşürmek gerekirse iyi tanımlanmış ve temiz paslanmaz çelik hurdası atılabilir. İndirgeme sırasında metal hareketli bir şekilde argon ile karıştırılır. Dışarıdan ısı verilmez ve kendileri tarafından üretilen indirgeme reaksiyonları($Cr_3O_4 + 2Si = 3Cr + 2SiO_2$) dışında hiçbir kimyasal ısı meydana gelmez Cüruf ve metalin mükemmele yakın karışımından dolayı cüruf indirgemesi optimum seviyeye yakındır. Yükleme işleminden kromun geri alınması % 98 civarındadır ve manganez için bu oran % 80-

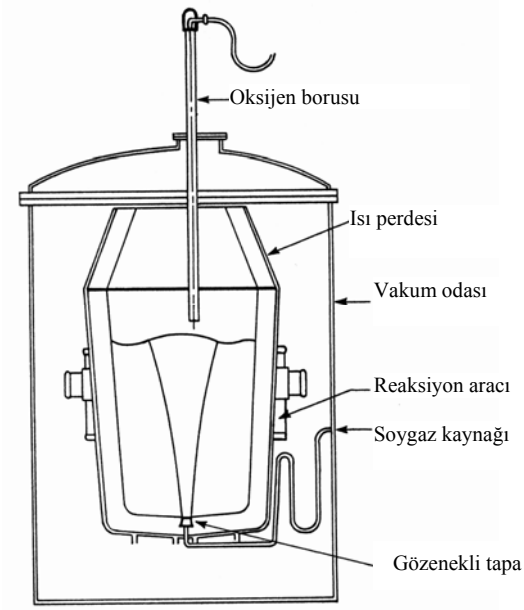
85'e yakındır. İndirgeme işlemi bittiğinde ısı uzaklaştırılabilir(İzabecilerin uygulamanın doğruluğu konusunda güveni varsa) numune alınabilir ve alaşımlandırma ayarlamaları yapılabilir. Gerek duyulursa sülfür uzaklaştırması başarı ile AOD potası içinde gerçekleştirilir. İndirgenmiş cüruf uzaklaştırılarak, kireç, kalsiyum fluorit ve deoksider ile yer değiştirme ve argonla metali ve cürufu çalkalama, sülfürü %0.01'den daha aşağı düşürür. Desülfürizasyon banyo sıcaklığını düşürür. Sonuç olarak, sülfür uzaklaştırma basamaklarını içeren ısı kayıplarını tahmin etmede desülfürizasyondan önce ilaveleri planlamak izabeci için uygun olur.

AOD ısısı kolaylıkla argon üfleme zamanını uzatarak veya hurda ekleyerek düşürülebilir. Eğer çok soğuk olursa, silisyum eklenir ve daha sonra oksijen ile dışarıya üflenebilir. Bu arzu edilen bir işlem değildir fakat daha pratik bir alternatif de yoktur. Nitrojen AOD işleminde soy gaz olarak argon ile yer değiştirebilir. Paslanmaz çelikteki yüksek nitrojen seviyesini eksiltmek gerekli değildir. Eğer ilk iki üfleme basamağında kullanılırsa, nitrojen yükselmesi ark ocağı üretimli alaşımın içinde bulunan seviyeye eşit olur. Bazı ostenitik paslanmaz çeliklerin içinde, bu hafif yükselme yararlı olabilir. Eğer nitrojene, alaşım elementi olarak ihtiyaç duyulursa, üflemenin son basamağında gaz olarak kullanımı ve karışması çelikte yüksek bir artık ortaya çıkarır[8].

3.2.4. Vakum içinde dekarbürasyon

Bazı yönlerden vakum dekarbürasyonu argon - oksijen işlemi ile benzerdir. Farklı bir yol da olsa krom oksidasyonunu minimize etmek için azaltılmış bir kısmi CO basıncı sağlar. Sıvı yüklemeye imkan verir.

Vakum dekarbürasyon aygıtı Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir. Aslında sistem, banyoya oksijen enjektesi için tüp ilavesi hariç, modifiye edilmiş potalı gaz alma sistemidir. Metalin karışması ve cüruf örtüsünün kesilmesi için bir sistem gereklidir. Bunun için indüksiyonla karıştırma kullanılmıştır fakat argon karıştırması ile çalkalamanın ve cüruf örtüsünün kesilmesinin daha efektif olduğu görülmektedir. Tapadan verilen gaz miktarı azdır(yaklaşık 10 ft^3/dk). Bu nispeten AOD işleminde kullanılandan düşüktür ve hareketi CO'dan daha mekaniktir.



Şekil 3.3: Vakumla dekarbürize etme makinesi[8].

Vakum dekarbürasyon tekniğine örnek olarak AVR(Allegheny vacuum refining) verilebilir. Bu işlem modifiye edilmiş Asea gaz alma ünitesini kullanmaktadır. Isıtma ünitesi diğer benzer işlemlerle paralel olması nedeniyle gerekli değildir. AVR ünitesi ABD'de yaygın olarak kullanılan bir vakumlu dekarbürize etme cihazıdır.

AOD'de olduğu gibi operatörler tarafından yapılan yüklemenin, vakum istasyonuna alınmadan önce son bileşime yakın ayarlaması yapılır. Silisyum düşük tutulur(maksimum %0.25) karbon ise %0.60'larda tutulur. Fakat yüksek karbonlu ferrokromun kullanıldığı durumlarda karbon yüksek olabilir. %1 karbonun üzerinde, çok yüksek karbon vakumda çok şiddetli kaynamaya sebep olabileceğinden ısı ocak içinde önceden üflenebilir.

Vakumun başlaması için potadaki metalin sıcaklığı tercihen 1600-1625°C olabilir. Oksijen, 6 inç(15 cm) derinliğe daldırılmış beş delikli spiral boru ile banyoya üflenir. Bu boru harcanabilir bir borudur. Üflemenin metal üzerindeki basıncı karbon oranına bağlıdır. Yüksek karbon yüklemelerinde basınç ta yüksek olur.

Hesaplanan O_2 hacmi üniteyi doldurduğunda üfleme(enjeksiyon) devam etmez. Sistem N_2 ile tekrar dodurulur ve vakum kesilir. Bu noktada sıcaklık1700-1730ºC arasındadır. Eğer sıcaklık daha da yüksekse paslanmaz çelik soğutma hurdası ilave edilir.

İndirgeme karışımı FeCrSi , FeMnSi , kireç ve fluorspardan oluşur. Bunlar eklendiği zaman, pota vakumlamak için çevrilir ve metal-cüruf sistemi gözenekli tapadan argon verilerek karıştırılır. İndirgeme işlemi bittiğinde, vakum tekrar kesilir, metal numunesi alınır ve alaşım ilaveleri yapılır. AVR sisteminde gerekli bulunan ilaveler az olmasına rağmen eğer gerek duyulursa kural olarak ilaveleri ergitmek için ark gücüne başvurulabilir. Boru tekniği, basınç çevrimi ve son karbon değerlendirme metodu farklı olmasına rağmen diğer vakum sistemleri benzer şekillerde çalışır. [8]

3.3. Teknoloji

3.3.1. Dekarbürasyon kimyası

Malzeme ekonomisi ve kromlu çelik hurdaların geri dönüşüm ihtiyacı, paslanmaz çeliklerin kromlu sıvı demirden karbonun uzaklaştırılmasını içeren proseslerle üretilmesini gerektirmektedir. Böyle bir dekarbürasyon oksidasyon ile en iyi şekilde başarılır. Bu yüzden çeşitli prosesler bazı oksijen enjeksiyon(üfleme) tiplerini kullanmaktadır. Fiziksel kimyanın prensipleri Fe-Cr-C-O sisteminde sıvı metalin, katı veya sıvı oksit fazı ve aslında CO olan bir gaz fazla birlikte bulunmak zorunda olmasını gerektirir. Bu yüzden oksijen enjekte edilmesine rağmen erimiş Fe-Cr alaşımlarından karbonun oksidasyonunu kontrol eden kimyasal denklem şöyle tanımlanır:

$$CrxQy(s) + YC = YCO(g) + XCr \tag{3.1}$$

$$\mathrm{K} = \frac{a_{Cr}^{x} \cdot p_{co}^{y}}{a_{CrxOy} \cdot a_{c}^{y}} \tag{3.2}$$

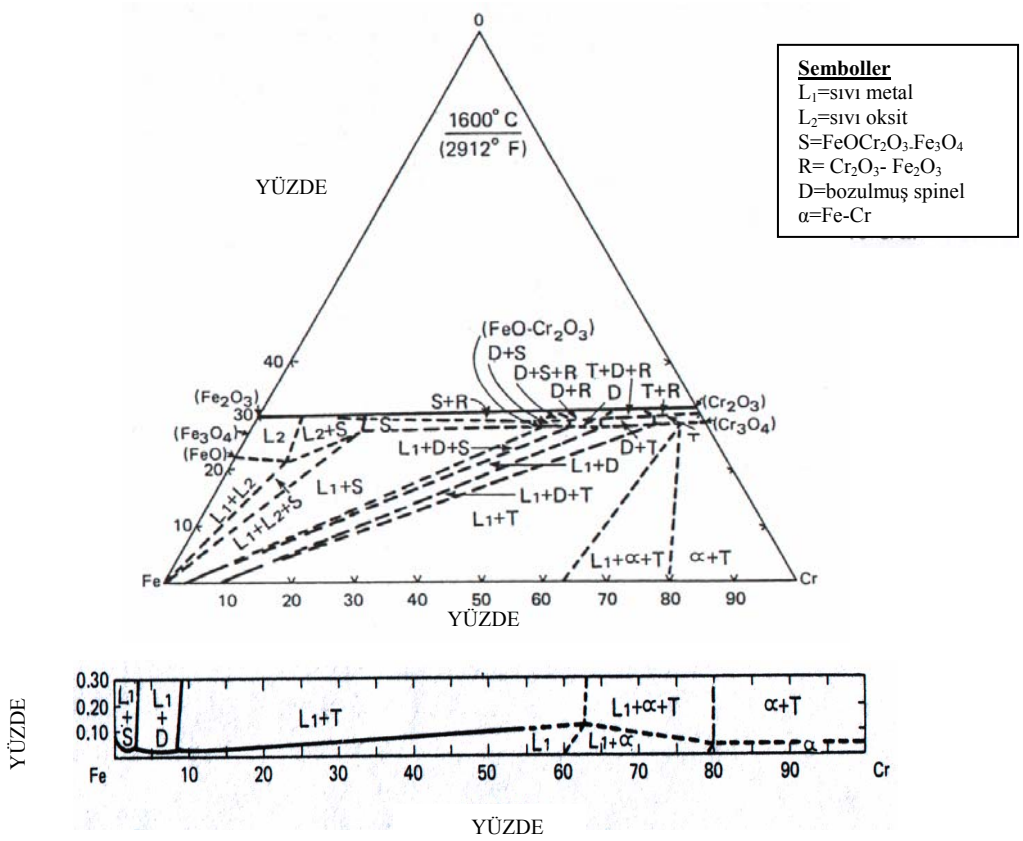
$$\log K = \frac{-\Delta F^{o}}{4.575T} \tag{3.3}$$

a = maddenin termodinamik aktivitesi

$F°$ = reaksiyonun standart serbest enerjisi

P = atmosfer basıncı

T = Kelvin cinsinden mutlak sıcaklık



Şekil 3.4: 1600°C'de Fe-Cr-O sisteminde izotermal bölüm[8].

Erimiş Fe-Cr alaşımlarında yapılan oksijenin çözünürlük araştırmalarında, 3 oksit fazı tanımlanmaktadır: kromit ($FeCr_2O_4$), kromitin değişik bir formu ($Fe_{0.67}Cr_{2.33}O_4$) ve krom oksit (Cr_3O_4). Bu fazların var olma sınırları Şekil 3.4 ve 3.5'de gösterilmiştir. Karbonun termodinamik aktiviteleri üzerinde kromun etkileri bilgisi ile okside edici şartlar altındaki eriyik demir içinde krom-karbon sıcaklığı bilgilerinin eşleştirilmesiyle, oksit faz bölgeleri üzerindeki reaksiyonlar için denge sabitleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

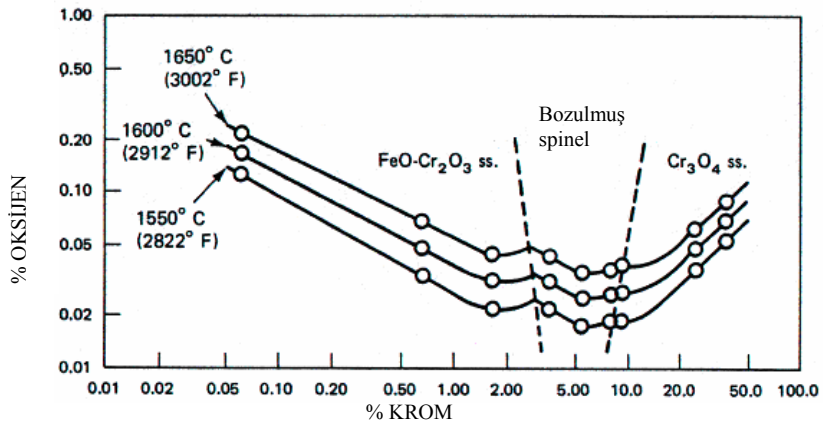
$$FeCr_2O_4(s) + 4\underline{C} = Fe(l) + 2Cr + 4CO(g) \qquad (3.4)$$

$$4\log\%C+\frac{1432}{T}\%C=2\log\%Cr+(\frac{7326}{T}-3.762)\%Cr+\log\frac{\%Fe}{100}$$
$$+4\log p_{co}+\frac{44250}{T}-28.32 \quad (3.5)$$

$$Fe_{0.67}Cr_{2.33}O_4(s)+4C=0.67Fe(l)+2.33Cr+4CO(g) \quad (3.6)$$

$$4\log\%C+\frac{1432}{T}\%C=2.33\log\%Cr+(\frac{160}{T}+0.057)\%Cr+0.67\log\frac{\%Fe}{100}$$
$$+4\log p_{co}+\frac{60760}{T}-37.32 \quad (3.7)$$

$$Cr3O4(s)+4C=3Cr+4CO(g) \quad (3.8)$$



Şekil 3.5: Fe-Cr alaşımlarında oksijenin çözünürlüğüne sıcaklık ve krom seviyelerinin etkisi[8].

Denklem (3.5), (3.7) ve (3.9)'un uygulanması zordur ve iteratif metotlarla çözümlenmek zorundadırlar. % 3-30 Cr arasında log C ve log Cr arasındaki ilişki doğrusal yaklaşır. Bu yüzden pratik amaçlar için eşitlik (3.10) ile atmosfer basıncında hava ergitmeli durumları için yaklaşık olarak değerlendirilebilir.

$$4\log\%C+\frac{1432}{T}\%C=3\log\%Cr+(\frac{160}{T}-0.0476)\%Cr+4\log p_{co}+\frac{57100}{T}-35.16 \quad (3.9)$$

$$\log\frac{\%Cr}{\%C}=-\frac{13,800}{T}+8.76 \quad (3.10)$$

(3.7) ve (3.9) denklemlerinin interpolasyonu ile, CO basıncını kapsaması için (3.10) numaralı denklem modifiye edilebilir:

$$\log \frac{\%Cr}{\%C} = \frac{-13,800}{T} + 8.76 - 0.925 \log p_{co} \qquad (3.10a)$$

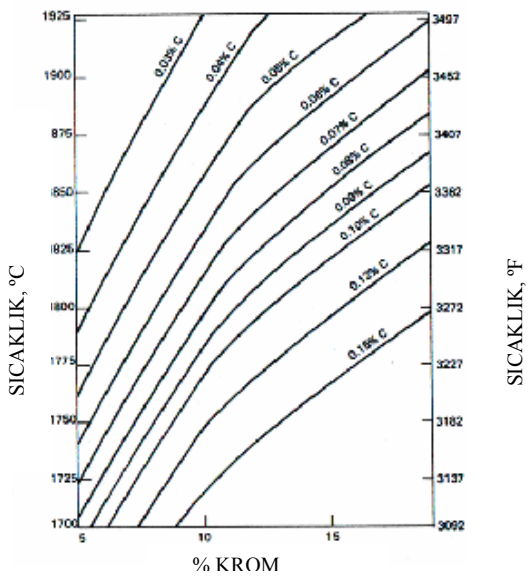
(3.10a) denklemini geçerli kılmak için doğru veri mevcut değildir. Aslında vakum ile ergitmeli cihazlarda yapılan işlem, gerçek ölçüm basıncı ve efektif CO basıncının özellikle düşük basınçlarda birbirlerinden farklı olabildiğini ileri sürmektedir. Bu farklılık tahminen metalin ferrostatik başı ve CO kabarcıklarını üretmek için gerekli iç basınç ile ilgilidir. Benzer farklılıklar yaygın olarak düz karbon çeliklerinin vakumla gaz almasında gözlenmektedir. Yine de (3.10a) denklemi azaltılmış basınçla rafine edilmiş paslanmaz çeliklerde krom-karbon sıcaklık ilişkisi üzerindeki basıncın etkilerini hesaplamak amacıyla yararlı olabilir. Ergimiş demir içinde çözünen nikelin, karbon ve oksijenin termodinamik hareketleri üzerindeki küçük ama gözle görülür etkiye sahip olmasından dolayı, (3.10) denklemi, denklem (3.11)'i üretmek için atmosferdeki bu etkiyi yansıtmak için değiştirilmiştir.

$$\log \frac{\% Cr}{\% C} = - \frac{13,800}{\left[T + 4.21(\%Ni)\right]} + 8.76 \qquad (3.11)$$

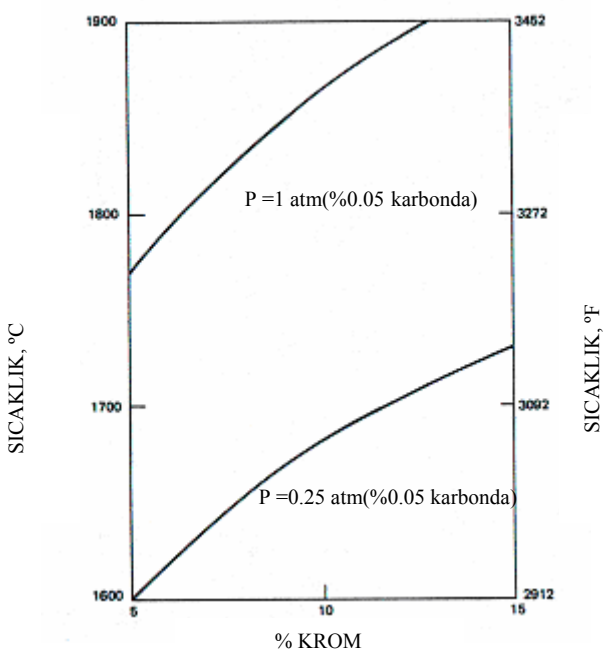
Basıncın etkisini göstermek için denklem 3.11 şöyle olur;

$$\log \frac{\%Cr}{\%C} = -\frac{13,800}{\left[T + 4.21(\%Ni)\right]} + 8.76 - 0.925 \log p_{CO} \qquad (3.12)$$

Atmosfer basıncında oksijenle doyurulmuş küvetteki krom, karbon ve sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Şekil 3.7'de bunun CO'in kısmi basıncının düşürülmesi ile ortaya çıkan etkiler verilmiştir.



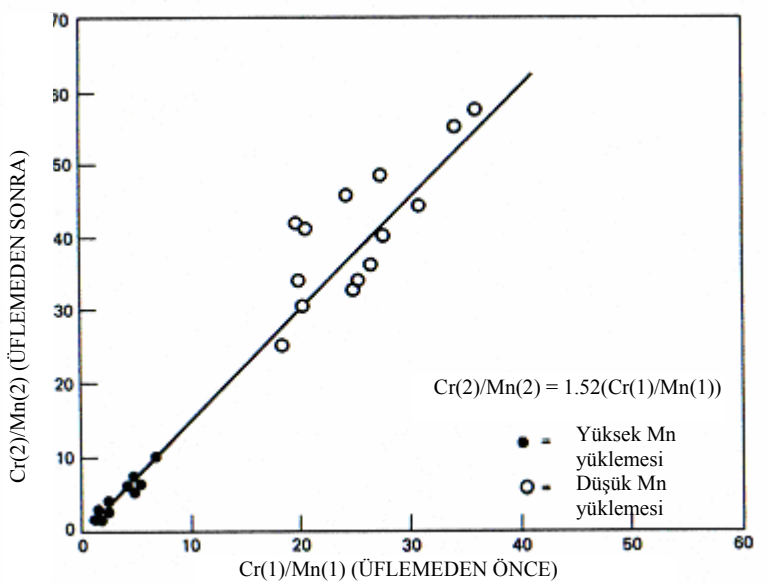
Şekil 3.6: Doymuş oksijen banyosunda krom, karbon ve sıcaklık arasında ilişki[8].



Şekil 3.7: Doymuş oksijen banyosunda %0.05 karbonda sıcaklık ve krom tutma arasındaki ilişkiye basıncın etkisi[8].

Paslanmaz çeliğin ergitilmesi işleminde öngörü ve kontrol amacıyla yukarıda verilmiş olan temel bilgiler kullanılırken, pratik uygulama %Cr değeri yerine %(Cr+Mn) kullanılmasıdır. Ergitilmiş demirde çözünmüş kromdan oluşan krom okside ait serbest oluşum enerjisi, oksijen atomu başına mangan oksite (MnO) oldukça yakındır. Bu sebeple, normal olarak paslanmaz çelikte bulunan manganın karbon oksidasyonu sürecinde krom yüzdesine eklenmesi, reaksiyon datasında belirgin bir hataya neden olmaz.

Oksijen üflenmiş banyodaki krom/manganez oranının, oksijen aşılamasından önceki krom/manganez oranıyla belirlendiği bulunmuştur. Bu ilişki Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8: Oksijen verilmesi sırasında paslanmaz çeliğin ısıtılmasında krom-manganez ilişkisi[8].

Karbonun paslanmaz çelikte istenilen düşük seviyelere okside edildiği çözeltide kalan kromun maksimize edilmesi bakımından, dekarbürasyon periyodunun sonundaki nispeten yüksek sıcaklığa erişilmesi arzu edilir. CO'nun sistemdeki kısmi basıncı azaltılsa da bu sıcaklık daha düşük olmasına rağmen, bunun elde edilmesi için elektrik (elektrik ark) veya kimyasal (C, Si, Cr veya diğer elementlerin oksidasyonu) ısıl enerji gerekir. Zaman, refrakter gibi pratik hesaplar enerji girişinin kimyasal olduğunu dikte etmektedir. Diğer yandan kromun ve diğer elementlerin oksidasyonuyla kimyasal enerjinin elde edilmesi, malzemelerin ekonomisi ve korunması yönünden minimize edilmelidir. Bu yüzden paslanmaz çelik ergitme işlemi malzeme ve enerji dengesiyle kontrol edilir. Paslanmaz çelik üretiminde en büyük ekonomi, dekarbürasyon işleminin kimyası tarafından empoze edilen kısıtlamalar içinde malzeme ve enerji dengesinin optimize edilmesiyle başarılır. Bu yüzden bu dengenin anlaşılması, ticari işlemlerde paslanmaz çelik rafinesinin önceden bilinmesi ve kontrol edilmesine bir temel teşkil eder[8].

3.3.2. Enerji dengesi

Paslanmaz çeliğin ısısının dekarbürasyon periyodu için enerji dengesinin genelleştirilmiş ifadesi şöyledir;

$$\Delta H_C + \Delta H_{Si} + \Delta H_M + E = C_p \Delta T + q_0 t \quad (3.13)$$

ΔH_C=karbonun oksidasyon ısısı
ΔH_{Si}=silisyumun oksidasyon ısısı
ΔH_M=krom, manganez ve demirin oksidasyon ısısı
E=elektrik enerjisi
C'_P=metal-refrakter sisteminin açık ısı kapasitesi
ΔT=dekarbürasyon periyodu sırasında sıcaklık değişimi
q_0=sabit durum dış ısı kaybı oranı
t=redüksiyon periyodu başlayıncaya kadar oksijen aşılamasının başlamasından itibaren toplam geçen zaman

Diğer bir deyişle,
Kimyasal enerji + elektrik enerjisi = metal ve pota tarafından absorbe edilen ısı + ısı kayıpları[8]

3.3.2.1. Karbonun oksidasyonu

Ergimiş paslanmaz çelikteki karbonun oksidasyonu şu reaksiyona bağlı olarak ilerler;

$$C + \tfrac{1}{2} O_2(g)_{298} = CO(g) \quad (3.14)$$
$$\Delta H_{2000} = -26{,}276\ cal$$
$$= -21{,}900\ kcal/(1\%\ C)\ (metric\ ton)$$

Reaksiyon (14) sonucu oluşan CO henüz yüksek sıcaklıktayken havayla temas etmesi durumunda CO_2'ye dönüşür.

$$CO(g) + ({}^{1}/_{2}O_2 + 1.88N_2)\,(g)_{298} = CO_2(g) + 1.88N_2\,(g)^{1} \qquad (3.14a)$$
$$\Delta H_{2000} = -34{,}391\ cal$$
$$= -28{,}658\ kcal/(1\%\ C)\ (ton)$$

Ocak içerisinde çelik banyosu üstünde bu şekilde oluşan yanma sonucu meydana çıkan ısı reaksiyon ısısına katkıda bulunur.

Paslanmaz çeliğin dekarbürasyonu esnasında enerji dengesi ilk olarak eski, geleneksel ark ocaklarında sağlanmıştır. Araştırmacılar enjekte edilen oksijenin çelikteki karbonu oksitleyerek CO oluşturduğunu, sonrasında ise CO'in ocak içindeki hava ile reaksiyon neticesinde CO_2'a dönüştüğü kabul etmişlerdir. Bu kabul yapılan gözlemlerle son derece uyumludur. Sonraki deneyimler ise, bu kabulün muhtemelen geleneksel ark ocaklarında dekarbürasyon başlangıcında karbon oranının %1'i aşıncaya kadar geçerli olacağını göstermiştir. Bu konular altında %1 karbonun bertaraf edilmesi için ton başına çelik için10 m³ oksijen enjeksiyonuna gerek duyulmakta olup, aynı miktarda oksijen hava olarak ocak içinde bulunmalıdır. Yani, ton çelik için toplam 60 m³ gaz dekarbürasyona katılır.

Gözlemler karbon içeriğinin %1'in üzerinde olması durumunda, oksijen enjeksiyonu esnasında CO'in, yüksek gaz içeriği nedeniyle, fırın dışında yanarak CO_2'e dönüşümünün görsel kanıtlarını ortaya koymuştur. Ayrıca, kirlilik engelleyici düzenlemelere uyulması maksadıyla, doğrudan çekilen alev kontrolü (direct-withdrawal fume control) kullanılması durumunda, CO'in oksidasyon sonucu CO_2'e dönüşümü ocaktan daha çok kanallarda olabilir. Nitekim, çelikteki karbon içeriğinin %1'i geçmesi durumunda, yada alev toplayıcı (fume collector) cihazların ocağa bağlanması durumunda denklem (3.14a)'da oluşan tüm ısı enerji dengesinde etkin olmayacaktır.

Ölçümler basit oksijen teknesinde (basic oxygen vessel) paslanmaz çeliğin dekarbürasyonu esnasında CO'in sadece %10 kadarının CO_2'ye dönüştüğünü göstermektedir. Hatta argon-oksijen yada vakum-dekarbürasyon işlemlerinde daha da düşük dönüşüm oranları ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, ark ocağı dışındaki paslanmaz proseslerinde sadece Denklem (3.14) enerji dengesindeki karbon oksidasyonuna katkıda bulunmaktadır.

Pratikte, Denklem (3.13)'ün geleneksel ark ocaklarında paslanmaz çelik uygulamaları için ΔH_c değeri 21900-50558 kcal/(oksitlenen %1 C)(ton-çelik) tir. Banyonun başlangıçtaki karbon içeriği %1'in altındaysa ve fırın doğrudan çekilen alev kontrolü kullanılmadan çalıştırılıyorsa, ikinci şekil kullanılmalıdır. Fakat, karbon %1 oranını aşıyor ya da doğrudan alev tahliyesi kullanılıyorsa ΔH_c belirtilen değerler arasında olcaktır. Spesifik durumlar için ayrı değerlendirmeler yapılmalıdır. Diğer ticari proseslerde ise ΔH_c yaklaşık 21900 kcal/(1%C oksitlenen)(ton-çelik) tir[8].

3.3.2.2. Silisyum oksidasyonu

Silikon enjekte edilen oksijen ile aşağıdaki reaksiyona göre oksitlenir.

$$Si + O_2(g)_{298} = SiO \qquad (3.15)$$
$$\Delta H_{2000K} = -180,752\ cal$$
$$= -64,374\ kcal/(1\%\ Si)\ (ton)$$

Geleneksel ark ocağı yada bazik oksijen ocağı gibi paslanmaz çelik operasyonlarında, dekarbürasyon esnasında silisyum tamamen uzaklaştırılır. Argon-oksijen yada vakum dakarbürasyon gibi uygulamalarda silisyumun uzaklaştırılması yeterli olmayabilir. Bazı operatörler dekarbürasyon sonrasında çelikte %0,05 kadar artık Si kalabildiğini rapor etmişlerdir. 1 ton çelikten %1 Si'nun oksidasyonu için 8,6m³ oksijen gerekmektedir[8].

3.3.2.3. Krom, manganez ve demirin Oksidasyonu

Krom, mangan ve demirin oksidasyonu karbon yada silisyumun oksidasyonuna göre daha karmaşıktır. Bunun temel nedeni çeliğin bileşimine bağlı olarak oksidin bileşiminin değişmesidir.

Şekil 3.4 ve 3.5'te gösterildiği üzere oksit fazları olan FeO, $FeCr_2O_4$, bozuk spinel, ve Cr_3O_4'ün hiçbiri sabit bileşimli değildir. FeO, $FeCr_2O_4$ ve Cr_3O_4 için oluşum ısıları hesaplanmakla birlikte, bozuk spinel için belirlenmiş bir oluşum ısısı

bulunmamaktadır. Kroma eşlik eden oksitlerin oluşum ısıları arasında büyük fark bulunmadığından, bozuk spinel pratik uygulamada genellikle ihmal edilir. Krom ve demirin oksijen enjeksiyonu esnasında yanmasıyla oluşan cüruf , hesaplamalarda FeO ve $FeCr_2O_4$ yada $FeCr_3O_4$ ve Cr_3O_4 'ün bir karışımı olarak değerlendirilebilir. Oluşan iki durum arasındaki fark oksit banyosunda % 6 kromdan kaynaklanmaktadır. Enerji dengesinde ΔH_M'in belirlenmesinde kullanılan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$Fe(l) + {}^{1}/_{2}O_2(g)_{298} = FeO(l) \tag{3.16}$$

$$Fe(l) + 2Cr + 2O_2\ (g)_{298} = FeCr_2O_4\ (s) \tag{3.17}$$
$$\Delta H_{2000} = -315{,}304\ cal/gfv$$

$$3Cr + 2O_2\ (g)_{298} = Cr_3O_4\ (s) \tag{3.18}$$
$$\Delta H_{2000} = -328{,}504\ cal/gfv$$

Daha önce açıklandığı üzere paslanmaz çelik içerisinde genellikle nispeten küçük miktarlarda bulunan mangan, prosesin termokimyasal incelemesinde, kroma eşdeğer olarak düşünülür. Bununla birlikte, mangan malzeme dengesinin önemli bir bileşenidir ve varlığı kendi başına değerlendirilerek Denklem (3.13)'e dahil edilmelidir.

Krom artı mangan oksidin demir okside oranı, bütünüyle dekarbürasyon sonrası çelikte bulunan krom ve mangan miktarına bağlıdır. Hem düz krom ve hem de nikel taşıyan çeliklere uygulanabilecek ampirik bağıntı Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Şekil 3.9'da yer alan doğruya ait formül

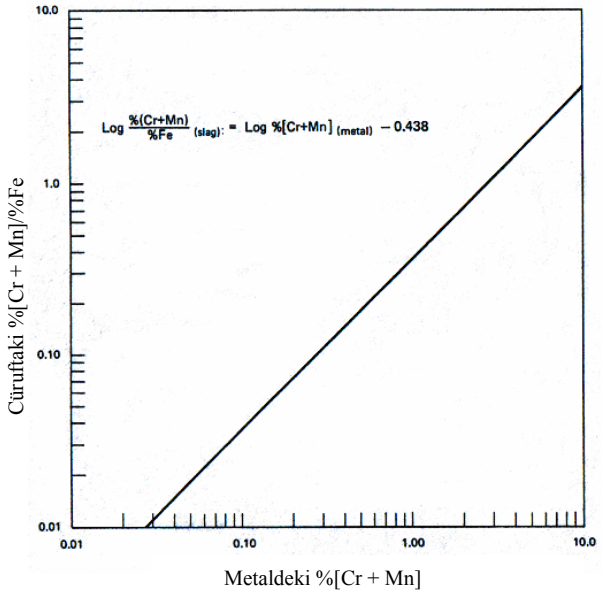
$$\log\left(\frac{\%Cr + \%Mn}{\%Fe}\right)_{slag} = \log(\%Cr + \%Mn)_{metal} - 0.438 \tag{3.19}$$

Yukarıda verilen denklem kullanılarak, Denklem 3.16 ve 3.18'de üretilen oksit fazlarının oranları hesaplanabilir ve böylece ΔH_M oksijen enjeksiyonu sonrası çeliğin bileşimine bağlı olarak belirlenebilir. Söz konusu hesaplamalara ait sonuçlar Şekil 3.10 ve Denklem 3.20 'de verilmiştir.

$$\Delta H_M = 44{,}900 - 3.60 \times 103 \times Cr_2 + 2.87 \times 102 \times Cr_2^2 - 7.49 \times Cr_2^3 \quad (3.20)$$

$Cr_2 = \%\,Cr + \%\,Mn$ (dekarbürizasyondan sonraki çelikte)

Prosesin kontrolü tüketilen oksijen kadar metalik oksidasyonun miktarı hakkında da bilgi sahibi olmayı gerektirir. Fakat, gerçek bir ergitme işleminde bu bilgilere ulaşmak oldukça zordur. Ayrıca, bu bilgileri elde etmek için cürufu yada dekarbürasyon öncesi ve sonrası metali tartmak gerektiğinden, pratik bir yaklaşım değildir.



Şekil 3.9: Cüruftaki krom + manganezin, metaldeki krom + manganez miktarına olan oranının ilişkisi[8].

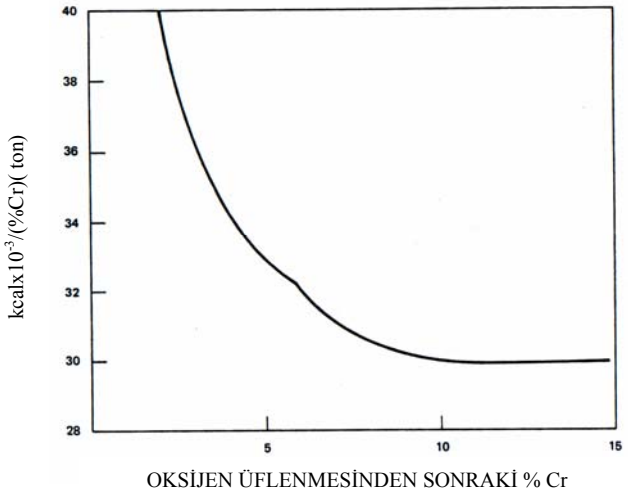
Metalik oksidasyon aşağıdaki denklemle ölçülebilir.

$$W = \frac{1000(Cr_1 - Cr_2)}{100S/(1+S) - Cr_2} \quad (3.21)$$

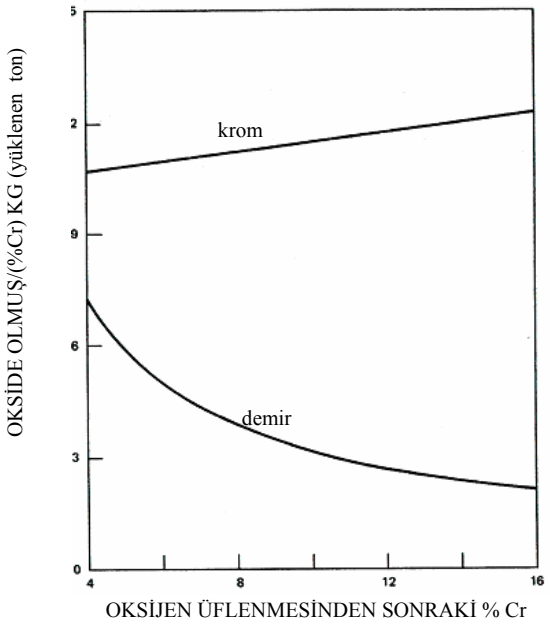
"S", 3.19'daki denklemle hesaplanabilir veya doğrudan Şekil 3.9'dan okunabilir.

(3.19) ve (3.20)'deki denklemler metalik oksidasyonu, oksijen kullanımı ve metal bileşiminin kendine özgü unsurları arasındaki birçok ilişkinin geliştirilmesini mümkün kılar. Bunların en kullanışlı iki tanesi Şekil 3.11 ve 3.12'de gösterilmiştir. Vurgulandığı gibi dekarbürasyondan sonra çeliğin içinde kalmış kromu en üst seviyeye çıkarmak bütün uygulamalarda ilk hedeftir. Şekil 3.11 dekarbürasyondan

sonraki banyonun krom+manganez oranıyla okside olmuş metal miktarı arasında ilişki kurmaktadır[8].



Şekil 3.10: Krom ve demirin oksidasyon ısısı[8].



Şekil 3.11: Krom(+ manganez) miktarına oksijen aşılanmasından sonraki çeliğin krom(+manganez) miktarı ve okside olmuş demir miktarı arasındaki ilişki[8].

3.3.2.4. Kimyasal enerji girişinin özeti

Enerji dengelerinin hesaplarının hızla yapılabilmesi için oksidasyonun çeşitli sıcaklıkları Tablo 3.2'de özetlenmiştir[8].

Tablo 3.2: Oksidasyon Enerjisi[8].

Denklem 4.13'teki terimler	Kcal/(okside olmuş %1 element)(ton çelik)
ΔH_c(CO_2 oluşumu yok)	21900
ΔH_c(Ocak içerisindeki CO_2'nin havayla yanmış oksijenin enjekte edilmesiyle oluşan CO)	50558
ΔH_{Si}	64347
ΔH_M	ΔH_M=44900-3.60x10^3(Cr_2) + 2.87x10^2(Cr_2)^2-7.49(Cr_2)^3 Cr_2=% Cr + dekarbürasyondan sonraki çelikteki Mn

3.3.3. Elektrik enerjisi

Oksidasyon aşılaması ile paslanmaz çeliğin dekarbürasyonunun ilk zamanlarında oksijen girişinin yüksek oranlarının olumlu avantajları ne tanınıyordu ne de anlaşılmıştı. Birçok uygulamada ya oksijen tedariki yetersizdi ya da operatörler oksijen enjekte etmenin çeliği "kirli" yapabileceği ve fakir bir krom geri dönüşümüne yol açabileceği gibi bir yanlış kanıdan dolayı oksijeni daha düşük oranda kullanma eğilimindeydiler. Sonuç olarak, karbon oksidasyonu sırasında enerji girişinin çoğu elektrik ark ocakları tarafından tedarik ediliyordu. Burada tartışılan enerji dengesinin gelişimi ve uygulanması, yüksek oranda oksijen girişinin üretimin kontrolü ve ekonomisi için gerekli olduğunu göstermiştir. Üstelik, gerçek üretim deneyiminde "kirli" çelik korkusunun yersiz olduğunu görülmüştür. Gerçekten operatörler bu yolla daha kaliteli çeliklerin düşük maliyetli üretilebileceğini öğrendiler. Bu kısımda daha sonra açıklığa kavuşacağı gibi, yeterli oksijen girişi oranlarında kimyasal oksidasyon enerjisi dışında dekarbürasyon sırasındaki enerji girişi için bir gereksinime ihtiyaç yoktur[8].

3.3.4. Açık ısı kapasitesi

Paslanmaz çeliğin dekarbürasyonu sırasında oluşan ısı "Q_i", ergimiş banyonun sıcaklığına yani Q_b'ye ,ocak refrakter sisteminin hissedilir ısı oranına "Q_r" ve dış ısı kayıpları Q_x'e dönüşmektedir.

$$Q_i = Q_b + Q_r + Q_x \tag{3.22}$$

Isı doğrudan çelik banyosunda üretildiğinden ve sıvı çelik-cüruf sisteminin spesifik ısısının sıcaklık aralığında sabit olarak hesaba katılmasından dolayı Qb yalnızca sıcaklık değişimine bağlıdır. Diğer yandan Qr ve Qx, refrakter içine ısı akışı oranlarının ve tüm sistemden ısı yayınımının fonksiyonlarıdır. Bu ısı dağılımı şematik olarak Şekil 3.13'de gösterilmektedir. Bu harici ısı kaybı oranı, sabit durum ısı kaybı oranı olan q_0 ile sıcaklık değişiminden dolayı artan oranın toplamından oluşur. Böylece

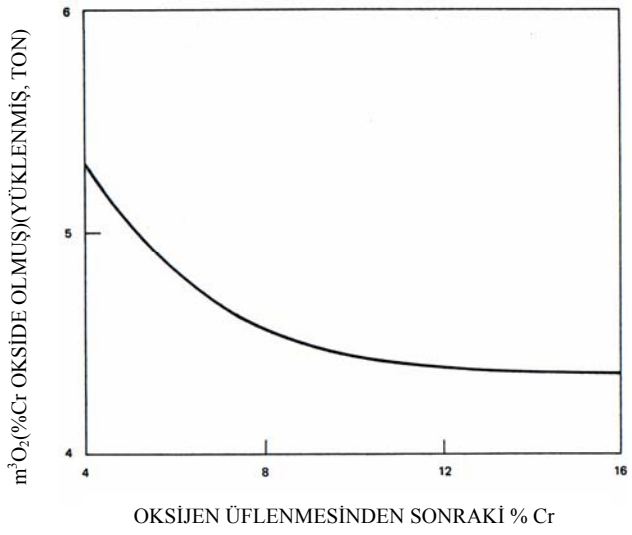
$$Q_x = (q_o + f\Delta T)t \tag{3.23}$$

"f " ibaresi sıcaklık ile q_0'daki değişimi ifade eden bir sabittir. O yüzden 3.22'deki denklem tekrar şu şekilde yazılabilir,

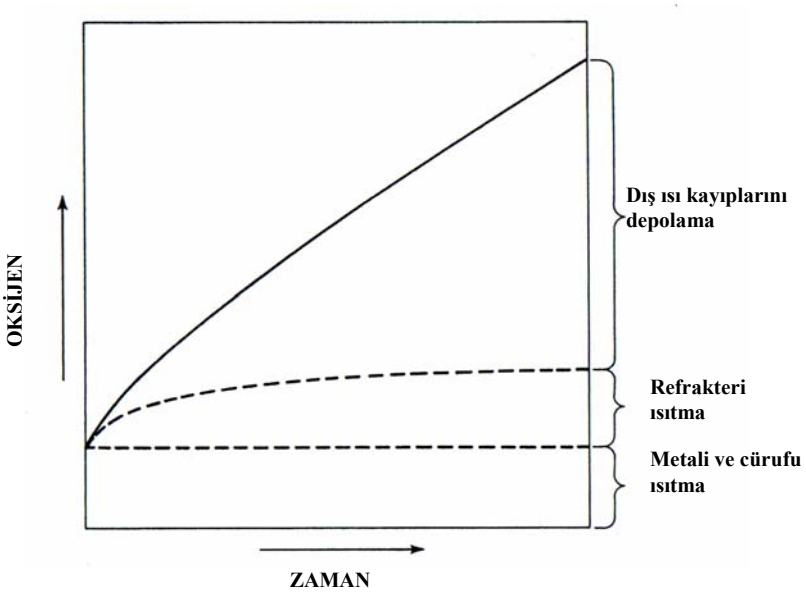
$$Q_i = C_{p(b)}\Delta T + q_o t + ft\Delta T + Q_r \tag{3.24}$$

$Cp_{(b)}$ ise banyo doğru ısı kapasitesini gösterir(artı cüruf). Terimleri toplarsak;

$$Q_i = (C_{p(b)} + ft + \frac{Q_r}{\Delta T})\Delta T + q_o t \tag{3.25}$$



Şekil 3.12: Okside olan krom, manganez ve demirde farz edilen oksijen miktarına oksijen enjeksiyonundan sonra çelikteki krom(+ manganez) miktarı arasındaki ilişki[8].



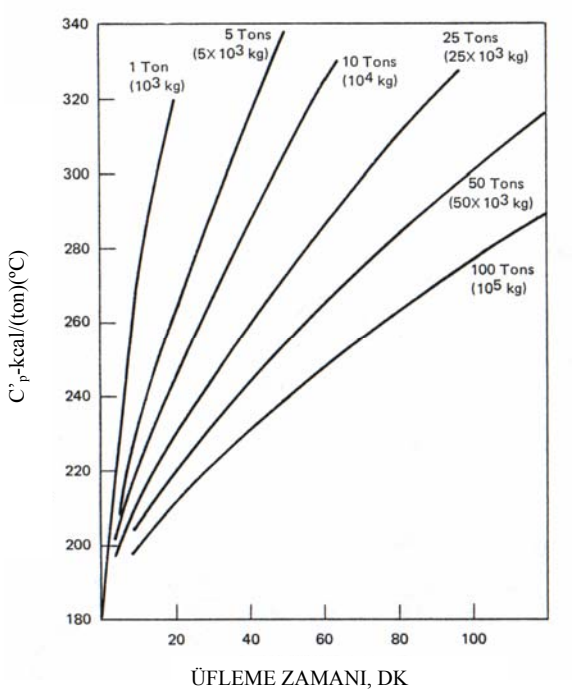
Şekil 3.13: Sıcaklık artışı için gerekli olan oksijen miktarına zamanın etkisi[8].

$C_{p(b)} + ft + \frac{Q_r}{\Delta t}$ ifadesi ısı kapasitesi boyutlarına sahiptir. O nedenle bu (3.13) nolu denklemin açık ısı kapasitesi $C_p^{'}$ dir. $C_p^{'}$ açık ısı kapasitesinin f ve Qr öğeleri, ocak dizaynı refraktör astarının tipi ve ağırlığı, soğutma suyu miktarı ve açılma sayısından etkilenir. Geniş olarak açıklamak gerekirse, bunlar ocak boyutunun fonksiyonlarıdır. Ocak boyutu büyürken, refraktör ağırlığı ve radyant yüzeyinin metal banyosunun ağırlığına oranları düşer. Yani açık ısı kapasitesi üzerinde bu etkiler düşer. Aşağı yukarı tipik ark ocakları için ocak tutma kapasitesi ve dekarbürasyon periyodunun sürekliliği yardımıyla Cp'nin hesabı Şekil 3.14'te verilmektedir. Bu ilişki denklem (3.26) ile matematiksel olarak açıklanabilir.

$$C_p^{'} = kcal/(^{o}C)(metric\ ton\ of\ charge) = 180.12 + 948.00\ exp(-3.7274 - 0.0253t + 0.5153\sqrt{t} + 3.1180\times10^{-5}\ t^2 - 0.7474 \log R) \quad (3.26)$$

Şekil 3.14 ve Denklem (3.26)'nın paslanmaz çelik ergitme işleminin nispeten tasarruf faydalarını gösterirken, genel verilerden dolayı bunlar tahmindirler ve direkt olarak ergitme birimine uygulanamazlar. Üstelik özellikle geleneksel ark ocağı pratiğine başvururlar. Bu nedenle, esasen rehber olarak kullanılmaktadırlar. Spesifik ergitme

araçlarında dekarbürasyon enerji dengesinin daha kesin değerlendirilmesi için, Cp' , işlem şartları altında doğrudan gözlemle tespit edilir[8].



Şekil 3.14: Açık ısı kapasitesine zaman ve ocak büyüklüğünün etkisi[8].

3.3.5. Sabit durum dış ısı kaybı oranı

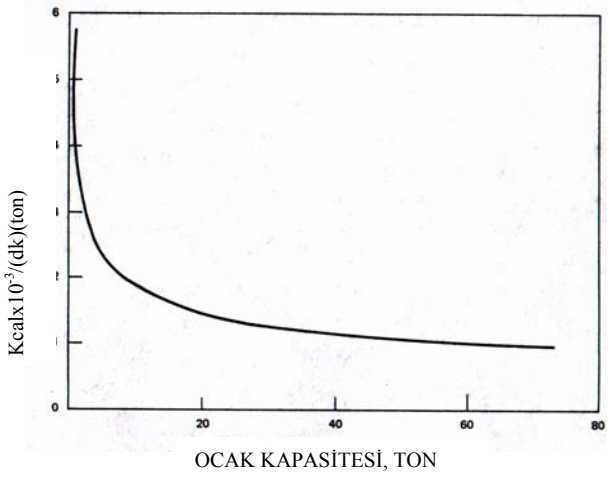
(3.13), (3.23) ve (3.25) nolu denklemlerin sabit durum dış ısı kaybı oranı "q_o " aslında ısının, banyonun sabit sıcaklığında ocak-çelik banyo sisteminden yayıldığı orandır. Yani yayılan yüzey alanı ve ocak büyüklüğünün bir fonksiyonudur. Ark ocakları için "q_0"ın genel bir yaklaşımı Şekil 3.15 ve (3.27) nolu denklemde verilmektedir.

$$q_0 = kcal/(dak)(metrikton) = 24.09 - 0.19 \cdot R + 8.40 \cdot 10^{-4} \cdot R^2 + \frac{76.24}{R} + \frac{15.43}{R^2} \quad (3.27)$$

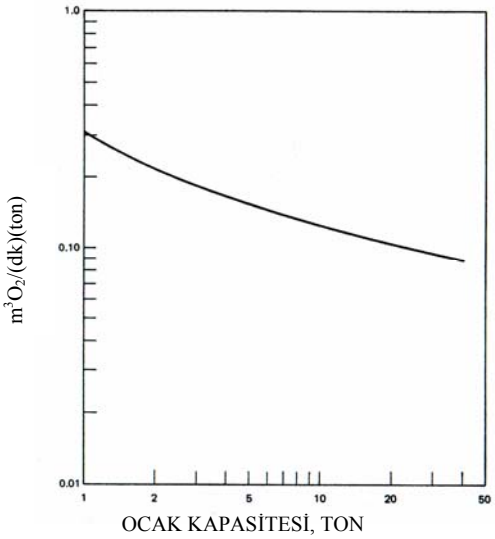
Şekil 3.15 ve denklem 3.27, "q_o"ı hesaplamak için faydalı bir rehber olurken , açık ısı kapasitesi için Şekil 3.14 ve 3.26 nolu denklem gibi aynı sınırlamalara tabidirler. Spesifik bir ergitme birimindeki enerji dengesinin belirlenmesi için sabit durum ısı kaybı oranının direk ölçümle hesaplanması tavsiye edilir[8].

3.3.6. Isı dağılımında diğer hususlar

Geleneksel ark ocağı pratiğinde çelik banyosuna oksijen verilmesi ocağa doğru hava üflenmesiyle yapılmaktadır. Bu filtre edilmiş havadaki oksijen, üretilen CO ve muhtemelen metalin kendisiyle reaksiyona girebilir. Ve bu anlamda, toplam enerji girişine katkıda bulunur. Bununla beraber azot ısıyı absorbe eder. Bu ısı, toplam enerji dengesindeki hesaba alınması gereken miktardır. 1 metre küp havadaki azotun ortam sıcaklığından çelik üretim sıcaklığına çıkarılması için absorbe edilen ısı, 1913 kcal' dır. Ocak şarjı birim ton başına dakikada birim metre küp havada filtre edilmiş oksijenin oranı V_a sembolü ile gösterilirse, t dakikadaki oksijen akışı sırasında ocağa doğru giden havadaki azot tarafından absorbe edilen ısı 1913 V_at kcal / metrik ton şarj tarzında yazılır. Filtre edilmiş havanın oranı ocak büyüklüğü, geometrisi, yapısı, açıklık büyüklüğü ve sayısı, egzost sistemi dizayn ve çalışması gibi faktörlere bağlıdır. Hepsinin önemli etkileri vardır. V_a üzerinde ocak büyüklüğünün etkisi, Şekil 3.16'da gösterilmektedir. Ne var ki Şekil 3.16 gaz toplama sistemi ile donatılmış daha eski ocaklara uygulanır. Esasen bu enerji dengesinde filtre edilmiş havanın etkisini tahmin etmek için bir rehber olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.15: Isı kaybının yaklaşık oranına ocak büyüklüğünün etkisi[8].



Şekil 3.16: Atmosferik oksijenin filtreleme oranı ve ocak büyüklüğü ilişkisi[8].

Modern paslanmaz çelik işlemlerinin herhangi birisinde enerji dengesinin sayısal değerlendirilmesi için, V_a ilgili ocak için özellikle hesaplanmalıdır. Bir paslanmaz çelik işleminin ekonomik olmasının bir diğer nedeni, şarj tamamen eritilmeden önce dekarbürasyonun başlamasıdır. Bu durumda oksijen üflemesi tarafından üretilen enerjinin bir kısmı şarjın geri kalanını eritmek için kullanılır. 1 ton çelik hurdanın erime ısısı 67,425 kcal civarındadır. Dekarbürasyonun başlangıcında henüz ergitilmeyen n tondaki bir paslanmaz çelik ergitmenin tamamlanmasında dağılan enerji bu nedenle 67,425n kcal 'dır[8].

3.3.7. Tam enerji dengesi

Herhangi ergimemiş şarj malzemeleri ve filtre edilmiş hava faktörlerini kapsamasıyla, (3.13) nolu denklem şöyle olur;

$$\Delta H_c + \Delta H_{Si} + \Delta H_M + E = C_p' \cdot \Delta T + q_0 \cdot t + 1.913 \cdot V_a t + 67.425 \cdot n \qquad (3.28)$$

Denklem (3.28), bir paslanmaz çelik ısısının dekarbürasyon periyodu için enerji dengesinin tam ifadesidir. Bu bölümde daha önce verilen grafikler ve yardımcı eşitlikler yoluyla, bu denklem herhangi bir ticari paslanmaz çelik için hesaplanabilir[8].

3.3.8. Verilerin uygulanması

Yüksek krom banyosuna üflenen oksijenin sonuçlarını önceden görmek için kullanılabilen verilerin bir uygulaması aşağıda verilmektedir. Dekarbürasyon geleneksel ark ocaklarında yer almaktadır. Doğru krom ısısı örnek için kullanılmaktadır.

VARSAYIMLAR:

Ocak büyüklüğü - 100 ton

Üfleme başındaki Cr (Cr1) - % 14

Üfleme sonundaki Cr (Cr2) - değişken

Üfleme başındaki Silisyum (Si1) - % 0,25

Üfleme sonundaki Si (Si2) - 0

Üfleme başındaki C (C1) - % 0,50

Üfleme sonundaki C (C2) - % 0,05

Başlangıçtaki metal sıcaklığı - 1500 ^{0}C

Erimiş banyo yüzdesi - % 90

Oksijen oranı - değişken

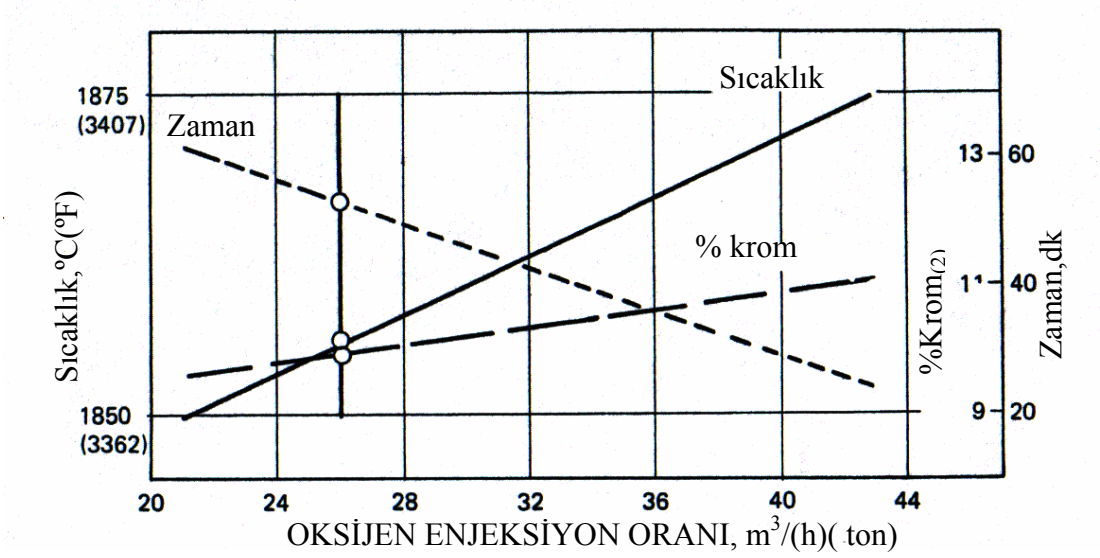
Filtre edilmiş hava oranı - 0,08 m^3 / dk

HESAPLAMALAR:

1- Varsayılan son sıcaklık, °C	1850	1875
2- Cr_2	9,6	11,1
3- Cr_1 - Cr_2	4,4	2,9
4- Şekil 410' dan faktör,kcal	$30,1x10^3$	$29,9x10^3$
5- Metalik oksidasyondan ısı	$132,4x10^3$	$86,7x10^3$
6- C' dan ısı(0.45x21.9x$10^{3)}$	$9,9x10^3$	$9,9x10^3$
7- Si' dan ısı	$16,1x10^3$	$16,1x10^3$
8- % 10 şarj eritme ısısı	$-6,7x10^3$	$-6,7x10^3$
Net ısı , kcal	$151,7x10^3$	$106x10^3$
9- Sıcaklık değişimi °C	350	375
Isı kaybı oranı	900	900
Hava filtre oranı	0,08	0,08

Zaman , dk.	61,5	23,8
Cp'	249	214
10- Zaman , dk.	61,3	24,5
11- m^3 O_2 / % 1 Cr Oks	4,5	4,4
12- Metal oksidasyonu için O_2	19,8	12,8
13- Karbonu okside etmek için O_2	4,5	4,5
14- Si okside etmek için O_2	2,15	2,15
15- İhtiyaç duyulan O_2	26,5	19,5
16- Filtre edilen O_2 oranı, m^3	0,08	0,08
17- Toplam filtre edilen O_2	4,9	2,0
18- Kalan O_2 (15 - 17)	21,6	17,5
19- O_2 geniş oranı	21,1	42,9

Diğer faktörlere kıyasla plotlanmış akış oranı, Şekil 3.17' deki sonuçlarda düşme göstermektedir. Buradan yola çıkarak, sonundaki sıcaklık için kullanılan akış oranını 26 m^3 / h olduğu hesaplanabilir. Elde edilen sıcaklık 1856 °C (3373 °F) ve Cr_2 % 9,93 tür. Akış süresi ise 53 dakikadır. Diğer yollarda verilerin kullanılması başka karşılaştırmalara yönlendirir. Harcanan çeliği içeren ısıl ve analitik değişikliklerin hesaplanması, bir bilgisayar üzerinde daha uygundur[8].



Şekil 3.17: Dekarbürasyondan sonraki üfleme süresi, erişilen sıcaklık ve elde edilen krom için hesaplamalara grafiksel çözüm[8].

3.3.9. Cüruf redüksiyonu

Elektrikli ocaklarda çelik döküm işleminde, karbon giderme sırasında kromun önemli miktarının oksidasyonu, bu metalin geri kazanımı olarak kullanılmadıkça, paslanmaz çeliğin fiyatına eklenecektir. Azaltılmış basınç uygulamalarında, daha az krom okside olurken redüksiyonu ekonomi için önemlidir. Mekanik anlamda, ileri oksidasyon cüruflarından metalik oksitlerin yüksek viskoz ve hatta katı olmalarından dolayı kolayca uzaklaştırılamazlar. Redüksiyon bu cürufların akışkanlığını artırır. Böylece uzaklaştırılmaları kolaylaşır. Elektrokimyasal seride krom veya demirden daha negatif bir element cürufların redüksiyonu için kullanılabilir. Fakat silisyum, fiyatından ve paslanmaz analizi ile uyumluluğundan dolayı genel bir tercihtir. Bunun nedeni diğer malzemelerin (alüminyum gibi) inklüzyon oluşumu üzerinde etkilerinin olmasıdır. Paslanmaz çelik üretiminde edinilen tecrübe, cürufun yüksek bazikliği ve metaldeki nispeten yüksek silisyum içeriğinin oksidasyon sonrası cüruf redüksiyonunu arttırdığını göstermektedir.

Bu iki değişkenin etkilerinin genel büyüklüğünü gösteren veri Şekil 3.18'de verilmiştir. Cüruftan kromun redüksiyonu için temel reaksiyon şöyledir.

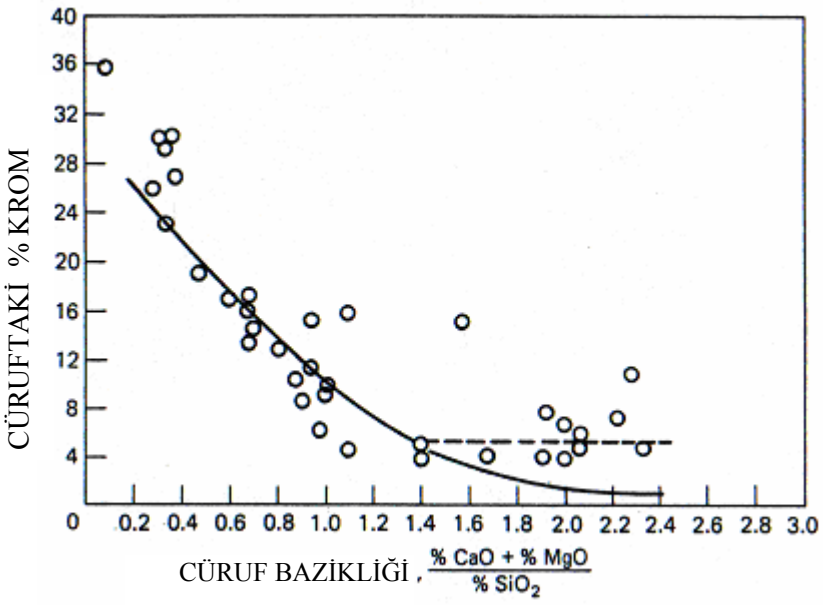
$$Cr_3O_{4(cüruf)} + 2Si_{(metal)} = 3Cr_{(metal)} + 2SiO_{2(cüruf)} \tag{3.29}$$

$$K = \frac{a_{Cr}^3 a_{SiO_2}^2}{a_{Si}^2 a_{Cr_3O_4}} \tag{3.30}$$

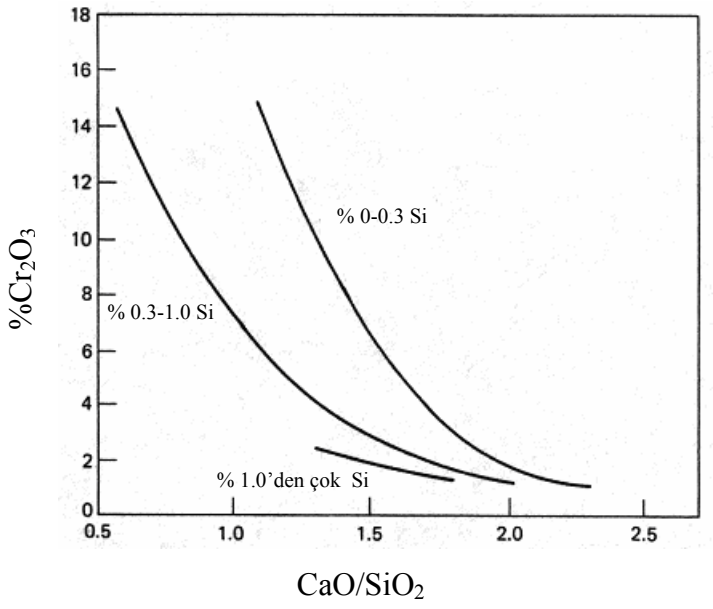
SiO_2 ile doyurulmuş cüruflu dengedeki sıvı demirin silisyum ve krom oranları Şekil 3.19' dadır. Şekil 3.19' a göre yüzde ağırlık olarak Cr ve Si açısından reaksiyon için denge sabiti yaklaşık olarak şöyledir:

$$K' = \frac{(\%Cr)^3 \cdot a_{SiO_2}^2}{(\%Si)^{1.75} \cdot a_{Cr_3O_4}} \tag{3.31}$$

Cr_3O_4'ün aktivitesi, cüruf içindeki % Cr'un eksponansiyel fonksiyonudur ve Si O_2'in aktivitesi cüruf bazikliği V'nin ters fonksiyonudur.

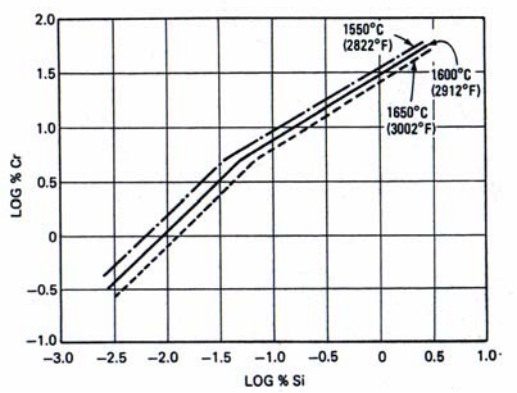


(a)



(b)

Şekil 3.18: İndirgenmiş bir cüruftaki kromun tutulmasına cüruf bazikliği ve banyo silisyumunun etkisi,(a) Rassbach ve Saunders, (b) Taylor[8].



Şekil 3.19: Silikayla doymuş cüruflarla dengedeki sıvı demirin krom ve silisyum oranları[8].

$$K'' = \frac{(\%Cr)^{3}_{metal}}{(\%Si)^{1.75}_{metal}(\%Cr)^{x}_{cüruf} V^{2}} \tag{3.32}$$

Denklem (3.31), cüruftaki V= (% Ca O + % MgO) / % Si O_2 yerine bu şekilde olur. Cüruftaki % Cr için bu denklemi çözersek, denklem (3.33)'ü elde ederiz.

$$\%Cr_{(cüruf)} = \frac{(\%Cr)^{C}_{metal}}{(\%Si)^{D}_{metal} V^{E} K^{m}} \tag{3.33}$$

Reaksiyonun serbest enerjisi açısından K_m'i açıklarsak,

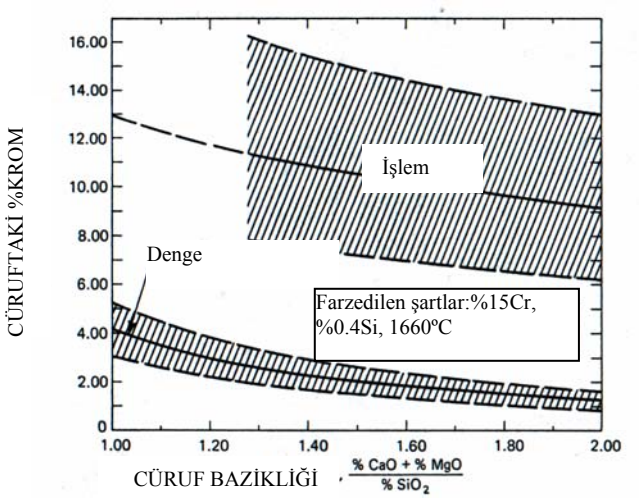
$$\log \%Cr_{(cüruf)} = C \log \%Cr_{(metal)} - D \log \%Si_{(metal)} - E \log V + A + \frac{B}{T} \tag{3.34}$$

A,B,C,D ve E sabitlerdir, T ise kesin sıcaklıktır. Denklem (3.34)'ün laboratuvar değerlendirmesi aşağıdaki sonuçları vermiştir.

$$\log \%Cr_{(cüruf)} = 4.887 - \frac{9966}{T} + 0.340 \cdot \log \%Cr_{(metal)} - 0.178 \cdot \log \%Si_{(metal)} - 1.721 \cdot V \tag{3.35}$$

73 tonluk bir ocaktan alınan cüruf redüksiyonu verisi krom seviyesinin denge durumunda olması beklenenden belirgin derecede yüksek olduğunu göstermektedir (Şekil 3.20). Denklem (3.36)'da verilen ifadeye göre sıcaklığın etkisi nispi olarak küçüktür. Bununla beraber denge denkleminden farklı olarak, bu etki daha yüksek sıcaklıkta tam redüksiyona doğru gider.

$$\log\%Cr_{(cüruf)} = 1.118 + \frac{949}{T} - 0.550 \cdot \log\%Cr_{(metal)} - 0.154 \cdot \log\%Si_{(metal)} - 0.508 \cdot \log V \quad (3.36)$$



Şekil 3.20: Cüruf bazikliği tarafından etkilenmiş olarak cürufların işletimi ve denge krom oranları[8].

Sıcaklık etkisinin küçük olmasından dolayı, bu denklem pratik amaçlar için kullanılmayabilir. Bu nedenle genel uygulama için diğer ifade geniş sıcaklıklar için istatistiki olarak geliştirilmiştir.

$$\log\%Cr_{(cüruf)} = 1.283 \cdot \log\%Cr_{(metal)} - 0.748 \cdot \log\%Si_{(metal)} - 1.709 \cdot \log V - 0.923 \quad (3.37)$$

Cüruftaki kromun indirgendiği seviye ile büyük ocaklarda oluşan seviye arasındaki fark, mekanik faktörlerin özellikle metal ve cürufun karışımının önemini düşündürmektedir. Belki de hava ergitmeli uygulamalarda kullanılan en efektif karıştırma yöntemi daha önce de söz edilen tekrar ocaklamaktır. Bahsedilen gelişmenin bir örneği ve tekrar ocaklanan üretime ait yaklaşımda tekrar ocaklamanın cürufun krom oranı üzerine etkisi;

-Tekrar ocaklamadan önce % 6,28 - 15,19,

-Tekrar ocaklamadan sonra % 3,64 - 6,69'dir.

Redüksiyonda ortaya çıkması mutlak olan bir şey varsa, sıcaklıktır. Silisyumla kromun redüksiyonu ekzotermiktir ve düşük sıcaklıkla yapılması beklenebilir. Gerçekten bu gözlemlenmiştir ve bu Denklem (3.35)'te açıktır. Tabii ki sıcaklık göz ardı edilerek cüruf, güzel bir karışım ve ayrılma için sıvı olmalıdır. Bu, düşük sıcaklığın indirgenmemiş kromun miktarını hafifçe düşürdüğü Denklem 3.36'da ve

sıcaklığın etkisini göz ardı eden Denklem 3.37'deki istatistikî analiz sonucunda yansıtılmaktadır. Bir diğer anlamda, redüksiyon periyodu soğutma için kullanılmalıdır. Oksidasyondan sonraki banyo sıcaklığı genellikle refraktörün yumuşatma sıcaklığının üzerindedir ve bu sıcaklıklardaki maruz kalma sınırlanmadığı sürece şiddetli ocak yırtılması olacaktır. Çok büyük ocak uygulamalarında, yüksek kalitede oldukça çok miktarda soğuk hurda (genellikle net ağırlığının % 10 miktarı) metali soğutmak için redüksiyonun başında çeliğe eklenir. İhtiyaç olacağı önceden tahmin edilen düşük karbonlu ferrokromun önemli miktarı hem banyoyu soğutmak için hem de alaşımı eritmeye yönelik aşırı ısıyı kullanmak için bu noktada eklenir. Çelişkili bir durum olarak, güç genellikle cürufu ergitmek ve redüksiyonu başlatmak için gereklidir. Ocak sisteminin tüm ısı oranı işi yapmak için yeterli olabilirken, nispeten hareketsiz sistemdeki bu ısı transferi yavaş olur. Çoğu yoğruk çelik üretim uygulamalarında, redüksiyondan sonraki cüruf atılır. Denklem (3.35), (3.37) ve Şekil 3.20, cüruftaki kromun indirgendiği konsantrasyonları gösterirken, prosesteki cüruftaki krom yüzdesini mümkün olan en düşük seviyeye düşürerek en büyük ekonominin başarılması için bu denklemlerin uygulanmasına gerek yoktur. Gerçekten bunun tersi doğrudur. Bazik bir cürufun kazanımı kireç ilavesi gerektirir ki sırasıyla cüruf hacmi yükselir. Cüruftaki redükte edilmemiş kromun yüzdesi, cüruf hacmi yükselmesinden daha fazla oranda bazikliğin yükselmesiyle azalmadıkça, çok yüksek bazikli cürufu üretmek için kireç ilavesi kendi kendini bozabilir. Yüksek bazikli cüruf, kromun düşük konsantrasyonuna sahip olurken kromun daha yüksek konsantrasyonlu daha düşük baziklik seviyesinde redüksiyonun durdurulmasında daha fazla krom ağırlığı içerebilir. Cüruf redüksiyonunun bu tartışması, dekarbürasyondan sonra cüruftan okside edilmiş kromun uzaklaştırılması üzerine odaklanırken, böyle cürufların, kromla aynı zamanda indirgenen önemli miktarda okside edilmiş demir ve manganez içerdiğine dikkat edilmelidir(Bak. Şekil 3.9, Denklem 3.19). Cüruf redüksiyonu için eklenilen silisyum taşıyan redüksiyon elemanının miktarı hesaplanırken, cürufun demir ve manganez miktarlarının hesaba katılması bu nedenle önemli olur. Krom, demir, manganez, silisyum ve cüruf bazikliği arasındaki ilişki, yalnızca krom için diğerleriyle benzerdir ve (3.35)'ten (3.37)'ye kadar olan denklemler gibi geliştirilebilir. Ticari uygulamalar için bir rehber olarak çok faydalı olduğunu kanıtlayan genel bir ifade şudur;

$$\log(\%Cr+\%Mn+\%Fe)_{cüruf} = 1.100\cdot\log(\%Cr+\%Mn)_{metal} - 0.641\cdot\log\%Si_{metal} - 1.468\cdot\log V - 0.417 \quad (3.38)$$

Aksi takdirde, cüruf hacim - baziklik ilişkisi, yalnız krom için yukarıda açıklandığı gibi aynıdır ve aynı optimum baziklik aralığı uygulanır. Oksidasyon üzerine tartışmada olduğu gibi, sunulan veriler, elektrik ocağını vurgulamış ve BOF uygulamasını veya hızlı büyüyen azaltılmış basınç uygulamalarını göz ardı etmiştir. Çünkü yıllar önce geliştirilen temel veriler ark ocaklarına genellikle referans olmuştur. Yine oksidasyon tartışmasında olduğu gibi, açıklanan prensipler diğer birimlere uygulanmaktadır. Ticari uygulamalar üzerine yayınlanmış bilgiler, redüksiyon için silisyum kullanılmasını, üfleme sonrası soğutma ihtiyacını, BOF uygulamalarında cüruf-metal karışımının iyi olmasını vurgulamaktır. Uygulanan prensipler yukarıda anlatılanlardan farklı değildir. Düşürülmüş basınçlı dekarbürasyon işlemlerinde cüruf redüksiyonu (argon-oksijen veya vakum) önceden bahsedilenlere paralel gider. Böyle işlemlere özgü alternatif karıştırmanın metotlarının üstün cüruf-metal karışımını başarmasından dolayı tekrar ocaklama yapılmaktadır. Oksidasyondan sonra sıcaklık, işlemin doğasından dolayı düşük tutulacağından, soğutma istenmeyebilir. Diğer yandan cüruf bazikliği ve metaldeki silisyum ve krom konsantrasyonları ark ocağındaki redüksiyonu yaparken işlemi etkiler. Gerçekten, argon gazının neden olduğu mükemmel cüruf-metal teması sebebiyle elektrik ocağındaki cüruf redüksiyonuna göre, AOD veya VOD ünitesindeki cüruf redüksiyonu dengeye daha çok yaklaşır[8].

3.3.10. Fosforun giderilmesi

Paslanmaz çelik ergitme işleminde önemli bir gerçek fosforun atılamamasıdır. Bu durumun temelinde iki neden vardır. İlk neden önemli miktarda krom varlığıdır. Krom oksidasyonu, forfor oksidasyonundan daha büyük bir serbest enerji değişimine sahiptir. Diğer bir neden ise, paslanmaz ergitilmesinde ulaşılan yüksek sıcaklık seviyesidir. Bu gerçek, hurda ve alaşım seçimini etkiler ve normal sıcak metal kullanılsa bile BOF'ta paslanmaz çelik üretimi üzerinde olumsuz bir etki yapar. Düşük fosfor seviyesi isteyen paslanmaz çelikler için şunlar yapılmalıdır. Karbon çeliği hurdası ergitilmeli (eğer şartlar gerektirirse nikel) ve fosfor bu banyodan

uzaklaştırılmalıdır. Son cüruf atılır ve o zaman kromlu alaşıma ulaşılır. Böyle bir alaşım yüksek karbonlu ferrokrom veya düşük karbonlu FeCr olabilir[8].

3.3.11. Kükürtün giderilmesi

Paslanmaz çeliklerden kükürtün giderilmesinde temel ilkeler aşağıdaki faktörlere bağlılığı gerektirir:

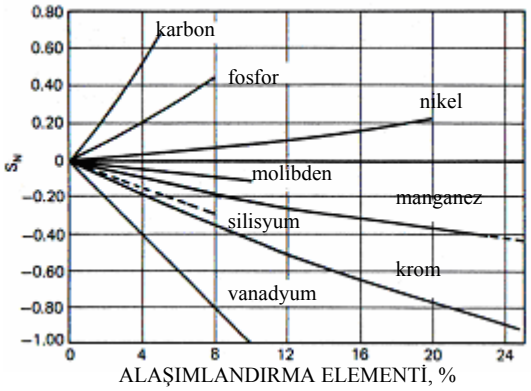
1- Bazik bir cüruf
2- Cüruf içinde düşük oksijen miktarı
3- Deokside edilmiş banyo. Aksi takdirde cüruftaki oksit miktarı düşük tutulmaz.
4- Sıvı cüruf
5- Fluorspar, kalsiyum - silisyum, alüminyum gibi malzemelerin kullanımı(cüruf akışkanlığı üzerinde etkileri sayesinde kükürtün giderilmesine yardımcı olmaları için)
6- Cüruf ve metalin tam karışımı

Kural olarak, kireç-silika cürufu paslanmaz çeliklerde kullanılır. Zaman zaman cüruf, ezilmiş Fe Si veya Ca Si ile işlem yapılarak deokside olmuş durumda tutulur. Çok düşük kükürt gerekliyse ve analiz veya ürün, alüminyum deoksidasyonunun tolere edilebildiği cinsten ise o zaman alüminyum örtülü cüruf kullanılır. Çoğu paslanmaz türlerinin düşük karbon oranı nedeniyle karbonlu cüruf nadiren kullanılır. Argon-oksijen işleminin desülfürize işlemi için özel yetenekleri vardır. Yukarıda bahsedilen altı faktörün hepsi elde edilebilir. Özellikle, gazla çalkalama ile üretilen cüruf ve metal karışımı tamdır. Argon oksijen potasında, ısı, sülfürü % 0,03'ten % 0,01'den daha düşük seviyelere desülfirize edebilir. Maalesef böyle çalkalama ve tam cüruf karışımı hava ergitilmeli uygulamalarda nadiren olur[8].

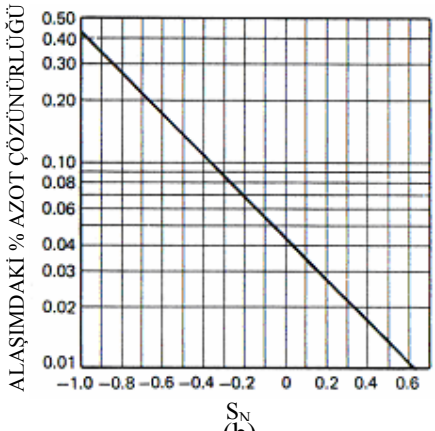
3.3.12. Alaşımların eklenmesi

Paslanmaz çeliklere alaşım eklemeleri yapmak birkaç beklenmedik problemle karşı karşıya bırakır. Büyük miktarlarda ilaveler olmadıkça, bu alaşımlar banyoyu soğutmak için yeterlidir ve kolayca çözünebilir. Ferrocolumbiyum'un ise yüksek erime noktası nedeniyle çözülmesi yavaş olur. Diğer bir istisna nitrojendir. Alaşım oranına bağlı olarak, paslanmaz çeliklerin sıvı haldeki nitrojen için sınırlı

çözünürlüğü vardır. Nikel ve karbon nitrojen çözünürlüğünü azaltırken, krom ve manganez gibi elementler artırırlar. Çözünürlük seviyesi Şekil 3.21 vasıtasıyla hesaplanabilir.



(a)



(b)

Şekil 3.21: Paslanmaz çeliklerde azot çözünürlüğünün tahmini sınırı için metod. (a) alaşım elementlerinin bir fonksiyonu olarak 1600°C'de demirdeki azotun çözünürlük indeksi S_N, (b) 1 Atm azot basıncı ve 1600°C'de çelik alaşımında % N çözünürlüğüne S_N'in[1] çevrilmesi için diyagram[8].

[1]:Yukarıdaki grafiklerde (Şekil 3.21) S_N, azot çözünürlük indeksi, azotun etkinlik katsayısının, f_N, logaritmasıdır. Verilen bir çelik bileşiminde azot çözünürlük sınırını hesaplamak amacıyla, azot çözünürlük indeksini tespit etmek için Şekil 3.21(a)'yı kulanın. S_N=0 hattı üzerindeki elementler, N çözünürlüğünü düşürür ve N çözünürlüğünü artıran hattın altında olan elementlerden ayrı işlem yapılır. Her bir element grubu için yataya daha yakın hatla başlayın. İlk olarak S_N'nin bir değeri alaşımda mevcut molibden yüzdesi için molibden hattının üzerinde bulunur. Yatay olarak manganez hattına sola doğru hareket ederek, aynı S_N değerine sahip olan % Mn tespit edilir. Buna gerçek % Mn eklenir ve bu toplam için S_N değeri Mn hattı üzerinde bulunur. Tekrar yatay olarak silisyum hatına hareket edin. % Si eşdeğerini bulun ve gerçek % Si 'a bunu ekleyin ve Si hattı üzerinde yeni bir S_N bulun. Bu adımları son S_N'ye(negatif olan) sola doğru hareket ederek tekrarlayın. Bu işlem nikelden başlayarak ve fosfor ve karbona hareket ederek S_N=0 hattının üzerindeki element üzerinde benzer şekilde uygulanır. Bir S_N değeri tespit edilir(bu elementler için pozitif olan). Cebirsel olarak S_N'nin iki değeri toplanır ve bundan sonra Şekil 3.21(b)'den %N azot çözünürlük limiti tespit edilir[8].

Hava ergitmeli uygulamalarda, azot ya Cr-N alaşımı yada Mn-N alaşımı olarak eklenir. Azot eklendiğinde, kazanımının yoğunluğunu ve seviyesini artırmak için çeşitli tedbirlere uyulur. Çeliğin kompozisyonu, spesifikasyonun nitrojen çözünürlüğünü artıran bu elementlere izin verdiği kadar zengin tutulur. Aktif karıştırma, ekleme noktasında nitrojenin segregasyonunu önlemek için kullanılır. Sıcaklığın kontrolü de önemlidir. Düşük sıcaklık çözünürlüğü ve dolayısıyla nitrojen geri alınmasını arttırır. Argon-oksijen uygulamalarında, nitrojen gaz olarak tüyerler vasıtasıyla ilave edilebilir. Gaz ilavesi periyotlar halinde yapılır[8].

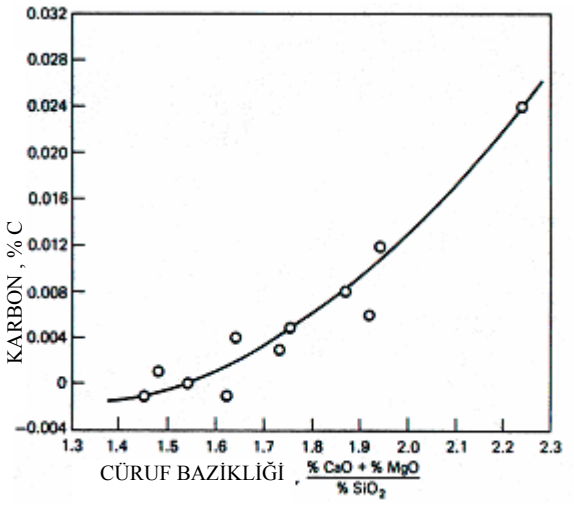
3.3.13. Ekstra düşük karbon seviyesi meydana getirme

Hava ergitmeli uygulamalarda, % 0,03 veya daha az karbonlu paslanmaz çeliklerin üretimi özel dikkat gerektirir. Şekil 3.6 gösteriyor ki % 0,02 ila % 0,025 kadar az karbon seviyelerinin elde edilmesi (Maksimum % 0,03 oranına ulaşmak için) çok yüksek sıcaklık ya da düşük bir krom oranı gerektirir. Yüksek sıcaklığa ulaşma çabası cüruf üretimi ve yoğunluğu, refrakter örtüsü gibi komplikasyonlar doğurur. Sonuç olarak, çoğu çelik üreticisi çok yada az yeni malzeme uygulamasını benimsemişlerdir. Örneğin dekarbürasyondan önce az krom çıkaran malzemeleri yüklerler. Bu uygulamalarda nikele ilave olarak karbon çelik hurdaların şarjı ergitilir ve istenilen seviyeye dekarbürize edilir. Bazı çelik üreticileri kendi uygulamalarında az miktarda paslanmaz hurda kullanırlar. Fakat miktarı sınırlıdır ve kromdan daha fazla nikel ihtiyacı ile belirlenir.

Dekarbürasyondan sonrası farklı uygulamalar yapılabilir. Bazı durumlarda silisyumla cüruf redüksiyonu ve kısmen durmadan sonra da düşük karbonlu FeCr ilavesi (istenen özelliğe getirmek için yeterlidir) yapılır. Genellikle, ocağın dibindeki donma ihtimalini minimize etmek için, krom üç veya dört partide ilave edilir. Bütün gerekli malzemenin ilavesi olduğunda, ısı kesilir ve normal şekilde bitirilir. Bu uygulamada yüksek silisyum, düşük karbonlu ferrokrom tercih edilir. Eğer yoksa, FeSi, ferrokromdan önce veya beraber ilave edilebilir. Bu tür uygulamaların kromun korumasını artırdığı bulunmuştur. Bu yüksek FeO'li cürufun, okside olma potansiyeline karşı kromu tamponlar. Yukarıdaki uygulamaya diğer alternatif ilk seferdeki kromla banyoya tatmin edici miktarda silisyum ilave etmektir. Daha

sonraki grup krom ilave edilirken, banyoya oksijen üflenir. Silisyumun oksidasyonu tarafından meydana gelen ısı, krom ilavesinin hızlı ergimesine sebep olur. Bu uygulama kromun ergitilmesi için güç kullanımını minimize eder ve sonuç olarak kasıtlı olmayan elektrot batırılmalarından kaynaklı karbon kapmasına engel olur. % 0,030 karbonlu cüruflara gelince, karbon kapma ihtimali çok bazik olan cürufla artar. Bunun kanıtı Şekil 3.22'de gösterilmektedir. Sonuç olarak, hava ergitmeli % 0,030 karbonlu çeliklerdeki cüruflar 1:1 baziklik oranına doğru eğilimlidir.

Ekstra düşük karbonlu çelik üretmek son derece yüksek dikkat gerektirir. Çünkü çok küçük bir karbon kapma (ton başına 0,045 kg kadar düşük karbon) çok fazla kayıp ısıya sebep olabilir. Başarılı üretim küçük detaylara oldukça çok dikkat ister. Hiç işlenmemiş veya işlem görmemiş alaşımlarla başlamak ısı açısından pahalıya gelir. Standart dışı çelikler, halen geleneksel paslanmaz çelikler olarak satılabilirken, bu şekilde yapmak , % 0,03 C seviyesinde üretmek için ilave masraf gerektirir. Hava ergitmeli işlemlerde % 0,030 C seviyelerinde üretim problemleri, ekstra düşük karbon türlerinin argon-oksijen üretimine adapte edilen ilk paslanmaz çelikler arasında olması gibidir. Burada biraz ekstra üfleme gerekirken, uygulama normal karbon türleri üretiminin aynısıdır ve son bileşime ulaşma kararlılığı mükemmeldir[8].



Şekil 3.22: Cüruf bazikliğinden etkilenen paslanmaz çelik banyosundaki karbon yükselmesi[8].

3.3.14. Asitle paslanmaz çelik uygulaması

Paslanmaz çeliklerin küçük bir kısmı asit uygulaması ile üretilir. Genellikle bu tip uygulama temel ürünün karbon çeliği olduğu dökümhanelerde yapılır. Yeterli tonajda paslanmaz çelik miktarı ilave edildiğinde, bazik cüruf uygulaması kullanılır. Silikanın merkezindeki erimedeki, oksidasyon uygulaması ve sonuçları, bazik uygulamada olduğundan farklı değildir. Şekil 3.18-20'de gösterildiği üzere cüruftan etkin krom redüksiyonu nispeten yüksek baziklik gerektirir. Tabii olarak, silika örtüsü üzerinde yırtılma olmaksızın bunun başarılması mümkün değildir. Bu sebeple, küçük bir miktar krom kazanıldığında okside olur ve sonucu olarak asit operasyonlarının maliyeti yüksektir.

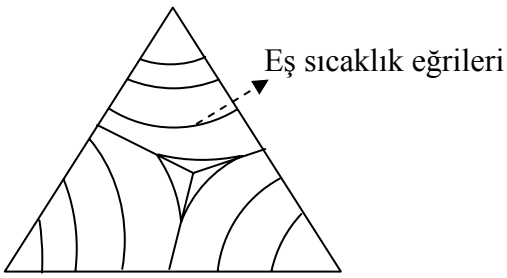
Cüruf redüksiyonunda silisyumdan daha fazla alüminyum elde etmek tabii ki mümkündür fakat bu uygulama oldukça masraflıdır, arzu edilmeyen bazı silisyum redüksiyonuna sebep olur ve istenmeyen yüksek alüminyum artığına yol açabilir[8].

BÖLÜM 4. OSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİKLERİN KATILAŞMASI

Üçlü denge diyagramlarında kristalleşmenin izlediği yolu saptayabilmek için sınır çizgilerini, eşdeğer sıcaklık eğrilerini ve kristalleşen fazların bileşimlerini bilmek gerekir.

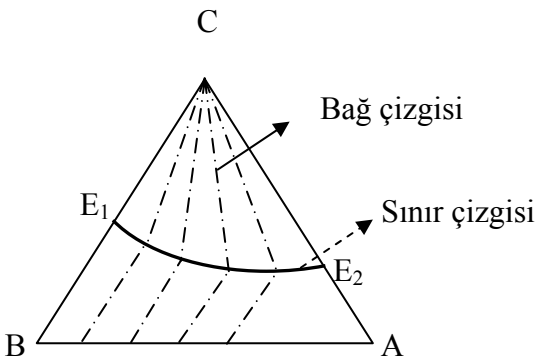
Fazların bileşim bakımından değişken olmadığı ve katı çözelti içermeyen sistemlerde, bir bileşiğin ilk kristalleşme bölgesindeki bir karışımın kristalleşme eğrisi, sınır çizgisine kadar uzanan düz bir doğrudan ibarettir. Bu düz doğru ilk kristalleşme bölgesini temsil eden kimyasal bileşik ile söz konusu karışımın uzantısından oluşur[9].

Şekil 4.1'de bir üçlü denge diyagramı üzerinde eş sıcaklık eğrileri gösterilmektedir. Üçlü denge diyagramlarında esas olarak likidüs yüzeyinin eş sıcaklık eğrilerini gösterilirler ve dolu çizgiler olarak belirtilirler. Kesikli çizgiler ise eş sıcaklık solidüs eğrilerini belirtmektedir.



Şekil 4.1: Herhangi bir ara kimyasal bileşik içermeyen üçlü denge diyagramı kesiti.

Şekil 4.2'de gösterildiği gibi katı çözelti içeren üçlü sistemlerde, katı çözeltinin ilk kristalleşme bölgesi içinde bulunan kristalleşme eğrisi düz bir doğru değildir; çünkü kristalleşme ilerledikçe, ilk fazın bileşimi Fe-Cr-Ni sisteminde olduğu gibi devamlı bir şekilde değişmektedir.



Şekil 4.2: Katı çözelti içeren üçlü sistemler

Katı çözelti içeren üçlü denge diyagramlarında kristalleşme eğrisinin durumunu saptayabilmek için, eşdeğer sıcaklık eğrileri üzerindeki birçok nokta için sınır çizgilerinin, eşdeğer sıcaklık eğrilerinin ve bağ çizgilerinin durumunu bilmek gerekir.(Bağ çizgilerinin deneysel olarak belirlenmesi gerekir çünkü bunlar, kuramsal olarak belirlenemezler)

İkili veya üçlü kimyasal bileşikler içermeyen basit bir üçlü denge diyagramı yukarıda verilmiştir(Şekil 4.2). Bu sistemde, sürekli katı çözelti oluşturan AB ikili denge diyagramı ile E_1 ve E_2 ötektiklerini içeren BC ve AC basit ikili denge diyagramları mevcuttur.

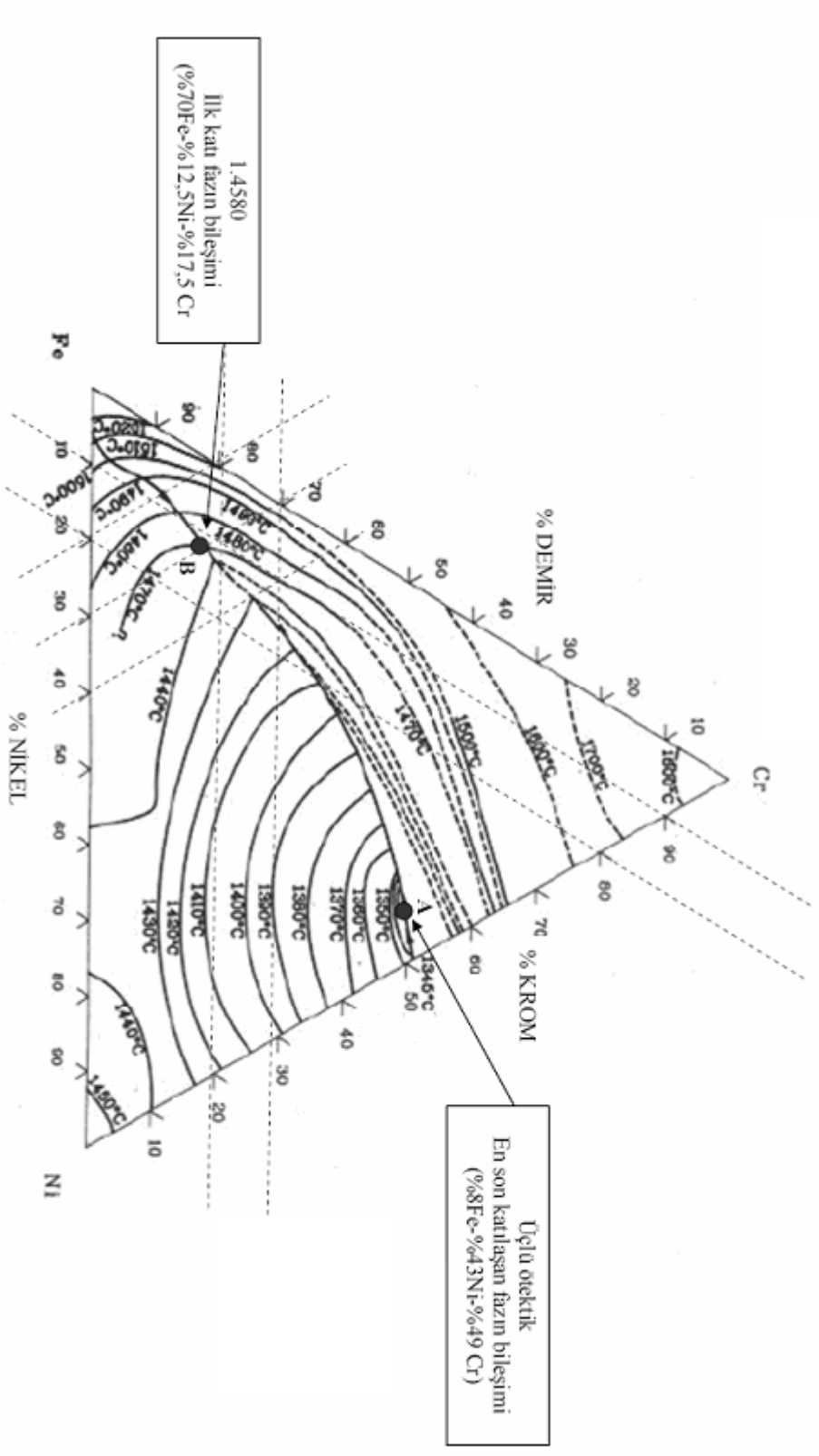
Bu üçlü denge sisteminde, E_1-E_2 sınır çizgisine kadar oluşan ilk kristal bu ikili katı çözeltidir. Sınır çizgisi üzerindeki herhangi nokta, T sıcaklığında (sıcaklık eş sıcaklık eğrilerinden bulunur) A katı çözeltisi (bağ çizgisinin üçgeni kestiği nokta) ve C ile denge halinde bulunan sıvının bileşimini belirtmektedir.

Fe-Cr-Ni Sisteminde(Şekil 4.3)

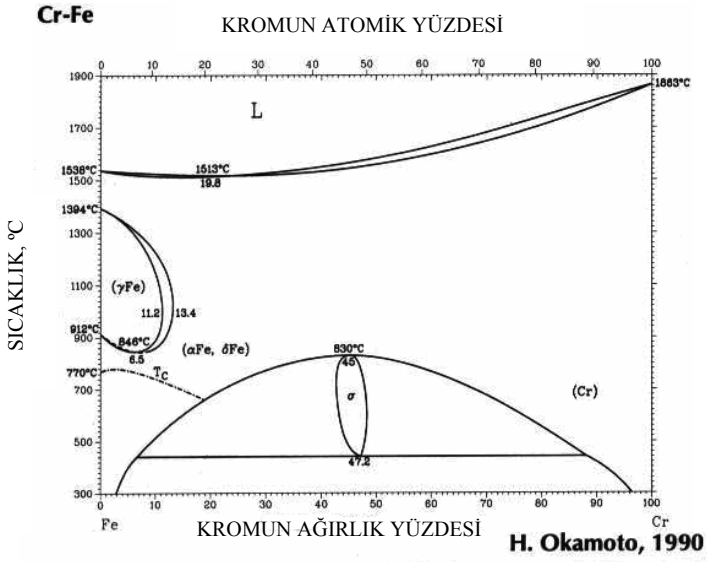
- Cr-Ni arasında (%53 Cr - %47Ni) bileşiminde ve 1345^{o}C'de ikili ötektik
- Fe-Ni arasında (% 96 Fe - %4Ni) bileşiminde ve 1514^{o}C'de ikili peritektik
- Cr-Fe arasında herhangi ikili ötektik veya peritektik bulunmamaktadır
- (%8 Fe - %43Ni - %49 Cr) bileşiminde ve 1330^{o}C'de üçlü ötektik (A noktası) bulunmaktadır.

(%70 Fe - %12,5Ni - %17,5 Cr) bileşiminde ve 1470^{o}C'de (B noktası-1.4580'nin kimyasal bileşimi) ilk katı kristaller oluşmaktadır. 1330^{o}C ve üçlü ötektik bileşimine ulaşıncaya kadar sınır çizgisi boyunca katılaşma devam etmektedir. Sınır çizgisinin alt kısmında ilk katılaşan kristaller Fe-Ni, üst kısmında Fe-Cr bazlı olacaktır.

Şekil 4.4, 4.5, 4.6'daki ikili denge diyagramları elementlerin birbiriyle olan ilişkilerinin detaylandırılması açısından verilmiştir.

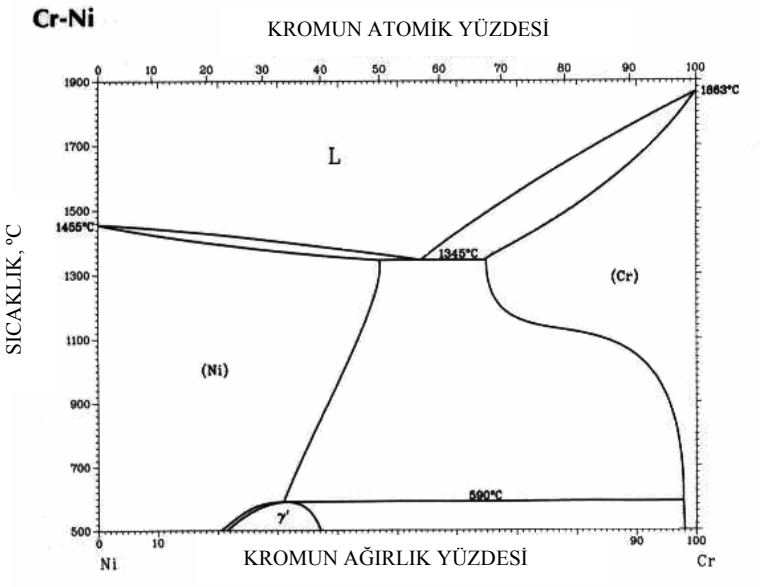


Şekil 4.3: Cr-Fe-Ni denge diyagramı(likidüs gösterimi)[10].



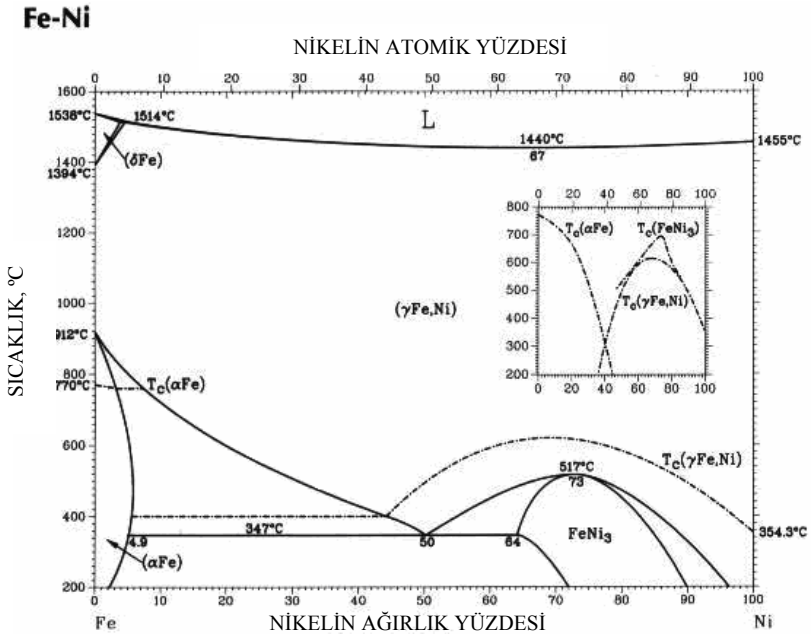
FAZ	BİLEŞİM, % Cr	PEARSON SEMBOLÜ	ARALIK GRUBU
(αFe,Cr)	0 to 100	*cI*2	$Im\bar{3}m$
(γFe)	0 to 11.2	*cF*4	$Fm\bar{3}m$
σ	42.7 to 48.2	*tP*30	$P4_2/mnm$

Şekil 4.4: Cr-Fe ikili denge diyagramı[10].



FAZ	BİLEŞİM, % Cr	PEARSON SEMBOLÜ	ARALIK GRUBU
(Ni)	0 to 47.0	*cF*4	$Fm\bar{3}m$
Ni_2Cr or γ′	21 to 37	*oI*6	*Immm*
(Cr)	65 to 100	*cI*2	$Im\bar{3}m$
Metastable phases			
σ	~28	*tP*30	$P4_2/mnm$
δ	100	*cP*8	$Pm\bar{3}m$

Şekil 4.5: Cr-Ni ikili denge diyagramı[10].



L.J. Swartzendruber, V.P. Itkin, and C.B. Alcock, 1992

FAZ	BİLEŞİM, % Cr	PEARSON SEMBOLÜ	ARALIK GRUBU
(δFe)	0 to 3.7	*cI*2	$Im\bar{3}m$
(γFe, Ni)	0 to 100	*cF*4	$Fm\bar{3}m$
(αFe)	0 to 5.8	*cI*2	$Im\bar{3}m$
Fe_3Ni(a)	26	*cP*4	$Pm\bar{3}m$
FeNi(a)	51	*tP*2	*P*4/*mmm*
$FeNi_3$	64 to ~90	*cP*4	$Pm\bar{3}m$

(a) Metastable

Şekil 4.6: Fe-Ni ikili denge diyagramı[10].

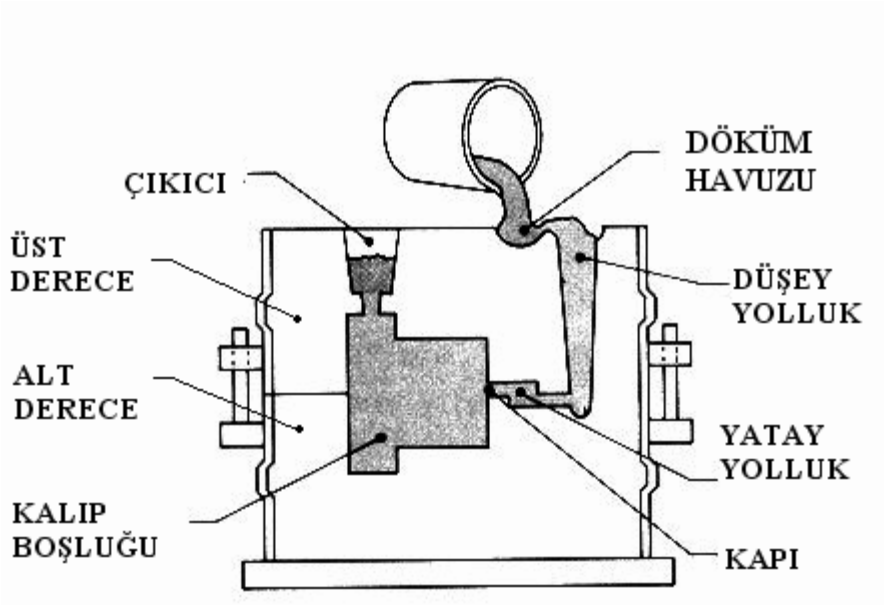
BÖLÜM 5. KUM KALIBA DÖKÜM

Kum kalıba döküm en çok kullanılan yöntemdir. Çok farklı büyüklükteki parçalara uygulanışı ve kalıplama maliyetinin az oluşu tercih nedenlerinin başında gelir. Kum kalıba döküm yöntemi kullanılan kalıbın cinsine göre değişik gruplara ayrılabilir. Bunların başlıcaları: yaş kum kalıba döküm, kuru kum kalıba döküm, tamamen maçaların bir araya getirilmesiyle oluşturulan maça kalıba döküm, kabuk kalıba (shell mold) döküm, gaz sertleştiricili silikat yöntemi olarak bilinen CO_2 yöntemi ile hazırlanan kalıba döküm, havada sertleşen Air-Set kalıplara döküm yöntemleridir[11].

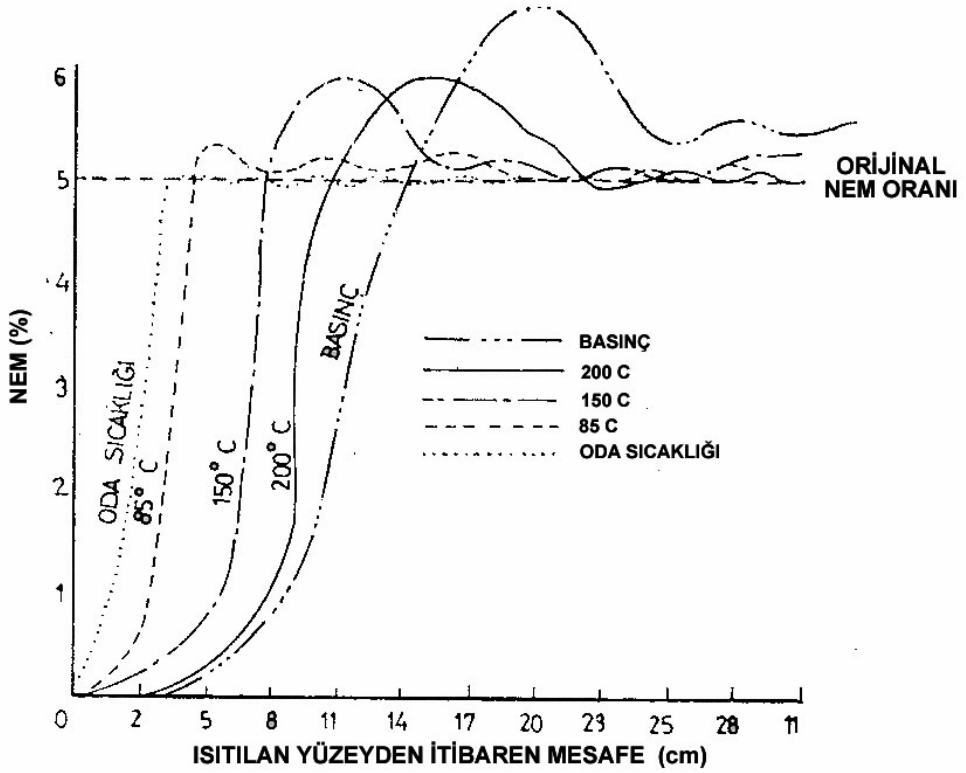
5.1. Kuru Kum kalıba Döküm

Yaş kum ile hazırlanan kalıp, fırın içinde 150-350°C sıcaklığa ısıtılmış hava ile kurutularak dayanım kazanır. Bileşimdeki kilin tüm suyunu kaybetmemesi için 400°C'nin üzerine çıkılmamalıdır. Aksi halde kilin bağlayıcılık özelliği azalacağından dayanım düşer[12]. Genellikle kalıp boşluğu yüzeyine püskürtülen veya sıvanan karışım, kalıba kurutma sonrası daha yüksek sertlik ve refrakterlik özelliği sağlar. Kurutmada kaybedilen zaman başlıca dezavantajı teşkil eder. Kalıp boşluğu yüzeyinin 2-2,5cm. derinliğine kadar kurutulması ile hazırlanan kabuk kurutulmuş (skindried) kalıplar, kuru kum kalıp yönteminin bir başka türü olmaktadır.

Kuru kum kalıplarda serbest nem buharı olmadığından kalıp havalandırılması problemi çok azalmaktadır. Daha düşük gerginlikli kumların kullanılabilmesi, bu yöntemle daha iyi döküm yüzeyi elde etmek imkânı sağlar. Yaş kum kalıp yöntemine kıyasla, nem kontrolü daha az kritiktir. Ayrıca kalıbın dökümden önce bir müddet beklemesi, yaş kum kalıplarda olduğu gibi kuruma ve yüzeyin gevrekleşmesi gibi sorunlara yol açmaz. Basit bir kuru kum kalıba döküm tasarımı Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1: Kuru kum kalıba dökümün basit bir tasarımı[11].



Şekil 5.2: Kurutma sıcaklığının nem dağılımına etkisi[11].

Kurutma işlemi 400°C nin üstünde yapıldığında bağlanmış suyun kaybı, killerin dayanım özellikleri üzerinde yıkıcı bir etki yapacaktır. Dolayısıyla bu üst sınırın kesinlikle aşılmaması gerekir.

Yüzey kurutmada, ısıtma esnasında buharlaşan nem, kum içinde her yönde yayılabileceğinden, kurutma kendi kendine havada değil fakat bir ısı kaynağı ile yapıldığında, sıcaklık artışına paralel olarak önamli oranda bölgesel nem konsantrasyonu meydana gelebilir. Şekil 5.2'deki eğriler değişik sıcaklıklardaki kurutma işleminden sonraki nem dağılımını göstermektedir.

Oda sıcaklığında nem yalnız kurutulan yüzeyden dışarı çıkar, oysa daha yüksek sıcaklıklarda nemin hareketi her iki yönde olmakta kondansasyon bölgeleri meydana gelmektedir. Bu bölgelerde nem oranının orijinal değerinin %60 üzerinde bir değere ulaşabildiği gösterilmiştir. Dolayısı ile bu tür kısmen kurutulmuş kalıplarda, vakit kaybetmeden döküme geçmek gereklidir.

Yüzey kurutma işlemi hamlaçlar, ısıtıcı lambalar veya elektrikli ısıtıcı elemanlarla yapılabilir. Havadan ve kurutulmamış kısımlardan tekrar nem kapmak kurutulma işleminden sonraki ilk 24 saat içinde (yaklaşık olarak %0,5-0,8 oranında) meydana gelir. Nemdeki bu yükseliş dayanımda bir azalmaya neden olmakla beraber bu durum çok kısa süreli bir ısıtmayla giderilebilir.

Kuru kum kalıplara döküm yönteminin başlıca üstünlükleri[12]:

- Dayanımı ve metal erozyonuna karşı dayanıklılığı vakumdan daha yüksektir.

- Taşınırken bozulma tehlikesi daha azdır.

- Yaş kum kalıplardaki gibi kalıplama sırasında nem miktarının kontrolü kritik değildir.

- Döküm sırasında buhar oluşmayacağından, buna bağlı olarak ortaya çıkan döküm kusurları söz konusu değildir.

- Gaz geçirgenliği daha iyidir.

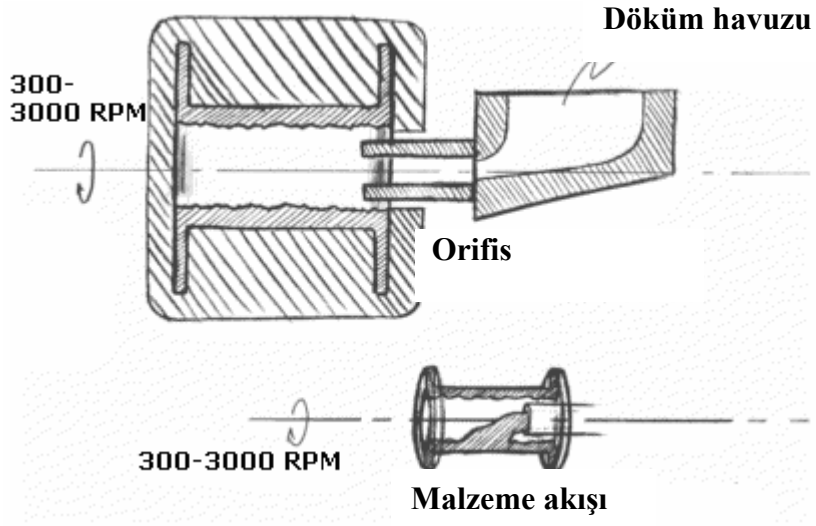
- Kalıp havalandırması problemi çok azdır.

- Daha düşük geçirgenlikli kumların kullanılabilmesi sayesinde daha az yüzey pürüzlülüğü sağlanabilir.

Yöntemin sakıncası ise kurutma işleminin kalıp hazırlama süresini uzatması ve maliyeti arttırmasıdır.

BÖLÜM 6. SAVURMA DÖKÜM

Döküm parçalarının üretiminde karşılaşılan en büyük zorluk, metalin katılaşıp soğurken büzülmesinden meydana gelen boşluklardır; bunları gidermek için basınç kullanma düşüncesi bir anlamda savurma döküm yöntemine yol açmıştır. Savurma döküm, dönme yoluyla sıvı metale basıncın uygulandığı döküm yöntemi olarak da tarif edilebilir. Prensip olarak savurma döküm yöntemi, silindirik şekilli parça dökmek için, sıvı metalin kalıp içine merkezkaç kuvvetten yararlanarak gönderilmesi esasına dayanır. Kalıp ekseni düşey, yatay veya eğik olabilir[11]. Şekil 6.1'de basit bir savurma döküm yöntemi verilmiştir.



Şekil 6.1: Savurma döküm.

Savurma dökümde yöntemin belli başlı avantajları şunlardır:

a)Düşük yoğunluklu metalik olmayan enklüzyonlar iç yüzeye doğru taşınacağından, basit bir talaş kaldırma işlemi ile temiz bir döküm elde edilebilir.

b)Yöntem oldukça yüksek bir döküm basıncı sağladığından ve dolayısıyla iyi beslenme nedeniyle dökümün sağlamlık derecesi yüksektir.

c)Sıvı metalin kalıba yüksek hızla beslenebilmesi döküm sıcaklığının daha düşük tutulmasına imkân vermektedir. Düşük döküm sıcaklığı ise gaz absorbsiyonunu azaltmakta ve tane boyutunun küçülmesine neden olmaktadır.

d)Boru ve bunun gibi parçalar maça kullanılmadan dökülebilir.

e)Gözeneksiz ve temiz bir içyapı elde edildiğinden, bu yöntemle dökülen malzemenin mekanik özellikleri diğer yöntemlerdekinden daha üstündür.

f)Parça toleransları dar, yüzeyleri kalitelidir.

g)Yolluk sistemi olmadığından, hurdaya atılan malzeme çok azdır.

h)Kalıbın ince cidarlı bölümleri kolaylıkla dolar.

ı)Erimiş metali besleme hızı yüksek olduğundan, döküm sıcaklığı düşük seçilebilir.

Savurma dökümün dezavantajları ise;

a)Dökülebilen parça biçimleri sınırlıdır. Döküm makinesi yüksek bir yatırım gerektirir.

b)Yoğunlukları farklı olan bileşenler içeren alaşımlarda ağırlık segregasyonu görülebilir.

Savurma dökümde ilk yatırım masrafları nispeten yüksektir; dökümler şekil ve boyut bakımından sınırlıdır, genellikle belli aralıklarda az miktarda sıvı metal gerekir, bu da bekletme fırınlarını gerektirir ve nihayet ergime sıcaklıkları ve özgül ağırlıkları çok farklı metallerin alaşımları, katılaşmada tabaklaşma nedeniyle, zor dökülürler.

Bilindiği gibi bir cismin üzerine etki eden merkezkaç kuvvet, dönme yarıçapı ve dönme hızının karesi ile orantılıdır.

$$Fc=m \cdot r \cdot w^2=m \cdot v^2 / r \quad [13] \qquad (6.1)$$

Burada

Fc=Merkezkaç kuvvet (Newton)

m=Dönen cismin kütlesi (kg)

r=Dönme yarıçapı (m)

w=Açısal hız (sn^{-1})

V=Çevresel hız ($m.sn^{-1}$)

Aynı kütle üzerinde yerçekimi kuvveti ise;

$$Fg=m.g \text{ dir.} \quad (6.2)$$

g= yerçekimi ivmesi (m/sn^2)

Dolayısıyla normal yerçekimi kuvvetinin dönme nedeniyle çarpıldığı faktör:

$$G=Fc/Fg=r \cdot w^2/g \quad (6.3)$$

olacaktır.
Daha uygun bir hız birimi olan (N=devir/dakika) cinsinden ifade edildiğinde

$$Gfaktörü= (r/g) (\pi/30)^2 \cdot N^2=0{,}11r. N^2 / g \quad (6.4)$$

veya

$$N=(G \cdot g / 0{,}001 \cdot r)^{1/2}=29.9 (G/r)^{1/2}=42.3 (G/D)^{1/2} \text{ dir.} \quad (6.5)$$

D=Dönme çapıdır.(m)

Dönme çapı, hızı ve merkezkaç kuvvet arasındaki ilişki abaklar halinde verilmektedir. İstenen merkezkaç kuvvetin mertebesine göre hız seçimi bu abaklar yardımıyla yapılır. Gerekli kuvvetin seçimi için standart bir kriter yoktur. Ancak bazı araştırmalara göre minimum sınırın 3-4.5 G mertebesinde olduğu ileri sürülmüştür. Hemen belirtmek gerekir ki, yöntemin bütün avantajlarından yararlanmak için, uygulamada çok daha yüksek kuvvetler kullanılmaktadır. Örneğin dökme demir boru dökümünden optimum değer 80–160 G arasında olmaktadır. 80 G den az akselerasyon sağlayan hızlarda döküm yapıldığında türbülans oluşması söz konusudur. 160 G ye tekabül eden hızlardan daha yüksek hızlarda ise kalıp ömrünün azalması söz konusudur. Bir genelleme olarak gerçek savurma döküm uygulamaları için 60 – 80 G, yarı savurma döküm için 15 – 30 G değer aralıkları verilebilir.

6.1. Katılaşma ve Besleme

Sağlam bir döküm elde etmede merkezkaç kuvvetin verimi, katılaşmanın kontrol altında tutulmasına bağlıdır; bu ise kullanılan yöntem ve döküm boyutları ile doğrudan ilişkilidir. Gerek metal kalıp cidarlarından oluşan oldukça belirli sıcaklık gradyanı, gerekse basınç altındaki sıvı metalin besleyici görevi, yönlenmiş katılaşmayı ve sağlam dökümü sağlayan ideal şartlar görünümündedir. Bir diğer önemli faktör döküm uzunluğunun çapına olan oranıdır; bu oranın büyük oluşu iç boşluktan radyasyon ve konveksiyonla ısı kaybını azaltıcı etki gösterir ve % 100 döküm verimine yaklaşılabilir. Dökümün kalınlığı arttıkça veya boy/çap oranı azaldıkça radyal sıcaklık grandyanları daha az belirgin konuma geçerler, ısı kaybı fazlalaşır ve yönlenmiş katılaşma bozulabilir; bunun sonucunda iç cidarları, iç poroziteye sahip bir tabaka içeren dökümler elde edilir ve giderilmesi için talaş kaldırma işlemleri gerekir. Bir genelleme olarak boy / çap oranı 15 ve yukarı olanlar için bu durumun söz konusu olmayacağı söylenebilir.

Merkezkaç kuvvetin bir diğer etkisi de, metalik olmayan enklüzyonların dönme eksenine göre birikme eğilimlerini oluşturmasıdır. Bu husus elde edilen dökümün enklüzyonsuz olmasında büyük rol oynar. Benzer şekilde, döküm içindeki basınç grandyanı nedeniyle çözülmüş gazların habbeler haline geçmesi daha çok iç cidar bölgesinde olabilmekte ve buradan gazlar kolayca döküm dışına kaçabilmektedir. Savurma döküm yönteminde, “Gerçek Savurma Döküm” “Yarı savurma döküm” ve “Savurmalı Döküm” uygulamaları vardır[11].

6.2. Gerçek Savurma Döküm

Bu uygulamada, metal akıtılır ve katılaşırken yatay veya düşey konumda bulunan silindirik kalıp kendi ekseni etrafında döner. Merkezkaç kuvvet döküm parçasının iç çapını oluşturacağından, maça kullanılmadan içi boş silindirik parçalar elde edilebilir, keza merkezkaç kuvvetin yarattığı basınç döküm parçasının et kalınlığının her yerde eşit olmasını sağlar. İç çap akıtılan sıvı metal hacmine bağlıdır. Gerçek

savurma döküm, dönme ekseninin durumuna göre “Yatay eksenli” ve “Düşey eksenli” olmak üzere iki gruba ayrılır.

Yatay eksenli gerçek savurma dökümde dış yüzey her zaman silindirik olmayabilir; dört köşeli, altı köşeli veya buna benzer diğer profillere sahip olabilir; ancak dış şekil ne olursa olsun iç boşluk bir silindirdir. Bu yöntemle, içi boş pervane şaftları, silah namluları, çeşitli tip borular dökülür. De Lavaud tipi savurma döküm makinesi yatay eksenli gerçek savurma döküm makinelerine örnektir.

Kalıplar, metal (dökme demir) olabildiği gibi, kum, grafit veya diğer bir refrakter malzemeden olabilir. Genellikle harcanan kalıplar büyük ve uzun dökümler, özel şekilli dökümler ve az sayıda üretilen dökümler için kullanılır. Kalıp iç yüzeyi arttıkça katılaşmanın başlamasından önce kalıbın sıvı metalle kaplanması zorlaşır. Kum vb. kalıplar sıvı metali, metal kalıplar kadar hızlı soğutmadıklarından özellikle uzun ve büyük dökümler bu tür kalıplarda üretilirler. Aynı parçadan çok sayıda üretmek (çelik kalıplar 1000 ila 10.000 döküm için kullanılabilir) ve dökümde ince taneli yapı, dolayısıyla hızlı soğuma istendiğinde metal kalıp kullanılır.

Düşey eksenli gerçek savurma döküm yönteminde ise sistem daha basit olup, gereken yalnız herhangi bir kalıbın bağlanabileceği uygun hızda dönebilen bir tabladır. Bu yöntem daha çok çapın uzunluktan büyük olduğu dökümlerde kullanılır. Kalıba giren metalle prensip olarak merkezkaç kuvvet ve yerçekimi beraberce etkir; bundan dolayı oluşacak iç boşluk silindir yerine daha çok paraboloiddir. Ancak yüksek döndürme hızlarında bu paraboloit giderek silindir şekline yaklaşır. Düşey eksenli makineler gerek metalin kolay akıtılması gerekse dökümün kalıptan daha kolay çıkarılması nedeniyle daha kullanışlıdır. Bu makineler için tercih edilen döndürme hızları kaba bir yaklaşımla yerçekimi ivmesinin 100 katı mertebesinde bir merkezkaç kuvvet oluşturacak kadar olmalıdır; en uygun hız değeri deneyle bulunur. Kalıp içine metal akıtılırken sıvı hareketinin en az olduğu kalıp dibinin ortasına doğru yöneltilir; sıvı metal gerekli ivmeyi kazanıncaya kadar kalıbın dibinde kalır. Gerçek savurma döküm, genellikle her çeşit metal veya alaşımla yapılabilir, en çok dökme demir ve çelik boru yapımında kullanılır. Çelik boruların bu yöntemle elde

edilişi diğer yöntemlere kıyasla daha ekonomik olmaktadır. Savurma döküm yöntemi ile üretilen pervane şaftları, basınç silindirleri, vb. parçalar dövme ile üretilen benzerleriyle ayın özelliklere sahip hatta bazen daha üstün olabilmektedirler. Beslemede zorluk gösteren bir çok malzeme savurma döküm yöntemiyle kolayca şekillenebilmektedir. Ancak özellikle çelik dökümünde bazı sınırlayıcı faktörler söz konusudur. Bunların başında soğutma problemi gelir; zira çelik dökümünde açığa çıkan ısı miktarı yüksektir, kalıbın aşınma süresi daha kısa olur[11].

6.3. Yarı Savurma Döküm ve Savurmalı (Centrifuging) Döküm

Bu yöntemlerin her ikisinde de, merkezkaç kuvvet daha çok katılaşma esnasında yüksek basınç sağlama görevini yapmaktadır. Bu basınç yönlenmiş katılaşmayla beraber, döküm parçasının beslenmesine yardım etmekte ve metalik olmayan enklüzyonlarla, gazların ayrılmasını hızlandırmaktadır. Yarı savurma döküm prensip olarak, iç çapı üniform olmayan veya gayrı muntazam cidar kalınlığına sahip parçaların dökümünde uygulanır. Bu tür parçalarda iç konturu oluşturmak için bir merkezi maça kullanılır, katılaşmadaki çekilmeyi karşılayacak besleyiciler vardır. Kendi merkezleri etrafında döndürülerek savurma döküm yöntemiyle üretilemeyecek kadar küçük veya muntazam olmayan şekle sahip dökümler merkezi bir yolluk etrafında yer alarak (savurmalı) dökülebilirler. Burada yolluk dökme eksenini oluşturmaktadır. Hem yarı savurma, hem savurmalı dökümde kalıp dizaynı ve manüpülasyonunu kolaylaştırmak için düşey eksenli makineler tercih edilir. Kalıp, ya çelik derecede dövülerek hazırlanır veya yüksek mukavemetli maçaların bir araya getirilmesiyle oluşturulur. Sıvı metal merkezdeki düşey yolluktan beslenir.
Birden fazla parça üst üste konularak ve müşterek bir yolluktan beslenerek yüksek döküm verimi ve yüksek üretim hızı sağlanabilir[11].

6.4. Döküm Kalitesini Etkileyen Faktörler

Bunların başlıcaları dönme hızı,döküm sıcaklığı, döküm hızı ve kalıp sıcaklığıdır. Bu faktörlerin etkileri daha çok gerçek savurma döküm için incelenmiştir. Dönme hızının ayrıca döküm yapısı üzerinde gerek tane boyutunu küçültücü gerekse mikrobileşenlerin homojen dağılımını sağlayıcı bir etkisi de vardır. Döküm sıcaklığı

ise katılaşma şeklini etkilediğinden bu sıcaklığın seçiminde, dökümden istenen yapı da göz önünde tutulmalıdır. Düşük sıcaklık maksimum tane küçülmesi ve eşeksenli kristallerin oluşumuna yol açar. Yüksek sıcaklık ise bir çok alaşımda kolonsal yapıyı teşvik eder. Genel uygulamada seçilen sıcaklık, yeterli metal akışını sağlayan, iri tane oluşumuna ve sıcak yırtılmaya sebep olmayacak yükseklikteki sıcaklıktır. Döküm hızını kontrol eden birinci faktör, döküm işleminin, sıvı metalin soğuyup hamur haline geçmeden bitirilmesi gereğidir. Bununla beraber çok yüksek döküm hızları türbülansa ve hatta sıvı metalin saçılmasına yol açabilir. Oysa yavaş hızda dökümün, yönlenmiş katılaşmayı ve beslemeyi teşvik etmek ve sıcak yırtılma eğilimini azaltmak için uygulamada büyük önem taşıyan avantajları vardır.Kalıp malzemesinin kum yerine metal oluşu, önemli oranda tane küçülmeine neden olur. Ancak kalıp sıcaklığının yapı üzerindeki etkisi ikinci derecededir. Birinci ve en önemli etki kalıbın sıcaklık etkisiyle genleşebilme kabiliyetidir; genleşme miktarı ne kadar fazla olursa, özellikle gerçek savurma dökümde, sıcak yırtılma riski de o kadar az olacaktır. Gerçek savurma döküm uzun yıllardır boru üretiminin başta gelen yöntemi olmuştur. Gerek dökülmüş halde kullanılan dökme demir ve/veya çelikten borular, gerekse dökülüp işlenerek kullanılan silindir laynerleri, piston ringleri uygulamaya örnek olarak verilebilir. Yarı savurma döküm için, bakır dişli çelik makara dökümleri; savurmalı döküm için ise Co-Cr alaşımından dişçilikte gereksinilen dökümler uygulama alanlarına örnektir[11].

BÖLÜM 7. KOROZYON

7.1. Giriş

Elde edilişleri sırasında pek çok işlemden geçirilen yeraltı zenginliklerinin önemli bölümünü oluşturulan metaller çevreleriyle etkileşim içerisine girerek eski hallerine dönme eğilimi gösterirler. Bu bozunma sürecine korozyon denir. Korozyon sonucu metalin mekanik direncini yitirmesi özellikle işletmelerde büyük sorunlara yol açmakta ve ekonomik bakımdan büyük zararlara sebep olmaktadır[14].

Metalik korozyon biliminin temel ilkelerinin anlaşılması korozyonu denetleme için zorunludur. Söz konusu bilgiler arttıkça deneye dayalı yaklaşımdan çok bilimsel ilkelerin uygulanması, korozyon inhibitörlerinin seçimi, korozyona dayanıklılık gösteren alaşımların formüle edilmesi, katodik koruma ve anodik koruma gibi amaçlar için kullanılabilir[15].

Metal korozyonları sulu ortamlarda (sulu korozyon, nemli korozyon ve bunun gibi) ya da susuz ortamlarda (kuru korozyon veya yüksek sıcaklık korozyonu) yürüyebilir. Korozyon tepkimeleri metalin ve ortamın yapısına, sıcaklığa, zamana ve oluşan türlere bağlıdır. Korozyon metaller için kaçınılmazdır. Ancak korozyonun önlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemleri, malzeme yapısını seçmek, ortamın değiştirilmesi, boya ve kaplamalar, metalin şekil tasarımı, anodik ve katodik koruma ile inhibitör kullanımı olarak sıralayabiliriz. Son zamanlarda inhibitör kullanımı bu yöntemler içerisinde en çok tercih edilenidir[14].

Korozyonu önlemede çok çeşitli tip ve bileşimde inhibitörler bulunmuştur. İnhibitörler anot veya katot tepkimelerinin ya da her ikisinin hızlarını azaltarak korozyonu yavaşlatırlar[16].

Korozyondan korunma konusu yıllardan beri dile getirilen ancak bir türlü gereken önemin verilmediği bir konudur. Bu konu, son yıllarda Avrupa Birliği sürecine girilmesiyle, ayrıca yabancı standartların ve yabancı yatırımcıların dayatması ve ülkemizdeki bilinçli yetişmiş eleman sayısının artması neticesinde yavaş yavaş hak ettiği konuma ulaşmaktadır[17].

Korozyondan dolayı uğranan ekonomik kayıp gelişmiş ülkelerde GSMH'nin %1'i iken az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde bu oran %5'lere ulaşmaktadır. Bu oran ülkemizin tahammül edemeyeceği kadar yüksek rakamlarda kaynak kaybı anlamına gelmektedir. Sanayide kullanım bulan metallerin büyük çoğunluğu çok farklı ortamlarda kararlılıklarını kaybederler. Altın ve platin dışındaki metallerin tamamı doğada oksitlenmiş halde bulunurlar. Metalleri oksitlerinden ayırmak zorlu bir süreçtir ve büyük miktarlarda hammadde, enerji ve insan gücü kullanımı ile gerçekleşir. Termodinamik anlamda, bu süreç sonunda metaller daha yüksek bir enerji düzeyine taşınırken, entropileri düşer. Metallerin doğadaki durumlarına dönme eğilimi korozyon olayının gerisindeki itici güçtür[17]. .

Korozyon yavaş seyreden bir olaydır. Bu nedenle, zararlı sonuçlarının ortaya çıkması uzun zaman alır. Bu olgu, metalik yapıların tasarımında korozyonun göz ardı edilmesinin başlıca nedenidir. Gerçekte, korozyon sanayide yatırım ve üretim maliyetlerini belirleyen başlıca etmenlerdendir. Bazı tahminlere göre, korozyonun bir ulusa maliyeti gayri safi milli hasılanın % 3.5–5.0'ine ulaşmaktadır. Türkiye için bu değerin % 4.5'den daha az olmadığına ilişkin tahminler vardır. Çevre kirliliği ve emniyet ile ilgili endişelerin giderek arttığı günümüzde, bilim adamları ve mühendislere düşen görev korozyonun etkin kontrolünü sağlayacak teknikleri geliştirip uygulamaktır[17].

7.2. Korozyonun Ülke Ekonomisi Açısından Önemi

Korozyon metalik malzemelerin uğradığı bir hasar, bir zarardır. Ekonomik açıdan her ülkenin büyük kayıplara uğramasına neden olur. Korozyon her şeyden önce insan hayatını ve sağlığını zarara sokan bir olaydır. Bunun dışında korozyon nedeni ile

uğranılan zararları kısaca şu şekilde özetleyebiliriz[17]: .

1. Bakırın korozyon ürünlerinin insan sağlığı için çok zararlı olması nedeniyle bakır kaplar yüzyıllarca kalayla kaplanarak kullanılmışlardır. Uçaklarda bazı önemli parçaların korozyon nedeniyle kırılması (korozyonlu yorulma, gerilmeli korozyon çatlaması gibi nedenlerle) uçağın düşmesine ve can kaybına neden olabilir.
2. Korozyon dünyadaki sınırlı metal kaynaklarının en önemli israf nedenidir. Her yıl üretilen metalik malzemelerin yaklaşık 1/3' ü korozyon nedeni ile kullanılmaz hale gelir. Devre dışı kalan metalik malzemeler hurda olarak kısmen değerlendirilebilirse de 1/3'ü bir daha geri kazanılamamak üzere kaybedilir, yani doğaya geri döner. Bu ise yıllık metalik malzeme üretiminin 1/10'unun korozyon nedeniyle bir daha geri kazanılamamak koşulu ile kaybı demektir.
3. Korozyon nedeniyle malzeme kaybı yanında sermaye - emek - enerji ve bilgi kaybolur. Metalik malzemelerin üretimi sermaye - emek - enerji ve bilgi gerektirir. Korozyon nedeniyle kullanılamaz hale gelmeleri ilave kayıplara neden olur.
4. Korozyon ortamı kirletir ve ayrıca kirli ortam metal korozyonunu hızlandırır. Metalik malzemelerin doğaya geri dönen kısmı ortamı kirletir. Kirli ortam ise korozyonu hızlandırır. Örneğin, metalik safsızlıklarla iletkenlik ve dolayısı ile korozyon artar. Bakır iyonu içeren sular dökme demir veya alüminyum yüzeyle temas edince bakır metalik hale döner ve metali (dökme demir veya alüminyum) çözer; ayrıca açığa çıktığı bölgelerde korozyonu hızlandırır, delikler, oyuklar oluşumuna neden olur. Metal kaybı yeni metal üretimini ve dolayısı ile ilave çevre kirlenmesine neden olarak atmosferin ve suyun kirliliğini artırır. Kirli ortamda ise metaller daha hızla korozyona uğrarlar.
5. Korozyon olarak nitelendirilebilecek çözünmeler teknolojinin gelişimi ile daha aşağı sınırlara çekilmektedir.

Korozyon kayıpları ciddi bir ekonomik kayıp demektir. Korozyon, metalik malzeme kullanılan her alanda meydana gelen doğal bir olaydır. Korozyon maddi kayıplardan başka, çevre kirliliğine de yol açar. Bu nedenle, korozyon ve korozyonu önleme ilkelerinin metal malzeme kullanan her kesim ve özellikle teknik elemanlar tarafından bilinerek uygulanmasında büyük yararlar vardır. Korozyonu önleme

yöntemlerini doğru uygulamak suretiyle korozyon kayıpları %20 ile 40 arasında azaltılabilir.

7.3. Korozyonun Tanımı ve Elektrokimyası

7.3.1. Korozyonun tanımı ve genel ilkeleri

Latincede, çevresi tarafından aşındırma anlamına gelen ‘corrosus’ dan türetilmiş olan korozyon kelimesi DIN 50900’de şu şekilde tanımlanmaktadır: “Hammaddenin ölçülebilir bir değişme göstermesine neden olan ve metal bir yapı parçasının veya bir bütün sistemin fonksiyonuna zarar veren, metal malzemenin çevresiyle reaksiyonudur”[18].

Yine aynı normda açıklanan “korozyon zararı” basit olarak şöyle tanımlanabilir: “Korozyon nedeniyle metal bir yapı parçasının veya bir bütün sistemin fonksiyonuna verilen zarardır”[18].

Genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu aşınmasına korozyon denir[15].

Bütün metaller doğada mineral olarak bulundukları hale dönüşme eğilimindedirler. Doğada mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en kararlı halinde bulunurlar. Bu mineraller özel metalürjik yöntemlerle ve enerji harcanarak metal haline getirilirler. Ancak metallerin çoğu, element halinde termodinamik olarak kararlı değildir. Metaller uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan kararlı bileşikler haline dönüşmek isterler. Bu sebeple korozyon olayı enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metaller ve alaşımlar korozyona uğrayabilir[16]. Metallerin çevresiyle etkileşerek oluşturdukları bileşiklere korozyon ürünleri adı verilir. Bunlar ortam şartlarına bağlı olarak metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir (birçok sulu hareketli ortamda olduğu gibi) ya da yüzeyde kalabilirler. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun sürmesi demektir. Ancak, ürünlerin yüzeyde kalması

halinde, korozyonun zamanla azalması veya tamamen durması söz konusudur. Metal yüzeyinde kalan ve sıkı film oluşturan ürünler, çoğunlukla oksitler korozyonun belirli bir aşamasından sonra korozyonu önlerler. Bu tür oksitler''koruyucu metal oksitler'' olarak bilinirler[16].

Malzemelerin zaman içerisinde bulundukları ortamın etkisiyle tahribata uğraması korozyon olarak tanımlanır. Korozyonun en fazla görüldüğü malzeme türü ise elektrokimyasal reaksiyonlara eğilimlerinin yüksek olmasından dolayı metallerdir. Metallerin korozyona uğrama miktarları oksijene olan ilgileriyle ilgilidir. Serbest halde kararlı olan (titanyum vb.) metallerin korozyon dayanımları daha yüksek iken, oksijen ilgisi nispeten daha fazla olan (demir vb.) metaller daha kolay oksitlenme eğilimindedirler. Metallerin korozyona uğramaları için ana kıstas oksijen ilgileriyken bunun yanı sıra birçok yan etken de mevcuttur. Örneğin alüminyum, oksijen ilgisinin iyi olmasından dolayı korozyon direnci yüksek bir malzeme halini alır. Şöyle ki, alüminyumun dış yüzeyi çok hızlı oksitlenir ve yüzey tamamen oksitlendikten sonra oksitlenme durur, böylece daha alt yüzeylerin oksitlenmesi engellenir. Yani yüzey oksitlenmeye karşı alüminyum oksitle kaplanmış olur. Halk arasında demirin korozyonuna paslanma adı verilir. Pas $Fe(OH)_2$ formüllü bir korozyon ürünüdür. Metallerin korozyonları içerisinde en önemli ve tehlikeli boyutta olanı demirin korozyonudur. Üretim kolaylıkları ve düşük maliyet birçok yerde çelik ve demir kullanımını yaygınlaştırmıştır. Özellikle boru hatlarında ve tanklarda metal üzeri korozyona karşı korunma amaçlı kaplanmaktadır. Ancak bu kaplamanın herhangi bir noktasında oluşabilecek muhtemel tahribat neticesinde belli noktadan başlayarak çok hızlı şekilde korozyon mekanizması çalışmaya başlar[17].

7.3.2. Korozyonun termodinamiği

Tüm olaylar gibi korozyon olayı da termodinamik yasalarına uyar, yani metaller doğada bulundukları kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimi gösterirler. Altın ve platin gibi soy metaller doğada metal olarak bulunurlar. Bunlar dışında kalan metaller, su, hava, çeşitli gazlar, buharlar ve atmosferik etkenlerin etkisiyle giderek aşınırlar. Diğer bir deyişle, metaller korozyona uğrarlar ve başlangıçta doğada bulundukları en kararlı oksit, karbonat, sülfat gibi minerallere dönüşürler[16].

Korozyon reaksiyonunun yürütücü kuvveti, reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji, yani serbest entalpi azalışıdır. Termodinamik olarak, bir reaksiyonun kendiliğinden yürüyebilmesi için reaksiyonun serbest entalpi değişiminin mutlaka negatif olması gerekir. Eğer serbest entalpi değişimi pozitif ise, metalin söz konusu ortamda korozyona uğramayacağı kesin olarak söylenebilir. Serbest entalpi değişiminin negatif olması durumunda ise, korozyon olayının gerçekleşebileceği açıktır. Ancak bazı hallerde metalin termodinamik açıdan korozyona uğraması beklendiği halde, pratikte reaksiyonun yürümediği veya önemsiz derecede yavaş yürümekte olduğu görülür. Bu durum kabuk oluşumu ve pasifleşme gibi sebeplerle reaksiyon hızının azalmasından kaynaklanır[14].

7.3.3. Korozyonun elektrokimyası

Korozyon elektrokimyasal bir reaksiyondur. Bir korozyon olayının yürüyebilmesi için aşağıdaki koşulların sağlanması gerekir[14]:

- Anot ve Katot bölgeleri olmalıdır.
- Anot ve Katot arasında potansiyel farkı olmalıdır.
- Anot ve Katodu birleştiren elektronik iletken (ya da metalik iletken) bir yol bulunmalıdır.
- Anot ve Katot elektriksel iletken olan yani, iyonlarına ayrışmış olan bir elektrolit içine daldırılmış olmalıdır.

Koşullar göz önüne alınırsa en korozif ortamın, çeşitli maddeler içeren sulu ortamlar olduğu görülür. Metalin bulunduğu ortamda su, yoğunlaşmış kalın ya da ince nem tabakası bulunuyorsa bu ortamdaki korozyona “sulu ortam korozyonu” denir. Saf su fazla korozif değildir. Ancak ortam

- Oksijen
- Karbondioksit
- H_2S
- Amonyak

- Asitler, bazlar ve asit tuzları
- Oksitleyici maddeler

içerdiği zaman korozif etki artar.

Bütün korozyon hücreleri bir pile benzetilebilir. Bir korozyon hücresi ya da bir pilin çalışması esnasında temel olay, hücrelerin metal/elektrolit ara yüzeylerinde elektron aktarım (transfer) olayıdır. Sistemde toplam elektron sayısı sabit kalır. Bu elektron aktarımını yürüten kuvvet yarım hücrenin elektromotor kuvveti (emk) farkıdır[16].

Bir yükseltgenme tepkimesi ya da anodik tepkime, değerliğin artması veya elektron verilmesiyle belirtilir. Değerliğin düşmesi ya da elektron harcanması, bir indirgeme veya katodik tepkimeyi gösterir. Yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin her ikisi de metal yüzeyinde aynı zamanda ve aynı hızda yürümelidir. Eğer bu olmazsa, metalin elektrikle yüklenmesi gerekir. Bu ise olanaksızdır çünkü elektrik yükü birikmez. Bundan dolayı, metalik korozyon sırasında yükseltgenme hızı indirgenme hızına eşittir.

Elektron verme (oksidasyon) ve elektron alma (redüksiyon) şeklinde meydana gelen reaksiyonlara "elektrokimyasal reaksiyonlar" denilir. Su içinde, atmosferde ve toprak altında meydana gelen bütün korozyon reaksiyonları elektrokimyasal reaksiyonlardır. Korozyonun meydana gelebilmesi için, korozyon hücresi çevriminin kesintisiz çalışması gerekir. Yani anottaki kimyasal değişim sonucunda meydana gelen metal iyonlarının çözeltiye geçmesi sırasında açığa çıkan elektronlar, elektronik iletken vasıtasıyla katoda taşınırlar. Metallerde elektron hareketi ile elektrik akımının yönü birbirine terstir. Akım, birim zamanda hareket eden elektronların bir ölçüsü olduğu için aynı zamanda anotta meydana gelen kimyasal değişimin de miktarını gösterir. Katot yüzeyinde harcanan elektronlar, oksijenin (O_2) hidroksil (OH^-) iyonu haline dönüşmesine neden olur. İyonların sulu çözelti içerisindeki hareketi sayesinde anot ile katot arasında elektrik akımı meydana gelir. Pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü iyonlar da anota giderler. Böylece, hücre çevrimi tamamlanmış olur[17].

Korozyona neden olan en önemli katodik etken, sulu ortamda çözünmüş oksijen gazının redüksiyonudur. Bunu hidrojen iyonunun redüksiyonu izler. Asit ortamlarındaki hidrojen iyonu oranı, çözünmüş oksijen iyonu oranından çok daha fazladır. Bu nedenle asidik çözeltilerdeki hidrojen iyonu redüksiyonu önemli bir katodik olaydır. Ayrıca, sulu çözeltilerde indirgenebilen (redüklenebilen) diğer iyonlar da katodik reaksiyona neden olabilirler . .

Korozyon tepkimeleri de elektrokimyasal yarı tepkimeler şeklindedir. Metalin, ortam içindeki yükseltgeyiciler ile tepkimeye girerek yükseltgenmesi, yani korozyona uğraması elektrokimyasal reaksiyonlar sonucudur [14].

$$M^{+} + 2H^{+} \rightarrow M^{2+} + H_2 \qquad (7.1)$$

Metalin çözünerek M^{2+} iyonlarına dönüşmesini ve hidrojen çıkışını yarı pil tepkimeleri şeklinde yazacak olursak ;

$$M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-} \quad \text{(Anodik Tepkime)} \qquad (7.2)$$

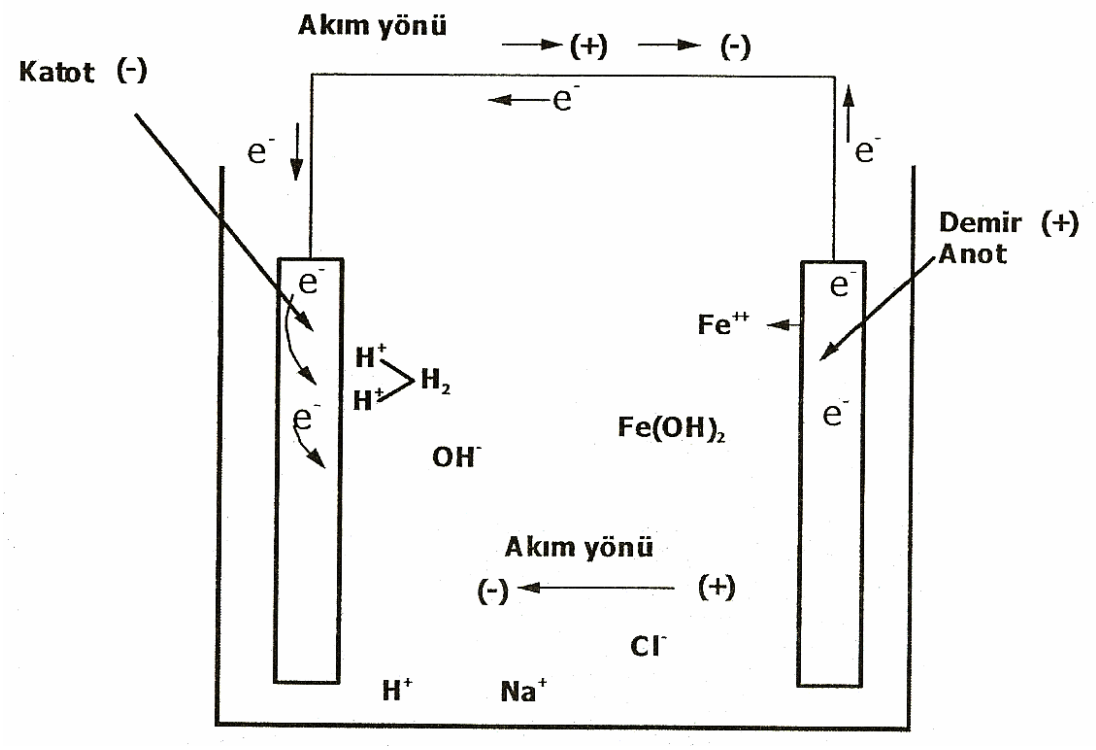
$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \quad \text{(Katodik Tepkime)} \qquad (7.3)$$

Korozyon hücresinin katodunda daima indirgenme olacağından korozyon gerçekleşmez. Metalik korozyonda yürüyen çeşitli katodik tepkimeler vardır:

$$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O \quad \text{Oksijen İndirgenmesi (asitli çözeltilerde)} \qquad (7.4)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \quad \text{Oksijen İndirgenmesi (bazik ya da nötr çözeltilerde)} \qquad (7.5)$$

Farklı iki metal ya da safsızlık içeren metallerde, daha soy olan metal anot, diğeri ise katot görevi görerek elektrokimyasal tepkimeleri gerçekleştirir. Sulu ortamda bulunan metal ise elektrolit/metal ara yüzeyinde oluşan etkileşimler sonucu korozyon tepkimeleri meydana getirebilir. Elektrolit içine daldırılmış iki farklı metal arasında doğan potansiyel fark sebebiyle elektronlar, anottan katoda doğru akarlar.



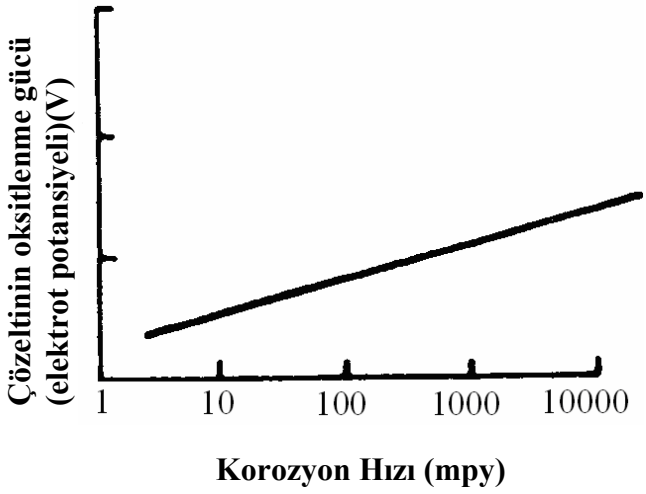
Şekil 7.1: Metalik korozyonun şematik gösterimi[14].

Şekil 7.1'de görüldüğü gibi M^{2+} iyonları anotta oluşur ve çıkan e^- katoda doğru akar. Katotta ise, H^+ indirgenerek H_2 gazı oluşur. Bu sırada anottaki metalin çözünerek korozyona uğradığı görülür. Katottaki metal ise çözünmez.

Korozyon hücresindeki elektrokimyasal tepkimeler, korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır.

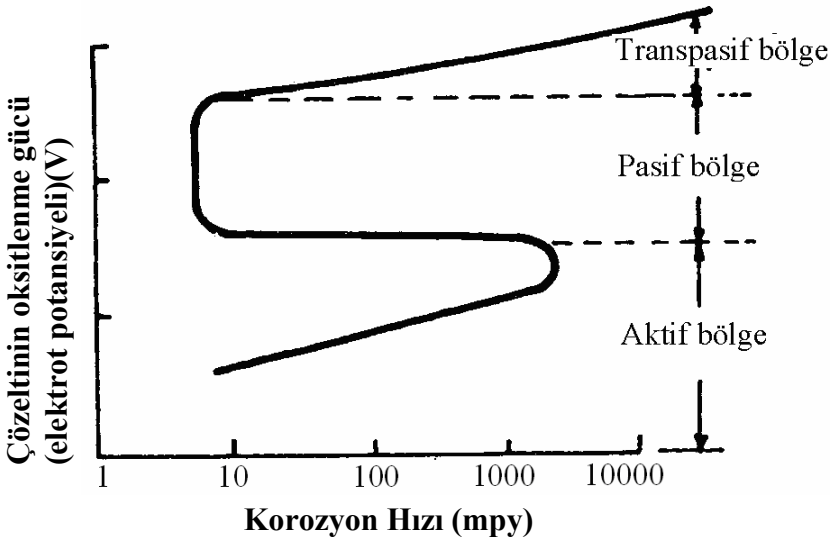
7.3.4. Pasiflik

Pasiflik, özel çevre koşullarında bazı metal ve alaşımların kimyasal etkinliklerini yitirmesi ve sanki platin, altın gibi soy metalmiş gibi davranması olarak tanımlanır. Genel olarak mühendislikte yapı malzemesi olarak kullanılan demir, nikel, silisyum, krom, titanyum ve bunların alaşımları gibi pek çok malzeme pasifleşme özelliği gösterdiğinden pasifleşme mühendislik açısından önemlidir. Pasifleşme gösteren metallere aktif-pasif metaller de denir[15].



Şekil 7.2: Pasifleşmeyen bir metalde korozyon hızının çözeltinin elektrot potansiyeline bağlı olarak yarı logaritmik değişimi[15].

Pasifleşmeyi iyi anlayabilmek için önce pasifleşme göstermeyen bir metali inceleyelim. Böyle bir metalin korozyon hızının çözeltinin oksitlenme gücü arttıkça üstel bir şekilde arttığı görülmüştür. Çözeltinin oksitlenme gücüne bağlı olarak korozyon hızındaki artışın yarı logaritmik gösterimi Şekil 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.3: Pasifleşebilen bir metalde korozyon hızının çözeltinin elektrot potansiyeline bağlı olarak yarı logaritmik değişimi[15].

Pasifleşebilen bir metalin elektrot potansiyeline bağlı olarak korozyon hızının değişimi ise Şekil 7.3'te verilmiştir. Pasifleşebilen bir alaşımda bu durum aktif bölge, pasif bölge ve transpasif bölge olmak üzere üç bölgeye ayrılarak incelenebilir. Aktif bölgede bu metalin durumu pasifleşmeyen metalin durumu ile aynıdır. Çözeltinin

potansiyelindeki biraz artış ile korozyon hızı önemli ölçüde artar. Pasifleşebilen bir metalde korozyon hızı genellikle aktif bölgeden pasif bölgeye geçerken yaklaşık 10^3 – 10^6 kat kadar azalır. Pasifleşebilen bir metalde, elektrot potansiyeli daha da artış gösterip aktif bölgeden sonra pasif bölgeye geçilirse korozyon hızında birden azalma gözlenir. Korozyon hızında azalmanın başladığı nokta, pasif bölgenin başlangıç noktasıdır. Ardından, elektrot potansiyelinin daha da artmasıyla metalin korozyon hızı ya çok az değişir ya da hiç değişmez (pasiflik bölgesi). Pasiflik bölgesinde metal yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası oluşmaktadır. Son olarak elektrot potansiyelinin artmasıyla oksit tabakasının bozunması sonucu pasif bölgeden transpasif bölgeye geçilerek korozyon hızı tekrar artmaya başlar(Şekil 7.3).

7.4. Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu önlemek veya korozyondan korunmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır[17]:

- Saf metal kullanımı
- Alaşım elementi katma
- Isıl işlem
- Uygun tasarım
- Katodik koruma
- Korozyon önleyicisi (inhibitör) kullanımı
- Yüzey kaplama

7.5. Korozyon Hızı Ölçümlerinde Elektrokimyasal Teknikler

7.5.1. Tafel ekstrapolasyonu

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlardan biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O_2 veya H^+'nın indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Korozyonun anodik ve katodik Tafel eşitlikleri yardımıyla Denklem 7.1 elde edilir[19].

$$i = i_{corr}\{\exp[2.303(E - E_{corr})/\beta_a] - \exp[2.303(E - E_{corr})/\beta_c]\} \quad (7.6)$$

Burada:

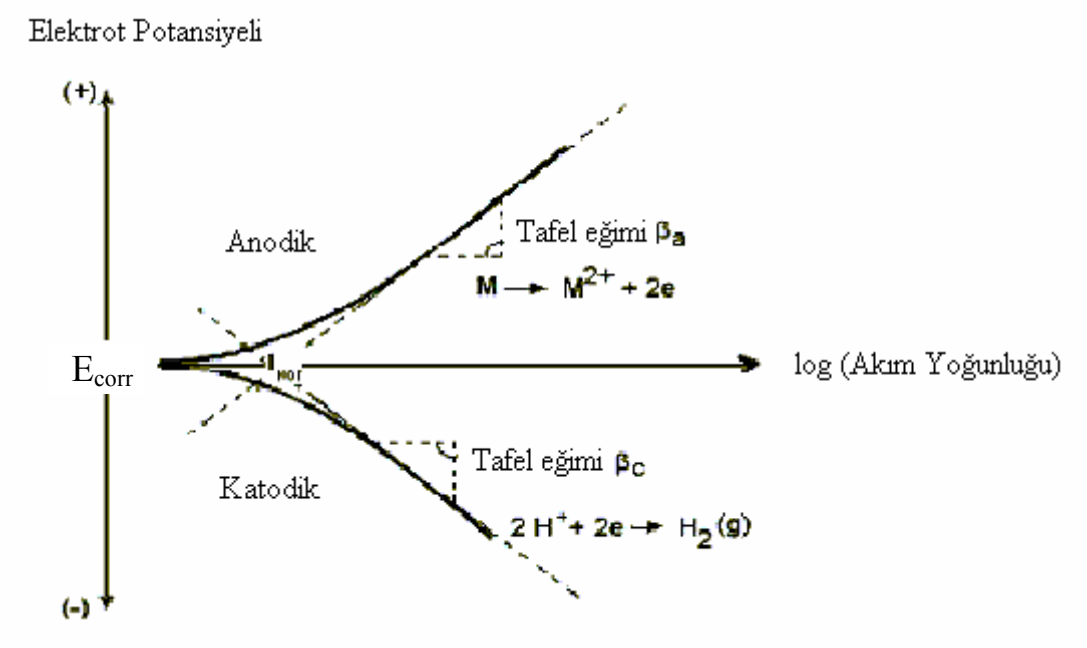
i: Ölçülen hücre akımı (amper)

i_{corr}: Korozyon akımı (amper)

E_{corr}: Korozyon potansiyeli (volt)

E: Elektroda uygulanan gerilim (volt)

β_a, β_c: Anodik ve katodik Tafel eğimleri



Şekil 7.4: Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri[19].

Şekil 7.4'de elektrokimyasal olarak elde edilen bir Tafel polarizasyon diyagramı gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi E(potansiyel)-log I(akım yoğunluğu) polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{corr}, korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele

karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{corr}) denir. Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı i_{corr} ve korozyon potansiyeli E_{corr} bulunur.

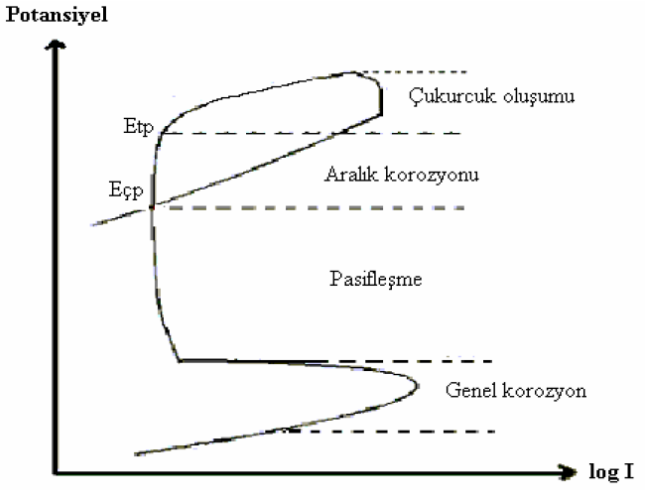
7.5.2. Potansiyodinamik metot

Potansiyodinamik metot, elektrokimyasal bir sistemde metal ve alaşımların pasiflik davranışlarını incelemede kullanılır. Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda aktif, pasif, transpasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli, pasifleşme kararlılığı hakkında genel anlamda fikir sahibi olunabilmektedir. Metalin pasif durumda veya polarize ederek pasifleştirilebileceği konusunda da fikir sahibi olunabilir. Pasif bölge akımı ve transpasif bölge potansiyeli belirlenerek pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlığı hakkında bir kanıya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır[19].

7.5.3. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözelti ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada metal pasif durumda iken akımın ani artış gösterdiği potansiyele pasiflik bozulma (transpasivasyon) potansiyeli (E_{tp}) denir. Bu potansiyelde genellikle çukurcuklar şeklinde çözünmeler olur. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir. Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ($E_{çp}$) ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyellerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak, daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini

belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Aradaki fark ne kadar küçükse oluşum eğilimi o kadar küçüktür(Şekil 7.5). Koruma potansiyelinin çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz[19].



Şekil 7.5: Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi[19].

7.5.4. Galvanik eşleşme

Galvanik korozyon tekniği bir metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını kalitatif olarak anlamak için kullanılır. Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırıldığı takdirde aralarında genellikle bir potansiyel fark oluşur. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlandığında bu potansiyel farkından dolayı elektronlar birinden diğerine akar. Korozyona dayanımı az olan metal anot, diğeri ise katot olur ve galvanik korozyon oluşur. Galvanik korozyonun ölçümünde kullanılan cihaz sıfır dirençli ampermetredir. Cihaz aynı anda iki elektrot arasında geçen akımı ve elektrot potansiyelini ölçer. Çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasındaki akım veya akım yoğunluğunun ölçüsü galvanik korozyonun derecesini verir ve bu zamana karşı kaydedilir. Hem anot hem de katodun polarizasyon davranışından dolayı zamanla iki metal arsında farklı akımlar kaydedilecektir. Zamana karşı elde edilen akım grafiklerin yorumlanmasıyla galvanik korozyonun olup olmadığı hakkında bilgi edinilebilir[19].

7.5.5. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Alternatif akım devrelerinin direncine elektrokimyasal empedans adı verilir. Korozyonda hız ölçümü, inhibitör etkinliği, kaplamanın etkisi, pasif tabakanın incelenmesi çalışmalarında kullanılmaktadır[19].

Bu tekniğin en büyük avantajı, küçük genlikli bir AC sinyalinin sisteme uygulanmasıdır. O yüzden malzemelerin, kaplamaların, anodize olmuş filmlerin ve korozyon inhibitörlerinin araştırılması için tahribatsız bir yöntemdir[20].

Diğer yöntemlerde sadece DC uygulaması yapıldığı için yüzeyler değişime uğramaktadır. Akımın ve elektronların akmasına karşı gösterilen zorluk anlamına gelen empedans büyüklükleri, kompleks sayıyla ifade edilir. Kompleks sayılar reel ve imajiner (sanal) kısımlardan oluşmaktadır. Empedans grafiğinde yatay eksende reel kısım, dikey eksende imajiner (sanal) kısım gösterilirse Nyquist diyagramı elde edilir. Bu diyagramlarda elde edilen grafikler yarım daire şeklinde olup, malzemenin korozyon direnci değeri büyüdükçe yarım dairenin çapı da büyümektedir. Dolayısıyla elde edilen yarım dairelerin büyüklüklerinin kıyaslanmasıyla yapılan kaplamanın korozyona karşı dirençli olup olmadığı hakkında bilgi elde etmek mümkündür. Empedansın diğer bir gösterim şekli de Bode diyagramıdır. Bu diyagramda yatay eksende frekansın logaritması, dikey eksende ise empedansın mutlak değerinin logaritması gösterilir.

7.5.6. Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği

Açık devre koşullarında korozyona uğrayan elektrodun akım veya potansiyelinde titreşim şeklinde kendiliğinden olan değişmeler çok iyi bilinen ve kolayca gözlenebilen bir olaydır. Akım ve potansiyeldeki bu değişimler, çukur korozyonunun başlaması ve ilerlemesi, aktif halden pasif hale geçiş gibi bazı elektrokimyasal olaylar hakkında bilgi verebilmektedir. Elektrokimyasal sistemlerde kendiliğinden olan bu titreşimlerin incelenmesi ile gerçekleştirilen teknik, elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği olarak adlandırılmaktadır.

Elektrokimyasal gürültü ölçümü üzerine yapılan çalışmalar Iverson'un yapmış olduğu çalışmalara dayanmaktadır. Iverson, platin, altın, magnezyum, demir, yumuşak çelik ve çinko gibi çeşitli elektrotların kendileriyle galvanik eşleştirme yapıldıklarında aralarında ölçülen potansiyellerin titreşimli olduğunu bulmuştur. Alüminyum ve magnezyumda 100 mV'dan daha büyük genlikli ve frekansı 1-2 Hz olan titreşimli ölçümler elde edilmiştir. Demir, çelik ve çinko ise genliği 50-60 mV arasında değişen, frekansı 0,2-0,6 Hz olan titreşimler vermektedir. İki platin elektrot arasındaki potansiyel de titreşimli olmakla beraber, genliği korozyona uğrayan elektrotlarla karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek kadar küçük olmaktadır. Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniğinde oluşan titreşimlerin nedeni Iverson'a göre, elektrotların korozyonu sırasında anodik ve katadik reaksiyonların lokal olarak farklı yerlerde meydana gelmesi sonucu yüzeydeki farklı bölgelerin farklı elektrik yükü ile yüklenmesidir. Farklı yüke sahip bölgeler arasında yük geçişinin olması, potansiyel veya galvanik akımda titreşimlere neden olmaktadır[19].

7.6. Korozyon Hızı Ölçümlerinde Elektrokimyasal Olmayan Teknikler

7.6.1. Kütle azalması yöntemi

Metal yüzeyinin her tarafında, hızla çözünmenin olduğu koşullarda korozyon hızı kütle azalması olarak verilebilir[21].

$$Korozyon\ Hızı = \frac{Kütle\ azalması}{Metalin\ yüzey\ alanı\ x\ zaman} \tag{7.7}$$

$$\dot{I}_{corr} = \frac{\Delta m.F.n}{\Delta t.M} \tag{7.8}$$

Burada Δm kütle kaybını, M metalin molar kütlesini, F Faraday sabitini, n söz konusu metalin çözünmeye geçme değerini, Δt ise zaman aralığını göstermektedir.

BÖLÜM 8. PASLANMAZ ÇELİKLERDE KOROZYON

Paslanmaz çelikler, en az %10,5 Cr içeren, demir esaslı alaşımlardır. Artan krom oranı ve çeşitli elementlerin(C, Ni, Mo, Mn, Nb, Si, P, S) katılımı ile olağanüstü derecede korozyon dayanımı elde edilir. Piyasada, mimarlıkta kullanılacak kadar hafif, kimya endüstrisinde kullanılacak kadar da ağır olan çeşitli paslanmaz çelik türleri bulunmaktadır. Paslanmaz çelikler, kristal yapıları ve dayanım artıran çökeltilere göre 5 ayrı tipte kategorize edilirler. Her tip, mekanik özellik ve korozyon dayanımına göre kendi genel karakteristiğini barındırır. Her tipte, bileşim, korozyon direnci ve maliyete göre değişkenlik gösteren bir sınıf aralığı bulunmaktadır.

Paslanmaz çelikler, birçok lokalize (yeri tespit edilmiş, bölgesel) korozif atağa karşı dirençlidirler. Bunun gibi lokalize korozyonlardan kaçınım, paslanmaz çelik seçiminde temel öğeyi oluşturur. Bunun yanında paslanmaz çeliğin korozyon performansı, tasarımdan, fabrikasyondan, yüzey durumundan ve bakımdan büyük ölçüde etkilenir.

Paslanmaz çelik sınıfının seçimi için, birçok faktörü ele almak gerekirse de önce korozyon dayanımıyla başlanır. Öncelikle muhtemel servis çevresini tanımlamak önemlidir. Sadece tasarım koşullarını değerlendirmek yeterli değildir. Ayrıca, servis koşullarındaki muhtemel aksilikler de dikkate alınmalıdır. Değişik sınıfların uygunluğu, laboratuar testlerinden ya da çevresel alan deneylerinden belirlenebilir. Uygun korozyon dayanımına sahip sınıflar tanımlandıktan sonra, mekanik özelliklerini, fabrikasyon kolaylığını, uygulamalardaki risk derecesini, üretim şekillerinin mevcut olmasını ve maliyetini ele almak uygundur[22].

8.1. Paslanmaz Çelikler İçin Tanımlama Sistemleri

Paslanmaz çelik sınıfları, genellikle aşağıdaki yollardan bir ya da bir kaçıyla belirlenir:

1- AISI (Amerika Demir ve Çelik Enstitüsü) numaralandırma sistemi
2- UNS (Birleşmiş Numaralandırma Sistemi)
3- Özel isimlendirmeler

Diğer sınıflandırmalar da çeşitli ülkelerde ulusal standart organizasyonları tarafından kabul edilmişlerdir. Bu sistemler, genellikle ABD sistemlerine benzerler, fakat bazen, bu kodlarda ve malzemelerde üretim yaparken, dikkate alınması gereken önemli farklılıklar olabilir[22].

8.1.1. AISI sistemi

En yaygın sınıflandırma, AISI sistemidir. Sınıflar genelde 200, 300, 400 gibi üç basamaklı sayılarla adlandırılır. Bazen, bileşimdeki modifikasyonu belirtmek için bir ya da iki harften oluşan bir son ek alabilirler. Sınıfların çeşitli mikroyapısal ailesi ile numaralandırma serileri arasında genel bir ilişki vardır. Ancak sistemde birçok önemli istisna da bulunmaktadır. Bazı özel isimlendirmeler AISI sistemine benzer yapıdadır, ancak standart sınıf değillerdir. Ayrıca AISI numaraları yapılan modifikasyonu ya da üreticiyi belirtmek amacıyla, bazı ön ya da son eklerle kullanılabilirler[22].

8.1.2. UNS sistemi

UNS sistemi 1970'lerde paslanmaz çelik dahil, metal alaşımların sistematik ve ansiklopedik sınıflandırılması için sunulmuştur. Mükemmel olmamasına rağmen, UNS numaralandırma sistemi, yeni sınıfların sunumu ve derecelendirme işinde başarılı olmuştur. %50 den fazla demir içeren paslanmaz çeliklerin çoğu, "S" harfini 5 rakamla takip eden bir UNS numarasına sahiptir. AISI sınıflarında, genellikle ilk üç basamak, bir AISI numarasını belirtir. Temel AISI sınıfları son iki basamak olarak 00 (çift sıfır) kullanır. Farklı iki basamak modifikasyonları belirler. AISI sisteminde olduğu gibi UNS de de bazı önemli istisnalar bulunmaktadır.

Bu isimlendirmeler, normalde, bir paslanmaz çeliği sınıflandırmak için iyi bir esas değildir. Özel bir sınıf ya da ürün formu satın alırken, daha kapsamlı bir belirlemeye gidilmesi gerekmektedir. Örneğin ASTM en çok tercih edilenlerden biridir. Bu kurumun sınıflandırmaları, genelde, bileşimleri, minimum mekanik özellikleri, üretimi, işlem ve test gerekliliklerini ve bazı durumlarda özel korozyon performansı özelliklerini tanımlar[22].

8.1.3. Özel isimlendirmeler

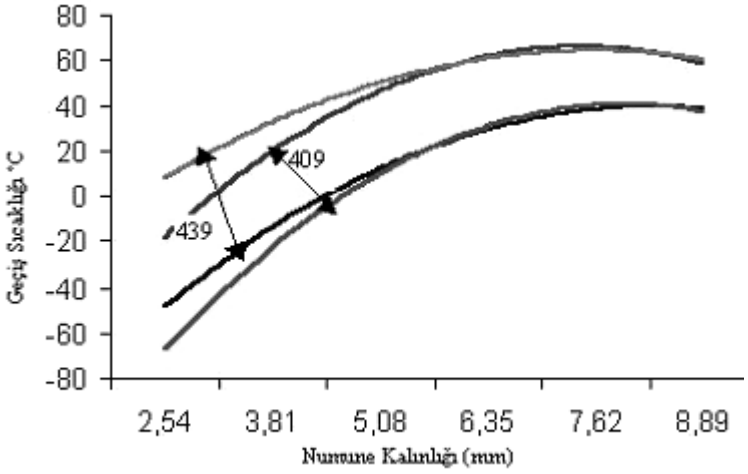
Standart sınıflara ek olarak, modifikasyonları, boyutları ve temel sınıfların arıtımlarını gösteren 100'den fazla özel sınıf bulunmaktadır. Paslanmaz çelik uygulamalarının başı olan 1970'lerde, argon-oksijen dekarbürizasyonu (AOD), paslanmaz çelik üretimini büyük ölçüde kolaylaştırmıştır. Alaşım elementi karışımlarında düşük maliyet sağlamasına ek olarak, AOD ayrıca, bağımsız elementlerin kesin kontrolünü, korozyon dayanımını, mekanik özellikleri ve imalata zararlı olan elementlerin ekonomik şekilde uzaklaştırılmasını da sağlar.
Bu imkânlar sayesinde, paslanmaz çelik üreticileri, sınıf aralıklarını büyük ölçüde genişletmişlerdir. Bu derecelerin çok azı AISI standartlarınca kabul edilmiştir, fakat hepsi ASTM standartlarına sunulduğunda, UNS numaraları olarak kabul edilmişlerdir. Bu sınıflardan bazıları, anlatım kolaylığı sağlamak ve kullanılabilirliği artırmak amacıyla ticari isimler ve markalarla tanınmaktadır[22].

8.2. Paslanmaz Çelikler

Kristalografik yapılarına göre ayrılmış beş paslanmaz çelik türü bulunmaktadır. Her tür mekanik özelliklerine göre farklılık gösterir. Bunun yanında, her tür, özel korozyon şekilleri için ortak bir direnç/duyarlılık gösterme eğilimindedir. Ancak, her türde oldukça geniş bileşim oranına ulaşmak mümkündür. Bu yüzden her bir sınıfta geniş korozyon davranışları aralığına ulaşılabilir[22].

8.2.1. Ferritik paslanmaz çeliklerin korozyonu

Ferritik paslanmaz çelikler klasik korozif ortamlar için iyi özelliklere sahiptirler, klorürlü ortamlara karşı, gerilmeli korozyon çatlamasına karşı, oksitleyici sıvı ortamlarda korozyona karşı, klorürlü ortamlarda oyuklanma ve çatlak korozyonuna karşı oldukça dirençlidirler. Bu çelikler yaklaşık %13'ün üstünde krom içerirler ve 350-540 °C aralığında ilk faz çökelir. Maksimum etki ise 475 °C'de görülür. Çünkü çökeltiler düşük sıcaklık sünekliğini kötü yönde etkilerler, bu da yüksek krom içerikli ferritik paslanmaz çeliklerin kullanım ve uygulamalarında dikkate alınmak zorundadır. Bu çeliklerin yapısı oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda tamamen ferritiktir. (Titanyum ve niyobyum eklenmesi veya çok düşük oranda karbon ve azot içermeleri sonucu). Böyle mikroyapılar kaynak bölgesinde süneklik ve korozyon direnci sağlarlar. Molibden oyuklanma korozyon direncini iyileştirir, silisyum ve alüminyum yüksek sıcaklık oksitlenmesine karşı direnci arttırır. Ferritik paslanmaz çeliklerin genel korozyon dirençleri krom miktarları arttıkça artar ve çözündürme tavlaması uygulanmış %23-28 Cr en iyi korozyon direncini sağlar. Bu gruba örnek 409 ve 439 tipleridir (ASM Handbook, 1988). 409 tipi %12 Cr'lu, düşük maliyetli ve iyi şekillendirilebilirliğe ve kaynak kabiliyetine sahiptir. Oda sıcaklığında sünek-gevrek geçiş sıcaklığı gerekliyse tavsiye edilen kalınlık yaklaşık 3.8 mm olarak sınırlandırılmıştır (Şekil 8.1). Atmosferik korozyon dirençleri fonksiyonel kullanımlar için uygundur.



Şekil 8.1 :Ferritik paslanmaz çelikler için artan numune kalınlığına göre sünek-gevrek geçiş sıcaklığı. Eğriler 409 ve 439 tiplerinden elde edilen veriler içindir[23].

439 tipi %18–20 Cr içerir ve klorürlü gerilmeli korozyon çatlamasına karşı dirençlidir. Genel ve oyuklanma korozyon dirençleri östenitik 304 ve 316 tipleri ile yaklaşık eşdeğerdir. Bu tür, sulu klorürlü ortamlar, tatlı su güç makineleri, ısı transfer uygulamaları ile ve ev ve endüstriyel uygulamalar için uygundur.

Gerilmeli korozyon çatlamasına dirençleri ferritik paslanmaz çeliklerin en önemli avantajlarıdır. Ferritik çeliklerin klorürlü ve aşındırıcı gerilmeli korozyon çatlamasına dirençleri çok iyidir. Nikel ve bakır artıkları bu çeliklerin gerilmeli korozyon dirençlerini azaltır.

Krom azalmasıyla ferritik çeliklerin taneleraras korozyona duyarlaşması tane sınırlarında krom karbür ve nitrürlerin oluşması nedeniyledir. Karbon ve azotun ferrit içinde düşük çözünürlüğü ve daha yüksek difüzyon hızı sonucu ferritik çeliklerin kaynağında, kaynak bölgesinde ve komşu bölgede hassas alan oluşur. Taneleraras korozyonu önlemek için karbon oranını azaltmak veya çelik bileşimine titanyum, niyobyum ekleyerek karbon ve azotu bağlamak gereklidir .

Oyuklanma korozyonuna direnç, klor konsantrasyonu ve maruz kaldığı zamana, sıcaklığa ve oksijen içeriğine bağlıdır. Genel olarak, krom içeriğini arttırarak oyuklanmaya direnç arttırılır.

Bu çelikler güçlü oksitleyici ortamlardaki (nitrik asit) korozyona karşı çok iyi dirence sahiptir. Organik asitler içinde ostenitiklere göre tüm ferritikler çok üstündürler, fakat redükleyici ortamlarda ferritik çeliklerin genel korozyon dirençleri ostenitiklerden daha kötüdür.

442 ve 446 tipleri gibi yüksek kromlu ferritik paslanmaz çelikler birçok endüstriyel ortamda oksidasyona ve korozyona karşı mükemmel direnç gösterirler. Yüksek kromlu ferritik çelik %18–30 krom içerirler. Titanyum bu çeliklerde kaynak veya farklı uygulamalar sırasında oluşan taneleraras krom karbür ve nitrür çökeltilerini engeller. Ferritik yapının ve kontrollü bileşiminin sonucu, bu alaşımlar genel, taneleraras ve oyuklanma korozyonu ve gerilmeli korozyon çatlamasına karşı iyi direnç gösterirler[23].

8.2.2. Ostenitik paslanmaz çeliklerin korozyonu

Ostenitik paslanmaz çeliklerin korozyonu ayrıntılı olarak Bölüm 9'da incelenecektir.

8.2.3. Martenzitik paslanmaz çeliklerin korozyonu

Düşük krom ve yüksek karbon seviyelerinde yüksek sıcaklıklarda ostenit elde etmek ve sonra, hızlandırılmış soğutmayla, osteniti, tetragonal yapıda olan martenzite çevirmek mümkündür. Karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerde olduğu gibi, bu güçlü ve gevrek martenzitler, yüksek dayanım ve uygun tokluğun yararlı kombinasyonlarını verebilirler. Kromun, ferrit dengeleme karakterinden dolayı toplam krom içeriği ve dolayısıyla korozyon direnci de biraz kısıtlanır. Son yıllarda kullanılan, düşük karbon seviyelerinde, nitrojen, nikel ve molibden eklenmesi, martenzitik paslanmaz çeliklerde, yüksek tokluğa ve korozyon dayanımına ulaşılmasını sağlamaktadır[22].

8.2.4. Dubleks paslanmaz çeliklerin korozyonu

Dubleks paslanmaz çelikler krom-molibden ferritik paslanmaz çelikleri olarak düşünülebilirler ki ostenit ve ferrit dengesinin oda sıcaklığında var olduğu çelikleri üretmek için yeterli miktarda ostenit stabilize edicilerin eklendiği türdür. Bu sınıflar, ferritik paslanmaz çeliklerin yüksek krom ve molibden oranından kaynaklanan mükemmel korozyon dayanımına ve ostenitik paslanmaz çeliklerin faydalı mekanik özelliklerine sahiptirler. Mekanik dayanımları da, fazların tek şekilde bulunan hallerinden (ostenit ya da ferrit) fazladır. İlk nesil dubleks sınıflar, AISI 329 gibi, faz dengesini, nikel ilavesiyle sağlamışlardır. Başlangıçtaki bu dubleks sınıflarının ilk koşullarda üstün özellikleri olmuştur, ancak kaynaktan sonra yeniden meydana gelen iki faz arasındaki krom ve molibden segregasyonu korozyon direncini önemli ölçüde düşürmüştür. İkinci nesil dubleks sınıflarda kullanılan nitrojen katkısı, faz dengesinin daha çabuk yenilenmesini ve krom, molibden segregasyonunun minimum düzeye inmesini sağlamıştır. Yeni dubleks sınıfları, yüksek dayanımı, uygun tokluğu, yüksek korozyon direncini, klorür gerilmeli korozyon çatlaması direncini ve ağır üretim oranlarında iyi üretim ekonomisini sağlamaktadır[22].

8.2.5. Çökelme sertleşmeli paslanmaz çeliklerin korozyonu

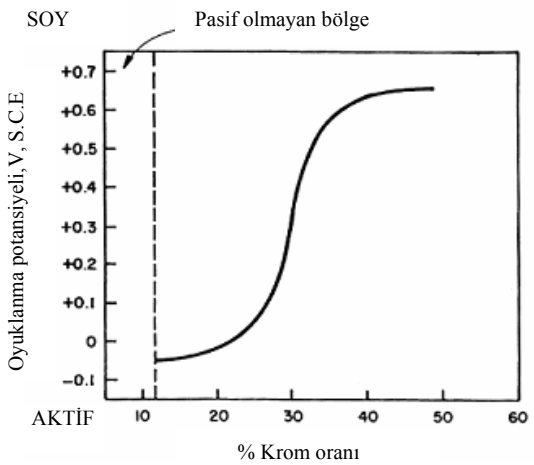
Orta derecedeki sıcaklıkta, yaşlandırma işlemi yapılarak sertleştirilebilen krom-nikel sınıflarıdır. Bu sınıflar ostenitik, yarı ostenitik ya da martenzitik kristal yapıda olabilirler. Yarı ostenitikler, yüksek sıcaklıktaki işlemlerle ostenitten martenzite çevrilmiş yapılardır. Bazı sınıflar için bu dönüşüm işleminde soğuk işlem kullanılır. Güçlendirme etkisi, bakır ve alüminyum gibi, yaşlandırma esnasında metallerarası çökelmeler sağlayan elementlerin katkısıyla sağlanır. Çözelti tavlamalı durumunda, sınıflar ostenitik sınıflara benzer özellik gösterirler. Bu yüzden kasti olarak oluşturulurlar. Sertleştirme, fabrikasyondan sonra, kısa bir süre içerisinde 480 ve 620^{o}C arasında (900-1160^{o}F) gerçekleştirilir. Çökelme sertleştirilmeli sınıflar, kaynak veya çevre tarafından daha yüksek sıcaklığa maruz bırakılmamalıdırlar, çünkü çökeltilerin aşırı yaşlanmasıyla mekanik dayanım kaybolabilir. Çökelme sertleştirilmeli türler genellikle krom-nikel sınıflarına benzer korozyon dayanımına sahiptirler[22].

BÖLÜM 9. OSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİKLERDE KOROZYON

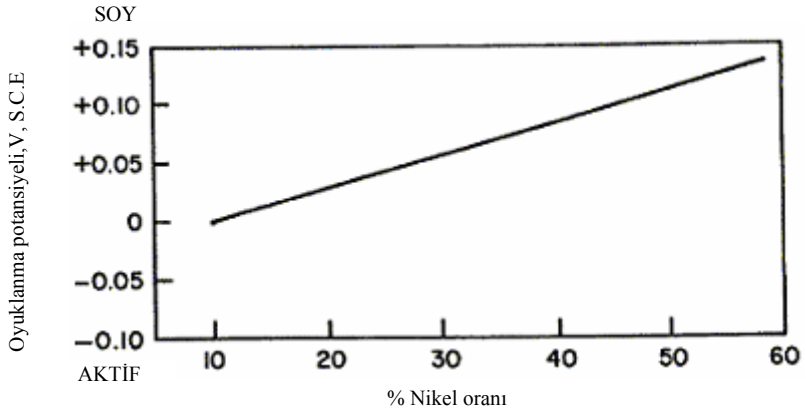
9.1. Oyuklanma Korozyonu

9.1.1. Bileşimin etkileri

Ostenitik paslanmaz çeliklerin ana alaşımlandırma elementleri olan krom ve nikel soy yönde oyuklanma potansiyelini ve oyuklanmaya dayanımı artırmaktadır. (Şekil 9.1 ve 9.2)[1].

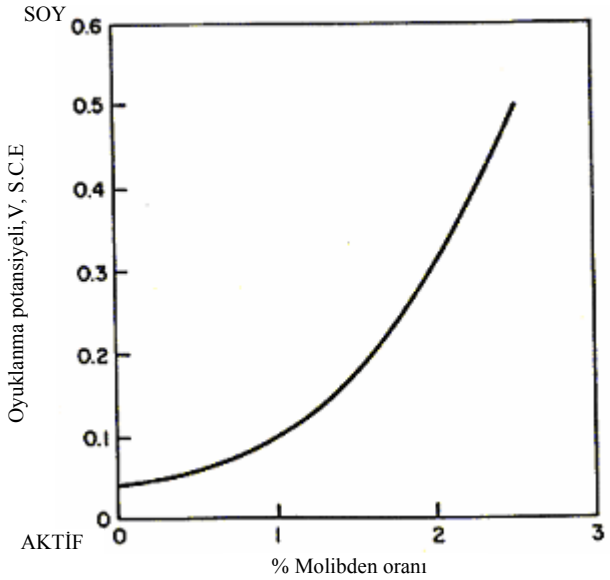


Şekil 9.1: 25°C'de havası alınmış 0.1N NaCl çözeltisinde demir-krom alaşımlarının oyuklanma potansiyeline krom oranının etkisi[1].



Şekil 9.2: 25°C'de havası alınmış 0.1N NaCl çözeltisinde Fe-15%Cr alaşımlarının oyuklanma potansiyeline nikel oranının etkisi[1].

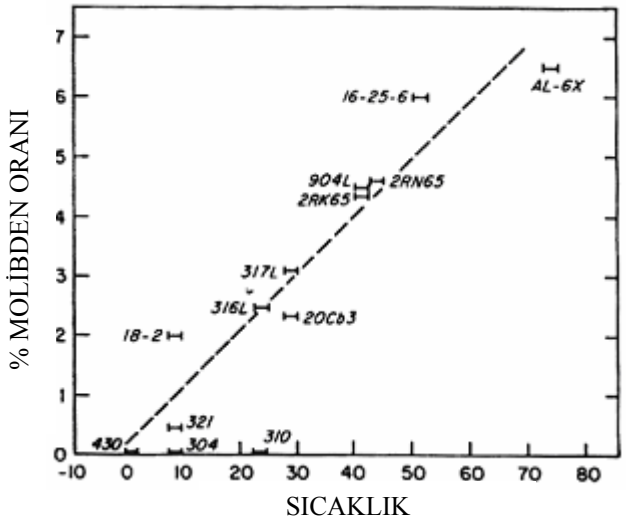
Oyuklanma dayanımını artıran diğer önemli alaşımlandırma elementleri molibden ve azottur. Molibdenin yararlı etkileri laboratuar ortamında hazırlanmış alaşımlar için Şekil 9.3'te, ticari olarak bulunan paslanmaz çelikler için Tablo 9.1 ve Şekil 9.4'te gösterilmektedir.



Şekil 9.3: 25°C'de havası alınmış 0.1N NaCl çözeltisinde Fe-15%Cr-13%Ni alaşımlarının oyuklanma potansiyeline molibden oranının etkisi[1].

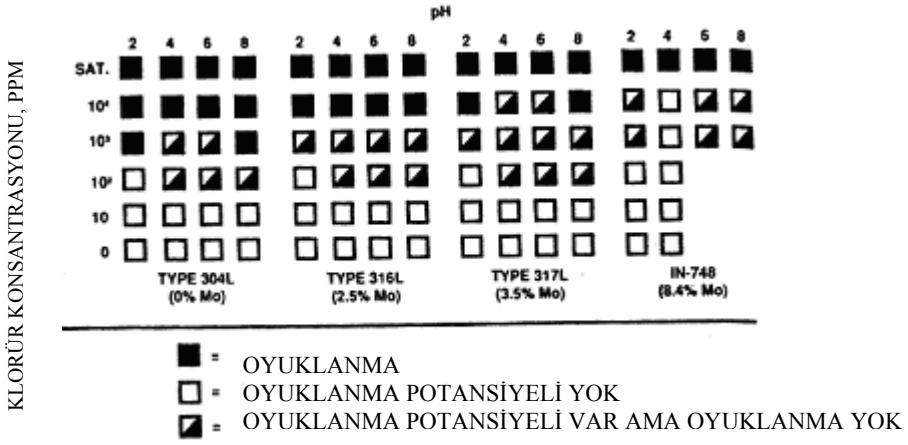
Tablo 9.1: 0.1 M NaCl + 0.1 M $NaHCO_3$ çözeltisinde çeşitli paslanmaz çelikler için oyuklanma potansiyelleri[1].

Çelik	Kategori	Nominal Bileşim			
		% Cr	% Ni	% Mo	Oyuklanma potansiyeli (V, SCE)
410	Martenzitik	12.5	-	-	-0.22
430	Ferritik	17.0	-	-	-0.12
431	Martenzitik	16.5	2.5	-	-0.12
434	Ferritik	17.0	-	1.1	-0.08
14-5 PH	Çökelme Sert.	14.0	5.5	1.6	-0.08
304	Ostenitik	18.0	10.0	-	-0.07
315	Ostenitik	17.5	10.5	1.5	0.00
316	Ostenitik	17.5	11.5	2.7	+0.14
317	Ostenitik	18.5	13.5	3.5	+0.30



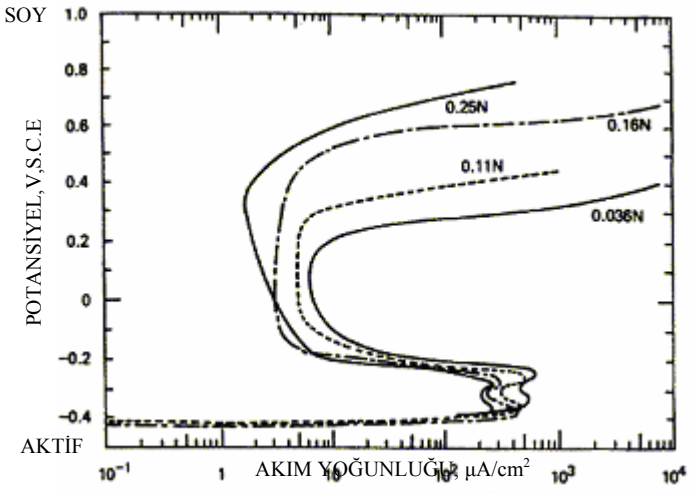
Şekil 9.4: Birkaç ticari paslanmaz çelikte molibden oranının bir fonksiyonu olarak % 10 $FeCl_3$ çözeltisinde kritik oyuklanma sıcaklığı[1].

Şekil 9.4'te oyuklanma dayanımı ve molibden oranı arasındaki ilişki açıkça görülmektedir. En yüksek kritik oyuklanma sıcaklığını, AL-6X adıyla bilinen en yüksek oranda molibden içeren alaşım göstermektedir. Nitekim, ostenitik paslanmaz çeliklere ilave edilen molibden miktarı, alaşımları gevrekleştiren ve oyuklanma dayanımını düşüren sigma ve chi fazı çökelmesi başlangıcıyla sınırlanır. Bu yüzden oyuklanma dayanımının molibden ilaveleriyle geliştirilebildiği nokta sınırlanır. Şekil 9.5'te gösterildiği gibi % 8.4 molibden seviyeleri bile 60 °C'de doygun soydum klorür çözeltilerinde oyuklanmayı önleyemez. Yine de oyuklanma dayanımındaki daha başka artışlar molibden + azot ile alaşımlandırma sonucunda elde edilebilir.



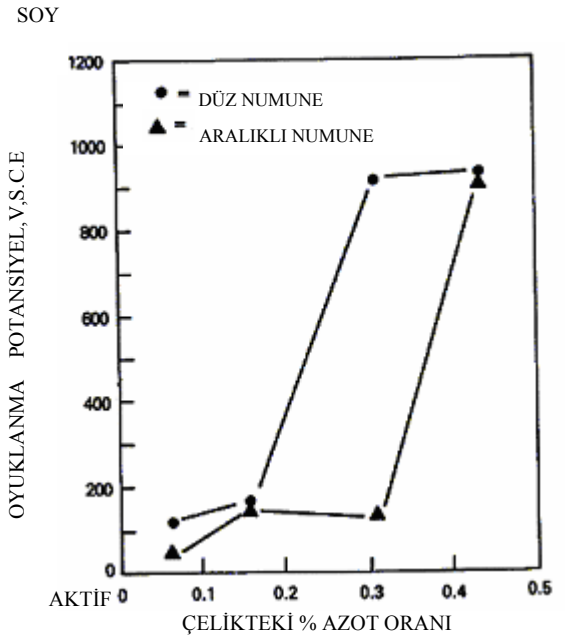
Şekil 9.5: Sülfürik asitli 60 °C'deki havayla doyurulmuş sulu klorür çözeltilerinde oyuklanma ve korozyon potansiyellerini karşılaştırarak önceden tahmin edilen 304L, 316L, 317L ve IN-748 paslanmaz çeliklerin oyuklanma cevabı[1].

Molibdensiz ostenitik paslanmaz çeliklere azot ilaveleri Şekil 9.6'da gösterildiği gibi, sülfürik asit çözeltilerinde soy yöndeki oyuklanma potansiyelini artırır.



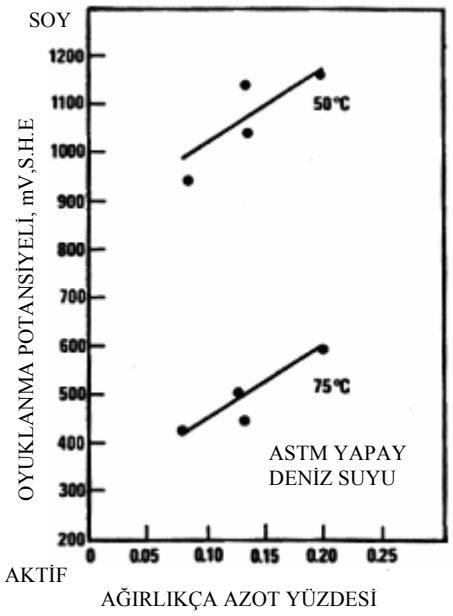
Şekil 9.6: Ortam sıcaklığında 1N H_2SO_4 + 0.5M NaCl çözeltisinde denenen çeşitli azot oranları içeren 18%Cr-8%Ni'li paslanmaz çelikler için anodik polarizasyon eğrileri[1].

Nitekim azotun yararlı etkisi molibdenin varlığı ile artar. Örneğin % 2.8 molibden içeren alaşımda, % 0.3 azot ilavesi oyuklanma potansiyelini çok yüksek soy değerlere çıkarır(Şekil 9.7).



Şekil 9.7: 0.6M NaCl ve 0.1M $NaHCO_3$ içeren havalandırılmış sulu çözeltide Fe-22Cr-20Ni-4Mn-2.8Mo-0.03C-0.01S paslanmaz çeliğinin oyuklanma potansiyeline azotun etkisi[1].

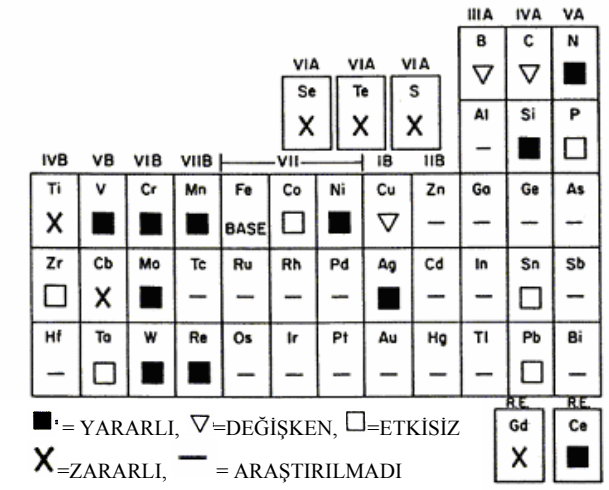
Süperostenitiklerin daha yüksek molibden oranlarında (örneğin % 6 Mo), azotla alaşımlandırılması Şekil 9.8'de görüldüğü gibi yararlı olmaktadır. Azot ile birlikte molibdenin yararlı etkileri, 216 (% 2.5 Mo, % 0.37 N), 217L (% 3.75, % 0.33 N), İngiliz paslanmaz çeliği Rex 734 (% 2.6 Mo, % 0.40 N), 22-13-5 (% 2.5 Mo, % 0.30 N), alaşım 24 (% 4.5 Mo, % 0.45 N), 4565S (% 4.5 Mo, % 0.5 N) gibi manganez içeren daha düşük molibdenli ticari paslanmaz çeliklerde ve 6XN (% 6.3 Mo, % 0.2 N), 254SMO (% 6.0 Mo, % 0.2 N), 654SMO (% 7.3 Mo, % 0.5 N), SB8 (% 5 Mo, % 0.2 N) gibi çeşitli süperostenitiklerde kullanılmaktadır. Bu yararları sağlayan mekanizmalar (pasif filmin altında kromun zenginleştirilmesi gerekliliği, film-metal ara yüzeyindeki nitrit tabakasının oluşumu ve pasif filmin dış bölgelerindeki demir molibdat tabakası oluşumu gibi) karmaşıktır; % 20 ila 16 arasında krom içeren ostenitik paslanmaz çelikler, atmosferik basınçta katılaştığında % 0.22'ye kadar azotu korur. % 0.22 üzerinde azot seviyeleri, krom içeren ostenitte azotun katı çözünürlüğünü sağlamak ve krom nitritin çökelmesini engellemek için nispeten yüksek manganez seviyesi (% 4 gibi) gerektirir.



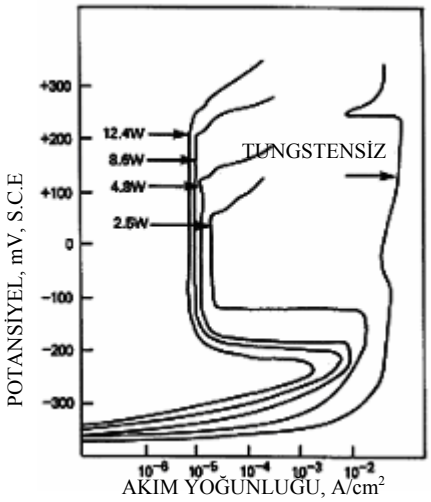
Şekil 9.8: Havalanmış ASTM yapay deniz suyu içinde 1925hMo paslanmaz çeliğinin azot oranıyla oyuklanma potansiyelinin değişimi[1].

Ostenitik paslanmaz çeliklerin oyuklanma dayanımını artıran diğer alaşımlandırma elementleri vanadyum, silisyum ve tungstendir (Şekil 9.9). Vanadyumla oyuklanma dayanımının artırılmasında, Japon ticari paslanmaz çeliğinde (SCR-3)'te % 1.5 V ve kömür gazı işlemleri için geliştirilen yeni bir paslanmaz çelikte % 3.25 V

kullanılmaktadır. Silisyumun da soy yönde oyuklanma potansiyelini geliştirdiği rapor edilmiştir. % 4'e varan silisyum içeren Uranüs S ve Uranüs SD gibi yüksek silikonlu özel paslanmaz çelikler, yüksek oksitleyici çevrelerde kullanım için imal edilmektedirler. Şekil 9.10'da gösterildiği gibi tungstenin de oyuklanma potansiyelini artırdığı ve pasif akım yoğunluğunu düşürdüğü görülmektedir. Tungsten % 2 seviyesinde Japon dubleks paslanmaz çeliği DP-3W'ye, % 0.7 seviyesinde İngiliz dubleks paslanmaz çeliği Zeron 100'e ilave edilen bir alaşımlandırma elementidir.



Şekil 9.9: Klorür çözeltilerinde paslanmaz çeliklerin oyuklanmaya dayanımına elementlerin etkisi[1].



Şekil 9.10: Çeşitli miktarlarda tungsten içeren %16Cr-%14Ni paslanmaz çeliklerinin 0.1 M HCl'de anodik polarizasyon eğrileri[1].

Klorür çözeltilerinde ostenitik paslanmaz çeliklerin oyuklanma dayanımı üzerinde diğer elementlerin etkisi Şekil 9.9'da özetlenmektedir. Şekil 9.9'da alaşımlandırma

elementleri oyuklanma dayanımı üzerinde yararlı, zararlı, değişken etkili olarak belirtilmişlerdir. Karbonun katı çözeltide oyuklanma dayanımı üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Fakat karbür olarak çökeldiğinde zararlıdır. 301 tip paslanmaz çeliklere bakır ilavesi yapılan çalışmalarda, % 0.2 ve % 0.5 oranında yararlı etkisi görülmüş, %1.0 ve % 1.9 oranında hiçbir etkisi görülmemiştir. Fe-20Cr-25Ni-4.5Mo alaşımı kullanan diğer çalışmalarda, %1.5 Cu ilavesinin zararlı olduğunu ve % 0.8 veya daha az Cu'ın küçük oyuk oluşumu ve pasiflikleriyle karakterize edilen sınır davranışı ürettiği bulunmuştur[1].

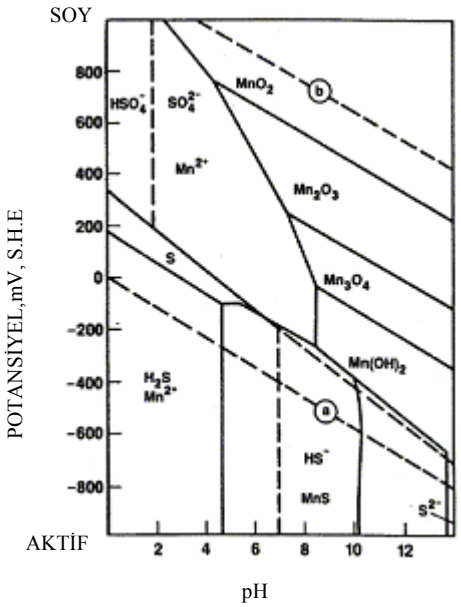
9.1.2. Mikroyapının etkileri

Ostenitik paslanmaz çeliklerde 'oyuk başlangıcı sağlayan' olarak belirlenenler inklüzyonlar, sülfürler ve delta ferrittir. Oyuklanmanın, çökelmiş karbürlerin etrafında kromun boşalttığı alanlarda, çökelmiş sigma yada chi fazları etrafında ise krom ve molibdenin boşalttığı alanların içinde başladığına inanılır. Soğuk işlem oyuklanma direncine karşı az da olsa zararlıdır[1].

9.1.2.1. Mangan sülfür

Sülfürler, özellikle mangan sülfür oyuklanma başlamasında çok dikkat çekmiştir. Termodinamik hesaplamalar mangan sülfürün oyuk başlama alanı olarak davranış gösterdiği fikrini desteklemektedir. MnS-H_2O-Cl^- sistemi için hesaplanan Potansiyel-pH diyagramı Şekil 9.11'de gösterilmektedir. Bu diyagram nispi olarak konsantre edilmiş çözeltilere uygulanabilir(örneğin 0.1M Mn türleri) fakat fazla sulandırılmış çözeltiler için biraz değişik olabilir. Yine de diyagram MnS'in erime davranış özelliklerini belirlemede yararlıdır. Örnek olarak MnS'in pH 4.8 ve 13.8 arasında bulunabileceğini gösterir. 4.8'den küçük pH değerlerinde MnS, H_2S ve çeşitli mangan iyonlarını şekillendirmek için çözünür. Bununla birlikte, 4.8-13.8 pH aralığında bile, MnS'in bulunabileceği en yüksek potansiyel -100mV civarındadır(pH 5'te). Daha yüksek potansiyellerde MnS çözünür ve sülfür bırakır. Mangan sülfür kalıntılarının, sulu klorür çözeltiler içindeki paslanmaz çelik yüzeylerinde aktif anodik alanlar olduğu Şekil 9.11'de gösterilmektedir. Sulu klorür çözeltilerdeki pasif paslanmaz çeliklerin korozyon potansiyeli genelde 0 ve 200 mV S.H.E. arasındadır.

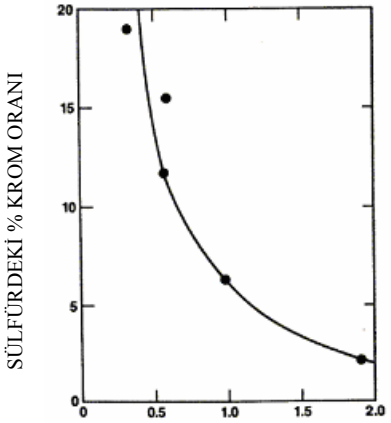
Mangan sülfür elektronik iletkendir ve pasif paslanmaz çelik yüzeyin korozyon potansiyeline doğru polarize edilir. 0 ve 200 mV S.H.E. potansiyelin arasında sülfür termodinamik stabilite etki alanının bayağı dışındadır ve çözülmeye eğilim gösterir. 304 paslanmaz çeliğin korozyon potansiyelinde MnS inklüzyonlarının yavaş çözülmesi yüzey analizi ile doğrulanmıştır.



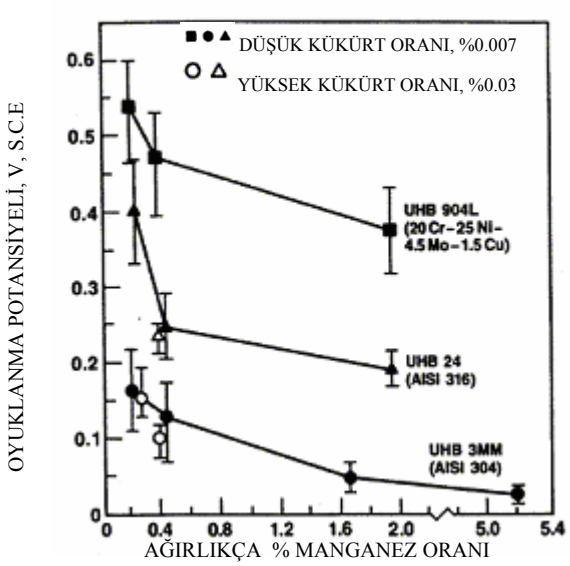
Şekil 9.11: SO_4^{2-}, Cl^- ve Mn^{2+} iyonları için 0.1 M'da hesaplanan MnS-H_2O-Cl^- sistemi için potansiyel-pH diyagramı[1].

Mangan sülfür inklüzyonlarının oyuk başlama alanları olduğunun farkına varılması, bunların ortamdan uzaklaştırılması, bileşimlerinin düzenlenmesi ve morfolojilerinin değiştirilmesi konularında araştırmalara öncülük etmiştir. Uzaklaştırmaya gelince, 304 paslanmaz çeliğin yüzey katmanlarının lazerle eritilmesinin etkileri hakkındaki çalışmalar oyuklanma direncini artırdığını ileri sürmektedir. Lazerle eritilmiş yüzeylerden alınan potansiyostatik polarizasyon eğrileri oyuklanmaya maruz kalan paslanmaz çeliğin yükselen akım tepkisini göstermemiştir. Bunun yerine oyuklanma çekirdekleşmesi ve hızlı repasivasyonu ileri süren kompleks bir eğri bulunmuştur ve testin sonunda yüzeyde hiçbir oyuk bulunmamıştır. Bu, manganez sülfürün lazerle eritilmiş yüzey katmanlarından kaldırılmasına bağlanmaktadır. Diğer çalışmalar lazerle yüzey ergitmenin manganez sülfür inklüzyonlarının boyutlarının düşürerek oyuklanma direncini artırdığını ileri sürmektedir. Diğer uzaklaştırma teknikleri, % 50 nitrik asit ve % 2 sodyum dikromat içeren 50°C sıcaklıktaki bir çözeltide 30 dakika boyunca daldırmadan ibaret olan, tekrar sülfürize edilmiş paslanmaz çelikler için kullanılan "pasifleştirme" işlemini içermektedir. Bu pasifleştirme işleminden

sonra geliştirilen oyuklanma direnci yüzey sülfürlerinin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Pasifleştirme işleminin amacı paslanmaz çeliğe müdahale etmeden yüzey sülfürlerini (ve gömülü demiri) uzaklaştırmaktır. Sülfürlerin uzaklaştırılmasından sonra kalan yüzey boşlukları herhangi yakalanmış asiti nötralize etmek için sodyum hidroksit ile durulama banyosuna sokulabilir. Eğer bu yüzey boşluklarındaki asitler nötralize edilmiyorsa, takip eden sulu ortamlara veya nemli ortamlara maruz kalınan durumlarda daha fazla oyuklanma oluşmasına neden olabilir. Nitrik asit pasifleştirme işleminin soy yöndeki 250 mV'a sahip havası alınmış deniz suyundaki oyuklanma potansiyelini yükselttiği 316 paslanmaz çelik kullanan elektrokimyasal çalışmalarda gösterilmiştir. Sülfürün bileşimsel modifikasyonuna bağlı olarak, ana vurgu ya kütle halinde çeliğin manganez miktarını düşürme ya da nadir bulunan toprak elementi (genellikle seryum) ilave etme üzerinedir. Şekil 9.12 paslanmaz çelikteki manganez içeriği düşürüldüğünde, sülfür inklüzyonlarının krom oranının arttığını göstermektedir. Krom içeren sülfürün, oyuklanma için çekirdekleşme alanı etkinliğinin mangan sülfürden daha az olduğu görülmektedir. Oyuklanmaya dayanımın sülfürdeki daha yüksek krom oranlarının varlığıyla geliştirildiği düşük manganezli bir paslanmaz çelik Avrupa'da üretilmiştir. Çelik, düşük manganezli tip 316'dır(Fe-17Cr-12Ni-2.7Mo-0.3(max)Mn) ve % 0.030 C(max)'lu düşük karbonlu bir tür olarak veya % 0.05 C(max)'lu konvansiyonel bir tür olarak bulunabilir. 316'yı seçmenin nedeni Şekil 9.13'e göre çok açıktır. Şekil, 316 bileşimi için manganez içeriğinin % 0.2'ye düşürmenin oyuklanma potansiyeline olan etkisinin çok büyük olduğunu göstermektedir. Bu etki 304 ve 904L paslanmaz çeliklerinde görülürken, bu iki bileşim için daha az şiddette etkisi vardır. Fe-20Cr-24.5Ni-4.5Mo-1.5Cu paslanmaz çeliğine % 0.07'ye kadar seryum (Ce) ilaveleri 60°C'de 1M NaCl çözeltisinde gözle görülür derecede daha fazla soy oyuklanma potansiyeli oluşturduğunu göstermiştir. Bu ilaveler devamlı olarak hacim yüzdesini, kimyayı ve sülfür inklüzyonlarının morfolojisini değiştirdiğinden, geliştirilen oyuklanma direncini sadece bir sebebe bağlamak zordur. Boylamasına kiriş şeklindeki manganez sülfürler, oyuklanmaya daha fazla dayanımlı alaşımlar içinde küresel seryumca zengin sülfürler, oksisülfürler veya oksitlerle yer değiştirir.



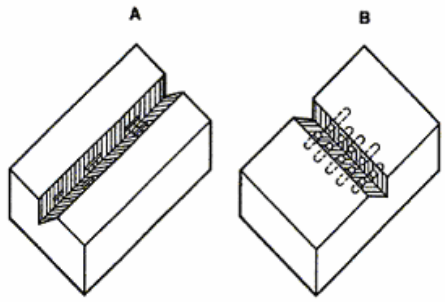
Şekil 9.12: Manganez oranının bir fonksiyonu olarak %13Cr-%0.3S ferritik paslanmaz çeliğinde in situ sülfürlerinin krom oranı[1].



Şekil 9.13: Oksijenlenmiş %5 NaCl çözeltisinde çeşitli paslanmaz çeliklerin oyuklanma potansiyeline manganez oranının etkisi[1].

Şekil 9.14'de manganez sülfür inklüzyonları morfolojisinin boyuna kesitli sülfürlerin enine kesitli sülfürlerden daha çok oyuk başlatıcısı olarak tesir ettiği gösterilmiştir. Morfoloji etkileri 'karışık' inklüzyon durumlarında gözlenmektedir. 304 ve 316 gibi ticari paslanmaz çelikler, oksitler, silikatlar ve alüminatlar gibi çeşitli inklüzyonlar içerirler. Bu inklüzyonlar sık sık 'karışık inklüzyonlar' olarak bulunur-oksitler, silikatlar ve alüminatlar etrafındaki kabukları oluşturan sülfürlerle-. Manganez sülfür kabuğu oyuk başlangıcı olarak özellikle uygun bir yer sunar. Çözülen manganez sülfür kabuklarının, oyuk ilerleme prosesi için uygun koşullara sebep olan çözülmeyen oksit-silikat-alüminat nüvesi ve paslanmaz çelik matris arasında aralık oluşturacağı düşünülmektedir. Hızlı katılaştırma ile 303 tip paslanmaz çelik

üretiminde, manganez sülfür inklüzyonlarının boyutlarının düşürülmesinin (0.7 μm'den daha küçük MnS inklüzyonlarının 304 tip paslanmaz çeliklerde oyukları başlatmadığı rapor edilmiştir.) oyuklanma direncini artırdığı bulunmuştur.



Şekil 9.14: Taşlamanın sülfür kirişleri üzerinde yön etkisinin şematiği A) boyuna taşlama, B) enine taşlama[1].

Manganez sülfürler uzaklaştırıldıktan sonra paslanmaz çelikler üzerinde saldırının devamı olarak oyuk başlangıçlarını dikkate almak faydalı olur. Saldırının sülfürden paslanmaz çelik yüzeyine çevrildiği adımlar, oyuk başlangıcını anlamanın anahtarıdır. Klasik asidifikasyon mekanizması kromun çözülmesini ve hidrolizini gerektirir. Nitekim diğer çalışmalar, oyuk içerisinde paslanmaz çeliğe saldırının transferi için sorumlu olan MnS inklüzyonlarının çözülmesinden oyuk içindeki tiosülfat ($S_2O_3^{2-}$) iyonlarının toplanmasını göstermektedir[1].

9.1.2.2. Delta ferrit

Ostenitte küçük miktarlarda bulunan delta ferritin (hacimsel olarak % 0.55) oyuklanma dayanımını olumsuz etkilediği Tablo 4.5'te görülmektedir. Ancak, dubleks paslanmaz çeliklerde olduğu gibi yüksek miktarlarda bulunan ferritin, oyuklanma dayanımına zararlı olduğu kabul edilemez[1].

Tablo 9.2: Fe-%18Cr-%10Ni-%2.5Mo-%0.16N alaşımının oyuklanma dayanımına ısıl işlemle üretilen delta ferritin etkisi[1].

Isıl işlem	Hacimce % Ferrit	Oyuklanma potansiyeli[a] (Volts SCE)	Korozyon oranları[b](mdd)
1120°C/1h	0	0.30	7.6
1345°C/0.5h	0.55	0.19	154.0
1345°C/0.5h + 1120°C/6h	0	0.29	4.0
[a] : 45°C'de azot üflenmiş 1M NaCl çözeltisi [b] : 25°C'de %10$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ + 0.1N HCL			

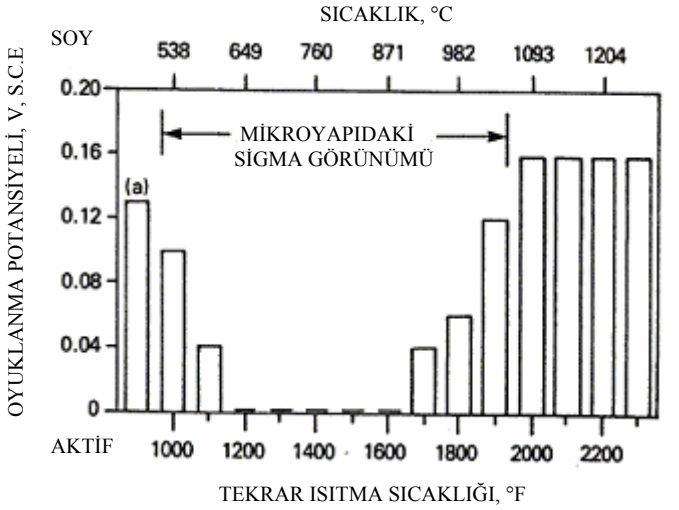
9.1.2.3. Sigma ve chi fazları

Sigma oyuklanma dayanımını olumsuz etkiler. 316L paslanmaz çelikleri için, yüksek sıcaklıkta yapılan müdahalelerde sigma fazın mikro yapıya girmesi Tablo 9.3'te gösterildiği gibi, oyuk başlama zamanlarını azaltır ve oyuklanmaya bağlı ağırlık kaybını arttırır. Bu çalışma mikro yapı içerisindeki oyuklanma alanlarını belirtmemiştir. Sekil 9.15'de görüldüğü gibi, 317L paslanmaz çelikteki sigma varlığı oyuklanma potansiyelini aktif hale gelmesi yönünde etkilemektedir. Süper ostenitik paslanmaz çelik Uranus SB8 için, düşük PH değerlerindeki havasız 60°C'deki HCl ile asidize edilmiş 300g/L NaCl çözeltilerde 800°C'deki değişik zamanlardaki ısıtmaların oyuklanma potansiyelini aktif yönde etkilemektedir. Bu durum Şekil 9.16'da görülmektedir. 800°C'de oluşan kalıntılar tanımlanamamasına rağmen, muhtemelen sigma ve/veya chi olurlar[1].

Tablo 9.3: Çeşitli ostenitik paslanmaz çeliklerde oyuklanma dayanımına sigma fazının etkisi[1].

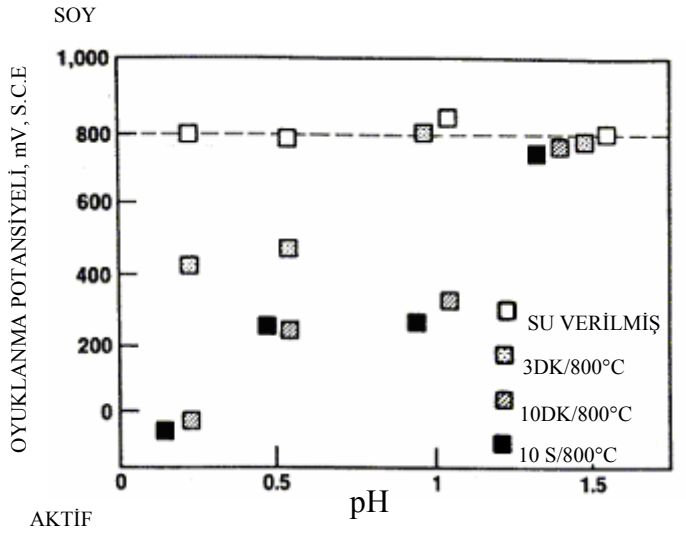
		Ferrik klorür test[a]	
Malzeme	Isıl işlem	Görünür oyukların başlama zamanı(Saat)	72 saat sonra ağırlık kaybı
316L	Hadde tavlaması	14.5	0.4
316L	705°C/1 h[b]	6.5	4.2
316L	870°C/4 h[c]	5.5	2.2
316+2.5Si+%0.23N	870°C/4 h[c]	2.0	12.3
316+2.5Si	870°C/4 h[d]	2.0	11.9
316+2.5Si	870°C/4 h[e]	2.0	10.5
316+2.5Si+%0.23N	Hadde tavlaması[f]	>72	0

[a]: 30°C'de %10$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, [b]:tanelerarası sigma ağı, [c]:tane sınırlarında farklı sigma parçaları [d].sigmaya dönüşen %7 delta ferrit, [e]: sigmaya dönüşen %25 delta ferrit, [f]: tamamen ostenit



Şekil 9.15: H_2SO_4'lü pH'ı 2'ye ayarlanmış 60°C'de 10.000 ppm klorür çözeltisinde 317L paslanmaz çeliğin oyuklanma potansiyeline çeşitli sıcaklıklarda 8 saat boyunca tekrar ısıtmanın etkisi[1].

Sigma ve chi, matris'ten daha fazla molibden ve daha fazla krom içeriğine sahiptir. Bu sebeptendir ki, düşük oyuklanma potansiyelinin sigma ve chi fazlarına direk saldırılarla ilişkili olma ihtimali düşüktür. Matris alaşımlarındaki saldırılar muhtemelen krom ve molibdenin bitme noktasına gelen metallerarası bileşiği çevreledikten hemen sonra meydana gelmektedir. Tablo 9.3'de 316L'nin 870°C'de 4 saat ısıl işlem gören halinin 705°C'de 1 saat boyunca ısıl işlem gören malzemeden daha az oyuklanma kaynaklı kütle kaybına maruz kaldığı görülmektedir. Bu durum yukarıdaki varsayımla uyumludur. Kromun azalmış alanlara tekrar yayınması gözlenen bu durum için muhtemel bir açıklamadır. Bu gözlemler ayrıca krom veya molibdence fakirleşmiş alanları tarafından sarılmış sigma ve chi kalıntılarının oyuk başlangıcı açısından manganez inklüzyonlarına göre daha uygun alanlar olduğunu göstermiştir. Pratikte, yüksek molibden içeren sigma ve chi oluşumu, kalıntı kinetiklerini değiştiren, mischmetal (seryum) veya nitrojenin eriyiğe eklenmesiyle, hızlı soğutma veya sıcak işleme ile minimize edilir.



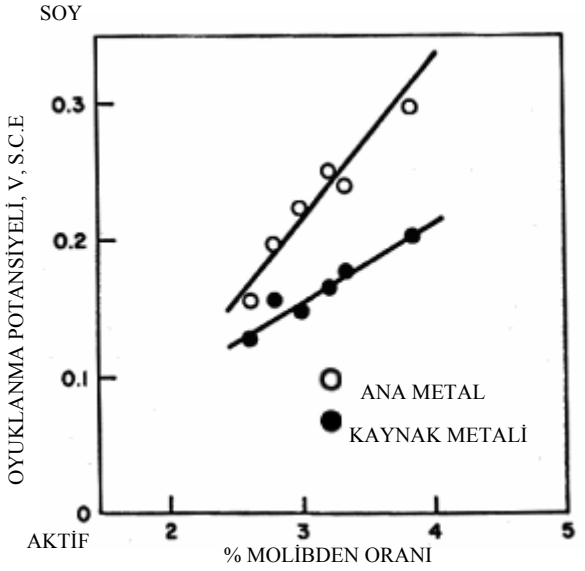
Şekil 9.16: Hidroklorik asitli havası alınmış 60°C'de 300g/L NaCl çözeltisinde süper ostenitik Uranüs SB8 paslanmaz çeliğinin oyuklanma potansiyeline 800°C'de (sigmanın çökeldiği sıcaklık) tavlama süresinin etkisi[1].

9.1.2.4. Hassaslaşma ve kaynak metali

Ostenitik paslanmaz çeliklerdeki ısıl işlem veya kaynak ile hassaslaşan tane sınırları oyuk başlaması açısından tercih edilen alan olarak hareket eder. Ayrıca en ciddi oyuklanma tanelerarası korozyon üreten ısıl işlemlerde görülmektedir. Tahmin edileceği gibi, oyuklanma potansiyeli aktif yönde gözle görülür bir şekilde hassaslaşmayla yer değiştirmektedir. Mesela 304 paslanmaz çelikler için 25°C'deki 0.1 M HCl içinde ölçülen oyuklanma potansiyelleri hadde tavlaması yapılmış durumlarda 320 mV SCE ve hassaslaşmayı sağlayan 24 saat boyunca 600°C'de ısıl işlem gören malzemeler için 10 mV SCE dir. Manganez sülfür inklüzyonları hem hassaslaşmış hem de hassaslaşmamış yapılarda bulunduğu için yukarıda gözlemlenen durumlar kromca fakirleşmiş alanlar (Şekil 9.44) tarafından sarılmış krom karbür kalıntı parçalarının manganez sülfür inklüzyonlarına karşı daha uygun oyuk başlangıç alanları olduklarını göstermiştir. Tane sınırı üçlü noktalarında çökelen karbürlerin özellikle tercih edilen alanlar oldukları rapor edilmiştir.

Ostenitik paslanmaz çelik kaynak metalinde temel çökeltiler delta ferrit ve sigma, chi ve Laves fazları olabilirler. Bu fazlar doğrudan kaynak metalinden çökelebilirler fakat bunlar daha ziyade molibden içeren ostenitik paslanmaz çeliklerde oluşmaktadırlar. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, bu fazlar oyuklanma dayanımına zarar vermektedirler. Molibden içeren ostenitik paslanmaz çeliklerde,

başka bir faktör de oyuklanma dayanımını düşürmede önemli olabilir ki bunlar çekirdek durumundaki ostenitik dendirit merkezlerinde bulunan molibden ve krom fakirleşmesidir. Çeşitli miktarlarda molibden içeren kaynaklı Fe-%18Cr-%12Ni serisi alaşımların oyuklanma dayanımlarını inceleyen çalışmalarda kaynak metalinin oyuklanma potansiyelinin ana metalden daha aktif olduğu görülmüştür(Şekil 9.17). Bu etkinin çekirdek durumundaki dendirit merkezlerinde bulunan molibden ve kromca fakirleşmiş ostenitte tercihli oyuklanma saldırıları ile ilgili olduğu görülmüştür. Bir alaşım ilavesi olarak molibden içermeyen ostenitik paslanmaz çeliklerde, mesela tip 304, kaynak metali çoğunlukla ana metale göre daha iyi oyuklanma dayanımı göstermektedir. Bu durumun manganez sülfür inklüzyonlarının kaynak işlemi ile yeniden dağıtılması sebebiyle oluştuğu tahmin edilebilir[1].



Şekil 9.17: 40°C'de pH'ı 3 olan 0.6N NaCl çözeltisinde %18Cr-%12Ni-Mo paslanmaz çeliğinin ana metal ve kaynak metalinin oyuklanma potansiyelleri arasındaki fark[1].

9.1.2.5. Döküm yapılar

Mikroyapısal olarak daha kompleks döküm paslanmaz çeliklerde oyuklanma saldırısı mevcut fazlara saldırılar ile daha ilgilidir. Mesela, oyuklanma olarak tarif edilen düşük orandaki saldırının, Tablo 9.4'te özetlenen ferrik klorür testlerinde, seçici saldırının bir şekli olduğu gösterilmiştir. CF-8M ve CD-4MCu döküm alaşımlarında tercihen ostenitik faza saldırılır. CN-7M'de krom ve molibdence zayıf dendritik arası sınırlara saldırılar vardır. IN-862'de çökelmiş metallerarası bileşiklerin yanındaki bölgelere az saldırı vardır. CW-12M-2'de katılaşma esnasında oluşan ötektik

alanlardaki metallerarası bileşiklerin biraz seçici aşınması mevcuttur. Pratik bir bakış açısıyla, %10 ferrik klorür testin alaşım derecelendirilmesinde önemli bir test olduğu ve söylenmelidir. Tablo 9.5'te listelenen alaşımlar deniz suyu akan yerlerde oyuklanma göstermemiştir[1].

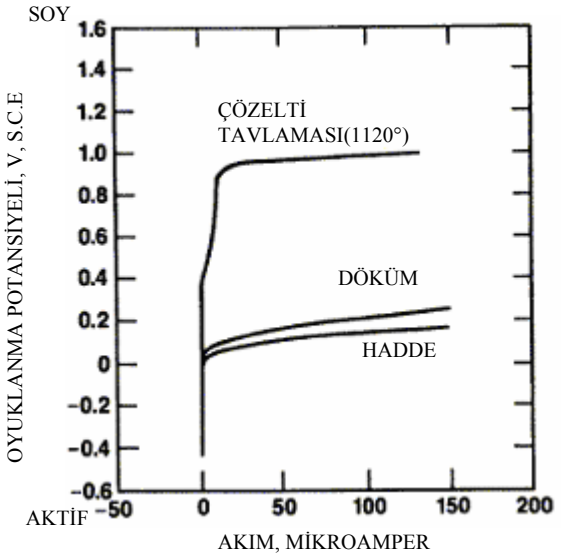
Tablo 9.4: Çeşitli döküm paslanmaz çelikler ve daha yüksek alaşımlar üzerinde %10 ferrik klorür deneylerinde gözlenen saldırı[1].

		72 saatte maksimum nüfuziyet(mm)	
Döküm alaşım	En yakın yoğruk alaşım	Oda sıcaklığı	50°C
CN-7M	20Cb-3	2.3	2.3
CF-8M	316	1.8	1.8
CD-4MCu	329	1.6	1.4
IN-862	6XN	0	1.7
CW-12M-2	C-276	0	küçük

Tablo 9.5: Tyrode fizyolojik tuzlu çözeltide çeşitli soğuk işlem görmüş TRIP paslanmaz çeliklerinin oyuklanma potansiyeli[1].

Alaşım	Durum	Test sayısı	Oyuklanma potansiyeli(V, SCE)
3Mo TRIP	%0CW[a]	3	0540±0.015
	%19CW	2	0.711±0.015
	%28CW	2	0.754±0.014
4Mo TRIP No.1	%0CW	4	0.693±0.070
	%15CW	2	0.534±0.007
	%30CW	2	0.714±0.001
4Mo TRIP No.2	%0CW	3	0.573±0.014
	%26CW	2	0.589±0.003
	%37CW	2	0.563±0.003
5Mo TRIP	%0CW	2	0.700±0.000
	%21CW	2	0.722±0.004
	%30CW	2	0.756±0.017
[a]: Soğuk işlem			

Birçok metallerarası bileşiği çözmek için dizayn edilen yüksek sıcaklıktaki çözeltiye alma ısıl işlemleri oyuklanma dayanımını ciddi bir şekilde arttırabilir. Bir örnek 30°C'de % 3'lük azotça arındırılmış NaCl çözeltisinde test edilen dubleks paslanmaz çelik (Fe-25Cr-5Ni-3Cu-2.5Mo) için Şekil 9.18'de gösterilmektedir. Burada 1120°C'deki çözeltiye alma ısıl işlemi ciddi şekilde oyuklanma potansiyelini arttırmaktadır.



Şekil 9.18: 30°C'de azot üflenmiş %3 NaCl çözeltisinde hadde ve döküm olarak Fe-25Cr-5Ni-3Cu-2.5Mo dubleks paslanmaz çeliğinin oyuklanma potansiyeline 1120°C'de çözelti tavlamasının etkisi[1].

9.1.2.6. Soğuk işlem

Ostenitik paslanmaz çeliklerin oyuklanma potansiyeline soğuk işlemin etkileri üzerine yapılan çalışmalarda ya piting potansiyelinin soy yönde bir parça ilerlemesi ya da oyuklanma potansiyelinin aktif yönde biraz ilerlemesi görülmüştür. Genelde, bu ölçülen değişimler göreceli olarak küçük olup 100 mV veya altındadırlar. Alfa ve epsilon martenzit üreten -196°C'de soğuk işlem gören sıvı nitrojen sıcaklığındaki tip 304L ve 316L paslanmaz çeliklerde, 25°C'deki soğuk işlemlere kıyasla daha büyük oyuklanma potansiyeli yer değişimlerine sebebiyet vermektedirler. Ancak, bu etkilerin alfa ve epsilon martenzit kaynaklı olup olmadıkları ya da deformasyon, kırılma ve basınç sebebiyle manganez sülfür inklüzyonlarında oluşan değişimleri yansıtıp yansıtmadıklarının anlaşılması gerekmektedir. Manganez sülfür inklüzyonlarının enine kesitin oyuklanma potansiyeli tespit etmedeki önemi Şekil 9.14'te gösterilmiştir.

%3Mo'li dönüşüme maruz kalmış plastisite çeliği (TRIP)'nin %28'lik soğuk işlemi, Tablo 9.5'te gösterilen Tyrode'un fizyolojik tuzlu çözeltisinde oyuklanma potansiyeli soy yönde 214 mV değişime sebep olur. Yine de, Tablo 9.5'ten görülebileceği gibi, benzer seviyedeki soğuk işlemler iki % 4 Mo çelikleri ve bir % 5 Mo TRIP çeliği için sadece az miktar oyuklanma potansiyelini soylaştırmaktadır.

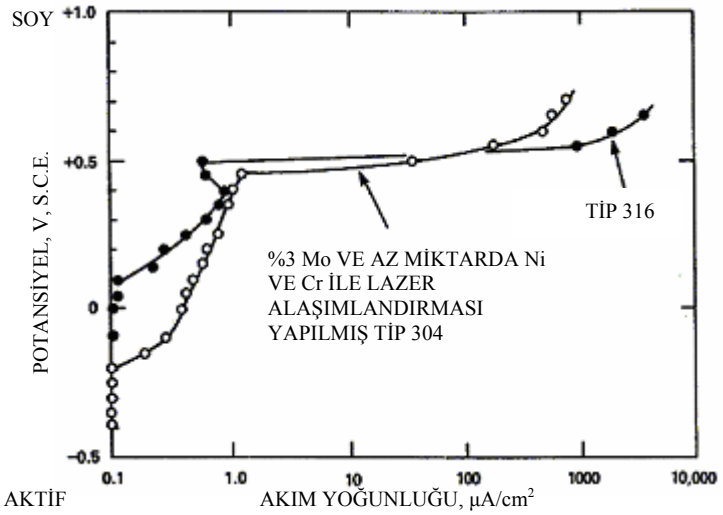
Martenzitik dönüşüm, bileşimde bir değişim içermediğinden ve manganez sülfürün TRIP çeliklerinin düşük manganez oranlarında krom sülfürle yer değiştirmesi gerektiğinden, sonraki gözlemler beklenmektedirler. Ancak, %3 Mo'li TRIP çeliğin oyuklanma potansiyelinin soylaşmasının açıklanması gerekmektedir[1].

9.1.2.7. Özel işlenmiş ve deneysel malzemeler

Paslanmaz çelik alanında, oyuklanma dayanımını etkileyen özel işlem ve deneysel teknikler, lazer yüzey ergitimi, lazer yüzey alaşımları, amorf alaşımların hazırlanması, hızlı katılaştırma ve magnetron yayımı içermektedir. Bu işlemler sonucu oluşan malzemelerin büyük bir kısmı hala geliştirilme safhasındadır.

Lazer yüzey ergitimi, oyuklanma dayanımını, boyutu küçülterek veya bölüm 9.1.2.1'de manganez sülfür bölümünde belirtilen manganez sülfür inklüzyonlarını kaldırarak iyileştirir. Lazer yüzey alaşım çalışmaları, karbon çeliği yüzeyinde krom alaşımı yapılan yüzey paslanmaz çeliklerin konseptini araştırmaktadırlar. Bazı çalışmalarda, AISI 1018 çelik (0.18% C, 0.8%Mn) 10 ila 20 mikrometre aralığında değişen şekilde elektro kaplama ile yada püskürtme kaplama ile kaplanmış ve daha sonrasında lazer ergitmeye maruz bırakılmışlardır. Erimenin derinliği ve bu şekilde yüzey alaşım bileşimi lazer süpürme hızını değiştirerek kontrol edilmiştir. Yaklaşık 100 mikrometre kalınlığındaki paslanmaz çeliğe ait yüzey katmanları (bunlar döküm ve yoğruk paslanmaz çeliklerde bulunan krom içeriklerine ortalama aynı aralıklarda sahiptir) pasif davranışları için hazırlanmış ve değerlendirilmiştir. %20 Cr'lu yüzeydeki alaşımın anodik polarizasyonu sülfat çözeltisinde aktif-pasif geçişi ve transpasif potansiyel göstermiştir. Yüzey alaşımların pasif akım yoğunlukları kendisiyle kıyaslanabilecek yoğruk alaşımlardan daha fazladır. Bu durumun muhtemel sebebi bileşimler ile ilgili iniş çıkışlardır. Fe-%20Cr'lu yüzey alaşımları üzerinden alınan elektron mikroskop izleri, lokal yoğunluklarda ±%7Cr değişimleri göstermiştir. Lazer alaşım tekniklerinde yapılacak düzeltmeler bu bileşime ait değişimleri ve böylece pasif akım yoğunluklarını azaltacaktır. Isıl işlemler ayrıca yararlı olacaktır ve bu nedenle incelenmelidir. Krom gibi molibden de alt tabaka içerisine lazer yüzey alaşımlandırılması olabilir. Nikel ve kromun düzeltici ilaveleriyle beraber molibdenin, tip 304 alt tabakası üzerine püskürtülerek

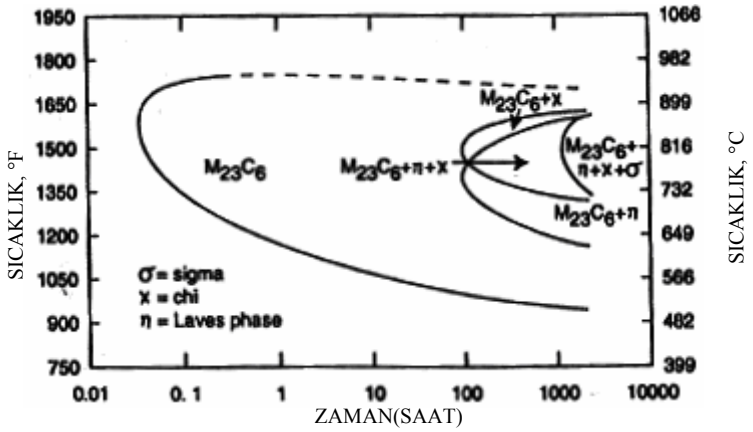
yerleştirildiği ve sonrasında yüzeye odaklanmış lazer ışını ile alaşımının yapıldığı çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. İşlem parametrelerini ayarlayarak, tip 316'dakine benzer yüzey alaşım bileşimleri 150 μm kalınlık derecesinde üretilebilir. Şekil 9.19'da gösterildiği gibi, tip 316'da elde edilen anodik polarizasyon tepkimelerine benzer tepkimeler lazer ile alaşımlandırılmış tip 304 yüzeylerinde elde edilmiştir.



Şekil 9.19: 25°C'de havası alınmış 0.1M NaCl çözeltisinde %3 Mo ve az miktarda nikel ve kromla lazer ile alaşımlanmış, 304 ve 316 paslanmaz çeliklerinin oyuklanma potansiyelleri[1].

Demir-krom ve demir-krom-nikel amorf alaşımların çeşitli hızlı soğutma teknikleri ile hazırlanması, eriyikte büyük miktarlarda fosfor (mesela % 13) ve karbon (mesela % 7) bulunmasını gerektirmektedir. Bu sağlandığı takdirde amorf yapı soğutma esnasında muhafaza edilir. Bu sebeple korozyon davranışı bu metaloidlerin varlığını tane sınırları gibi kristal hatalarının eksikliğini, yer değişimleri ve ayrılmaları göstermektedir. Tip Fe-10Cr-13P-7C (yüzde olarak) ve Fe-10Cr-5Ni-13P-7C (yüzde olarak) amorf alaşımların, tip 304 ve 316 paslanmaz çeliklerde büyük oyuklanma saldırılarına sebep verdiği gösterilen ferrik klorür ve hidroklorik asit çözeltilerde tamamıyla dayanıklı oldukları gösterilmiştir. Bu derece yüksek oyuklanma dayanımı amorf alaşımlarda minimum %8 kroma gereksinim duymaktadır. Amorf alaşımları ısıtmak, paslanma dayanımını kayba uğratan kristalleşmelere sebep olmaktadır . Mikrokristalli alaşımlar, hızlı katılaştırma işlemleri sonucunda toz halinde üretilirler. Daha sonra bu alaşımlar bir araya getirilir ve sıcak ekstrüzyon ile güçlendirilirler. Nihai yapı tane boyutları 1 μm seviyesindeki kristal tanelere sahiptir. Kompakt hale getirilip hızla katılaştırılan plakaların ekstrüzyonundan elde edilen mikrokristal yapılı

ostenitik ve dubleks paslanmaz çeliklerin kendi eşdeğerindeki malzemelere kıyasla daha fazla oyuklanma dayanımına sahip olduğu gösterilmiştir. Bu durum mikrokristal yapıların daha homojen olmasına bağlanabilir. RF magnetron püskürtmesiyle hazırlanan paslanmaz çeliklerin oyuklanma davranışları çeşitli çalışmalar tarafından incelenmiştir. Tüm bu durumlarda, püskürtmeli malzemelerin oyuklanma potansiyeli, yanındaki ve aynı yapıdaki ostenitik paslanmaz çeliklerin oyuklanma potansiyelinden birkaç yüz milivolt daha fazladır. Örnek olarak, cam tabaka üzerine püskürtülerek yerleştirilen tip 304 paslanmaz çelik, ana malzemeden 850 mV kadar daha fazla oyuklanma potansiyele sahiptir. Püskürtülen malzemeler çoğunlukla HMK yapısına sahip olup, bu durum aşırı hızlı soğutma işleminin delta ferriti (Şekil 9.20) ve çok hassas boyutlardaki tane büyüklüklerini (örnek olarak, 25nm) stabilize ettiğini göstermektedir. Püskürtme ile kaplama ayrıca, çeşitli diğer alaşım elementlerinin eklenmesiyle amorf paslanmaz çeliklerin hazırlanmasında kullanılmaktadır[1].



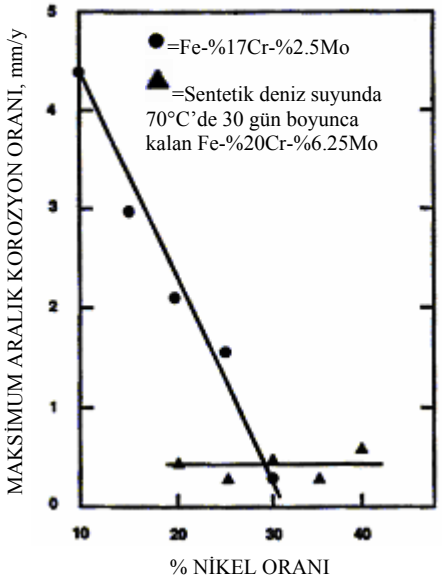
Şekil 9.20: % 0.066 karbon içeren 316 ostenitik paslanmaz çeliğinin zaman- sıcaklık-çökelme diyagram[1].

9.2. Aralık Korozyonu

9.2.1. Bileşimin etkileri

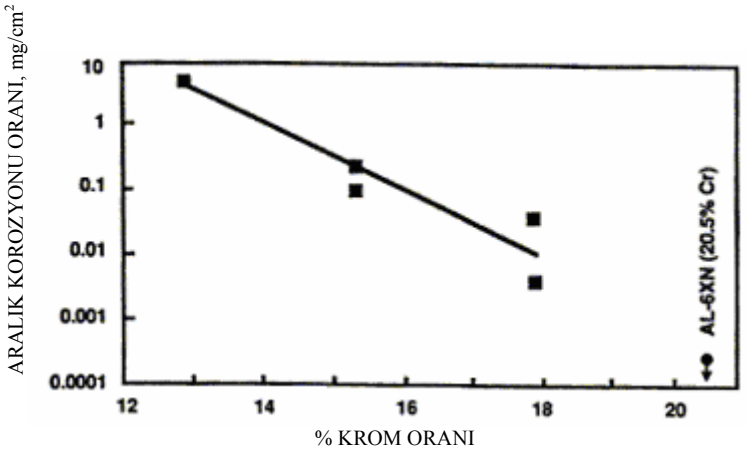
Oyuklanma dayanımında olduğu gibi ana alaşım elementleri olan nikel ve krom, aralık korozyonuna dayanımı arttırır. Aralık dayanımını arttırıcı diğer önemli alaşım elementleri ise molibden ve molibdenli azottur. Şekil 9.21'de deniz suyu ortamında nikelin çeşitli paslanmaz çelikler üzerindeki aralık korozyonuna etkileri

gösterilmiştir. Nikelin yararlı etkileri %2.5 oranında Mo içeren paslanmaz çeliklerde görülmüştür, ancak % 6.25 Mo içeren paslanmaz çelikler için aralık korozyonuna daha dayanıklı olduklarına dair kanıt yoktur.



Şekil 9.21: Çeşitli deneysel ostenitik paslanmaz çeliklerin nikel oranıyla aralık korozyonu oranının değişimi[1].

Kromun paslanmaz çeliklerdeki aralık korozyonu dayanımındaki yararlı etkileri, bir düşük-krom versiyonu olan 6XN ile Şekil 9.22'de gösterilmiştir.



Şekil 9.22: Çeşitli miktarlarda krom içeren deneysel Fe-24Ni-6.2Mo-0.2N paslanmaz çeliğinin aralık korozyonu oranları. Deneyler, çift aralık montaj numunesi kullanılarak 72 saat boyunca 25°C'de %10 ferrik klorür çözeltisinde yapılmıştır[1].

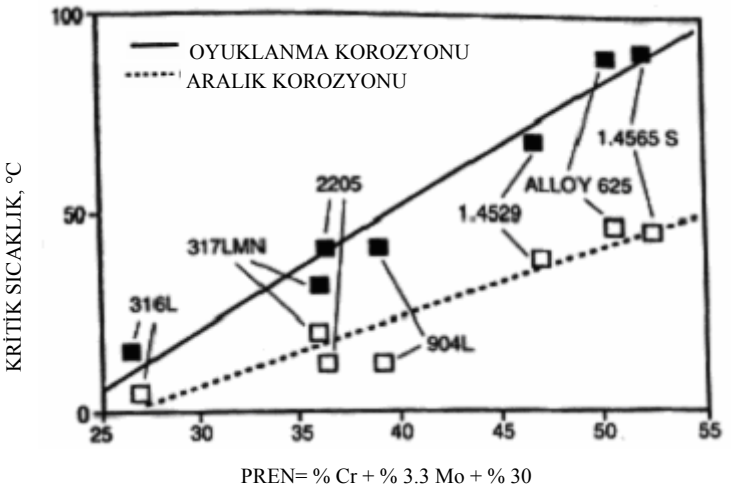
Şekil 9.22'deki test ortamı altında ok işaretiyle de gösterildiği üzere, % 20.5 Cr'da herhangi bir aralık korozyonu görülmemiştir. Krom içeriğini yükseltmenin yararlı etkisi kromun pasifliği arttırarak aralıktaki tabakanın (film) bozulmasını

zorlaştırmasıdır. Ancak kromik iyonları aşağı yukarı pH 1.6 gibi bir değeri sağlamak için hidrolize olur. Paslanmaz çelik aralıklarında meydana gelen asitleşmeye bu türlerin neden olduğu düşünülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken şey, aralık korozyonuna daha fazla dayanıklı daha yüksek alaşımlardan ikisi, 625 ve C-276 sırasıyla %22 ve %16 krom içermesi ve yüksek molibden içeriklerinin yüksek aralık korozyon dayanımı sağlamasıdır.

Paslanmaz çeliklerde bulunan tüm alaşım elementleri arasında molibden aralık korozyonu dayanımına en yüksek gelişimi sağlar. Çeşitli yayınlar, testte uygulananların elektro-kimyasal, ferrik klorür olup olmadığına veya deniz suyuna maruz kalıp kalmadığına veya alaşımların ostenitik, dubleks veya ferritik olup olmadığına bakılmaksızın bu fikri doğrulamıştır. % 25 Cr ve % 0.2 N içeren ostenitik paslanmaz çeliklerde molibdeni arttırmanın yararlı etkileri Şekil 9.24a'da gösterilmiştir. Düşük nitrojenli ostenitik paslanmaz çeliklerde ferrik klorürdeki CCT (ASTM Practice G-48) ile molibden ve krom içerikleri arasında empirik bir ilişki geliştirilmiştir.

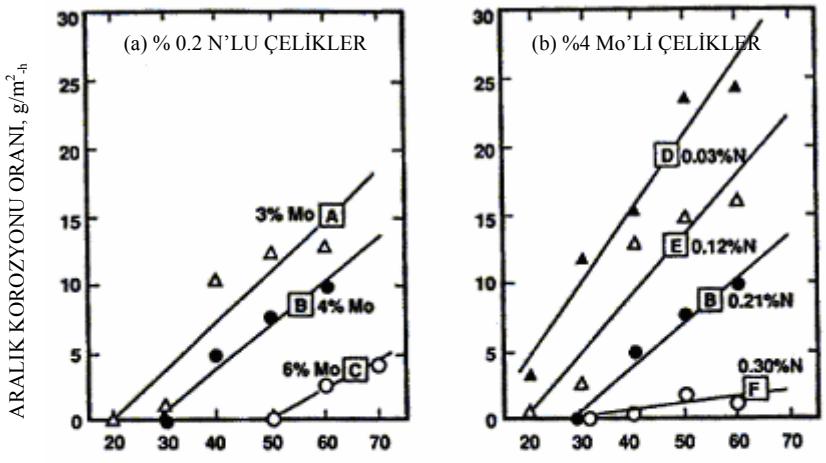
$$CCT(°C) = - (45\pm5) + 11(\%Mo) + 3.5(\%Cr-18) \quad (9.1)$$

Yukarıdaki ilişkide iddia edildiği üzere deniz suyunda CCT değerlerini bulmak için en kötü(en düşük) değerlerin alınması gerekir. (örn; ilk terimi –(45+5)'e eşitleyerek). Formülde molibden çarpanının 11 olması onun çatlak korozyonu dayanımında ne kadar da etkili olduğunu gösterir. Bu formülün ileriki aşamalarına düşük molibden oranlarında nikelin veya nitrojen ve silisyumun yararlı etkilerini ifade eden terimler eklenebilir. CCT ve PREN arasında ki korelasyon Şekil 9.23'te gösterilmiştir.



Şekil 9.23: PREN ile kritik aralık korozyonu sıcaklığı (CCT) ve kritik oyuklanma sıcaklığının değişimi[1].

Molibdenle kullanıldığında nitrojeninde aralık korozyonuna yararlı etkileri vardır. Azot içeriğinin arttırılmasına yararlı bir örnek Şekil 9.24(b)'de % 25 Cr ve % 4 Mo içeren ostenitik paslanmaz çelikler kullanılarak gösterilmiştir.



BİLEŞİM

	Cr	Ni	Mo	N	C
A	25.9	22.8	3.10	0.20	0.023
B	25.8	23.4	4.04	0.21	0.023
C	24.9	25.6	5.98	0.22	0.029
D	25.5	29.5	3.98	0.03	0.021
E	25.6	26.2	4.04	0.12	0.023
F	25.7	21.0	4.13	0.30	0.024

Şekil 9.24: Çeşitli ostenitik paslanmaz çeliklerin aralık korozyonu oranı üzerinde (a) azot ve (b) molibden'in etkileri. Deney koşulları: PTFE aralık, %6 $FeCl_3$ + 0.05N HCl çözeltisi, 24 saat süreyle[1].

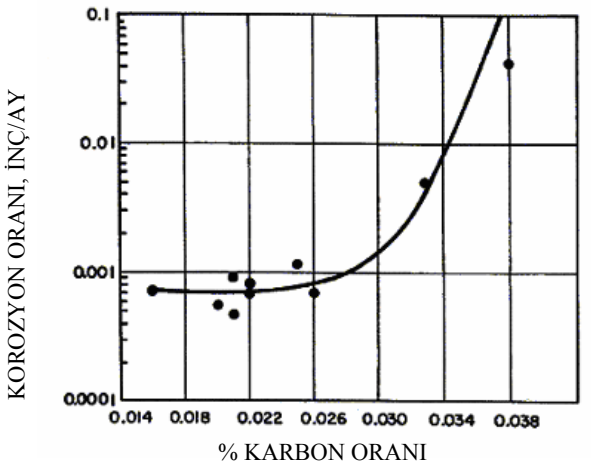
Ostenitik paslanmaz çeliklerde aralık korozyonuna dayanımı üzerinde etkileri incelenen diğer alaşım elementleri silisyum ve bakırdır. Molibden içeren ostenitik paslanmaz çeliklerde silisyumun deniz suyunda aralık korozyon dayanımı üzerinde yararlı etkileri olduğu bulunmuştur. Ticari alaşım karşılaştırmalarından bakırın etkisinin yüzey şartlarına bağlı olduğu ileri sürülmektedir. %1.6 ve 3.3 değerleri arasında bakır, haddelenmiş yüzeylerin deniz suyundaki aralık korozyonu başlangıcı dayanımını arttırdığı görülmektedir. Ancak haddeleme ile üretilen tabakayı 120'lik kumtaşı ile aşındırılırsa veya uçlarından kesilirse bakır aralık korozyonunun başlangıcına veya yaymaya eğilim gösterir. Diğer araştırmalarda bakırın tek alaşım olarak kullanıldığı deneylerde hiçbir etki göstermediği gözlenmiştir.

Özellikle %1.5'a kadar oranlardaki bakır, % 20 Cr + %25 Ni ile %4-6 molibden içeren paslanmaz çeliklere eklenmiştir. Sonuç olarak bakırın aralık korozyonu ve oyuklanma dayanımına etkisi çok düşüktür. Sülfürik asit hizmetlerine uygun hale getirmek için bazen paslanmaz çeliklere bakır ilave edilir[1].

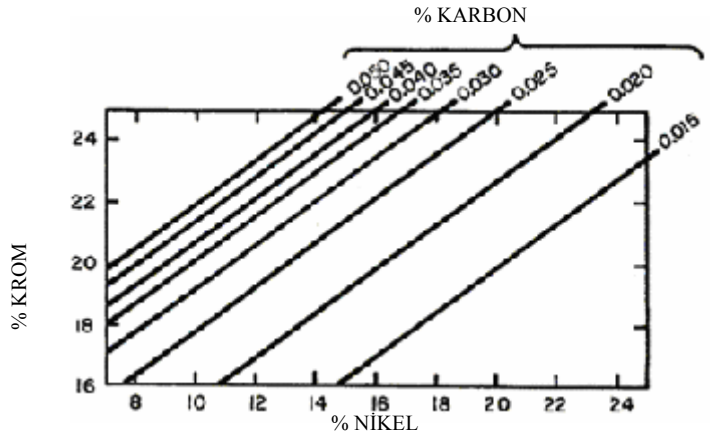
9.3. Taneleraras Korozyon

9.3.1. Bileşim ve mikroyapının etkileri

Hassaslaştırmadan sorumlu anahtar element karbondur. Diğer alaşım elementlerinin hassaslaştırma üzerindeki ana etkileri karbürlerin çözünürlüğü ve çökelme özelliklerine bağlıdır. Huey testindeki taneleraras korozyon üzerinde karbonun önemi Şekil 9.25'te gösterilmiştir. Bu şekil düşük-karbon (L) türleri için % 0.03 C (maks) değerlerine adapte etme nedenlerini göstermektedir. %0.03'den büyük karbon değerlerinde korozyon oranında hızlı bir artış vardır.



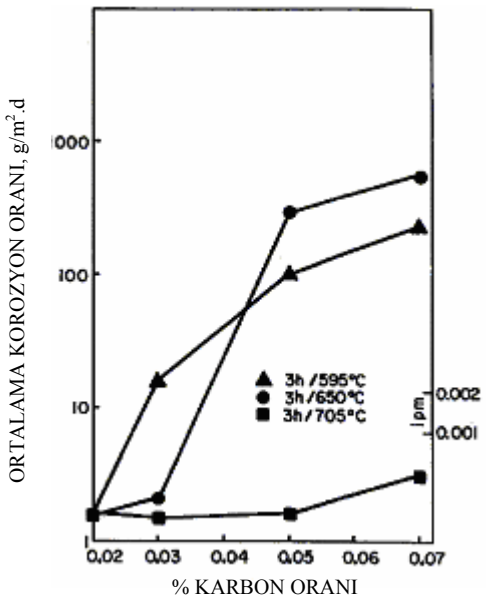
Şekil 9.25: 650°C'de 2 saat süreyle ısıtılan 304 ostenitik paslanmaz çeliğinin Huey deneyindeki korozyon hızına karbon oranının etkisi[1].



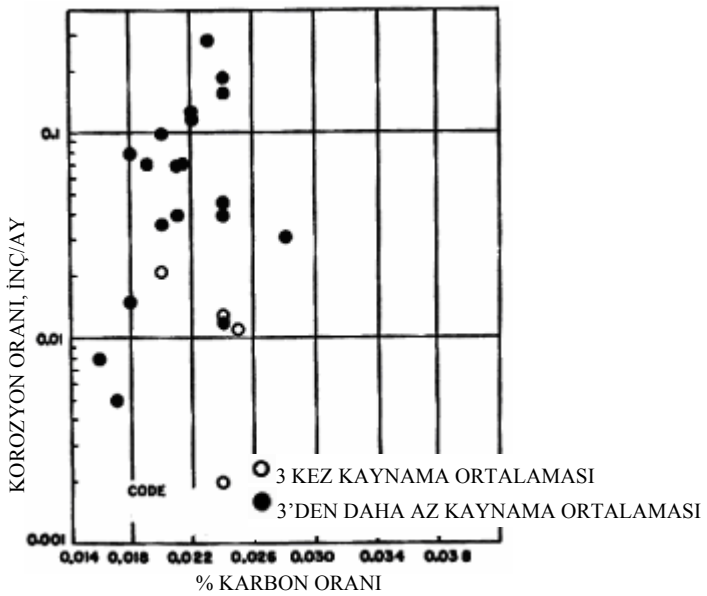
Şekil 9.26: 1 saat süreyle 650°C'de hassaslaştırmadan sonra Strauss deneyinde paslanmaz çeliklerde taneleraras saldırıdan kaçınmak için gerekli karbon oranına krom ve nikel oranının etkisi[1].

Strauss testinde hassaslaştırılmış malzemelerde taneleraras saldırıyı önlemek için gerekli olan krom, nikel ve karbon kombinasyonları Şekil 9.26'da gösterilmektedir. Ostenit içerisinde krom karbonun çözünürlüğünü arttırır, nikel ise azaltır; bu yüzden üç element arasında bir denge kurulmalıdır. Ancak bu model yüksek alaşımlı nikellerle uygulanamaz ve ekstrapole edilemez. Örneğin; % 0.02 karbon oranlı alaşım 690 (% 60 Ni-% 30 Cr-% 10 Fe)(bu oran ticari AOD ergitme uygulamalarıyla başarılabilir bir seviyedir) ile Huey testinde herhangi taneleraras saldırı göstermek için hassaslaştırılamaz(Şekil 9.27). Geçmişte, 316 paslanmaz çelikteki %2-3 molibden seviyesi taneleraras korozyon dayanımına zararlı sayılırdı. Örneğin Şekil 9.27'de gösterildiği gibi, Huey testinde, hassaslaştırılmış 316'larda karbon içeriğinin L için maksimum değerinin altında yüksek değerlerde taneleraras saldırı gözlenmiştir(Şekil 9.28). Doğru kanı ise yüksek saldırı değerlerinin sadece Huey

deneyine özgü olduğudur(kromca fakir bölgelere ilaveten birçok faza saldırı olmaktadır). Strauss deneyinde %2 oranında molibden varlığı hassaslaşmaya eğilimi düşürmüştür(Şekil 9.29). Huey testindeki 316L'nin neden yüksek değerlerde saldırıya uğradığı tam anlamıyla kanıtlanamamıştır. Molibdenin sigma fazı oluşumuna eğilim göstermesi, bu etkinin sebebini de 'submikroskobik sigma'nın varlığından olabileceği düşüncesine bağlanmıştır.

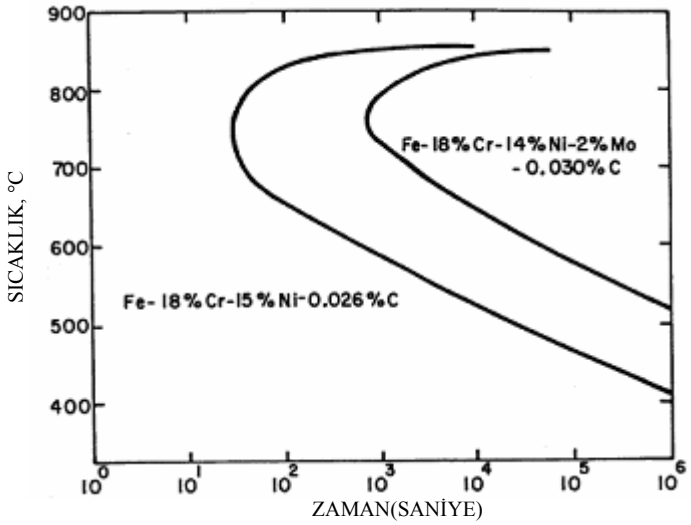


Şekil 9.27: Huey deneyinde alaşım 690'nın korozyon hızına karbon oranının etkisi. Hassaslaştırma ısıl işleminden önce 1150°C'de 1 saat süresince tavlama yapılmış ve su verilmiştir[1].



Şekil 9.28: 2 saat süreyle 675˚C'de hassalaştırılmış 316 ostenitik paslanmaz çeliğinin Huey deneyindeki korozyon hızına karbon oranının etkisi[1].

Huey testi bir yana, submikroskobik sigmanın sadece bir diğer ortamda yani 40C°'de %25 H_2SO_4 çözeltisinde taneleraras saldırıya sebebiyet verdirdiği bilinmektedir. İlerki araştırmalar submikroskobik sigma kaynaklı saldırıların doğasını tanımlamayı cazip görmektedir. Bu etkinin fosfor veya silisyumun ayrışması sonucu bu tip taneleraras korozyonu yükseltmesi olasılığı göz ardı edilemez, öyle ki Huey testinde altı değerlikli kromun zamanla nitrik asitte çoğaldığı da ayrıca gözlenmiştir. Sigma, Huey testte tane sınırları içinde fark edilebilir bir faz olarak mevcutken taneleraras saldırıya neden olur ve bu nedenden dolayı nitrik asit hizmetinde kullanılan paslanmaz çeliklerde engellenmelidir. Bununla birlikte molibden içeren 316L ve 317L nitrik asit hizmeti için seçilmezler. Bunların yerine daha iyi korozyon dayanımı gösteren ve daha ucuz olan 304L kullanılır. Titanyumla stabilize edilmiş 321 tip paslanmaz çelikte bulunan titanyum karbür de nitrik asit gibi güçlü okside edici asitler tarafından saldırıya uğrayabilir ve eğer tane sınırları içinde çökelirse, okside edici ortamlarda taneleraras saldırıya sebep olabilir. Bu, niçin niyobyumla stabilize etmenin tercih edildiğinin sebeplerinden biridir(347 tip paslanmaz çelik). Çelik üreticileri de niyobyumu tercih ederler çünkü ergitme ocağında ilave edilebilir. Bu da ergitme aşamasında üreticilere analiz ve düzeltmeler için zaman kazandırır; oysa titanyum yüksek reaktifliğinden dolayı döküm esnasında eklenmek zorundadır.



Şekil 9.29: Strauss deneyinde ostenitik paslanmaz çeliklerin hassaslaşma davranışına molibden oranının etkisi[1].

Yüksek manganez içeriği, AISI 200 serisi paslanmaz çeliklerde olduğu gibi, Tablo 9.6'da 304 ile karşılaştırmalı olarak ta görüldüğü gibi, taneleraras saldırı dayanımına

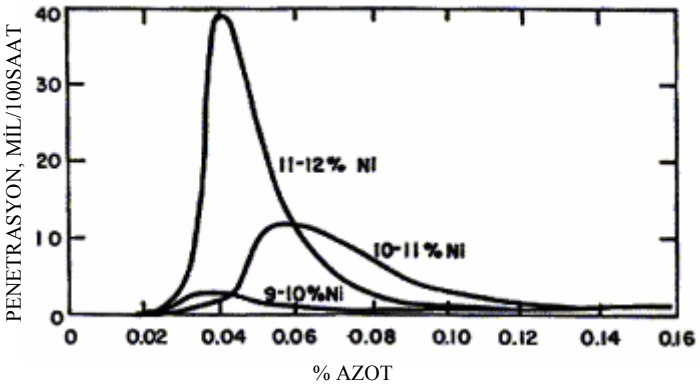
az bir zararlı etkisi vardır. Yüksek manganezli 202 tip hassaslaşmış durumdaki düşük manganez tip 201'e oranla daha az dayanımlıdır. Deneysel bir yüksek manganez (%5.2Mn) – yüksek azot (%0.69N) – düşük karbon (%0.024C)'lu ostenitik paslanmaz çeliğin, tane sınırlarında çökelen Cr_2N çevresinde krom azalmasıyla hassaslaştığı görülmüştür.

Tablo 9.6: Nikel-manganez-azot paslanmaz çeliklerinde tanelerarası korozyon sonuçları[1].

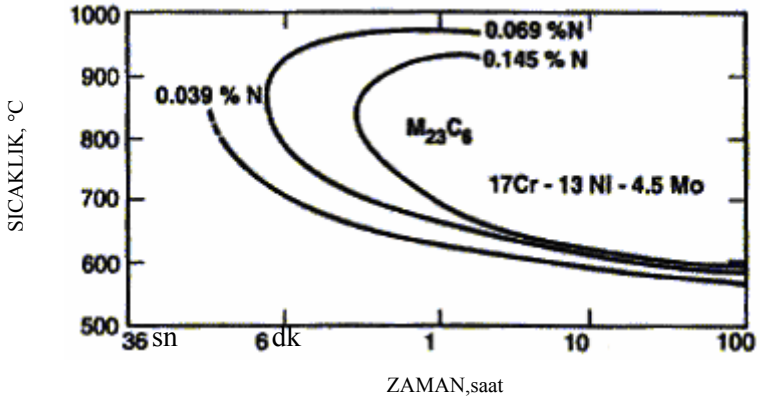
AISI numarası	Huey deneyindeki korozyon hızı(inç/ay)	Strauss deneyi sonucu
	Hadde tavlaması	
201	0.0015[a]	Başarılı
202	0.0021[a]	Başarılı
304	0.0013[a]	Başarılı
	Hassaslaşmış, 1 saat/650°C/AC	
201	0.0807[b]	Başarısız
202	0.2225[b]	Başarısız
304	0.0657[b]	Başarısız
[a]: Beş kez 48 saatlik deney periyodu ortalaması [b]: Bir kez 48 saatlik deney periyodu		

Silisyumun özellikle molibden içeren paslanmaz çeliklerde tanelerarası korozyona dayanımını azalttığı görülmüştür. Ancak yüksek silisyum seviyeleri altı değerlikli krom iyonu içeren nitrik asit çözeltileri tarafından hassaslaştırılmamış paslanmaz çeliklerde saldırıyı engeller. Borun tanelerarası saldırılarda hem yararlı hem de zararlı etkilerinin bulunduğu görülmüştür. Etkilerini tam olarak açıklayabilmek için daha ileri incelemelerin yapılması gerekir. Azotun hassaslaştırmaya etkisi karmaşıktır ve Şekil 9.30'da gösterildiği üzere alaşımdaki miktarına ve nikel içeriğine bağlıdır. Şekil 9.30'daki %0.04-0.06 azot değerlerinde görülen derin penetrasyon için herhangi bir açıklama yapılamamıştır. Yakın zamanda yapılan çalışmalar, nükleer kaynar su reaktör soğutma sistemleri için 304LN ve 316LN tip paslanmaz çeliklerin geliştirilmesi ve değerlendirilmesiyle ilgili olmuştur. 304LN ve 316LN için %0.14'e kadar olan azot ilavesinin, karbon oranı %0.02'den az olması şartıyla tanelerarası korozyon dayanımına zararlı olmadığı açıklanmıştır. Diğer çalışmalar göstermiştir ki %0.05 karbon içeren 304 tip paslanmaz çelikte, %0.16'ya kadar azot ilavesi hassaslaştırmayı geciktirir; oysa %0.16'dan daha fazla ilave ise bunu teşvik eder. Şekil 9.31'de gösterildiği gibi azot oranını arttırarak hassaslaştırmayı geciktirme olayı %4.5 Mo'li ostenitik paslanmaz çeliklerde de bulunmuştur. Azot içerikli çeliklere molibden eklendiğinde krom karbürlerinin

çökelmesini geciktirerek, hassaslaştırmaya dayanım artar. Molibden ile birlikte azot, pasif film bozulmasına karşı dayanımı arttırıcı olarak ta bilinirler. Bu, okside edici olmayan asit çözeltilerinde tanelerarası korozyona geliştirilen dayanımda bir faktördür.



Şekil 9.30: Strauss deneyinde % 18 kromlu paslanmaz çeliklerin tanelerarası nüfuziyet derinliğine azot oranının etkisi. Karbon oranları % 0.02-0.03 aralığındadır. Malzemeler 1075°C'de tavlanmış, havada soğutulmuş ve 100 saat süre 550°C'de hassaslaştırılmıştır[1].

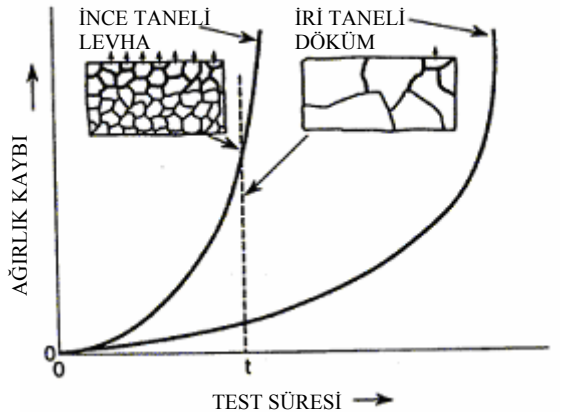


Şekil 9.31: Strauss deneyinde Fe-17Cr-13Ni-4.5Mo-0.05C paslanmaz çeliğinin hassaslaşma davranışına azot oranının etkisi[1].

Tane boyutunu büyütmenin tanelerarası saldırıya hassasiyeti artırdığını ileri süren bazı kanıtlar vardır. Küçük taneli malzemelerde daha fazla tane yüzeyi alanı vardır ve bu yüzden tane sınırlarında devamlı (kesintisiz) karbür ağı oluşumu şansı daha azdır. Böyle bir etkinin yoğruk ticari paslanmaz çeliklerde bulunan tane boyutları mesafesi içinde önemli bir etki yapıp yapmayacağı açık değildir.

Genellikle döküm malzemelerin yoğruk malzemelerden daha iri taneleri vardır. Şekil 9.32'de görülebileceği gibi, hassaslaşmış iri taneli döküm malzemeyi oymak için gerekli zaman, hassaslaşmış küçük taneli yoğruk levha malzemeden çok daha

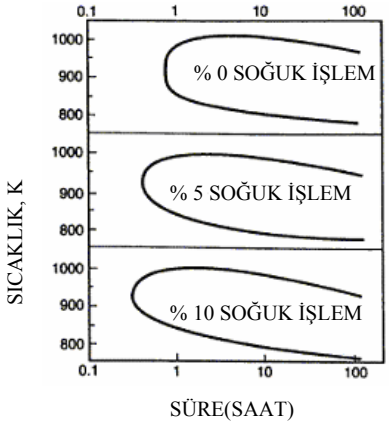
fazladır. Bu yüzden döküm malzemelerin ağırlık kaybı, etrafa dökülen küçük taneleri saymazsak, verilen standart test zamanı sonrası gözle görülür tanelerarası korozyonun varlığında bile az olma eğilimindedir(Şekil 9.32). Bu tür tane boyutlarının etkilerinden dolayı, döküm malzemeler çok daha uzun sürede test edilmek veya okzalik asit dağlama ile araştırılmak zorundadırlar[1].



Şekil 9.32: Hassaslaşmış ufak taneli yoğruk levha malzeme ve hassaslaşmış iri taneli döküm malzemenin tanelerarası korozyonunun şematik gösterimi[1].

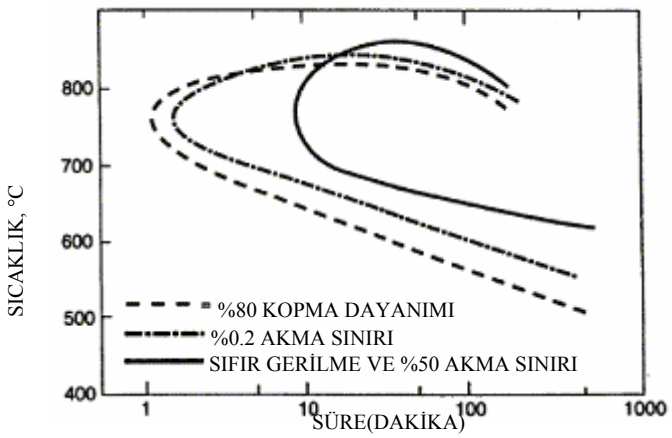
9.3.2. Diğer faktörlerin etkileri

Ostenitik paslanmaz çeliklerde tanelerarası korozyona karşı hassaslaşmayı etkilediği bilinen diğer faktörler arasında hassaslaşma öncesi soğuk işleme, hassaslaşma esnasında uygulanan gerilme ve şekil değişimi, lazer yüzey işlemleri ve radyasyona maruz bırakma sayılabilir. Hassaslaştırmadan evvelki soğuk işlemenin etkisi hassaslaştırma sıcaklığına bağlıdır. 304 tipi paslanmaz çelikler için soğuk işlem daha düşük sıcaklıklardaki hassaslaşmayı arttırır(örn. 400°C); daha yüksek sıcaklıklarda ise azaltır(örn. 600°C). Daha yüksek sıcaklıklardaki azalan hassaslaşma deforme tanelerde karbür çekirdeklenmesi şartına bağlanır, bu da hassaslaştırma ısıl işlemi sırasında tane sınırlarında karbür çökelmesi miktarını minimize eder ve kristalleşme, çökelen karbür parçacıklarının arkasından ayrılarak orijinal pozisyonundan tane sınırlarına götürür. Daha düşük sıcaklıklardaki soğuk işlemenin hızlandırma etkisi daha az anlaşılabilir ancak iyileştirme işleminin, kromun daha yavaş difüzyonu ve kristalleşmenin olmayışından dolayı daha yavaş olmasıyla ilgili olduğuna inanılır. Şekil 9.33'te 304 tip paslanmaz çelik için değişik değerlerdeki soğuk işlemenin zaman-sıcaklık-hassaslaştırma eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 9.33: ASTM A262, Practice E (tanelerarası korozyon deneyi) kullanılarak farklı soğuk işlem derecelerine sahip 304 paslanmaz çeliğinin elde edilen zaman-sıcaklık-hassaslaşma eğrileri[1].

Hassaslaştırma sırasında uygulanan gerilmeler ve şekil değişimleri de, daha hızlı krom difüzyonuna bağlanılan karbür çökelmesini kapsayan çekirdeklenme ve büyüme işlemini hızlandırarak hassaslaşmayı hızlandırır. Uygulanan çeşitli gerilmelerde hassaslaşan 304 tip paslanmaz çelik için zaman-sıcaklık-hassaslaştırma eğrileri Şekil 9.34'te gösterilmektedir. Bu bilgi, hassaslaştırma sıcaklık aralığı boyunca soğutma esnasında termal gerilmeler ve sınırlı gerilmelere maruz kalan kaynakların hassaslaşma davranışlarını anlamayla ilgilidir. Lazerle yüzey ergitme, tanelerarası korozyonu yapmak için ihtiyaç duyulan tane sınırı mikroyapılarını yok eder(örneğin kromca fakirleşmiş bölgelerce çevrilmiş krom karbür çökelmeleri). Ostenitik paslanmaz çeliklerin lazerle yüzey ergitme ile hassaslaşma giderilmesi ile çeşitli örnekler vardır. Bu yöntem 304, 304L ve 347 paslanmaz çeliklerine uygulanmıştır.



Şekil 9.34: Uygulanan çeşitli gerilmelerde hassaslaşmadan sonra Strauss deneyinde elde edilen 304 paslanmaz çeliğinin zaman-sıcaklık-hassaslaşma eğrileri[1].

Ergimiş ve soğumada katılaşmış yüzeyin tekrar hassaslaşmasını önlemek için kesin lazer tarama hızı, sonraki yeterli hızlı soğutma oranını sağlamak için aşılmalıdır. Yüksek sıcaklık ve yayılımın birleşik etkileri tane sınırlarında krom azalmasına sebep olabilir. Krom karbür çökelmesi yoktur ve ters segregasyonla krom azalması olur. Tablo 9.7'de gösterildiği gibi, tane sınırı saldırısından önce nötron akıcılığının aşılması gerekir[1].

Tablo 9.7: 304 paslanmaz çelik[a] için tanelerarası korozyon davranışına 288°C'de nötron akıcılık etkisi[1].

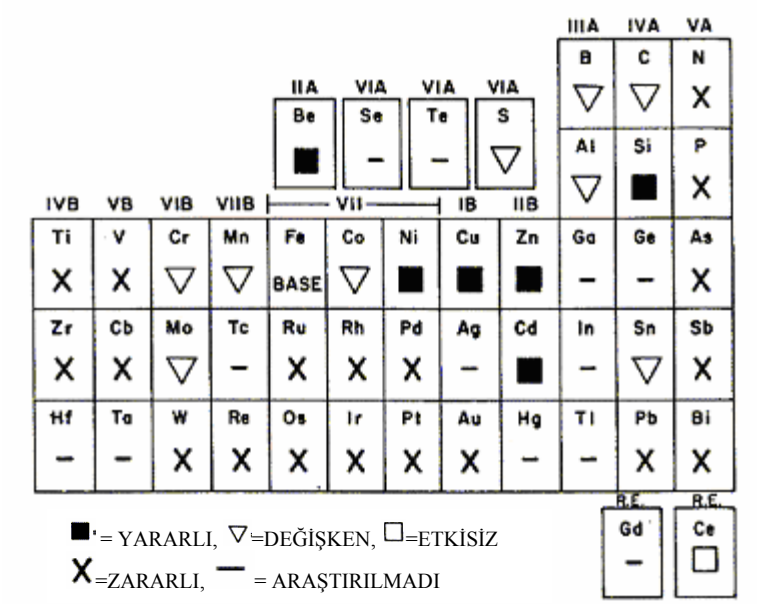
Nötron etkisi (n/m^2, E> 1 MeV)	Ağırlık Kaybı (mg/cm^2)	Tane sınırı saldırısı
0	0.2	Görülmedi
$7x10^{23}$	0.3	Görülmedi
$2x10^{24}$	0.6	Görülmedi
$5.1x10^{24}$	1.2	Görüldü
$8.6x10^{24}$	0.8	Görüldü
$1.2x10^{25}$	0.6	Görüldü
$4.6x10^{25}$	1.6	Görüldü
$6x10^{25}$	0.9	Görüldü
[a] : bileşim, Fe-18.6Cr-9.2Ni-1.64Mn-0.53Si-0.05C-0.025P-0.006S. ısıl işlem, 1050°C'de çözelti tavlaması ve su verme. Tanelerarası korozyon deneyi, ASTM A262 Practice E, 72 saat.		

9.4. Gerilmeli Korozyon Çatlaması

9.4.1. Klorür gerilmeli korozyon çatlaması

9.4.1.1. Bileşimin etkileri

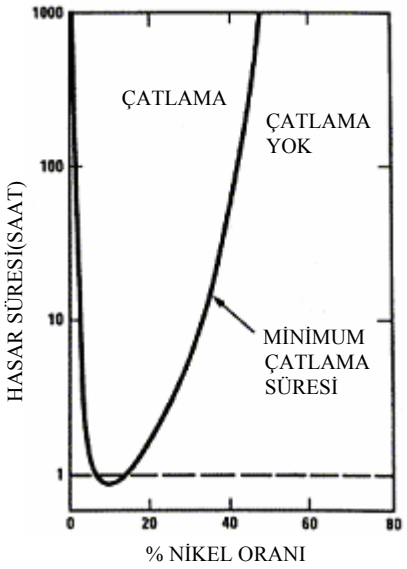
Alaşım ilavelerinin paslanmaz çeliklerdeki klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımına etkileri üzerinde -genelde kaynayan magnezyum klorür ortamında- yoğun bir araştırma gayreti vardır[1].



Şekil 9.35: Klorür çözeltilerinde ostenitik paslanmaz çeliklerin gerilmeli korozyon çatlaması dayanımına elementlerin etkisi[1].

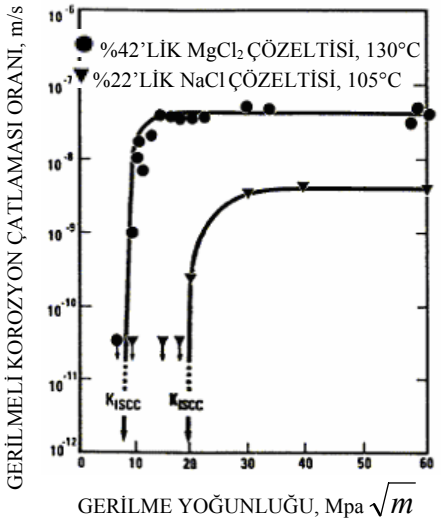
Şekil 9.35'te açıkça görüldüğü üzere çoğu alaşım ilaveleri klorür gerilmeli korozyon çatlamasına zararlı görünmektedir. Ancak bazıları da "yararlı" ve "değişken" olarak kategorize edilebilir. Bu yararlı sayılanlar Şekil 9.35'te görüldüğü gibi nikel, kadmiyum, çinko, silisyum, berilyum ve bakırdır. Nikelin yararlı etkisinin ostenitik paslanmaz çeliklerle ilgili olduğunu da vurgulamak gerekir. Ferritik paslanmaz çeliklerde bulunan az miktardaki nikel, klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımına zararlıdır. Ostenitik paslanmaz çeliklerde nikelin klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımı ve yüksek alaşımlar üzerindeki yararlı etkileri geniş bir şekilde çalışılmış ve belgelenmiştir.

Şekil 9.36'da kaynayan magnezyum klorürde, paslanmaz çelik tel numunelerinin klorür gerilmeli korozyon çatlaması hassasiyetine nikel oranının etkisi gösterilmektedir. Şekil 10.36'daki veriler çok yüksek nikel oranlarının (% 50 civarı) klorür gerilmeli korozyon çatlamasına dayanımı sağlaması için gerekli olduğunu ileri sürmektedir. Bu da genel sanayi tecrübesiyle farklıdır. Buna göre % 42 nikel oranında veya üzerinde genelde klorür gerilmeli korozyon çatlaması gözlenmez. Alaşım 825 (% 42 Ni), alaşım G(% 42 Ni) ve hatta 20 Cb-3(% 33 Ni) genelde klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımı gerektiren uygulamalarda kullanılır[24].

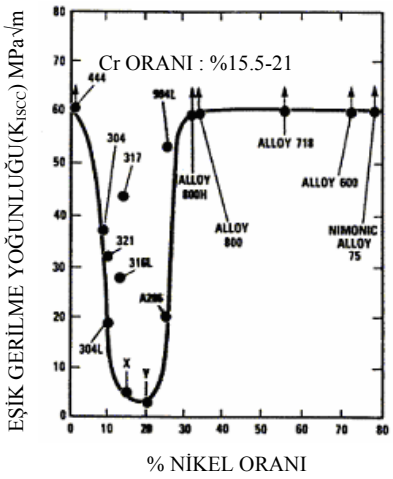


Şekil 9.36: 154°C'de kaynayan magnezyum klorür çözeltisinde %18-20 krom içeren paslanmaz çelik telin gerilmeli korozyon çatlaması hassasiyetine nikel oranının etkisi[1].

Önçatlaklı kırılma mekaniği örneklerini kullanan diğer değerlendirmeler şu görüşü destekler: Magnezyum klorür sodyum klorürden daha sert-katı ortamdır (Şekil 9.37) ve sodyum klorürdeki gerilmeli korozyon çatlamasında hassasiyet eksikliği için nikel seviyesinin % 30 ve % 40 arasında olmalıdır. Bu deneylerde 60Mpa $\sqrt{m}$ 'lık gerilme yoğunluğundaki çatlak yayılması azlığı, gerilmeli korozyon çatlaması dayanımı ile eşit sayılmıştır. Kadmiyum ve çinko ilaveleri de yararlı olarak gösterilir(Şekil 9.35). Aslında bu alaşım elementlerinin etkileriyle ilgili çok az bilgi vardır. 304 tip paslanmaz çeliğe % 0.2 kadmiyum ilavesi bu paslanmaz çeliği çatlatan buhar deneyinde çatlamayı engellemiştir ve Fe-20Cr-15Ni alaşımına % 1 çinko ilavesi gerilmeli korozyon çatlamasında beş kat gelişmeye sebep olmuştur. Bundan dolayı bu elementlerin yararlı olarak tasarımı deneysel olarak hesaba katılmalıdır. Silisyum ile alaşımlandırma kaynar % 42 magnezyum klorürdeki klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımına yararlı etki göstermiştir. Ancak Tablo 10.8'de özetlenen çalışmalar, magnezyum klorür deneylerinde ve sodyum klorür çözeltilerinde silisyumun yararlı etkisini göstermektedir.



Şekil 9.37: Magnezyum klorür ve sodyum klorür çözeltilerine maruz bırakılan 304L paslanmaz çeliğinde gerilmeli korozyon çatlaklarının büyüme hızına gerilme yoğunluğunun etkisi[1].



Şekil 9.38: 105°C'de havalandırılmış % 22 NaCl çözeltisinde çeşitli alaşımların gerilmeli korozyon eşik gerilme yoğunluğuna nikel oranının etkisi[1].

Berilyum ve bakır alaşım ilavelerinin, her ne kadar bakırın etkisi az olsa da, yararlı olduğu gösterilmektedir. Klorür gerilmeli korozyon çatlaması üzerinde değişken bir etkiye sahip olan ve Şekil 9.35'te gösterilen elementler Tablo 9.9'da gösterildiği gibi üç kategoriye ayrılabilir. Bor, alüminyum ve kobaltın küçük miktarlarda zararlı olduğu fakat yüksek miktarlarda yararlı olduğu görülmektedir. Kalay ve manganezin belli aralıklarda hiçbir etkisinin olmadığı, diğer aralıklarda ise yararlı ve zararlı etkilerinin olduğu görülmektedir. Karbon ve krom ise klorür gerilmeli korozyon çatlamasında minimumu göstermektedir. Molibdenin etkisinin deney çevresine bağlı olduğu görülmektedir. Magnezyum klorür deneyi, molibden ilavelerinin çatlamaya dayanımda ilk önce düşüş sonra artış gösterdiğini(aşağı yukarı % 1.5 molibdendeki

minimum dayanımla) ileri sürmektedir. Sodyum klorür deneylerinde böyle bir veri yoktur. Fakat Şekil 9.39 artan molibden oranıyla çatlamaya dayanım artışını göstermektedir.

Tablo 9.8: Çeşitli klorürlü ortamlarda ostenitik paslanmaz çeliklerin gerilmeli korozyon dayanımına silisyumun etkisi[1].

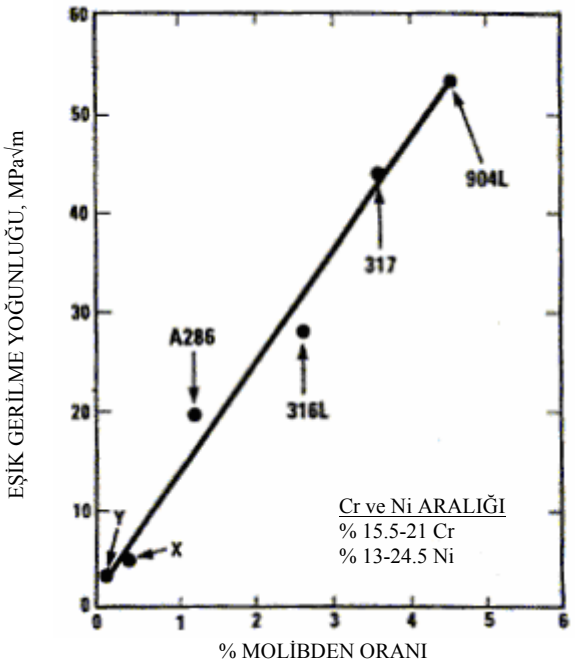
Analiz (% ağırlık)[a]						Ferrit oranı(%)	Hasar zamanı (saat)	
C	Si	Mn	Cr	Ni	N		Kaynama noktasındaki %42'lik $MgCl_2$	250°C'de 100 ppm NaCl	250°C'de 1000 ppm NaCl
0.020	0.46	0.83	18.28	15.10	0.07	0.5	219	28	10
0.022	0.80	0.77	18.54	15.20	0.08	0.5	292	24	5
0.031	2.48	0.83	18.58	15.23	0.07	1	1000NF[b]	92	32
0.031	3.69	0.88	18.46	15.20	0.07	1	1000NF	81	15
0.031	4.53	0.86	18.42	15.28	0.08	2.5	1000NF	54	50

[a]: denge demiri

[b]: 1000NF= 1000 saatte hasar yok.

Tablo 9.9: Ostenitik paslanmaz çeliklerin klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımına çeşitli elementlerin etkileri[1].

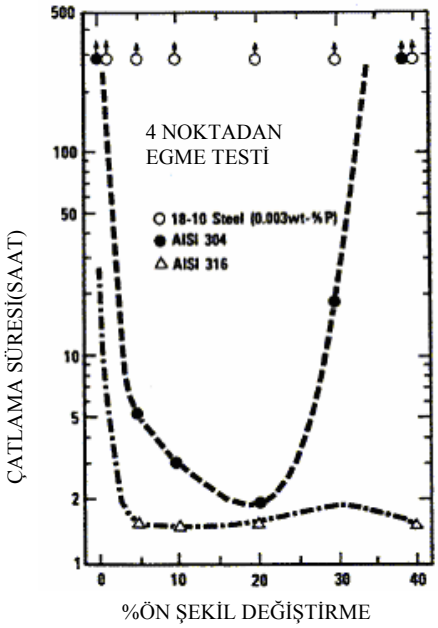
Element	Yararlı	Zararlı
B	>% 0.1	% 0.01
Al	% 0.1	% 0.04
Co	>% 1.8	% 1.50
Sn	% 0.001-0.02	% 0.4'te etkisi yok
Mn	% 0-2 arasında etkisi yok	>% 2
Çatlamaya dayanımda minimum oran		
C	% 0.06-0.1	
Cr	% 12-25	



Şekil 9.39: 105°C'de havalandırılmış % 22 NaCl çözeltisinde Fe-Cr-Ni-Mo alaşımlarının gerilmeli korozyon eşik yoğunluğuna molibden oranının etkisi. X ve Y Alman ısıya dayanıklı çelikleridir[1].

Ostenitik paslanmaz çeliklerin klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımı üzerinde alaşım ilavelerinin etkilerinin incelenmesi, geleneksel ergitme uygulamalarıyla yapılan-bazı safsızlıkları içeren- malzemelerle uygundur. Bu bağlamda, çok yüksek saflıkta ostenitik paslanmaz çeliklerin kaynayan magnezyum klorürdeki gerilmeli korozyon çatlamasına dayanımının yüksek olduğu gösterilmiştir. Bunlar Fe-16Cr-20Ni ve Fe-18Cr-14Ni yüksek saflıktaki alaşımlardır. Sonraki durumda ise toplam metalik safsızlıklar 1 ppm, toplam metalik olmayan safsızlıklar (oksijen, azot, kükürt ve fosfor) 10 ppm'dedir ve malzeme plazma ocağı ergitmesiyle hazırlanmıştır. Fe-18Cr-10Ni paslanmaz çeliğinin ağırlıkça % 0.003'ünün altındaki

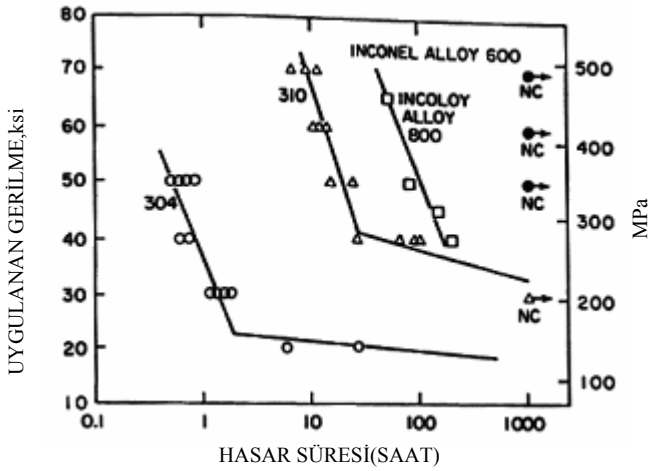
azalan fosfor oranının, 154°C'de kaynayan magnezyum klorür çözeltisinde klorür gerilmeli korozyon çatlamasına yüksek dayanım gösteren bir malzeme ürettiğini diğer çalışmalar göstermektedir(Şekil 9.40). Bu yüksek saflıktaki alaşımların, korozyon potansiyellerinin gerilmeli korozyon çatlamasının meydana geldiği potansiyel aralığının dışında olması yüzünden, dayanıklı olduğu ileri sürülmektedir[1].



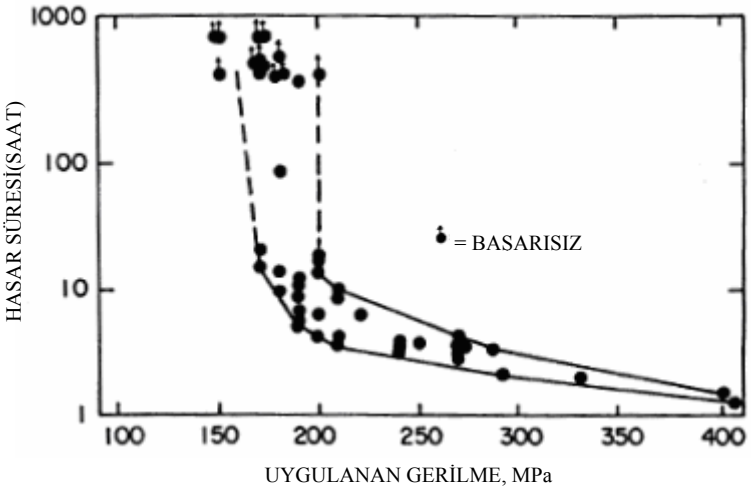
Şekil 9.40: 196 MPa çekme gerilmesi altında 154°C'de kaynar $MgCl_2$ çözeltisinde, düşük fosforlu (%0.003P) % 18Cr-%10Ni paslanmaz çeliği, 304 ve 316 paslanmaz çeliklerinin çatlama süresine soğuk işlemin etkisi[1].

9.4.1.2. Gerilmenin etkileri

Şekil 9.41'de görüldüğü gibi, uygulanan gerilmenin azalması hasar zamanını artırır, ve düşük gerilmelerde bir eşik gerilmesi vardır. Çözelti tavlaması yapılmış 347 tip paslanmaz çeliğin parlatılmış çekme numunesi kullanan çok dikkatli çalışmalar, Şekil 9.42'de görüldüğü gibi, yaklaşık olarak 160 MPa'da bu malzeme için bir eşik gerilmesi hesaplamışlardır.



Şekil 9.41: 154°C'de kaynar magnezyum klorür çözeltisinde denenen çeşitli alaşımların hasar süresine uygulanan gerilmenin etkisi[1].

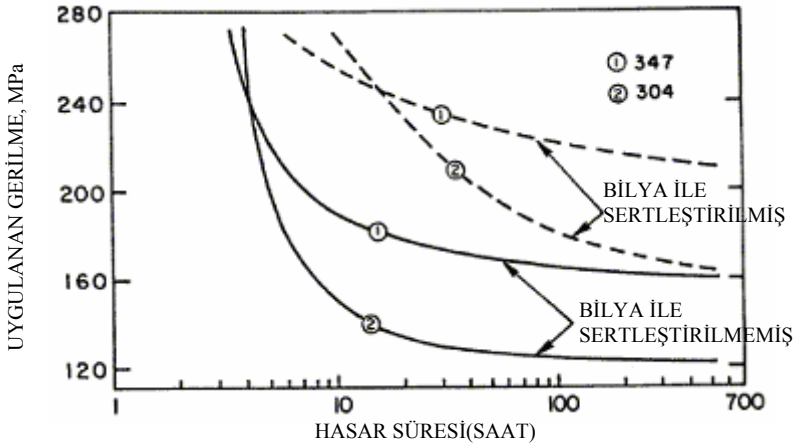


Şekil 9.42: 145°C'de kaynar magnezyum klorür çözeltisinde denenen elektro parlatılımış ve çözelti tavlaması yapılmış 347 paslanmaz çeliğinin hasar süresine uygulanan gerilmenin etkisi[1].

Eşik gerilme yoğunlukları (K_{ISCC}), çeşitli paslanmaz çelikler için hesaplanmış kaynayan magnezyum klorür ve sodyum klorürde önçatlaklı kırılma mekaniği numuneleri kullanılarak tespit edilmiştir(Şekil 9.37, 9.38 ve 9.39). Bu eşik gerilme yoğunlukları, verilen bir çevrede çatlama oranının kesin eşiklerden çok daha düşük olduğu oranın altındaki gerilme yoğunluk faktörleri olarak dikkate alınmalıdır.

Klorür gerilmeli korozyon çatlamasındaki gerilme seviyesini düşürerek elde edilen dayanım artışına dikkat edilmiştir. Nitekim gerilme, kontrol edilmesi zor bir parametredir ve bu uygulanan gerilmeleri minimize etmek için açıkça iyi bir uygulama iken, malzemedeki çekme artık gerilmelerinin varlığı herhangi bir yararı

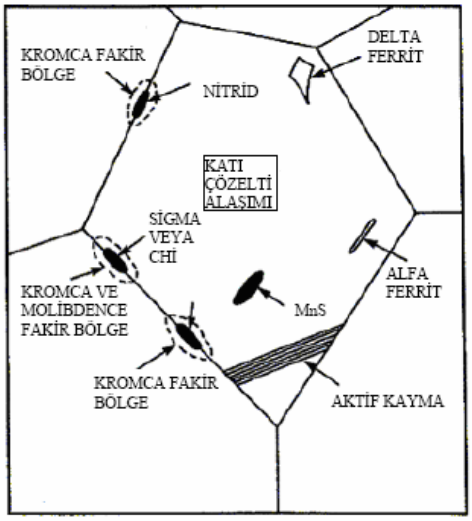
boşa çıkarır. Gerilmeleri kontrol etmek, tamamen yapıyı gerilme giderme tavlamasıyla olur. Gerilim giderme deforme olmuş tanelerin(iç gerilmeler) yeniden kristalleşmesine sebep olacağından dolayı bu 800-900°C aralığında tavlamayla elde edilir. Maalesef bu küçük parçalar için bir seçenektir. Daha büyük parçalar için 400-600°C'ye ısıtarak kısmi gerilme giderme elde etmek bazen mümkündür. Özellikle Avrupa'da böyle kısmi gerilme gidermenin bile gözle görülür derecede klorür gerilmeli korozyon çatlamasına dayanımı artıracağına inanılmaktadır. Böyle yöntemler hassaslaşmayla ilgili olası problemlere karşı dikkatli uygulanmalıdır. Basma artık gerilmelerin-bilye sertleştirme ile yapılabildiği gibi- klorür gerilmeli korozyon çatlamasına dayanımı artırdığı gösterilmiştir(Şekil 9.43). Çeşitli yüzey işlemlerinin etkilerinin miktarını belirtmek aslında imkansızdır. Söylenilebilecek şey, klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımının nispi değerlendirmesi nominal olarak aynı yüzey işlemleriyle yerine getirilmelidir. Özellikle laboratuar değerlendirmeleri, hizmette karşılaşılanlara benzer yüzey işlemleri kullanılarak yapılmalıdır[1].



Şekil 9.43: % 42'lik kaynar magnezyum klorür çözeltisinde 304 ve 347 paslanmaz çeliğinin hasar sürelerine 40-80 μm cam bilye ile sertleştirmenin etkisi[1].

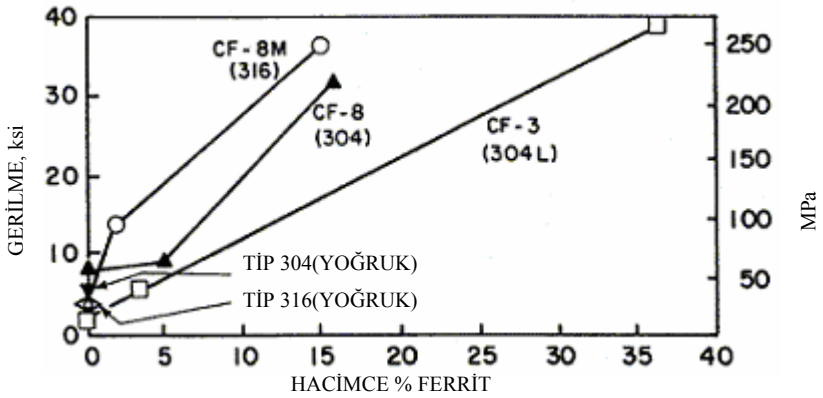
9.4.1.3. Mikroyapının etkileri

Paslanmaz çeliklerde bulunan mikroyapısal özelliklerin şematiği Şekil 9.44'te gösterilmektedir. İleride de bahsedileceği gibi bu özelliklerden bazılarının klorür gerilmeli korozyon çatlamasına bir etkisi vardır[1].



Şekil 9.44: Paslanmaz çeliklerde bulunan mikroyapısal özelliklerin gösterimi[1].

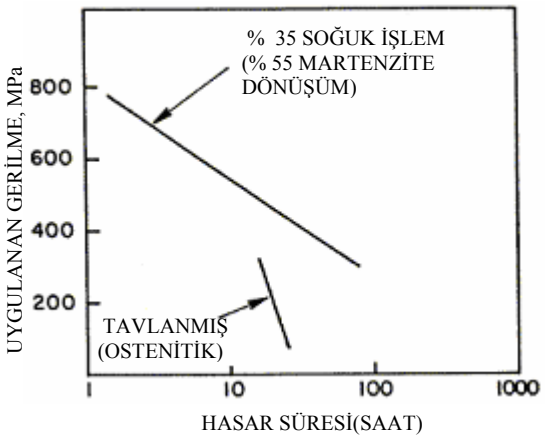
Ostenitik paslanmaz çeliklerde delta ferrit oluşumu genel olarak klorür gerilmeli korozyon çatlamasına olan dayanımı artırır. Bazı döküm ostenitik paslanmaz çelikler için bunu bir örneği Şekil 9.45'te gösterilmektedir.



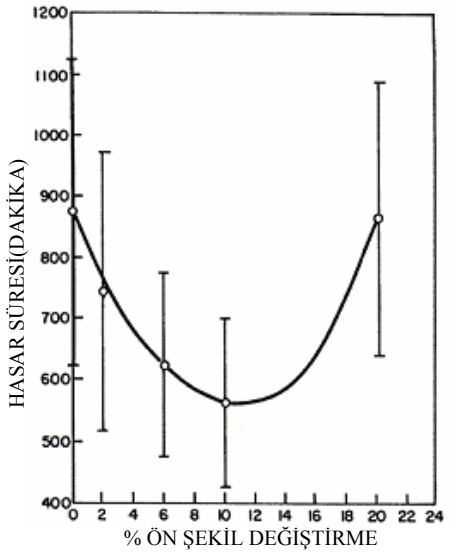
Şekil 9.45: Çeşitli döküm paslanmaz çeliklerde klorür gerilmeli korozyon çatlamasını teşvik eden gerilmeye ferrit oranının etkisi[1].

Delta ferritin yararlı etkisi genellikle ostenit matriste çatlakların ilerlemesiyle beraber girişimine bağlanır. Gözle görülür derecede artan bir dayanım elde etmek için, nitekim aynı dubleks paslanmaz çeliklerde olduğu gibi oldukça çok ferrit miktarı bulunmalıdır. Sigmaya gelince, onun klorür gerilmeli korozyon çatlaması üzerindeki etkisini değerlendirmek için birkaç deneme yapılmıştır. Kaynayan % 42'lik magnezyum klorürde meydana gelen tane içi çatlakların 871°C'de 4 saat süreyle ısıtılarak 316 ve 317 tip yüksek silisyumlu çeliklerde meydana gelen sigmadan geri döndüğü veya by-pass edildiği metalografik bir çalışmada gösterilmiştir. Sülfür

inklüzyonlarına gelince, sülfür kirişleri ve kaynayan magnezyum klorür ortamında meydana gelen tane içi çatlakları arasındaki ilişkiyi bulma çalışmaları başarısız olmuştur. Çatlaklar sülfür kirişlerini önemsemez görünmektedirler. Diğer çalışmalar çatlak başlangıcı ile sülfürler arasında bir ilişki olabileceğini ileri sürmektedirler. Ostenitik paslanmaz çeliklerin plastik deformasyonu, hem pekleşme ve hem de alfa ve epsilon martezite kısmi geçişe yol açar. Bu yüzden soğuk işlemden dolayı etkileri, martenzite geçişten dolayı etkilerden ayırmak çok zordur. 301 paslanmaz çeliğini kullanan çalışmalar(bu çelik soğuk işlemle martenzite kolaylıkla geçiş yapar) uygulanan gerilmelerde (örneğin 300 MPa) soğuk işlem gören ve kısmen dönüşüm yapan malzemenin dönüşüm yapmamış malzemeden daha uzun hasar zamanı sergilediğini göstermektedir(Şekil 9.46). Bununla beraber deformasyona uğramış malzemenin akma sınırı daha yüksektir. 310 tip ön şekil değiştirmiş tellerde-az miktarda martenzite dönüşüm gösteren teller- % 10 ön şekil değiştirme ile minimum hasar süresi elde edilmektedir(Şekil 9.47). 316 tip paslanmaz çelikte ise düşük şekil değiştirme ile keskin bir düşüş, daha yüksek şekil değiştirme ile hiçbir artış görülmemektedir(Şekil 9.42). 321 tip paslanmaz çelikler için soğuk işlemin (örneğin % 35) hasar zamanın artırdığı Şekil 9.48'de verilmiştir. Şiddetli soğuk işlem de hidrojen gevrekliğine hassasiyeti getirebilir.

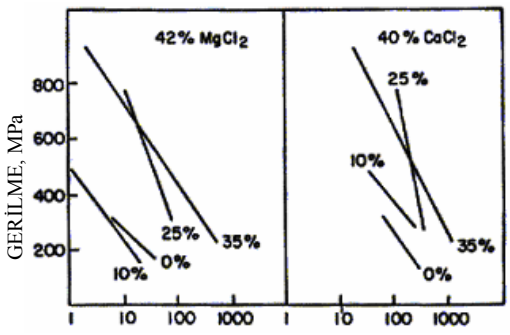


Şekil 9.46: Kaynar %40'lık kalsiyum klorür çözeltisinde 301 paslanmaz çeliğinin gerilmeli korozyon çatlamasına hassasiyetine soğuk işlemin etkisi[1].



Şekil 9.47: % 90 akma sınırında 154˚C'de kaynar magnezyum klorür çözeltisi ve gerilmeye maruz 310 ostenitik paslanmaz çeliğinin hasar süresine ön gerilmenin etkisi[1].

Hassaslaşma klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımına çok zararlıdır ve bazı durumlarda gerilmeli korozyon çatlamasının sebebi olarak görülür. Tablo 9.10'da görüldüğü gibi, hassaslaşma deniz atmosferi gibi klorürlü çevrelerde bazı paslanmaz çeliklerin taneleraras çatlamaya hassas hale gelmesine sebep olabilir. Ayrıca hassaslaşmanın da, 304 ve 316 tip ostenitik paslanmaz çeliklerin 80°C'de 0.1M NaCl çözeltisinde ve sentetik deniz suyunda taneleraras klorür gerilmeli korozyon çatlamasına sebep olduğu rapor edilmiştir. Kırılma mekaniği deneyleri, 105°C'de % 22'lik NaCl çözeltisinde denenen 304 ostenitik paslanmaz çeliğin gerilmeli korozyon çatlaması için eşik gerilme yoğunluk faktörünün(K_{ISCC}) hassaslaşmanın bir sonucu olarak 35 MPa$\sqrt{m}$'dan 9 MPa$\sqrt{m}$'a düştüğünü göstermiştir. Hassaslaşmış paslanmaz çeliklerde gerilmeli korozyon çatlaması genellikle taneleraras çatlak yolu boyunca ilerler. Oysa hassaslaşmamış malzemeler, kaynayan magnezyum klorür gibi ortamlarda genelde tane içi çatlama gösterir. Ne var ki istisnalar olabilir ve bu nedenle çatlak yolu seçimini belirleyen faktörlerin araştırılmaları gereklidir. Klorürlerden başka ortamları hesaba katarsak, hassaslaşmanın ayrıca florür çözeltilerinde, yüksek sıcaklıktaki sularda, politionik asitlerde ve sülfür bileşiği içeren diğer ortamlarda çatlamaya sebep olduğu rapor edilmiştir[1].



Şekil 9.48: Kaynar magnezyum klorür ve kalsiyum klorür çözeltilerinde 321 tip paslanmaz çeliğin gerilmeli korozyon çatlaması hassasiyetine soğuk işlemin(yüzde olarak) etkisi[1].

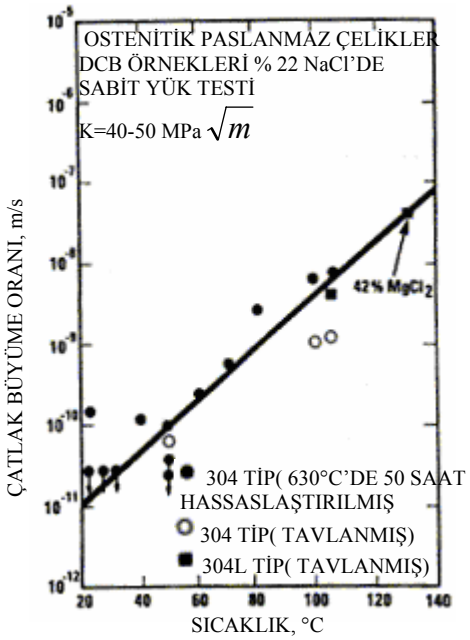
Tablo 9.10: Kure sahilinde U-şeklindeki numunelerin deniz atmosferi ortamına 5 yıl süreyle maruz bırakıldığı gerilmeli korozyon deney sonuçları[1].

	Durum			
Malzeme	Tavlanmış	Kaynak edilmiş	Soğuk işlem görmüş	Hassaslaştırılmış 650°C/1.5h/FC[a]
201	NF[b]	NF	NF	IGA
301	NF	IGA[c]	NF	IGA
302	NF	NF	NF	IGA
304	NF	NF	NF	IGA
304L	NF	NF	NF	NF
309	NF	NF	-[d]	IGA
310	NF	NF	-	NF
316	NF	NF	NF	IGA
20Cb-3	NF	NF	-	NF
Alaşım 825	NF	NF	-	NF
Alaşım800	NF	NF	-	NF
Alaşım 600	NF	NF	-	NF

[a] : FC=fırında soğuma
[b] : NF= 5 yılda hasar yok
[c] : IGA= tanelerarası saldırı
[d] : denenmedi

9.4.1.4. Çevresel değişkenlerin etkileri

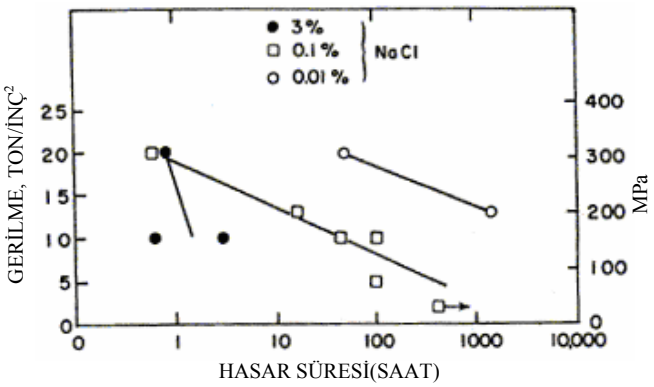
Sıcaklık, klorür gerilmeli korozyon çatlamasının olup olmayacağının tespitinde önemli bir değişkendir. Geleneksel mühendislik bakış açısı eskiden klorür gerilmeli korozyon çatlamasının nötre yakın klorür çözeltilerinde yaklaşık 60°C'nin altındaki sıcaklıklarda hassaslaşmamış ostenitik paslanmaz çeliklerde olmayacağını göstermekteydi. Bununla beraber kırılma mekaniği gerilmeli korozyon çatlaması deneyinde bu minimum sıcaklığın tavlanmış 304 tip çelik için 50°C'ye ve hassaslaşmış 304 tip için çevre sıcaklığına yakın sıcaklığa düşebildiği görülmektedir(Şekil 9.49).



Şekil 9.49: Konsantre klorür çözeltilerinde ostenitik paslanmaz çelikler için gerilmeli korozyon çatlaması hızına sıcaklığın etkisi[1].

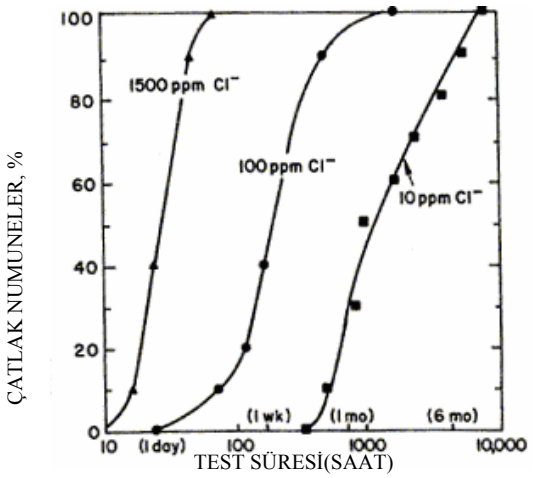
Çevre sıcaklıklarındaki hassaslaşmamış ostenitik paslanmaz çeliklerde, hizmette iken tane içi klorür gerilmeli korozyon çatlaması örneklerinin kapalı yüzme havuzlarında, deniz atmosferinde, ağır şekilde kirlenmiş yol tüneli atmosferinde meydana geldiği rapor edilmiştir. Yüzme havuzu atmosferleri 304, 316 ve titanyumla stabilize edilmiş 316 (1.4571) çeliklerinden yapılmış batmış durumdaki destek çubuklarında klorür gerilmeli korozyon çatlamasına sebep olmaktadır. Yüzme havuzu atmosferi hataları için iki mekanizma önerilmektedir. Birincisi düşük pH'ın gelişimini gerektirmektedir. İkincisi yüksek klorürlü çevre kesin rölatif nemde daha yüksek klorür seviyelerinin gelişimini gerektirmektedir. Daha başka çalışmalar nispeten düşük rölatif nemin varlığında katı tuz çökeltilerinin sebep olduğu gerilmeli korozyon çatlamasının gerekli olduğunu göstermektedir. Deniz atmosferi, 14 yıl sonra 303 tip ostenitik paslanmaz çelik somunda (işlenmemiş tip), 304L tip ısıtıcı kılıfları ve kıvrılmış tabanlarında ve acil soğutma sistemlerinin 304 tip borularında tane içi klorür gerilmeli korozyon çatlamasına sebep olmuştur. Deniz atmosferi hasarlarındaki yaygın faktörler şunlarıdır: sıcaklık, nemli kıyı atmosferi, demirli paslanmaz çeliğin paslanarak kirlenmesi ve üretimden kalan artık gerilmeler. Avrupa'daki Mont Blanc tünelinin yol tüneli atmosferi 11 aydan daha az bir sürede 303 tipte tanelerarası gerilmeli korozyon çatlamasına sebep olmuştur. Hasar, % 3.5'a kadar su çözünürlü klorür içeren toza bağlanmıştır. 304 tip paslanmaz çelikteki ortam sıcaklığı klorür gerilmeli korozyon çatlaması, sülfürik asit ve sodyum klorür içeren

çözeltilerde ve hidroklorik asit çözeltilerinde rapor edilmiştir. 300 saat boyunca 28 °C'de 10N H_2SO_4 + 0.5N NaCl çözeltisine U eğme numunesi olarak maruz kalan 304 tip ostenitik paslanmaz çeliğindeki çatlama taneler arası olmuştur. Bununla beraber benzer koşullar altında test edilen 316 tip ostenitik paslanmaz çelik tamamen tane içi çatlamalar göstermiştir. 742 saat boyunca -5°C'de %5 HCl çözeltisinde tutulan 304 ve 316 tip paslanmaz çeliğin U şeklindeki parçalarda tane içi çatlamalar göstermiştir. Asit indirgemeli gerilmeli korozyon çatlamasının bu şekli aktif bölgedeki potansiyelde meydana gelmektedir. Paslanmaz çeliklerin klorür gerilmeli korozyon çatlaması -4°C'de hidrojen klorür buharına maruz kalmasında meydana geldiği rapor edilmiştir. Daldırılmış şartlar altında, klorür gerilmeli korozyon çatlaması yükseltilmiş klorür konsantrasyonları, oksijenin varlığı ve düşük pH ile kolaylaştırılır. Klorür konsantrasyonu ve gerilmeli korozyon çatlaması hassasiyeti arasındaki ilişki basit değildir ve yüksek sıcaklıktaki çevrelerde oksijen konsantrasyonuyla birbirine bağlıdır. Oksijen oranlarının sıfıra yaklaşması gerektiğinden dolayı, oksijenin varlığı, atmosferik basınçta kaynayan konsantre klorür çözeltilerinde gerilmeli korozyon çatlamasına sebep olması için gerekli değildir. Bununla beraber kaynarken böyle çözeltilere oksijen verilmesi gerilmeli korozyon çatlamasını hızlandırır. Şekil 9.50'de gösterildiği gibi, oksijen içeren daha yüksek sıcaklıklı sodyum klorür çözeltilerinde, gerilmeli korozyon çatlamasına hassasiyetinin klorür konsantrasyonun artmasıyla fazlalaştığını ileri süren bazı kanıtlar vardır. Nitekim düşük krom seviyelerinin düzeltilmesi, klorürün aralıklarda veya korunmuş alanlarda konsantre olabildiği şartlar altında gerilmeli korozyon çatlağından kaçışı garanti etmez.



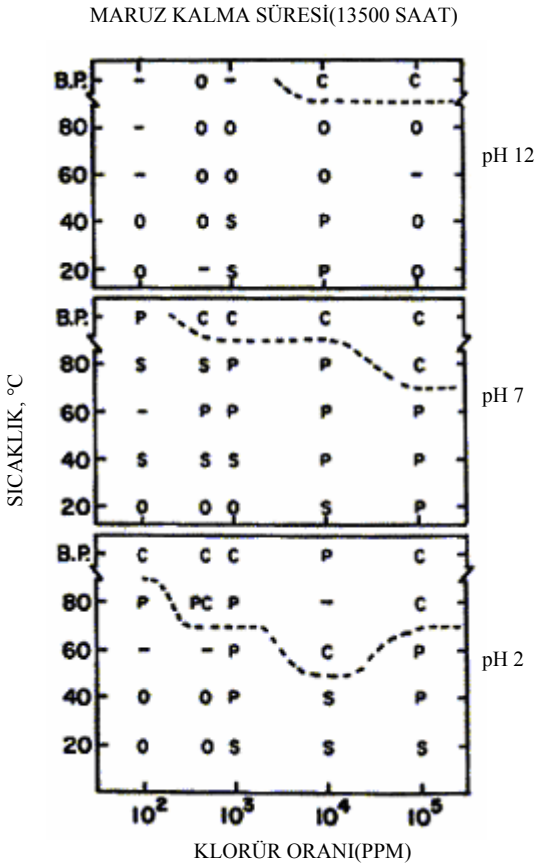
Şekil 9.50: 250°C'de oksijen içeren sodyum klorür çözeltilerinde 347 paslanmaz çeliğinin gerilmeli korozyon çatlaması hassasiyetine klorür konsantrasyonunun etkisi[1].

Konsantre şartlar altında 304 tip paslanmaz çeliğin klorür gerilmeli korozyon çatlaması hassasiyetine sıcaklığın etkisi, Şekil 9.51'de gösterilmektedir. Şekil 9.51'deki verileri elde etmek için kullanılan Wick deneyinde, gözenekli izole bir malzeme, klorürün konsantre olabildiği gerilmiş bir numunenin ısıtılmış yüzeyine tuzlu çözeltiyi sürmek için bir fitil olarak kullanılmıştır. pH'a gelince, magnezyum klorür içinde gerilmeli korozyon çatlamasına maruz kalan 304 tip paslanmaz çelikte çatlağın ucundaki çözeltinin pH'ının 1.2 ila 2.0 arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu, oyuklanma ve aralık korozyonu durumunda olduğu gibi asidifikasyonun, metal iyonlarının hidrolizi ile meydana geldiğini ileri sürmektedir.



Şekil 9.51: Wick deneyinin konsantre deney koşulları altında 100°C'ye maruz kalan 304 paslanmaz çeliğinin gerilmeli korozyon çatlaması hassasiyetine klorür konsantrasyonunun etkisi[1].

Oyuklanma durumunda, çözeltinin hacim pH'ında bir artış oyuklanma dayanımını artırır. pH'ın artmasıyla benzer bir gelişme klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımı için rapor edilmiştir(Şekil 9.52 ve Tablo 9.11). Bununla beraber ileride bahsedileceği gibi, daha güçlü kostik çözeltilerinde kostik gerilmeli korozyon çatlaması meydana gelebilir. Elektrod potansiyelinin klorür gerilmeli korozyon çatlamasına hassasiyeti üzerinde önemli bir etkisi vardır. Şekil 9.53'te özetlendiği gibi, ayrıntılı çalışmalar % 42'lik kaynayan magnezyum klorür içerisindeki 304 tip ostenitik paslanmaz çelik için, potansiyel, gerilme ve hasar zamanı arasında ilişkiyi göstermiştir. Soy yönde artan potansiyel, çatlamayı kolaylaştırır. Oysa katodik koruma potansiyeli elde edilene kadar aktif yöndeki artan potansiyel hassasiyeti düşürür.



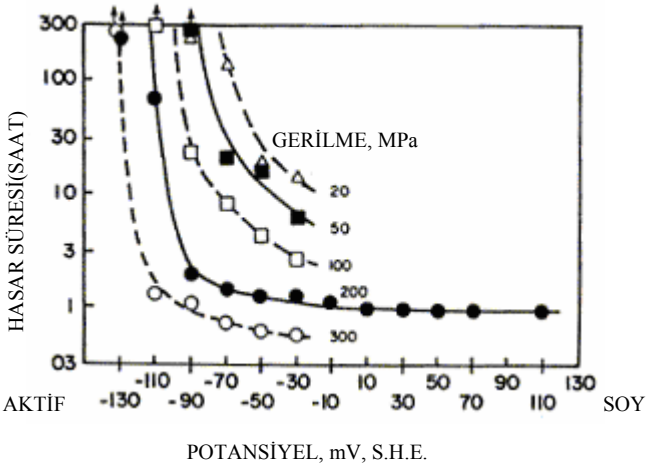
Şekil 9.52: Sodyum klorür çözeltilerinde 304 paslanmaz çeliğinin gerilmeli korozyon çatlaması üretmesi için gerekli sıcaklık ve klorür oranına pH'ın etkisi. C= gerilmeli korozyon çatlaması, P=oyuklar, S=lekeler, O= etki yok[1].

Katodik korumaya gelince, hem etkilenen akımların hem de feda edilen anotların, % 42'lik kaynayan magnezyum klorürde 304 tip ostenitik paslanmaz çeliğin klorür gerilmeli korozyon çatlamasına engel olmak için kullanılabildiği gösterilmiştir. Bazı araştırmacılar, kritik bir çatlama potansiyeli olarak katodik koruma potansiyelini dikkate alırlar ve aralık korozyonu için tekrar pasifleşme potansiyeli ile onu eşit sayarlar. Klorür gerilmeli korozyon çatlaması için inhibitör çalışmaları pahalıdır. Silikatların, fosfatların, karbonatların, iyotların ve sülfitlerin hepsinin, eğer belirli konsantrasyonlarda mevcutsa klorür gerilmeli korozyon çatlamasının etkili inhibitörleri oldukları bulunmuştur. Kadmiyum sülfatın, 100°C'de HCl ile pH'ı 2.3'e asitleştirilmiş 4N NaCl çözeltisinde hassaslaşmış 304 tip paslanmaz çeliğin klorür gerilmeli korozyon çatlaması için etkili bir inhibitör olduğu bulunmuştur. Oktadeklamin koruyucu yüzey filmi oluşturması sayesinde 144°C'de kaynayan magnezyum klorür çözeltilerinde ostenitik paslanmaz çeliklerin gerilmeli korozyon çatlamasını engeller. Bu film, 150°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oktadeklamin içeren suya paslanmaz çeliğin uzun süreli maruz kalmasıyla oluşur[1].

Tablo 9.11: Kaynayan %26'lık NaCl çözeltisinde çeşitli paslanmaz çelikler için hasar süresine pH ve ısıl işlemin etkisi[1].

				Hasar süresi (hafta)	
pH	Alaşım	Isıl işlem [a]	U-şeklindeki numunelerin sayısı	Minimum	Maksimum
2	304	A	10	0.3	2.0
	304	A + L	10	1.0	1.0
	316	A	10	1.0	5.0
	316	A + L	10	0.7	2.3
	317	A	10	1.0	16.0
	317	A + L	10	1.0	8.0
4	304	A	4	NC[b]	NC
	304	A + L	10	2.6	NC
	316	A	10	1.0	16.0
	316	A + L	10	1.0	11.0
	317	A	2	NC	NC
	317	A + L	2	NC	NC
6	304	A	2	NC	NC
	304	A + L	2	NC	NC
	316	A	2	NC	NC
	316	A + L	2	26[c]	NC
	317	A	2	NC	NC
	317	A + L	2	NC	NC
8	304	A	2	NC	NC
	304	A + L	2	NC	NC
	316	A	2	NC	NC
	316	A + L	2	NC	NC
	317	A	2	NC	NC
	317	A + L	2	NC	NC
10	304	A	2	NC	NC
	304	A + L	2	NC	NC
	316	A	2	NC	NC
	316	A + L	2	NC	NC
	317	A	2	NC	NC
	317	A + L	2	NC	NC
12	316	A	2	NC	NC
	316	A + L	2	9.0[c]	NC
	317	A	2	NC	NC
	317	A + L	2	NC	NC

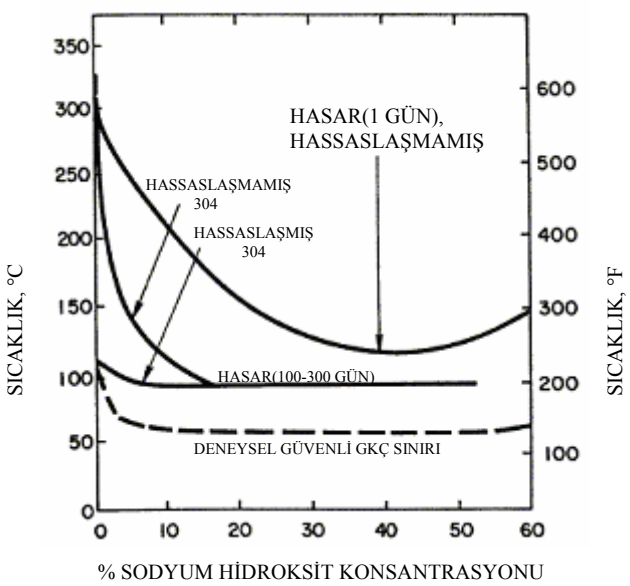
[a] : A=%27CR+1h/1121°C/WQ;L=1h/677°C/WQ.
[b] : NC= 30 haftalık test periyodunda çatlama yok.
[c] : bükümden uzakta düz bacakta çatlama.



Şekil 9.53: 144 °C'de % 42'lik magnezyum klorür çözeltisinde çözelti tavlamalı 304 paslanmaz çeliğinin uygulanan potansiyel, uygulanan gerilme ve hasar süresi arasındaki ilişki[1].

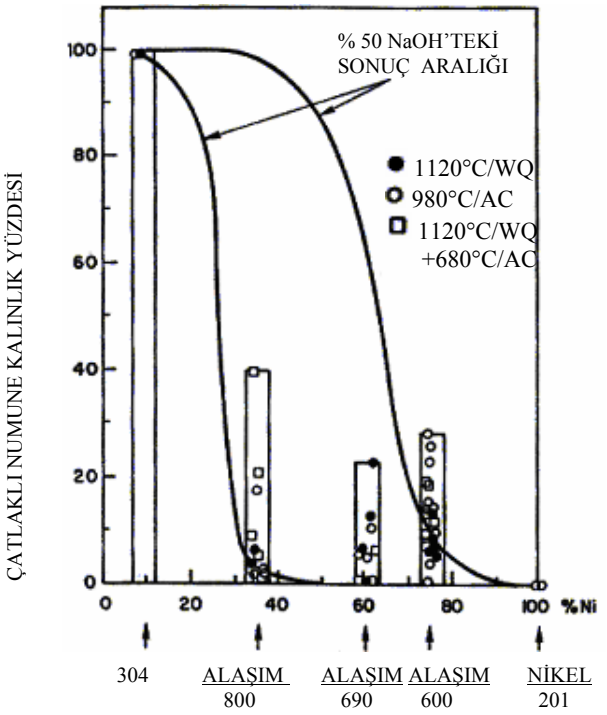
9.4.2. Kostik gerilmeli korozyon çatlaması

304, 347, 316 ve 321 tip ostenitik paslanmaz çelikler için kostik (sodyum hidroksit) gerilmeli korozyon çatlamasının bir özeti Şekil 9.54'te gösterilmektedir. "Deneysel güvenli gerilmeli korozyon çatlaması sınırı" olarak tasarlanan koruyucu hattın konumu hakkında bazı tereddütler varken, veriler, sıcaklık 100°C'ye vardığında güçlü kostik çözeltilerinde kostik gerilmeli korozyon çatlaması tehlikesi olduğunu göstermektedir. Hassaslaşma düşük kostik konsantrasyonlarında zararlıdır. Yaklaşık 300°C sıcaklıktaki nükleer güç sistemi buhar jeneratörlerinde bu çelikler çabuk çatlama gösterirler. Bu nedenle buhar jeneratörü tasarımcıları bu uygulamalar için kostik ve klorür gerilmeli korozyon çatlaması dayanımına karşı geliştirilmiş yüksek nikelli alaşımlar kullanmaktadırlar.



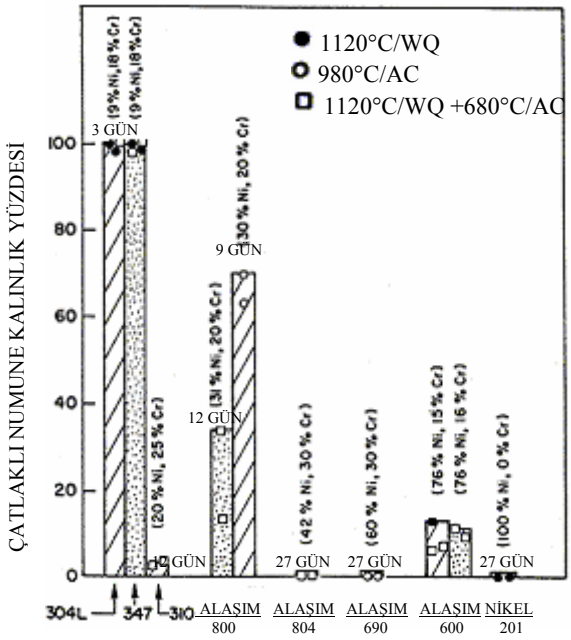
Şekil 9.54: 304, 347, 316 ve 321 paslanmaz çeliklerinin kostik gerilmeli korozyon çatlaması için sıcaklık ve konsantrasyon sınırları[1].

Kostik gerilmeli korozyon çatlaması dayanımını etkileyen faktörler hesaba katıldığında, kostik çözeltinin oksijen seviyesine çok dikkat edilmelidir. Oksijenin kostik gerilmeli korozyon çatlamasına sebep olması için gerekli olduğunu ileri süren hiçbir kanıt yokken, oksijenin mevcut olup olmamasına bağlı olarak alaşımları derecelendirmede önemli değişiklikler meydana gelebilir. Çeşitli çalışmalar havası alınmış ve konsantre (%50) olmuş sodyum hidroksit çözeltilerinde, çatlama dayanımının alaşımın nikel oranının artmasıyla yükseldiğini göstermiştir(Şekil 9.55). Önçatlaklı kırılma mekaniği örneği kullanan deneyler nikelin yararlı etkisini yükselen eşik gerilme şiddetleriyle göstermiştir. Bir alaşım elementi olarak molibdenin varlığı, havası alınmış % 50 NaOH çözeltisinde gerilmeli korozyon çatlaması dayanımını geliştirmez. Şekil 9.55, daha düşük kostik konsantrasyonlarında(% 10 NaOH gibi) nispeten gerilmeli korozyon çatlaması dayanımı gösteren üç yüksek krom-nikelli alaşımda (örneğin alaşım 800, 690, 600) nikelin yararlı etkisinin daha düşük olduğunu göstermektedir.

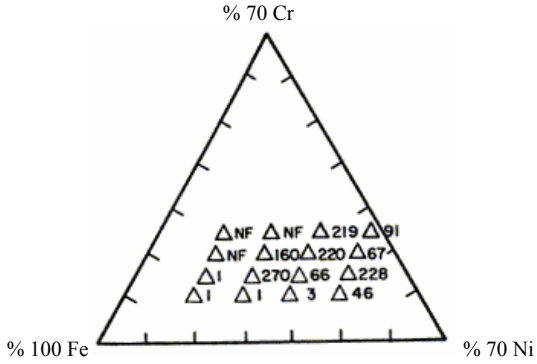


Şekil 9.55: 316°C'de havası alınmış % 10'luk ve % 50'lik sodyum hidroksit çözeltilerinde değişik alaşımların U-şeklindeki örneklerinin kostik gerilmeli korozyon çatlama davranışı(6 haftalık sürede)[1].

Havalandırılmış (oksijen içeren) sodyum hidroksit çözeltilerinde hem nikelin hem de kromun yüksek seviyeleri, Şekil 9.56 ve Şekil 9.57'de gösterildiği gibi, kostik çatlamasına dayanım için gerekli görünmektedir.

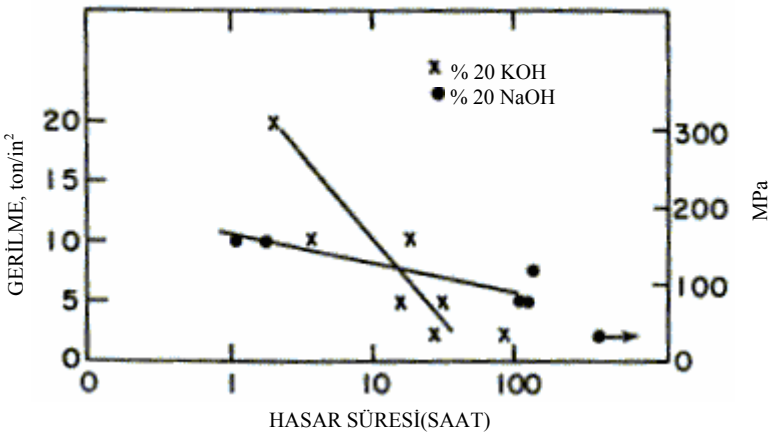


Şekil 9.56: 300 °C'de havalandırılmış % 50'lik sodyum hidroksit çözeltisinde çeşitli alaşımların U-şeklindeki örneklerinin kostik gerilmeli korozyon çatlama davranışı[1].



Şekil 9.57: 300°C'de oksijenli % 50'lik sodyum hidroksit çözeltisinde çeşitli Fe-Cr-Ni alaşımlarının hasar süreleri(saat). Örnekler 140 MPa'da çekilmişlerdir. NF hasar olmadığını göstermektedir[1].

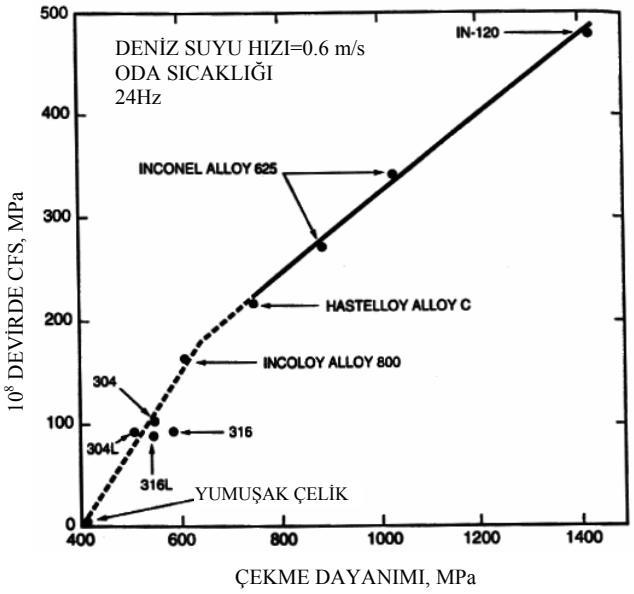
Şekil 9.58, oksijenlenmiş kostik çözeltilerinde hasar zamanının uygulanan gerilmenin azalmasıyla arttığını göstermektedir. Bu da gerilme giderme tavlamasının çare olabileceği anlamına gelir. Fosfat ilavesi ile kazan suyundaki kostik gerilmeli korozyon çatlamasının azalması çok daha fazla dikkat çeker. Serbest kostik'in gelişmesini engellemek için fosfat ilavesi ile çalışan kazan suyu şartlandırıcıları birkaç on yıldır bilinmekte olup, ve kazan suyundaki paslanmaz çeliklerin kostik gerilmeli korozyon çatlamasını engellemek için kullanılmaktadır. Klorür ve kromatların, ostenitik paslanmaz çeliklerin kostik gerilmeli korozyon çatlamasını durdurduğu rapor edilmiştir[1].



Şekil 9.58: 300°C'de oksijenlenmiş sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit çözeltilerinde 347 paslanmaz çeliğinin hasar süresine uygulanan gerilmenin etkisi[1].

9.5. Korozyon Yorulması

Deniz suyunda ostenitik paslanmaz çeliklerin ve daha yüksek alaşımların korozyon yorulması çalışmaları, çekme dayanımı, pasifliği artıran alaşım elementleri ve tane boyutunun CFS(korozyon yorulma dayanımı)'yi etkileyen parametreler olduklarını ileri sürmektedirler. Genellikle çekme dayanımı ile, artan krom, molibden, azot oranları ve tane büyüklüğünün küçülmesi korozyon yorulması dayanımını artırır. Ostenitik paslanmaz çelikler ve daha yüksek alaşımlar için en önemli değişken, Şekil 9.59'da görüldüğü gibi çekme dayanımıdır. Fakat deniz suyunda korozyona dayanımı olmayan yüksek çekme dayanımlı malzemelerin yüksek korozyon yorulma dayanımı göstermeyecekleri açıktır. Deniz suyunda pasif filmi bozulma göstermeyen alaşımlar için yani Ni-21Cr-9Mo-Nb (UNS number N06625), alaşım C ve IN-120(Ni-21Cr-14Co-4Mo-2.5Ti-2(Nb+Ta), 10^8 devirde CFS ve çekme dayanımı (Şekil 9.59) arasında hemen hemen doğrusal bir ilişki olduğu görünmektedir. 304, 304L, 316 ve 316L tiplerinin davranışları arasında küçük bir fark vardır. Bununla beraber deniz suyunda lokalize olmuş korozyona karşı hiçbirinin yüksek bir korozyon dayanımı yoktur. -0.85 V'ta katodik korumayla korozyonun önlenmesinin korunmasız durumda 62 MPa'dan korunmalı durumda 138 MPa'a % 0.04 C'lu 304 döküm tipin 10^8 devirde CFS'nin yükseldiği bulunmuştur.



Şekil 9.59: Deniz suyunda çeşitli alaşım örneklerinin çekme dayanımlarının 10^8 devirdeki korozyon yorulması dayanımı ile değişimi[1].

316 paslanmaz çeliğinde soğuk işlem ve azot ilaveleriyle elde edilen dayanım, 0.17 M NaCl, pH=7.4 tuzlu çözeltide değerlendirilmiştir. Soğuk işlemle gelen dayanım 10^8 devirdeki CFS'de gözle görülür bir artış gösterirken, yüksek azotlu 316L tip çentik deneyi yapıldığında hem hava hem de tuzlu çözeltide zayıf yorulma özellikleri göstermiştir(Tablo 9.12).

Tablo 9.13'te gösterildiği gibi diğer çalışmalar yüksek azotlu ostenitik paslanmaz çeliklerde çentiğin zararlı etkisini doğrulamışlardır.

Azalan tane büyüklüğü havada yüksek bir yorulma sınırına yol açar. Bu nedenle benzer bir etkinin korozyon yorulmasında görülmesi beklenebilir. Bu alanda paslanmaz çelikler için hiçbir sistematik çalışma bildirilmezken, alaşım 718(Ni-19Cr-17Fe-5Nb-3Mo-0.8Ti-0.6Al)'i kullanan çalışmalar, Şekil 9.60'da gösterildiği gibi, tane büyüklüğü etkisinin deniz suyundaki CFS için kanıt olduğunu ileri sürmektedir.

Deniz suyunda denenen 0.01 ve 0.068 mm tane boyutlu malzemeler aynı çekme dayanımı ve aynı yerel korozyon dayanımına sahiptirler.

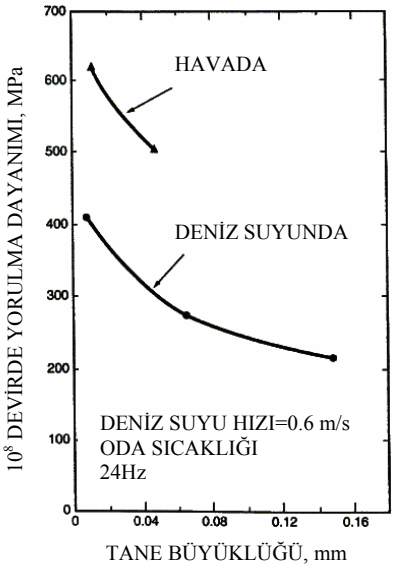
Tablo 9.12: Ortam sıcaklığında, pH=7.5, 0.17M NaCl çözeltisinde ve havada 316L paslanmaz çeliğinin yorulma özelliklerine % 20 soğuk işlem ve azot ilavesiyle mukavemetlenmesinin etkileri[1].

	10^8 devirde yorulma dayanımı, MPa			
	Düz numuneler		Çentikli numuneler	
Malzeme ve ısıl işlem	Hava	Tuzlu çözelti	Hava	Tuzlu çözelti
316L, 0.5 h / 1050°C	241	203	103	76
316L,0.5h/ 1050°C+%20CW	441	338	124	107
316L+% 0.2N, 0.5 h / 1050°C	269	203	72	69
[a]: Frekans= 100 Hz				

Tablo 9.13: 40°C'de % 3'lük NaCl çözeltisinde 100 Hz'de paslanmaz çeliklerin korozyon yorulması dayanımına(CFS) pH'ın etkisi[1].

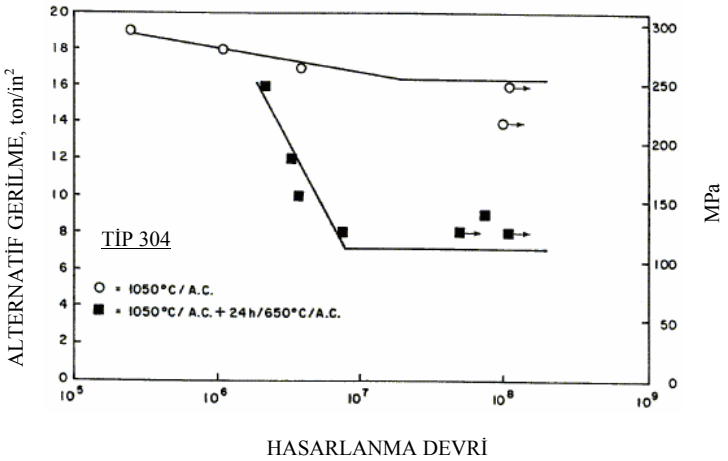
Alaşım[b]	Numune tipi	CFS[a], MPa						
		pH 1		pH 3		pH 7		Havada
		Havalandırılmış	Havalandırılmamış	Havalandırılmış	Havalandırılmamış	Havalandırılmış	Havalandırılmamış	
304LN(1.4311)	Düz	138	47	200	165	290	269	320
	Çentikli	47	40	75	46	129	110	160
321(1.4541)	Düz	-	127	-	219	-	317	320
	Çentikli	-	68	-	160	-	186	200
316LN(1.4429)	Düz	145	145	220	220	260	275	305
	Çentikli	83	83	122	130	139	150	220
316Ti(1.4571)	Düz	-	220	-	260	-	330	328
	Çentikli	-	131	-	229	-	240	210
317LMN(1.4439)	Düz	138	109	269	264	295	250	268
	Çentikli	64	70	87	87	195	195	189
2205(1.4462)	Düz	210	190	365	330	420	425	458
	Çentikli	154	123	210	210	251	230	240

[a]: $2x10^7$ devirde
[b]: En yakın Amerikan eşdeğeri

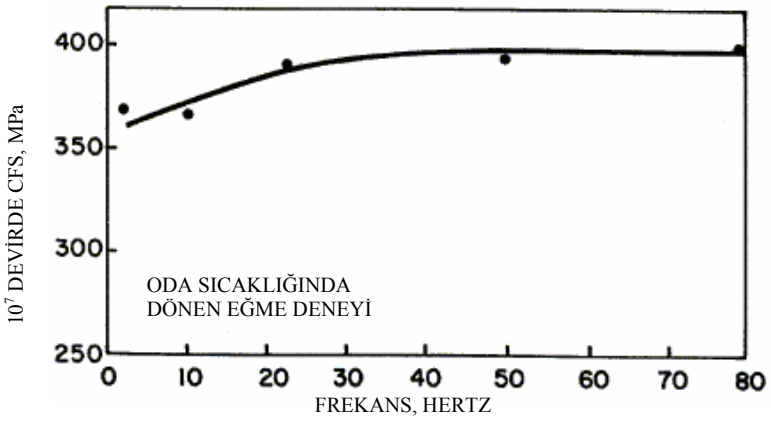


Şekil 9.60: Havada ve deniz suyunda 10^8 devirde alaşım 718'in yorulma dayanımına tane büyüklüğünün etkisi[1].

Hassaslaştırma ısıl işlemi, Şekil 9.61'de gösterildiği gibi, 304 tip paslanmaz çelikler için 10^8 devirde CFS üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir. Ostenitik paslanmaz çelikler için çalışılan deney ve çevre değişkenleri arasında gerilme frekansı ve çözeltinin pH'ı gelir. Tuzlu bir çözeltinin içindeki 316L tipinde, Şekil 9.62'de görüldüğü gibi, frekans azalmasının 10^7 devirde CFS'de küçük bir azalmaya sebep olduğu görülmektedir. 40°C'de pH=3, %3 NaCl çözeltisinde azot alaşımlı ostenitik ve dubleks paslanmaz çelikleri üzerine diğer çalışmalar, 10.7 ile 200 Hz aralığındaki frekansta CFS'de tutarlı bir değişiklik göstermemektedir.

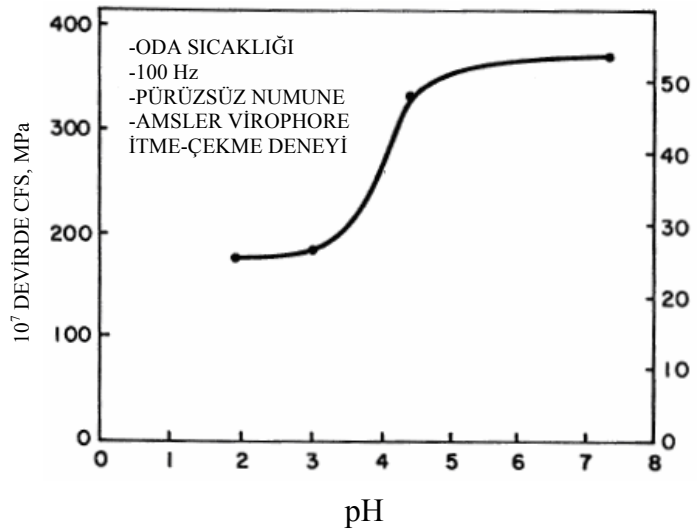


Şekil 9.61: 304 paslanmaz çeliğinin korozyon yorulması davranışına hassaslaşmanın etkisi[1].



Şekil 9.62: Küçük tane boyutlu 316L paslanmaz çeliğinin 0.17 M NaCl çözeltisinde(pH=7.4) frekansla CFS'nin değişimi[1].

Şekil 9.63, soğuk işlem görmüş 316L tip paslanmaz çelikte pH'ı 3 veya daha aşağıya düşürmenin tuzlu bir çözeltideki 10^7 devirde CFS'nin %50 azalmasına sebep olduğunu göstermektedir. Azot içeren ostenitik paslanmaz çelikler ve bir dubleks paslanmaz çelik için düşük pH'ın zararlı etkisi, çentiğin de varlığında, %3 NaCl çözeltisinde $2x10^7$ devirdeki CFS'de Tablo 9.13'te gösterilmektedir[1].



Şekil 9.63: % 20 soğuk işlenmiş 316L paslanmaz çeliğinin korozyon yorulması dayanımına 0.17M NaCl çözeltisinin pH'ının etkisi[1].

BÖLÜM 10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

10.1. Yöntem

Çalışmada malzeme olarak kum kalıba döküm ve savurma döküm olarak iki yöntemle elde edilmiş olan G-X 10 CrNiMoNb 18-10(W.Nr 1.4580 veya ASTM 316Cb(316Nb)) kullanılmıştır. Bu malzemenin standart bileşimi Tablo 10.1'de verilmiştir[25].

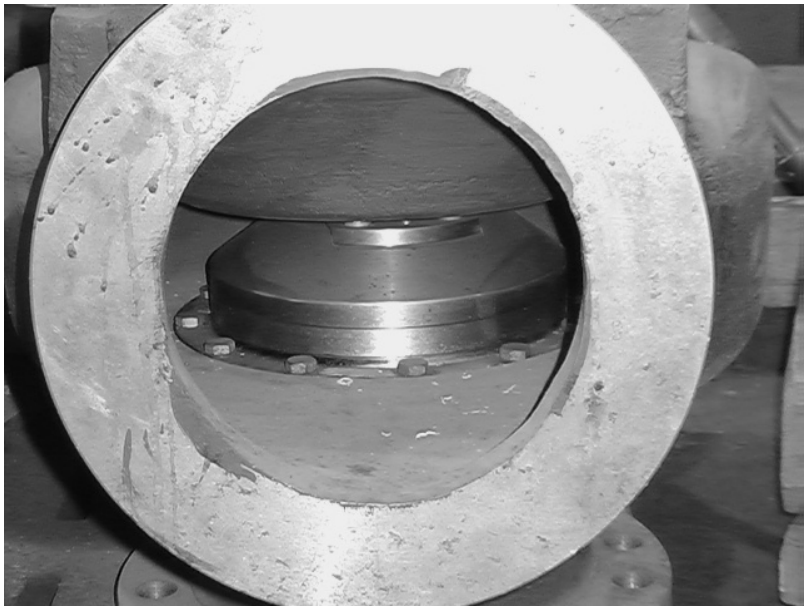
Tablo 10.1: Deney malzemesinin bileşimi(DIN EN 10088-3).

C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Mn (%)	Nb (%)	Si (%)	P (%)	S (%)
≤0.08	16.5-18.5	11–14	2-2.5	≤2.0	≥8xC	≤1.0	≤0.045	≤0.03

Şekil 10.1 ve 10.2'de denizaltılarda kullanılan harici egzost valfı ve siti verilmiştir.



Şekil 10.1: Denizaltılarda harici egzost valflarında kullanılan sit.



Şekil 10.2: Denizaltılarda kullanılan harici egzost valfı.

Dökümlerden sonra uygulanan ısıl işlemlerin süreci ise aşağıdaki şekildedir[26]:

1. Aşama: Çözeltiye alma tavı

Ostenitik paslanmaz çelik tipi olan sitlere, ilk olarak çözeltiye alma tavı uygulanır. Bu işlemde yüksek sıcaklıklara ısıtma ve ardından su verme işlemi yapılır. İşlemin amacı tane sınırlarında birikerek tanelerarası korozyona sebep olan krom karbürlerin yapı içerisinde çözünmesini sağlamak ve tekrar oluşmalarını engelleyecek hızda soğutmaktır. Döküm sonrası parçalar 1065-1120 ° C sıcaklıkta et kalınlığına bağlı olarak en fazla 5 saat olmak şartı ile tavlanır. Soğutma suda yapılır. Eğer soğutma sırasında çarpılma problemi varsa yağda soğutma yapılır. En son tercih olarak su ve yağda soğutma işlemlerinde çarpılmadan kaçınılamıyorsa havada soğutma yapılabilir. Amaç özellikle 870- 540 ° C arasını çok hızlı geçmektir. Niyobyum içeren ostenitik paslanmaz çelik dökümlerde iki aşamalı bir ısıl işlem uygulanır.

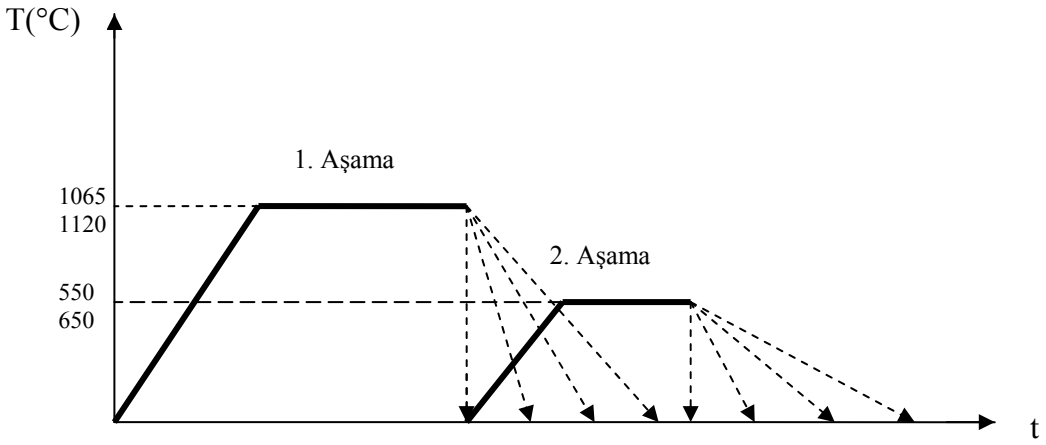
2. Aşama : Stabilize etme işlemi

Parçalar 550-650 °C'ye kadar tavlanır. Bu sıcaklıkta niyobyum karbür oluşumu gerçekleşir. Krom karbür oluşumunun önüne geçildiğinden tanelerarası korozyona karşı maksimum direnç sağlanmış olur.

Yapılan bu iki aşamalı ısıl işlemden sonra parçalar aşağıdaki Tablo 10.2 ve Şekil 10.3'te görüleceği üzere çeşitli soğutma tiplerinde soğutulmuşlardır.

Tablo 10.2: Isıl işlem sonrası soğutma tipleri.

Döküm Sonrası Isıl İşlem	Soğutma Tipi			
1.AŞAMA	YAĞ	HAVA	FIRIN	SU
2.AŞAMA	YAĞ	HAVA	FIRIN	SU



Şekil 10.3: Yapılan ısıl işlem uygulaması.

Tablo 10.3: Parçaların soğutma tiplerine göre numaralandırılması.

Parça Numarası	Kum Kalıba Döküm(K)	Savurma döküm(S)
0	Döküm sonrası ısıl işlem görmemiş parça	
1	1.aşama fırında soğutma	
2	1.aşama fırında soğutma	
3	2.aşama fırında soğutma	
4	2.aşama fırında soğutma	
5	1.aşama yağda soğutma	
6	1.aşama yağda soğutma	
7	2.aşama yağda soğutma	
8	2.aşama yağda soğutma	
9	1.aşama suda soğutma	
10	1.aşama suda soğutma	
11	2.aşama suda soğutma	
12	2.aşama suda soğutma	
13	1.aşama havada soğutma	
14	1.aşama havada soğutma	
15	2.aşama havada soğutma	
16	2.aşama havada soğutma	

10.2. Çekme Deneyi

Yapılan dökümler ve ısıl işlemler sonrasında çelik malzemeler için standart çekme çubukları hazırlanarak (ASTM A370) çekme deneyleri yapılmıştır[27].

10.3. Metalografik İncelemeler

10.3.1. Metalografik çekimler

Metalografik incelemeler ve çekimler Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ve Gölcük Tersanesi laboratuarlarında 50, 500 ve 1000 büyütme ile yapılmıştır. Kum kalıba döküm ve savurma döküm yöntemiyle üretilen parçalardan hangilerinin metalografik incelemeye tabi tutulacağı çekme deneyi sonuçlarına göre belirlenmiştir. Metalografik incelemelerde "Viella" çözeltisi kullanılmıştır[28].

10.3.2. Kalıntı değerleri

Metal mikroskobunda resimleri çekilen parçaların TS 3868 ISO 4967'ye göre kalıntı değerleri incelenmiştir. Bu yöntem, belirli bir alanda kullanılan çeliğin uygunluğunu saptamak amacıyla yaygın olarak uygulanır[29].

10.3.3. SEM-EDX analizleri

Parçaların SEM-EDX analizleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuarında yapılmıştır. Mikroyapılarda çeşitli tip karbürlerden hangilerinin bulunduğu SEM-EDX analiz sonuçları ile saptanmıştır.

10.4. Elektrokimyasal Teknikler ile Korozyon Hızının Belirlenmesi

10.4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Ölçümler için:

- Çalışma elektrodu olarak yukarıda bileşimi verilen G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik kullanılmıştır.
- Referans elektrot olarak Doygun Kalomel Elektrot [SCE (Saturated Calomel Electrot)] ve karşıt elektrot olarak platin elektrot kullanılmıştır.
- Elektrot yüzeylerinin temizlenmesinde zımparalama ve parlatma cihazı (METKON GRIPO 2V) kullanılmıştır.
- Ölçümler için Princeton Applied Research (PAR 263 A model) marka potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılmıştır.
- Çözelti olarak % 3.5 NaCl kullanılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler için üç elektrot sistemi kullanılmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot olarak platin elektrot ve çalışma elektrotu olarak G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelikten hazırlanmış elektrot kullanılmıştır. Kullanılan çalışma elektrotlarının çözelti ile temas eden yüzeyi dışındaki yüzeyler polyester ile kaplanmıştır. Ölçüm öncesinde çalışma elektrotunun yüzeyi 800 ve 1200 mesh' lik zımpara kâğıtlarının kullanıldığı parlatma cihazı (METKON GRIPO 2V) ile ayna parlaklığında parlatılmıştır. Parlatılan örneklerden % 3.5 NaCl olarak hazırlanan ve manyetik olarak karıştırılan çözelti içinde potansiyostat ile ölçüm alınmıştır.

Tafel Ekstrapolasyonu yönteminde SCE'nin çözelti ile teması Luggin kapileri ile sağlanmıştır. Böylece hücrenin ohmik direnci azaltılmaya çalışılmıştır. Potansiyostat ile çalışma elektrotunun referans elektrota karşı denge potansiyeli ölçüldükten sonra G-X 10 CrNiMoNb 18–10 ostenitik paslanmaz çeliğinin -1.00 V ile +1.00 V arasındaki akım potansiyel değerleri 1 mV/sn tarama hızı ile belirlenmiştir. Elde edilen akım potansiyel değerlerinden potansiyodinamik polarizasyon eğrileri çizilerek I_{corr} değerleri belirlenmiştir.

10.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Empedans ölçümleri, Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot olarak platin elektrot ve çalışma elektrotu olarak G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelikten hazırlanmış elektrot kullanılmıştır. Grafik

çizimleri ve eğrilerin fit işlemleri için Echem analiz programı kullanılmıştır. Bu ölçümlerin sonuçlarında Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiştir. Ölçümler 10^5 ile 10^{-2} Hz aralığında olup 10 mV AC sinyal büyüklüğü ile yüzey taraması yapılmıştır. Korozif ortam olarak %3.5 'luk NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

10.5.Elektrokimyasal Olmayan Tekniklerle Korozyon Hızının Belirlenmesi

10.5.1 Kütle kaybı yöntemi

Kütle kaybı yöntemi için:
- 20x50x3mm lik parçalar kullanılmıştır.
- Plaka temizliği için CCl_4 kullanılmıştır.
- Plakaların sabit tartıma getirilmesinde etüv kullanılmıştır.
- Plakalarda oluşan pasın giderilmesi için %5'lik sitrik asit çözeltisi kullanılmıştır.
- Çözeltilerin pH ölçümleri için Crison pH25 marka pH metre kullanılmıştır.
- Çözelti olarak % 3.5 NaCl kullanılmıştır.

Kütle kaybı yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesinde G-X 10 CrNiMoNb 18-10 paslanmaz çeliğinden hazırlanmış 20x50x3mm boyutlarındaki plakaların yüzeyleri kimyasal işlemlerle temizlenmiştir. Hazırlanan örnekler önce CCl_4 ile temizlendikten sonra, sırası ile çeşme suyu ve saf sudan geçirilerek yıkanmıştır. Daha sonra örnekler etüvde 110°C'de sabit tartıma getirilinceye kadar bekletilmiştir. Sabit tartıma getirilmiş örneklerin kütleleri belirlenmiş ve kaydedilmiştir. Bu örnekler % 3.5 NaCl çözeltilerine daldırılmışlardır. Belirli zamanlarda (6 saat, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30gün) her bir çözeltiden ikişer örnekler alınmıştır. Çözeltilerden çıkarılan örnekler, pH'ı 4.5'a ayarlı (derişik NH_3) ile %5' lik sitrik asit çözeltisinde 2 saat bekletildikten sonra saf sudan geçirilerek etüvde 110°C'de tekrar kurutulup tartım alınmıştır. Bu şekilde kütle kayıpları belirlenerek korozyon hızları hesaplanmıştır. Korozyon hızını belirlemek için:

$$\text{Korozyon Hızı} = \frac{\text{Kütle azalması}}{\text{Metalin yüzey alanı x zaman}} \qquad (10.1)$$

formülünden yararlanılmıştır.

BÖLÜM 11. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

11.1. Spektral Analiz Sonuçları

Tablo 11.1: Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların spektral analizi.

C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Mn (%)	Nb (%)	Si (%)	P (%)	S (%)
0.076	17.16	12.04	2.192	0.926	0.969	0.677	0.026	0.007

Spektral analiz sonuçlarına bakıldığında Tablo 10.1'de verilen bileşime uygun olduğu görülmektedir. Karbon miktarının düşük olması özellikle taneleraası korozyona engel olunması açısından önemlidir. Krom paslanmaz çeliklere paslanmazlık özelliği kazandıran pasif filmin oluşmasındaki ana elementtir[30]. Pasifleşmenin tam olarak gerçekleşmesi için katı çözelti içindeki krom yüzdesinin mutlaka %12'den büyük olması gerekir[31]. Aynı zamanda paslanmaz çeliklerin pasif film kararlılıkları ve korozyon dirençleri artan krom miktarına bağlı olarak artmaktadır Nikelin çeliğe katılmasının esas amacı korozyon dayanımını arttırmakdır[32]. Nikel özellikle indirgeyici ortamlarda yeniden pasifleşmenin gelişmesinde etkilidir. Ayrıca tane üzerinde ufaltıcı etki yapar. Dolayısıyla aynı dayanımda daha büyük süneklik elde edilir[33]. Molibden korozyona direnci iyileştirir[32]. Krom ile molibdenin bileşimi klorürlü ortamlarda pasif filmin kararlılığı açısından çok etkilidir[30]. Niyobyum karbon ile birleşerek yapıya zararlı etkileri olan krom karbürlerin oluşmasını azalttığı için paslanmaz çeliklerde kullanılan bir alaşım elementidir. Kuvvetli karbür yapıcı etkisi ile sertliği arttırır. Karbonu iyi bloke eder. Silisyum, alaşımlara yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direncini iyileştirmek için ilave edilir. Aynı zamanda silisyum oksitleyici asitlere ve gerilmeli korozyon çatlağına karşı direnç sağlanması için de yapıya katılmaktadır[33]. Fosfor ile çekme dayanımı artar. Her %0.1 fosfor artışı ile çekme dayanımı 65 N/mm^2 artar. Kükürt, tezgahta işleme esnasında talaş kırılmasını arttırır ve tezgahta işlenebilirliği iyileştirir[32]. Bütün çeliklerde S oranı <%0,05 olmalıdır.

11.2. Çekme Deneyi Sonuçları

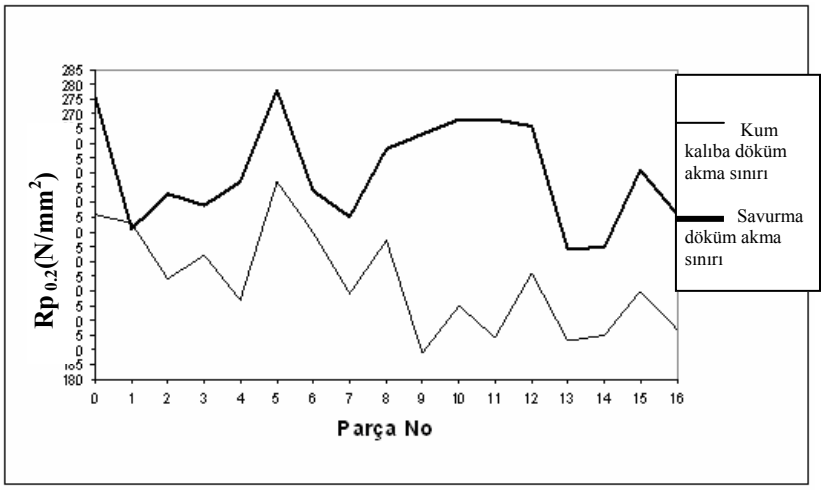
Kum kalıba döküm ve savurma döküm yöntemine ait çekme deneyi sonuçları aşağıdaki tablolarda gösterilmektedir.

Tablo 11.2: Kum kalıba dökülen parçaların çekme deneyi sonuçları ve mekanik özellikleri.

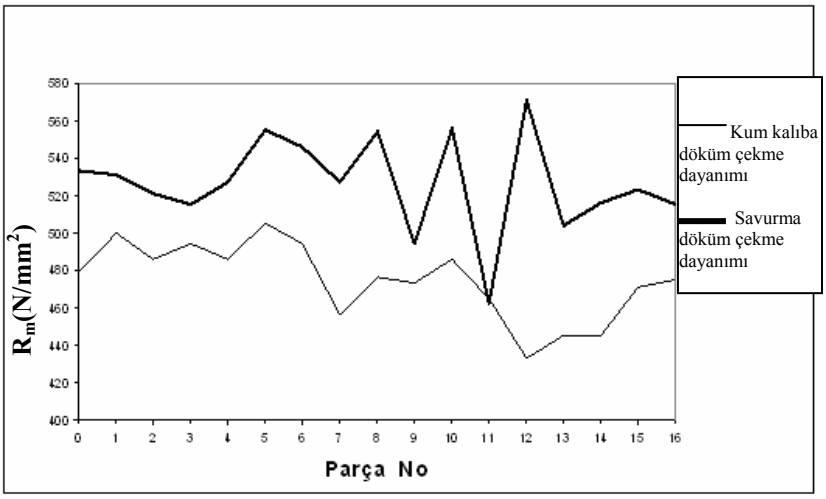
Parça no	D_0 (mm)	S_0 (mm^2)	E (kN/mm^2)	$R_{p\ 0.2}$ (N/mm^2)	F_m (N)	R_m (N/mm^2)	F_a (N)	R_a (N/mm^2)	A (%)	L_0 (mm)	Brinell Sertliği (kgf/mm^2)
0	9.85	76.20	168	235.7	36492	478.9	34251	449.5	30	50	137
1	9.85	76.20	219	232.9	38122	500.3	30312	397.8	30	50	144
2	9.85	76.20	321	214.1	37010	485.7	34168	448.4	44	50	142
3	9.85	76.20	186	221.6	37604	493.5	34023	446.5	30	50	138
4	9.85	76.20	178	207.4	37017	485.8	34579	453.8	44	50	142
5	9.70	73.90	175	246.8	37347	505.4	31923	432.0	42	50	147
6	9.85	76.20	171	229.9	37612	493.6	32888	431.6	43	50	146
7	9.85	76.20	207	209.3	34777	456.4	33040	433.6	28	50	147
8	9.90	76.97	289	227.3	36601	475.5	31421	408.2	39	50	142
9	9.85	76.20	169	189.1	36019	472.7	29725	390.1	38	50	144
10	9.90	76.97	357	205.1	37425	486.2	36132	469.4	44	50	144
11	9.85	76.20	193	193.9	35448	465.2	31242	410	26	50	145
12	9.85	76.20	146	216.2	32987	432.9	31150	408.8	21	50	142
13	9.90	76.97	197	193.1	34215	444.5	27426	356.3	22	50	140
14	9.85	76.20	158	195.4	33893	444.8	29984	393.5	34	50	143
15	9.90	76.97	312	209.9	36255	471.0	31998	415.7	33	50	144
16	9.85	76.20	162	197.2	36217	475.3	31348	411.4	30	50	144

Tablo 11.3: Savurma döküm parçaların çekme deneyi sonuçları ve mekanik özellikleri.

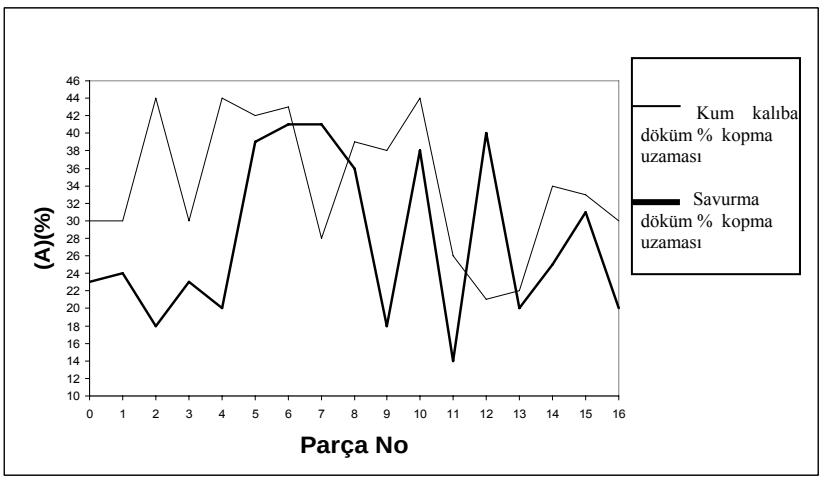
Parça no	D_0 (mm)	S_0 (mm^2)	E (kN/mm^2)	$R_{p\ 0.2}$ (N/mm^2)	F_m (N)	R_m (N/mm^2)	F_a (N)	R_a (N/mm^2)	A (%)	L_0 (mm)	Brinell Sertliği (kgf/mm^2)
0	10.00	78.54	208	276.1	41829	532.6	41287	525.7	23	50	147
1	10.00	78.54	210	231.3	41703	531.0	40753	518.9	24	50	153
2	10.00	78.54	211	243.0	40926	521.1	24409	310.8	18	50	156
3	10.00	78.54	318	238.8	40470	515.3	39928	508.4	23	50	153
4	10.00	78.54	351	247.2	41405	527.2	40612	517.1	20	50	150
5	10.00	78.54	213	277.9	43612	555.3	35601	453.3	39	50	156
6	10.00	78.54	402	244.4	42905	546.3	40463	515.2	41	50	153
7	10.00	78.54	207	234.8	41374	526.8	39936	508.5	41	50	153
8	10.00	78.54	210	257.8	43478	553.6	42237	537.8	36	50	156
9	10.00	78.54	197	262.7	38813	494.2	34635	441.0	18	50	156
10	10.00	78.54	209	268.4	43690	556.3	41853	532.9	38	50	153
11	10.00	78.54	351	268.2	36308	462.3	19572	249.2	14	50	156
12	10.00	78.54	215	266.1	44821	570.7	42881	546.0	40	50	156
13	10.00	78.54	199	224.2	39544	503.5	38303	487.7	20	50	153
14	10.00	78.54	78	224.5	40517	515.9	38530	490.6	25	50	153
15	10.00	78.54	243	251.3	41107	523.4	39465	502.5	31	50	153
16	10.00	78.54	213	235.7	40455	515.1	38562	491.0	20	50	156



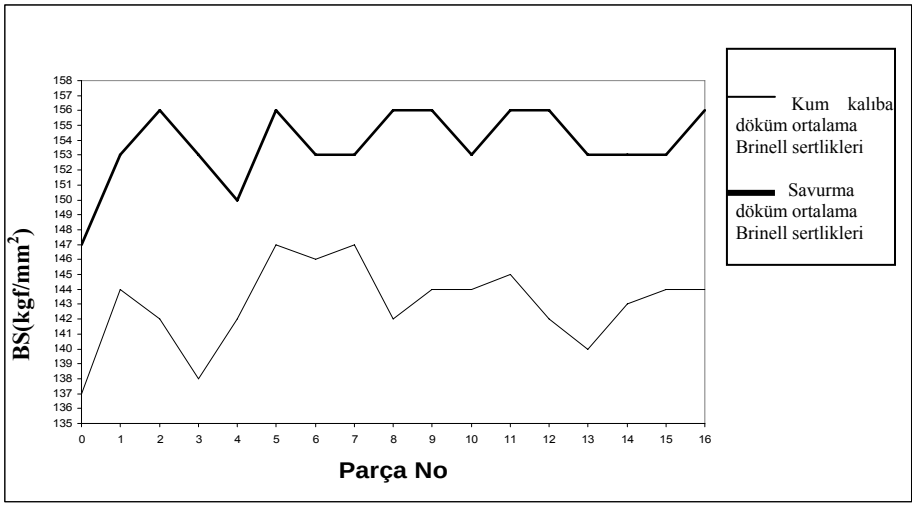
Şekil 11.1: Savurma ve kum kalıba döküm arasındaki akma sınırı eğrisi.



Şekil 11.2: Savurma ve kum kalıba döküm arasındaki çekme dayanımı eğrisi



Şekil 11.3 : Savurma ve kum kalıba döküm arasındaki % kopma uzaması eğrisi



Şekil 11.4: Savurma ve kum kalıba döküm arasındaki ortalama Brinell sertlikleri

Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçalara ait çekme deneyleri sonuçları (elastiklik modülü, akma sınırı, en yüksek kuvvet, çekme dayanımı, kopma anındaki kuvvet, kopma dayanımı, % kopma uzaması ve ortalama Brinell sertliği) Tablo 11.2 ve 11.3'te ayrıca akma sınırı, çekme dayanımı, % kopma uzaması ve ortalama Brinell sertliklerine ait eğriler Şekil 11.1, 11.2, 11.3 ve 11.4'te verilmiştir. Çekme deneyleri istenilen sonuçların çıkmaması nedeniyle ikinci defa yapılmıştır. Buna göre korozyona dayanıklı paslanmaz çelik dökümleri çekme dayanımlarına göre[34](485 MPa) kıyaslandığında kum kalıba döküm parçaların çekme dayanımlarının genellikle düşük çıktığı görülmektedir. Bunun nedeni yavaş soğuma nedeniyle parçaların iri taneli olması ve çeşitli döküm hatalarını içermesidir. Savurma döküm parçaların çekme dayanımları ise çoğunlukla daha yüksektir. Özellikle savurma dökümün özelliğinden dolayı malzemenin daha temiz ve ince taneli bir yapısı bu sonucu ortaya çıkarmaktadır. Kum kalıba döküm parçaların 0.2 akma sınırları korozyona dayanıklı paslanmaz çelik dökümleri akma sınırına[34](205 MPa) göre bu değere yakın veya düşük çıkmıştır. Bunun nedeni malzemenin kalıntı barındırması ve yapının iri taneli olmasıdır. Savurma döküm parçalarda ise yüksek değerler elde edilmiştir. Burada da savurma döküm parçaların daha az kalıntı barındırması ve yapının ince taneli olması temel nedenler olarak gösterilebilir. Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçalarda % kopma uzaması değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Paslanmaz çelik dökümlerde % kopma uzamasının ortalama % 20[34] olduğu göz önüne alınacak olursa, kum kalıba döküm parçalarda % kopma uzamasının bu ortalama değerden yüksek olduğu görülmektedir. Savurma döküm parçalarda ise %

kopma uzaması üç müstesna parça dışında yine %20'den büyüktür. Tablo 11.4'te parçaların korozyona dayanıklı paslanmaz çelik dökümleri[34] çekme dayanımı, akma sınırı ve % kopma uzaması limitlerine göre durumları verilmiştir.

Tablo 11.4 : Parçaların korozyona dayanıklı paslanmaz çelik dökümleri[34] çekme dayanımı, akma sınırı ve % kopma uzaması limitlerine göre durumları.

Parça no	**$R_{p\,0.2}$ (N/mm^2) (KKD)**	**Sonuç**	**$R_{p\,0.2}$ (N/mm^2) (SD)**	**Sonuç**	**R_m (N/mm^2) (KKD)**	**Sonuç**	**R_m (N/mm^2) (SD)**	**Sonuç**	**A (%) (KKD)**	**Sonuç**	**A (%) (SD)**	**Sonuç**
0	235.7	Y	276.1	Y	478.9	D	532.6	Y	30	Y	23	Y
1	232.9	Y	231.3	Y	500.3	Y	531.0	Y	30	Y	24	Y
2	214.1	Y	243.0	Y	485.7	Y	521.1	Y	44	Y	18	D
3	221.6	Y	238.8	Y	493.5	Y	515.3	Y	30	Y	23	Y
4	207.4	Y	247.2	Y	485.8	Y	527.2	Y	44	Y	20	Y
5	246.8	Y	277.9	Y	505.4	Y	555.3	Y	42	Y	39	Y
6	229.9	Y	244.4	Y	493.6	Y	546.3	Y	43	Y	41	Y
7	209.3	Y	234.8	Y	456.4	D	526.8	Y	28	Y	41	Y
8	227.3	Y	257.8	Y	475.5	D	553.6	Y	39	Y	36	Y
9	189.1	D	262.7	Y	472.7	D	494.2	Y	38	Y	18	D
10	205.1	Y	268.4	Y	486.2	Y	556.3	Y	44	Y	38	Y
11	193.9	D	268.2	Y	465.2	D	462.3	D	26	Y	14	D
12	216.2	Y	266.1	Y	432.9	D	570.7	Y	21	Y	40	Y
13	193.1	D	224.2	Y	444.5	D	503.5	Y	22	Y	20	Y
14	195.4	D	224.5	Y	444.8	D	515.9	Y	34	Y	25	Y
15	209.9	Y	251.3	Y	471.0	D	523.4	Y	33	Y	31	Y
16	197.2	D	235.7	Y	475.3	D	515.1	Y	30	Y	20	Y

KKD: Kum kalıba döküm
SD: Savurma döküm
Y: Yüksek
D: Düşük
Korozyona dayanıklı paslanmaz çelik dökümlerine[34] göre çekme dayanımı limiti 485 MPa, akma sınırı limiti 205 MPa, % kopma uzaması limiti %20'dir.

11.3. Metalografik İncelemeler

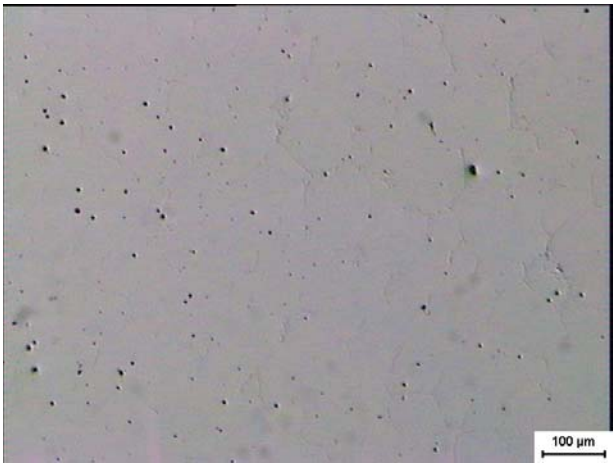
11.3.1. Metalografik çekim sonuçları

Kum kalıba döküm ve savurma döküm yöntemiyle üretilen parçaların çekme deneyi sonuçlarına göre hangilerinin metalografik incelemeye tutulmuş olduğu Tablo 11.5'te gösterilmiştir. Buna göre döküm sonrası ısıl işlem görmemiş parçalarla çekme dayanımı en düşük ve en yüksek olan parçalar bu incelemeye tabi tutulmuşlardır.

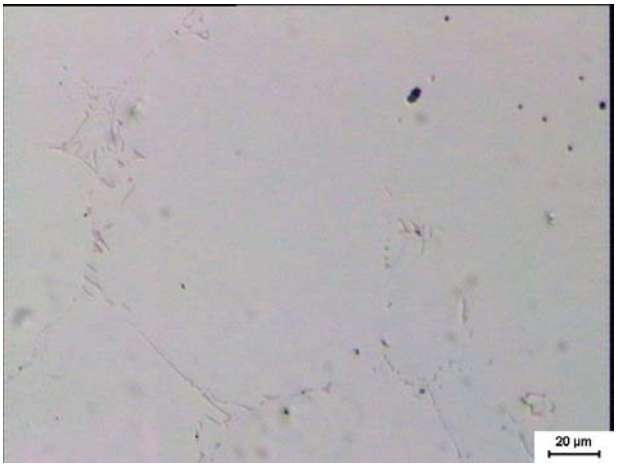
Tablo 11.5: Metalografik inceleme yapılan parçalar.

PARÇA NO	SOĞUTMA TİPİ	SAVURMA DÖKÜM(S)	KUM KALIBA DÖKÜM(K)
0	Döküm sonrası ısıl işlem görmemiş parça	**X**	**X**
1	1.aşama fırında soğutma		**X**
2	1.aşama fırında soğutma		
3	2.aşama fırında soğutma		
4	2.aşama fırında soğutma		
5	1.aşama yağda soğutma		**X**
6	1.aşama yağda soğutma		
7	2.aşama yağda soğutma		
8	2.aşama yağda soğutma		
9	1.aşama suda soğutma	**X**	
10	1.aşama suda soğutma	**X**	
11	2.aşama suda soğutma	**X**	
12	2.aşama suda soğutma	**X**	**X**
13	1.aşama havada soğutma		**X**
14	1.aşama havada soğutma		
15	2.aşama havada soğutma		
16	2.aşama havada soğutma		

Metalografik inceleme yapılan parçalar Şekil 11.5 ila 11.14'te verilmiştir.



50X

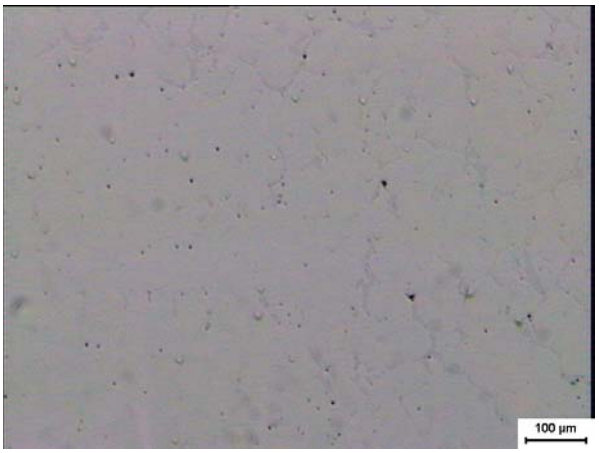


500X

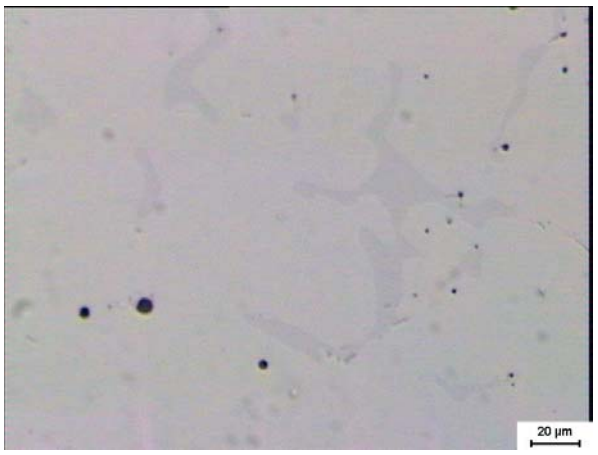


1000X

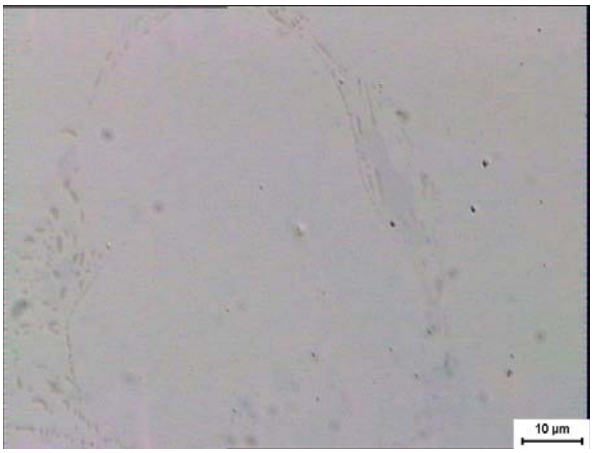
Şekil 11.5: K0 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X).



50X

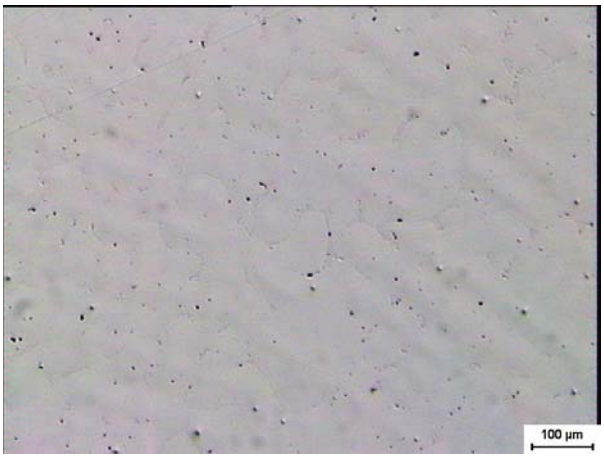


500X

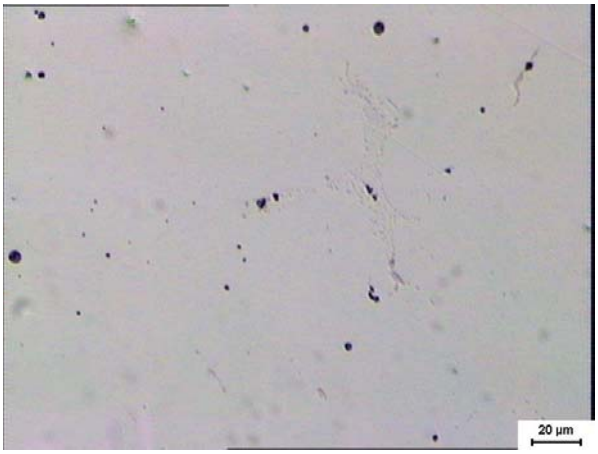


1000X

Şekil 11.6: K1 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X).



50X

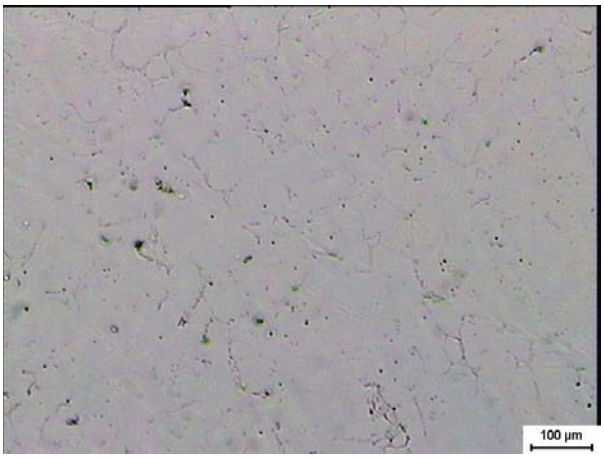


500X

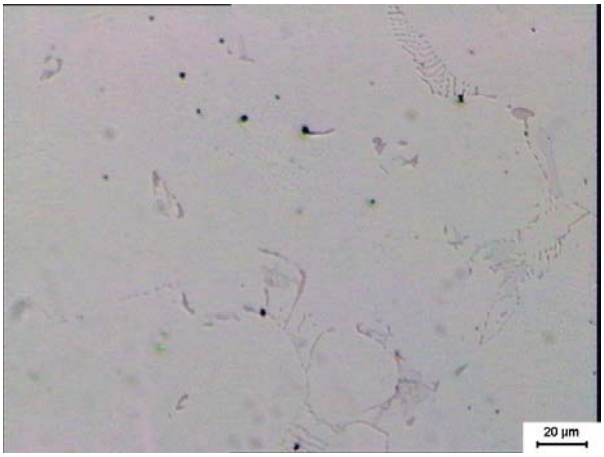


1000X

Şekil 11.7: K5 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X).



50X

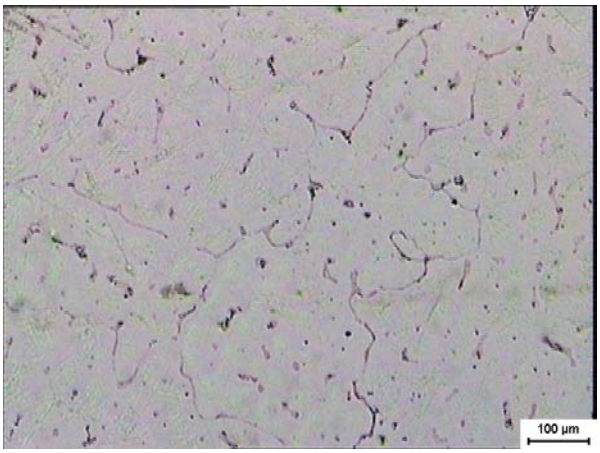


500X



1000X

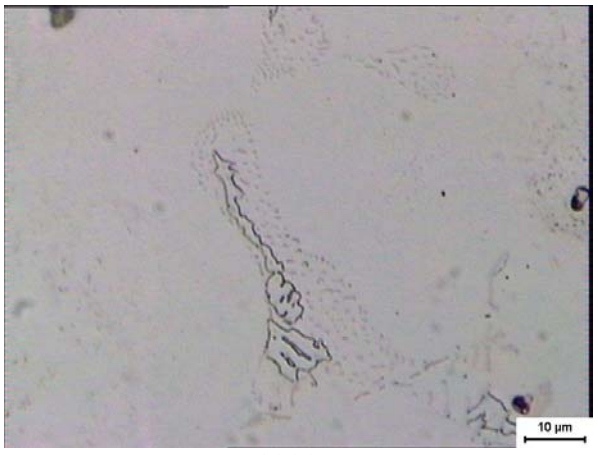
Şekil 11.8: K12 parçası (50X, 500X, 1000X).



50X

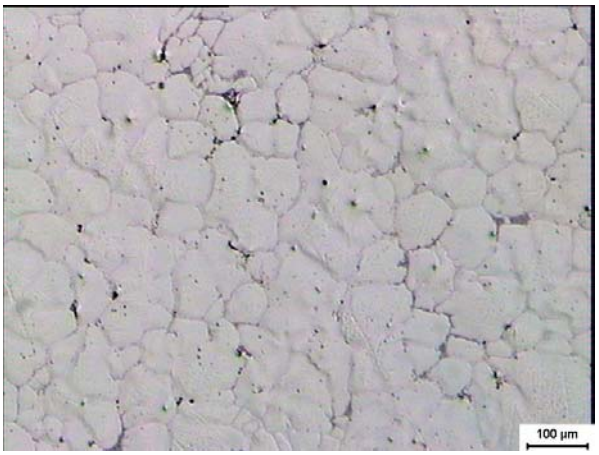


500X

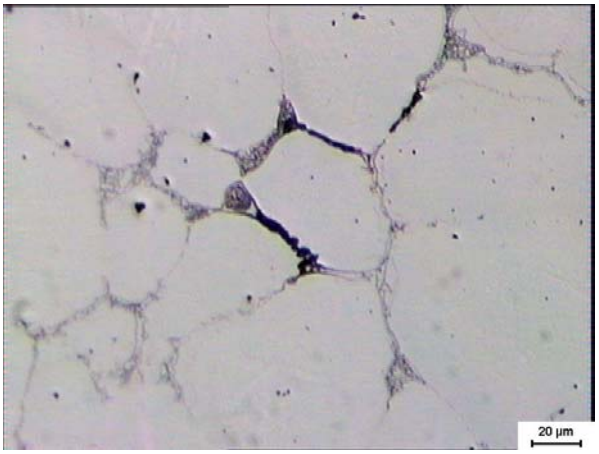


1000X

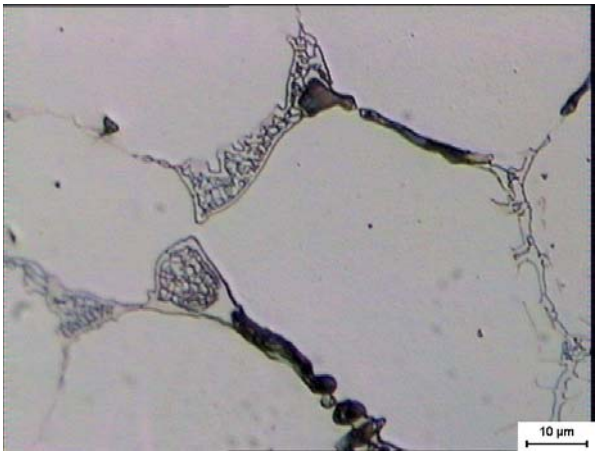
Şekil 11.9: K13 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X).



50X

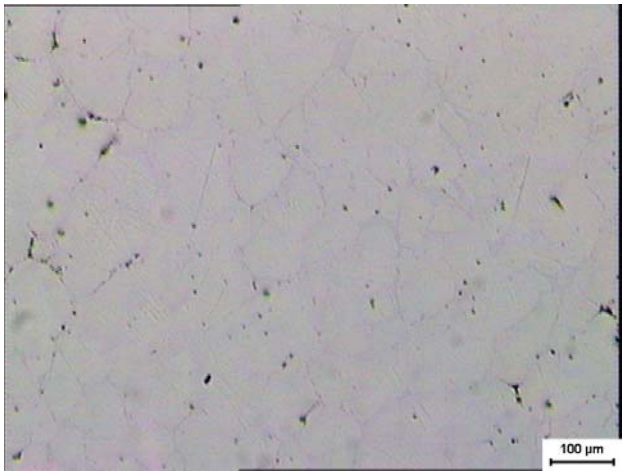


500X

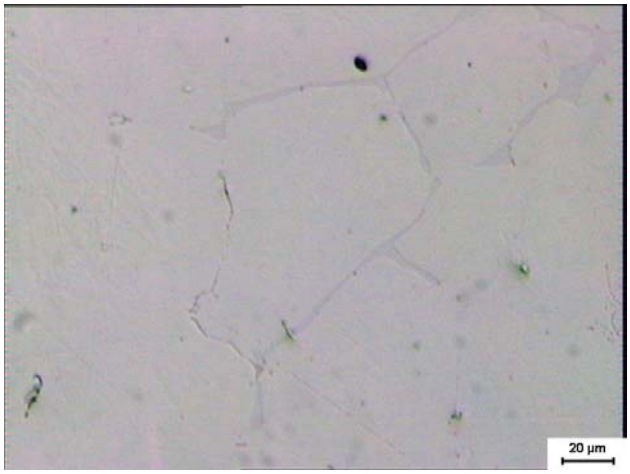


1000X

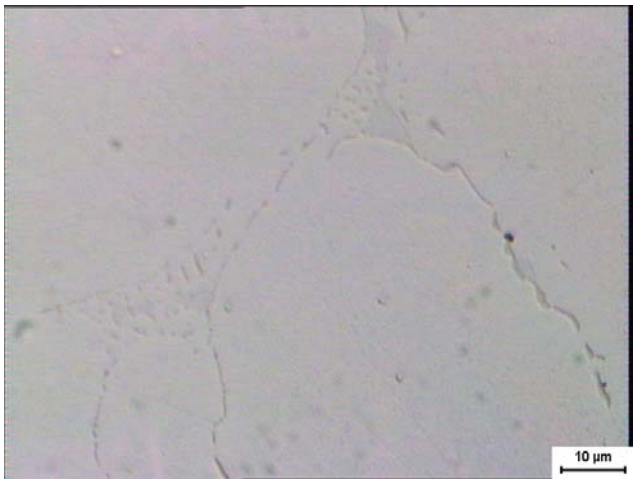
Şekil 11.10: S0 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X).



50X

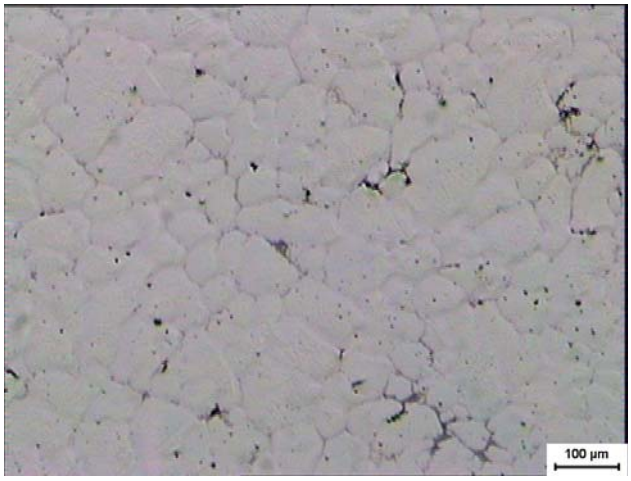


500X

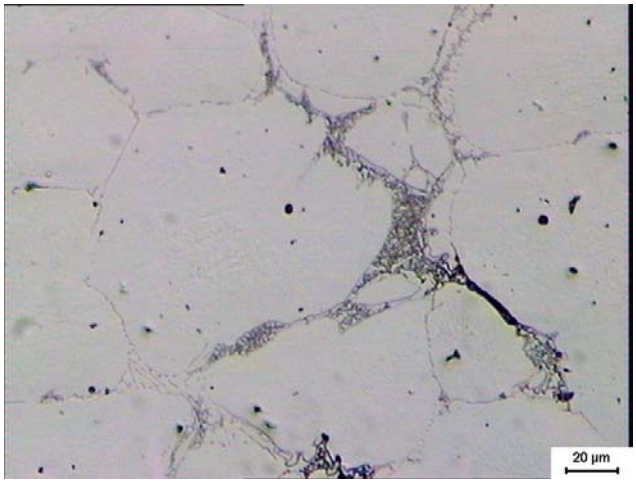


1000X

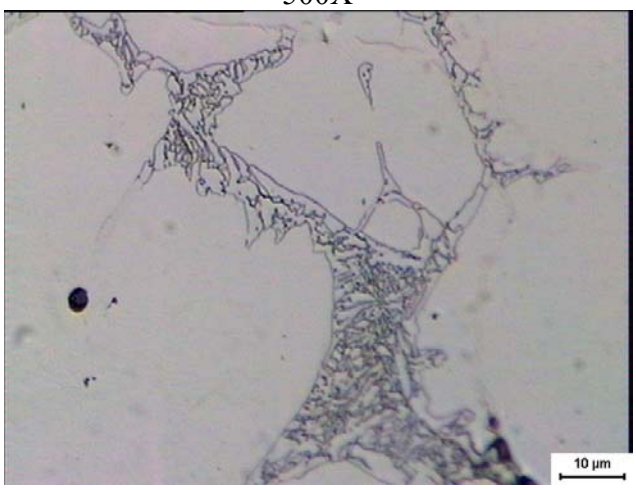
Şekil 11.11: S9 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X).



50X

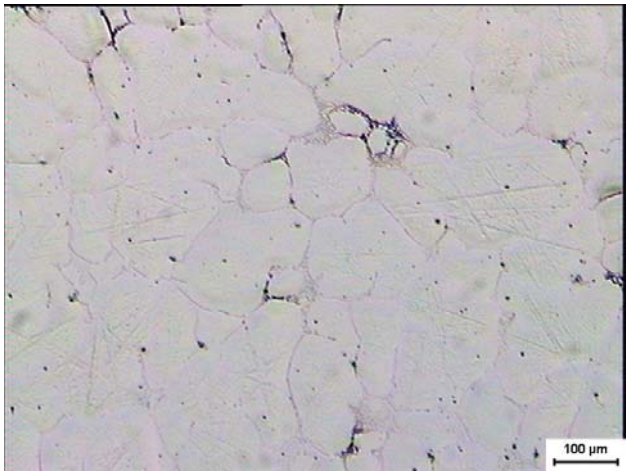


500X

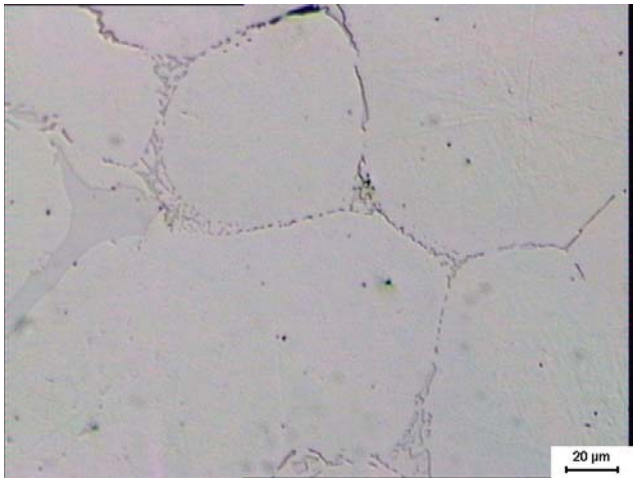


1000X

Şekil 11.12: S10 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X).



50X

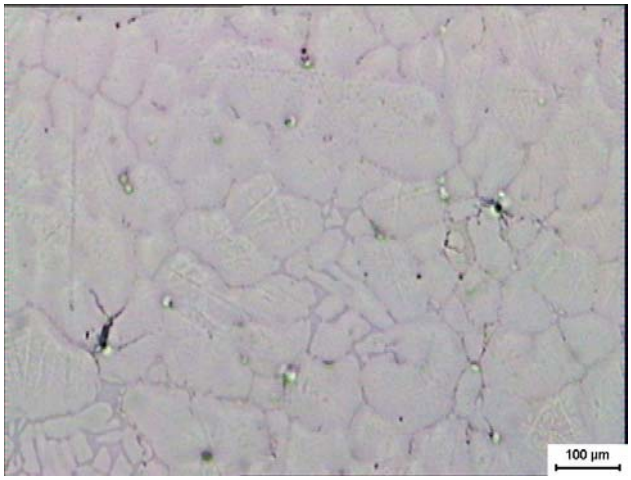


500X

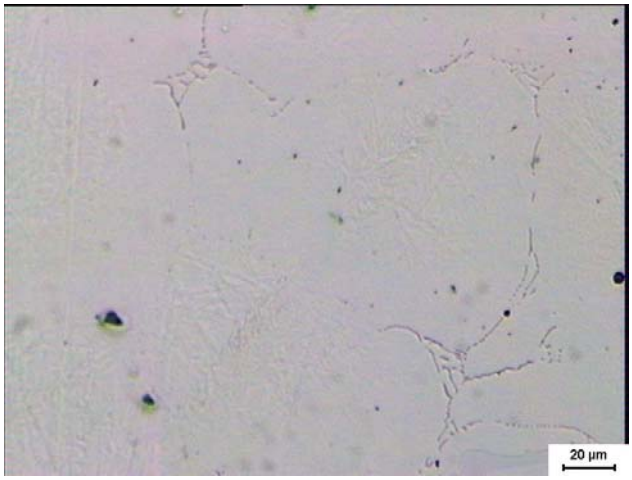


1000X

Şekil 11.13: S11 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X).



50X



500X



1000X

Şekil 11.14: S12 parçasının metalografik çekimi (50X, 500X, 1000X).

Mikroyapı çekimlerinden de görüleceği üzere savurma döküm tane yapısı kum kalıba döküm yapıya göre daha incedir. Bunun nedeni hem savurmanın etkisi hem de hızlı soğutmadır. Kum kalıba döküm parçalarda ise kalıp içerisinde hızlı olmayan bir soğuma nedeniyle taneler iri ve dendiritiktir.

Tane büyüklükleri birbirinden farklı olan iki malzeme, kimyasal bileşimleri aynı olsa dahi mekanik özellikler olarak büyük farklılıklar gösterirler[35]. Malzemelerde küçük tane boyutu elde etmek için, döküm yapılarda hızlı soğutma, aşılama, titreşim ve elektromanyetik karıştırma teknikleri uygulanmaktadır[36]. Bu çalışmada hızlı soğutma tekniği kullanılmıştır

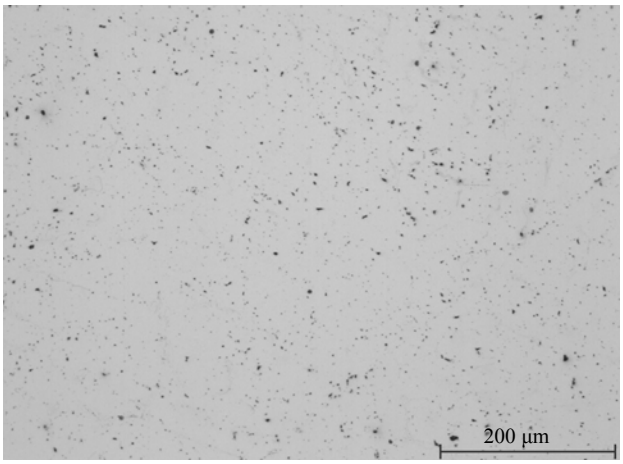
Mekanik özelliklerin tane büyüklüklerine göre farklılık göstermesinin sebebi, tane sınırlarıdır. Bu bölgelerde atomların düzenli durumları bozulmuştur; yani atomları birbirlerine bağlayan kuvvetler daha zayıftır(kristal içerisine göre). Yalnız iri tanelerden oluşmuş 1 mm^2 kesitli bir tel düşünelim. Bu telin tane sınırlarından kopması normaldir. İnce taneli malzemeden yapılmış tel ise, çok başka bir davranış gösterir ve tanelerin ortasından kopar. Şayet kopma tane sınırları boyunca olsa idi, kopma yüzeyi daha geniş olurdu; yani kopma için daha büyük bir kuvvet gerekirdi. Bu tip bir kopma olamaz. Zira tanelerin şekil değişimi kayma ile başlar. Bunun sonucunda büzülme ve uzama olayları meydana gelir. Sonuç olarak iri taneli yapının şekil değiştirmeden kopmaya eğilimi vardır. İnce taneli yapı kopmadan önce şekil değiştirir[35].

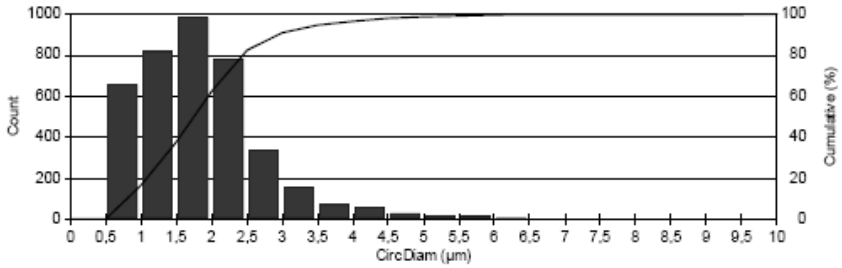
Korozyon açısından ise tane boyutunun etkisi elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan korozyon hızı testleri ile belirlenecektir.

11.3.2. Kalıntı değerleri sonuçları

Metal mikroskobunda resimleri çekilen parçaların TS 3868 ISO 4967'ye göre kalıntı değerleri Tablo 11.6 ila 11.15'te verilmiştir.

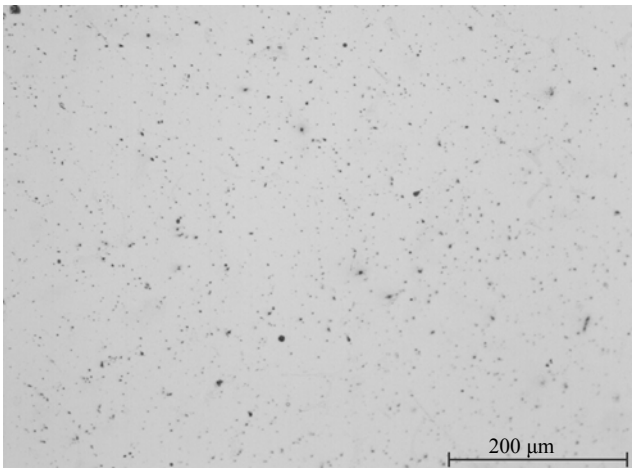
Tablo 11.6: K0 parçasının kalıntı değerleri.

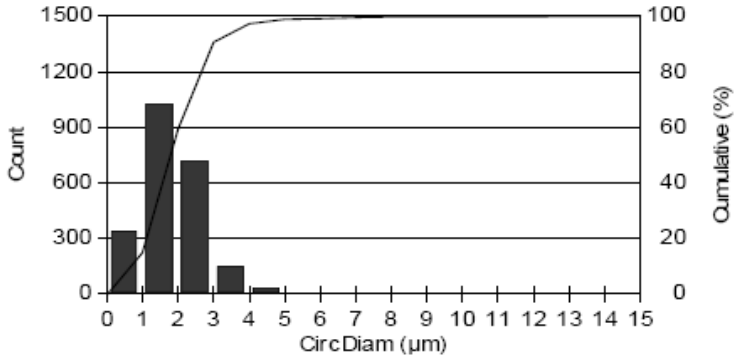




Minimum:	0,8	µm		CircDiam (µm)		Count	%	Cumulative
Maximum:	9,6	µm		From	To			
Mean:	1,86	µm		0,0	0,5	0	0	0
Std Dev.:	0,9	µm		0,5	1,0	657	16,7	16,7
Sum:	7317,4	µm		1,0	1,5	818	20,8	37,5
Count:	3933			1,5	2,0	983	25,0	62,5
Under:	0			2,0	2,5	783	19,9	82,4
Over:	0			2,5	3,0	333	8,5	90,9
Accepted:	100	%		3,0	3,5	152	3,9	94,7
Field Count:	1			3,5	4,0	71	1,8	96,5
Field Area:	709563,3	µm²		4,0	4,5	60	1,5	98,1
Total Area:	709563,3	µm²		4,5	5,0	29	0,7	98,8
				5,0	5,5	20	0,5	99,3
				5,5	6,0	14	0,4	99,7
				6,0	6,5	7	0,2	99,9
				6,5	7,0	1	0,0	99,9
				7,0	7,5	3	0,1	100,0
				7,5	8,0	1	0,0	100,0
				8,0	8,5	0	0,0	100,0
				8,5	9,0	0	0,0	100,0
				9,0	9,5	0	0,0	100,0
				9,5	10,0	1	0,0	100,0

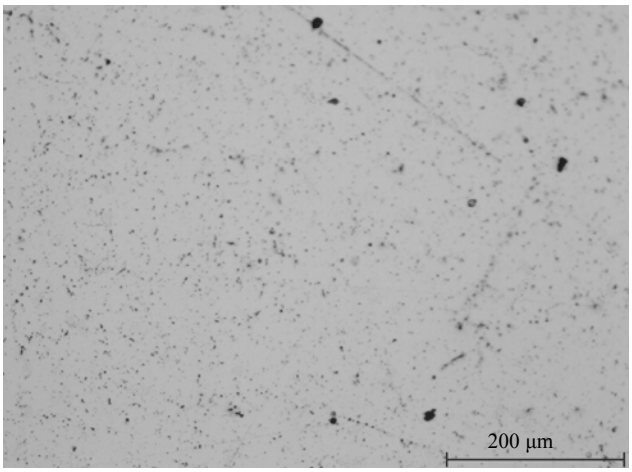
Tablo 11.7: K1 parçasının kalıntı değerleri.

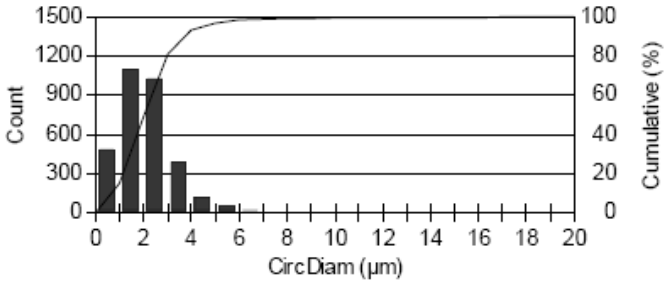




Minimum:	0,8	µm		CircDiam (µm)		Count	%	Cumulative
Maximum:	12	µm		From	To			
Mean:	1,91	µm		0	1	343	14,9	14,9
Std Dev.:	0,937	µm		1	2	1025	44,6	59,5
Sum:	4392,7	µm		2	3	719	31,3	90,8
Count:	2298			3	4	151	6,6	97,4
Under:	0			4	5	35	1,5	98,9
Over:	0			5	6	8	0,4	99,3
Accepted:	100	%		6	7	9	0,4	99,7
Field Count:	1			7	8	3	0,1	99,8
Field Area:	709563,3	µm²		8	9	2	0,1	99,9
Total Area:	709563,3	µm²		9	10	1	0,0	99,9
				10	11	0	0,0	99,9
				11	12	1	0,0	100,0
				12	13	1	0,0	100,0
				13	14	0	0,0	100,0
				14	15	0	0,0	100,0

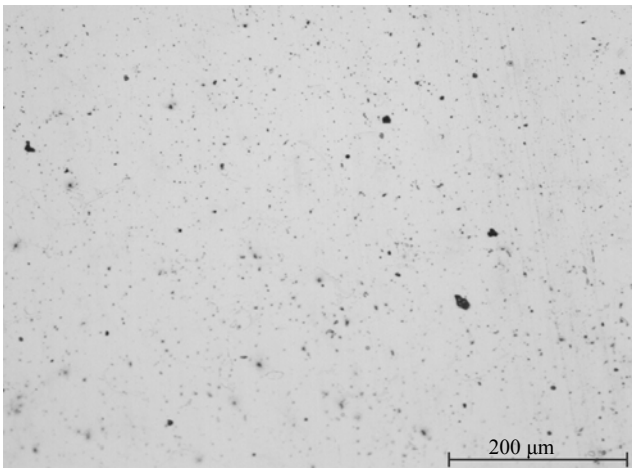
Tablo 11.8: K5 parçasının kalıntı değerleri.

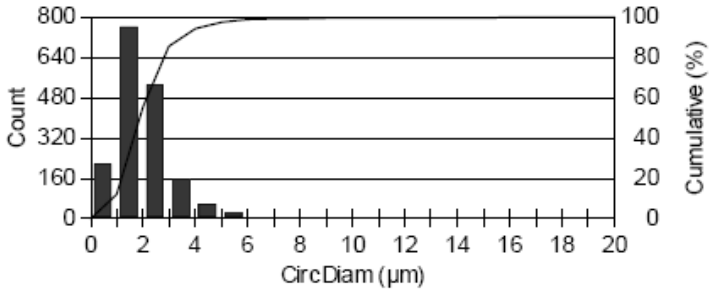




Minimum:	0,8	µm		CircDiam (µm)		Count	%	Cumulative
Maximum:	16,3	µm		From	To			
Mean:	2,18	µm		0	1	483	15,1	15,1
Std Dev.:	1,27	µm		1	2	1098	34,2	49,3
Sum:	6997,4	µm		2	3	1028	32,0	81,3
Count:	3208			3	4	387	12,1	93,4
Under:	0			4	5	118	3,7	97,1
Over:	0			5	6	51	1,6	98,7
Accepted:	100	%		6	7	19	0,6	99,3
Field Count:	1			7	8	7	0,2	99,5
Field Area:	709563,3	µm²		8	9	4	0,1	99,6
Total Area:	709563,3	µm²		9	10	3	0,1	99,7
				10	11	3	0,1	99,8
				11	12	2	0,1	99,8
				12	13	0	0,0	99,8
				13	14	1	0,0	99,9
				14	15	3	0,1	100,0
				15	16	0	0,0	100,0
				16	17	1	0,0	100,0
				17	18	0	0,0	100,0
				18	19	0	0,0	100,0
				19	20	0	0,0	100,0

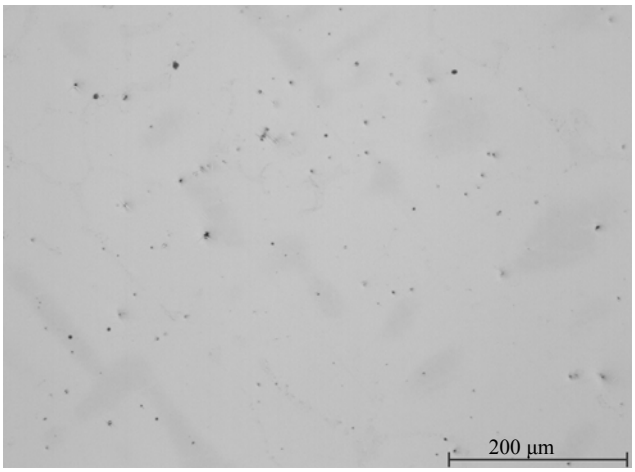
Tablo 11.9: K12 parçasının kalıntı değerleri.

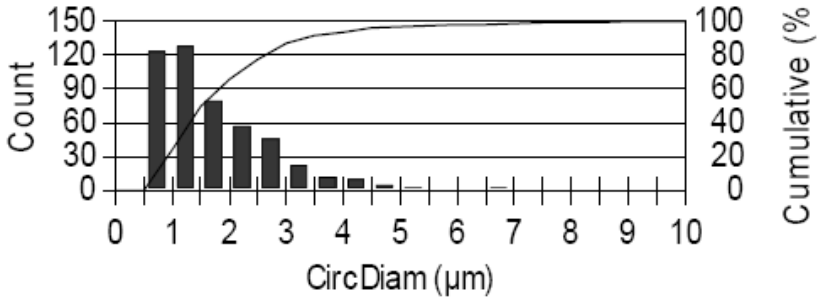




Minimum:	0,8	µm		CircDiam (µm)		Count	%	Cumulative
Maximum:	15,1	µm		From	To			
Mean:	2,07	µm		0	1	217	12,3	12,3
Std Dev.:	1,11	µm		1	2	763	43,3	55,7
Sum:	3642,3	µm		2	3	530	30,1	85,8
Count:	1761			3	4	155	8,8	94,6
Under:	0			4	5	58	3,3	97,8
Over:	0			5	6	22	1,3	99,1
Accepted:	100	%		6	7	5	0,3	99,4
Field Count:	1			7	8	3	0,2	99,6
Field Area:	709563,3	µm²		8	9	4	0,2	99,8
Total Area:	709563,3	µm²		9	10	1	0,1	99,8
				10	11	2	0,1	99,9
				11	12	0	0,0	99,9
				12	13	0	0,0	99,9
				13	14	0	0,0	99,9
				14	15	0	0,0	99,9
				15	16	1	0,1	100,0
				16	17	0	0	100
				17	18	0	0	100
				18	19	0	0	100
				19	20	0	0	100

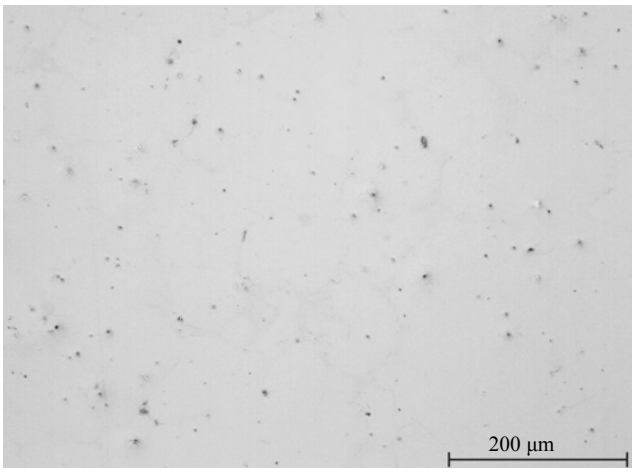
Tablo 11.10: K13 parçasının kalıntı değerleri.

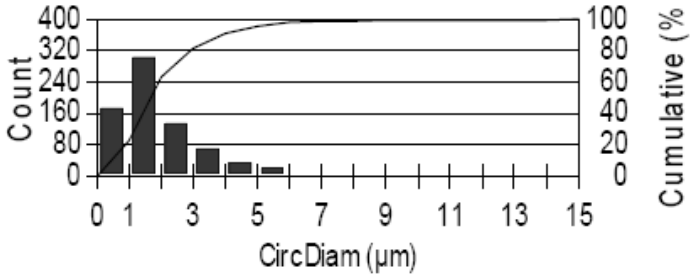




Minimum:	0,8	µm		CircDiam (µm)		Count	%	Cumulative
Maximum:	8,6	µm		From	To			
Mean:	1,87	µm		0,0	0,5	0	0,0	0,0
Std Dev.:	1,2	µm		0,5	1,0	123	24,7	24,7
Sum:	932,7	µm		1,0	1,5	128	25,7	50,3
Count:	499			1,5	2,0	80	16,0	66,3
Under:	0			2,0	2,5	58	11,6	78,0
Over:	0			2,5	3,0	46	9,2	87,2
Accepted:	100	%		3,0	3,5	23	4,6	91,8
Field Count:	1			3,5	4,0	12	2,4	94,2
Field Area:	709563,3	µm²		4,0	4,5	10	2,0	96,2
Total Area:	709563,3	µm²		4,5	5,0	5	1,0	97,2
				5,0	5,5	3	0,6	97,8
				5,5	6,0	2	0,4	98,2
				6,0	6,5	1	0,2	98,4
				6,5	7,0	3	0,6	99,0
				7,0	7,5	2	0,4	99,4
				7,5	8,0	2	0,4	99,8
				8,0	8,5	0	0,0	99,8
				8,5	9,0	1	0,2	100,0
				9,0	9,5	0	0,0	100,0
				9,5	10,0	0	0,0	100,0

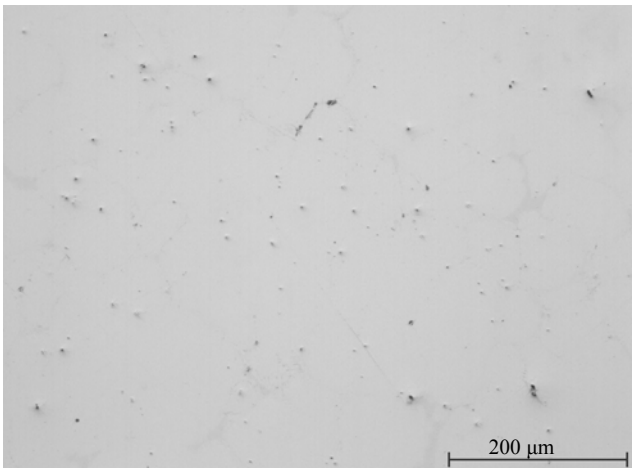
Tablo 11.11: S0 parçasının kalıntı değerleri.

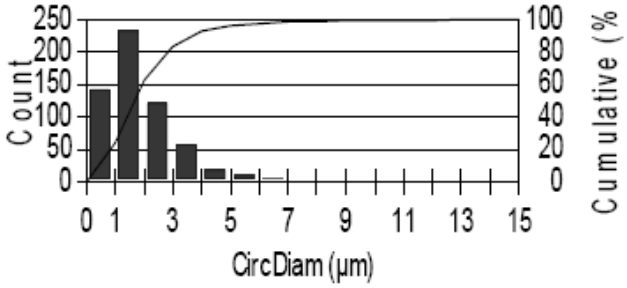




Minimum:	0,8	µm		CircDiam (µm)		Count	%	Cumulative
Maximum:	14	µm		From	To			
Mean:	2	µm		0	1	173	23,1	23,1
Std Dev.:	1,38	µm		1	2	303	40,5	63,6
Sum:	1497,7	µm		2	3	136	18,2	81,8
Count:	748			3	4	70	9,4	91,2
Under:	0			4	5	35	4,7	95,9
Over:	0			5	6	21	2,8	98,7
Accepted:	100	%		6	7	2	0,3	98,9
Field Count:	1			7	8	3	0,4	99,3
Field Area:	709563,3	µm²		8	9	3	0,4	99,7
Total Area:	709563,3	µm²		9	10	1	0,1	99,9
				10	11	0	0,0	99,9
				11	12	0	0,0	99,9
				12	13	0	0,0	99,9
				13	14	0	0,0	99,9
				14	15	1	0,1	100,0

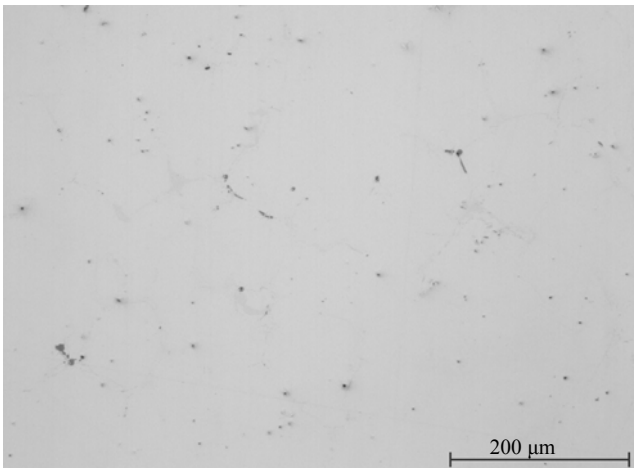
Tablo 11.12: S9 parçasının kalıntı değerleri.

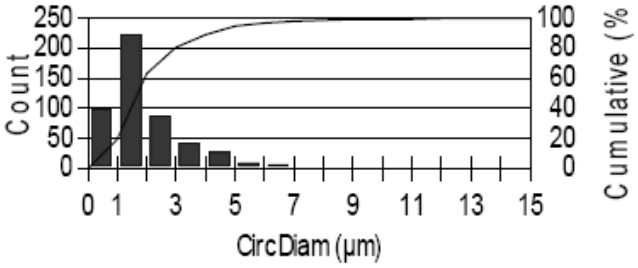




				CircDiam (µm)		Count	%	Cumulative
Minimum:	0,8	µm		From	To			
Maximum:	12,2	µm		0	1	143	24,0	24,0
Mean:	2	µm		1	2	233	39,1	63,1
Std Dev.:	1,35	µm		2	3	122	20,5	83,6
Sum:	1189,5	µm		3	4	57	9,6	93,1
Count:	596			4	5	18	3,0	96,1
Under:	0			5	6	10	1,7	97,8
Over:	0			6	7	6	1,0	98,8
Accepted:	100	%		7	8	3	0,5	99,3
Field Count:	1			8	9	2	0,3	99,7
Field Area:	709563,3	µm²		9	10	1	0,2	99,8
Total Area:	709563,3	µm²		10	11	0	0,0	99,8
				11	12	0	0,0	99,8
				12	13	1	0,2	100
				13	14	0	0	100
				14	15	0	0	100

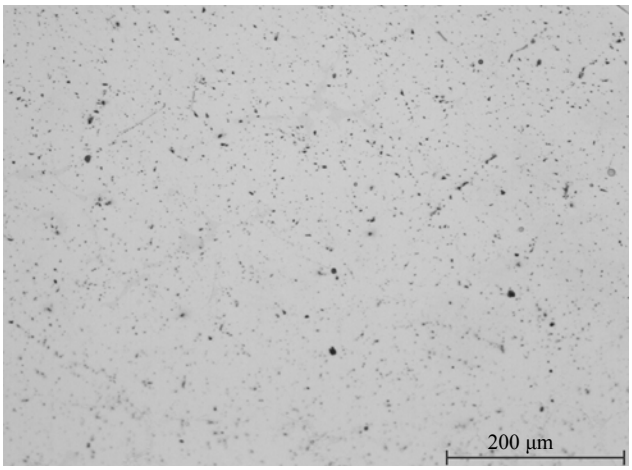
Tablo 11.13: S10 parçasının kalıntı değerleri.

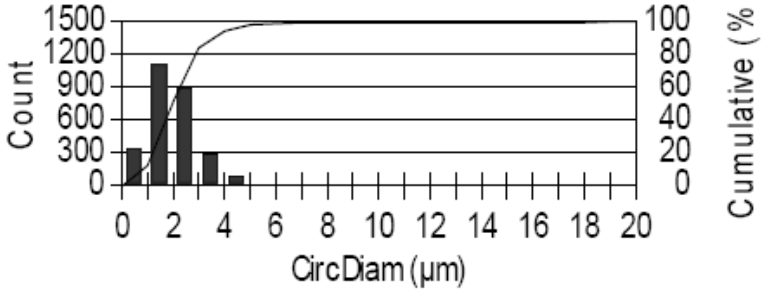




Minimum:	0,8	µm		CircDiam (µm)		Count	%	Cumulative
Maximum:	11,2	µm		From	To			
Mean:	2,09	µm		0	1	99	19,5	19,5
Std Dev.:	1,45	µm		1	2	224	44,1	63,6
Sum:	1062,4	µm		2	3	88	17,3	80,9
Count:	508			3	4	43	8,5	89,4
Under:	0			4	5	29	5,7	95,1
Over:	0			5	6	10	2,0	97,1
Accepted:	100	%		6	7	7	1,4	98,4
Field Count:	1			7	8	4	0,8	99,2
Field Area:	709563,3	µm²		8	9	3	0,6	99,8
Total Area:	709563,3	µm²		9	10	0	0,0	99,8
				10	11	0	0,0	99,8
				11	12	1	0,2	100,0
				12	13	0	0,0	100,0
				13	14	0	0,0	100,0
				14	15	0	0,0	100,0

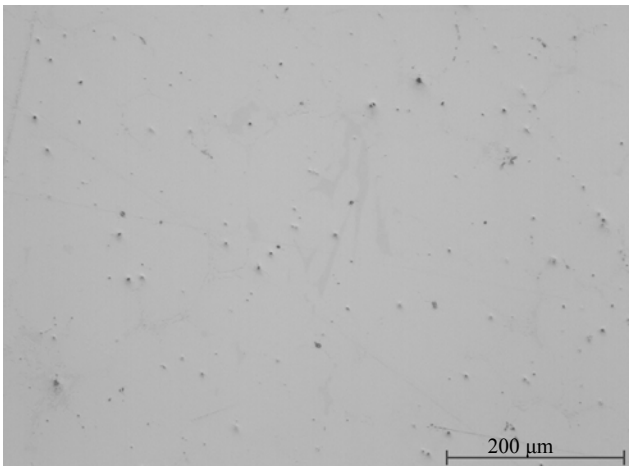
Tablo 11.14: S11 parçasının kalıntı değerleri.

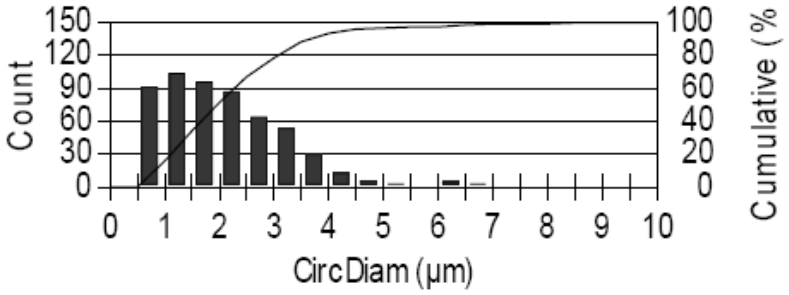




Minimum:	0,8	µm		CircDiam (µm)		Count	%	Cumulative
Maximum:	18,3	µm		From	To			
Mean:	2,11	µm		0	1	343	12,32	12,32
Std Dev.:	1,13	µm		1	2	1110	39,86	52,17
Sum:	5867,3	µm		2	3	891	31,99	84,17
Count:	2785			3	4	295	10,59	94,76
Under:	0			4	5	95	3,41	98,17
Over:	0			5	6	24	0,86	99,03
Accepted:	100	%		6	7	13	0,47	99,50
Field Count:	1			7	8	5	0,18	99,68
Field Area:	709563,3	µm²		8	9	4	0,14	99,82
Total Area:	709563,3	µm²		9	10	1	0,04	99,86
				10	11	1	0,04	99,89
				11	12	0	0,00	99,89
				12	13	1	0,04	99,93
				13	14	0	0,00	99,93
				14	15	0	0,00	99,93
				15	16	1	0,04	99,96
				16	17	0	0,00	99,96
				17	18	0	0,00	99,96
				18	19	1	0,04	100,00
				19	20	0	0,00	100,00

Tablo 11.15: S12 parçasının kalıntı değerleri.





Minimum:	0,8	µm		CircDiam (µm)		Count	%	Cumulative
Maximum:	8,4	µm		From	To			
Mean:	2,16	µm		0,0	0,5	0	0,0	0,0
Std Dev.:	1,18	µm		0,5	1,0	91	16,2	16,2
Sum:	1210,4	µm		1,0	1,5	104	18,5	34,8
Count:	561			1,5	2,0	96	17,1	51,9
Under:	0			2,0	2,5	88	15,7	67,6
Over:	0			2,5	3,0	64	11,4	79,0
Accepted:	100	%		3,0	3,5	54	9,6	88,6
Field Count:	1			3,5	4,0	30	5,4	93,9
Field Area:	709563,3	µm²		4,0	4,5	13	2,3	96,3
Total Area:	709563,3	µm²		4,5	5,0	6	1,1	97,3
				5,0	5,5	3	0,5	97,9
				5,5	6,0	1	0,2	98,0
				6,0	6,5	5	0,9	98,9
				6,5	7,0	3	0,5	99,5
				7,0	7,5	1	0,2	99,6
				7,5	8,0	1	0,2	99,8
				8,0	8,5	1	0,2	100,0
				8,5	9,0	0	0,0	100,0
				9,0	9,5	0	0,0	100,0
				9,5	10,0	0	0,0	100,0

Kalıntılar, ergime olayının karakteristiğinden dolayı sıvı metal içerisine atmosferden veya primer üretimden gelen unsurlardan kaynaklanan oksit, sülfür, silika ve alümina

gruplarının tamamen uzaklaştırılamamasının bir sonucudur. Vakum metalurjisi veya alternatif temizleme teknikleriyle kalıntı miktarları azaltılabilir ancak hiçbir zaman tamamen saf bir yapı elde edilmesi mümkün değildir. Kalıntılar mekanik, korozyon ve elektriksel özellikleri olumsuz etkiler. Tablo 11.16 ve 11.17'de kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların çaplarına göre kalıntı sayıları verilmiştir.

Tablo 11.16: Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların çaplarına göre kalıntı sayıları.

Kum Kalıba Döküm				**Savurma Döküm**				Fark	%
Çap(µm)		Toplam	%	Çap (µm)		Toplam	%		
0	1	1823	15,6	0	1	849	16,3	974	46,6
1	2	4895	41,8	1	2	2070	39,8	2825	42,3
2	3	3497	29,9	2	3	1389	26,7	2108	39,7
3	4	951	8,1	3	4	549	10,6	402	57,7
4	5	315	2,7	4	5	196	3,8	119	62,2
5	6	120	1,0	5	6	69	1,3	51	57,5
6	7	45	0,4	6	7	36	0,7	9	80,0
7	8	21	0,2	7	8	17	0,3	4	81,0
8	9	11	0,1	8	9	13	0,3	-2	118,2
9	10	6	0,1	9	10	3	0,1	3	50,0
11	12	7	0,1	11	12	1	0,0	6	14,3
12	13	3	0,0	12	13	1	0,0	2	33,3
13	14	1	0,0	13	14	2	0,0	-1	200,0
14	15	1	0,0	14	15	0	0,0	1	0,0
15	16	3	0,0	15	16	1	0,0	2	33,3
16	17	2	0,0	16	17	1	0,0	1	50,0
17	18	1	0,0	17	18	0	0,0	1	0,0
18	19	0	0,0	18	19	0	0,0	0	0
19	20	0	0	19	20	1	0,0	-1	0
		11702	100			5198	100	6504	Ort.44,4

Tablo 11.17: Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların çaplarına göre kalıntı sayıları.

	Kum Kalıba Döküm	**Savurma Döküm**	**% Oran**
0-3 µm	10215	4308	42,2
3-8 µm	1452	867	59,7
8-13 µm	17	7	41,2
13-20 µm	8	5	62,5

Tablo 11.16 ve 11.17 incelendiğinde savurma döküm kalıntı miktarlarının kum kalıba döküm kalıntı miktarlarından ortalama % 44.4'ü kadarı olduğu görülmektedir. Savurma döküm tekniğinin özelliği nedeniyle merkezkaç kuvvet kalıntıların dış yüzeylere doğru gitmesini sağlamış ve iç bölgeler daha temiz çıkmıştır[11]. Fakat kum kalıba döküm yapılarda kalıntıların iç yapıdan uzaklaştırılamamaları nedeniyle yapıdaki kalıntı miktarları fazladır. Boyut aralıklarında ise, çaplar büyüdükçe miktarlarda homojen bir azalma vardır.

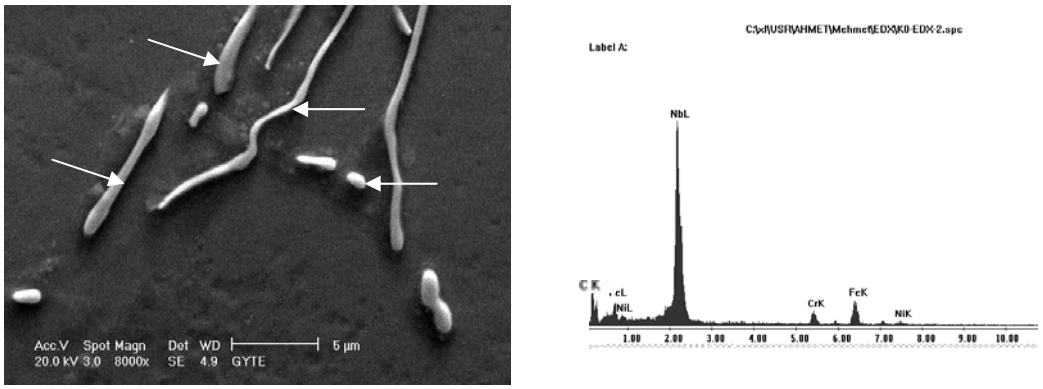
Kalıntı tipleri açısından genel olarak küresel oksit tiplerin çoğunlukta ve alümina ve silikat tiplerin ise çok az olduğu görülmektedir. Sülfür tipler ise yok denecek kadar azdır[29].

Malzeme içerisindeki ince dağıtılmış oksitler dayanım artırıcı özellik sağlamakla birlikte artan çaplarla birlikte kusurlu bölge oluşumuna yol açarlar.

Alüminyum yaşlanmayı engelleyici görev yaparken, silisyum deoksidasyon işlevi görmektedir. Bunların oksitleri(alümina ve silika) aynı zamanda tane inceltici görevi görürler. Metal sülfürler ise zararlı fazlardır. MnS olarak bağlanması tercih edilir. Diğer oksitler ise cürufun sıvı metal içerisinden tam temizlenememesi nedeniyle kalan cüruf kalıntılarıdır. Bunların mümkün olduğunca ince dağıtılması sağlanmalıdır.

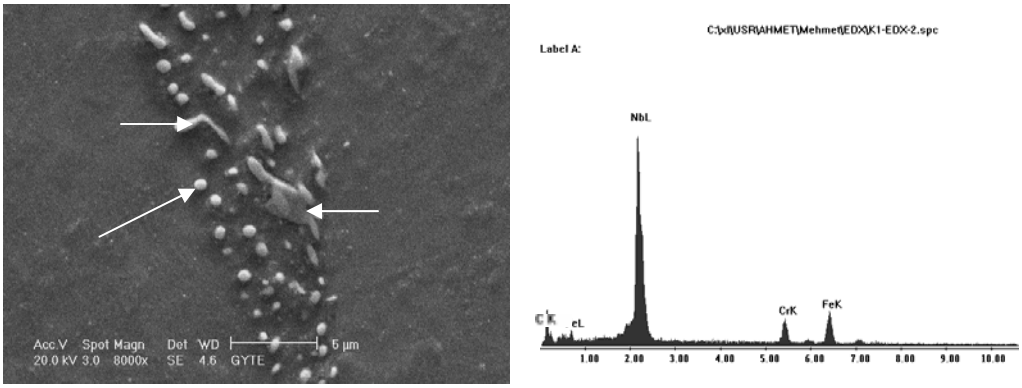
11.3.3. SEM-EDX analiz sonuçları

Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü incelendiğinde(Şekil 11.15) karbürlerin MC şeklinde olduğu görülmektedir. Özellikle niyobyum bu karbürü oluşturmaktadır. MC karbürü kym bir yapıya sahip olup Vickers sertliği 3000 kgf/mm^2 civarındadır ve tüm yapı bileşenleri arasındaki en sert fazdır[6]. Paslanmaz çeliklerde hassaslaşmayı yani krom karbür oluşumunu önlemek açısından karbona karşı afinitesi yüksek elementlerle alaşımlandırma yapmak gerekir. Niyobyumun amacının malzemeyi stabilize etmek olduğu unutulmamalıdır. Bu açıdan istenen bir durumdur.



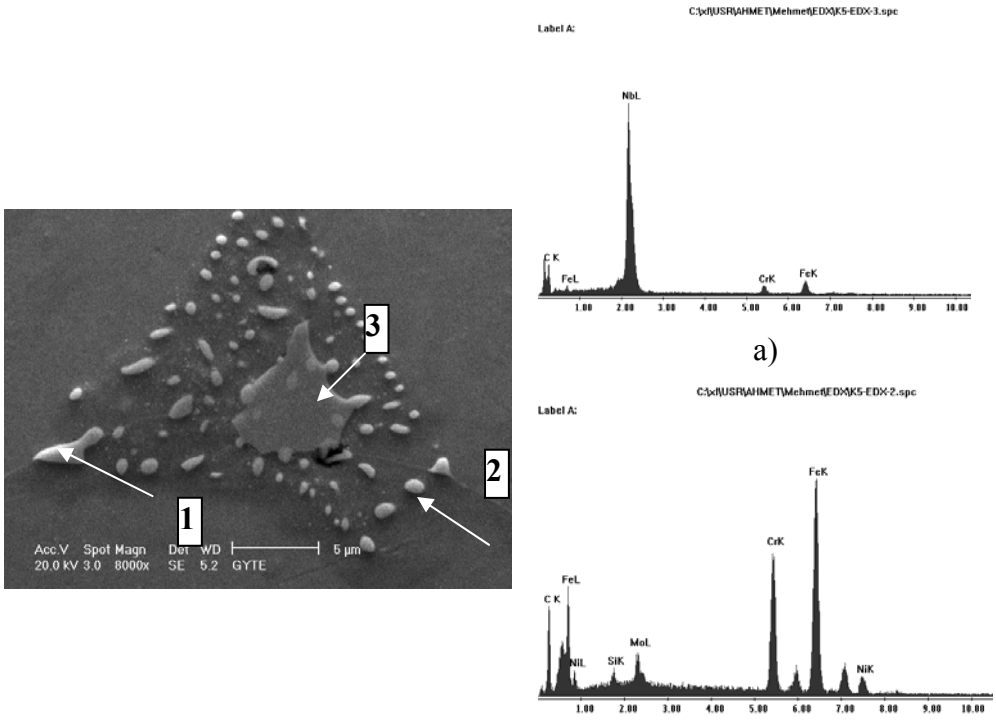
Şekil 11.15: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G- X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü.

Şekil 11.16'daki Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) fırında soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü ve analiz incelendiğinde bu yapının da MC tipi karbür olduğu görülmektedir.



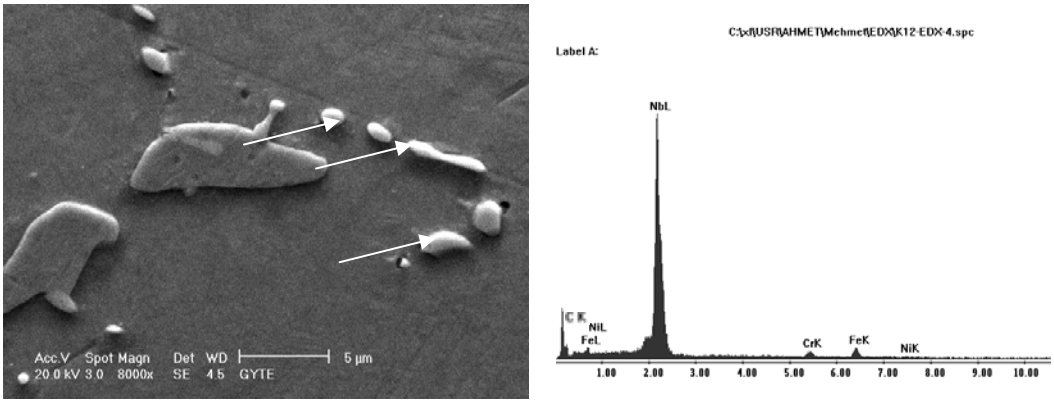
Şekil 11.16: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) fırında soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü.

Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) yağda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü incelendiğinde(Şekil 11.17) 1 ve 2 numaralı bölgelerin MC tipi niyobyum karbür olduğu görülmektedir. 3 numaralı görüntü ise EDX analizine göre $M_{23}C_6$ yani krom karbürdür. Krom karbürlerin çökelmesi tanelerarası korozyon açısından istenmeyen bir durumdur.



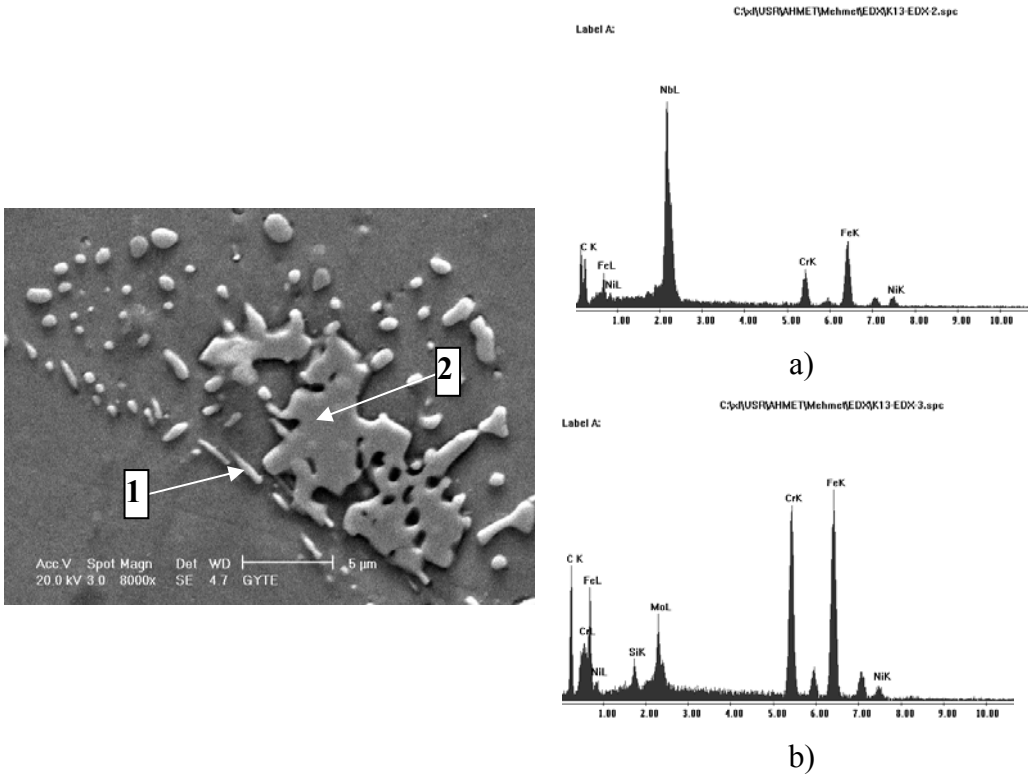
Şekil 11.17: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) yağda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü. a) 1 ve 2 no.lu bölge, b) 3 no.lu bölge.

Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü incelendiğinde (Şekil 11.18) MC tipi karbürlerin oluştuğu görülmektedir.



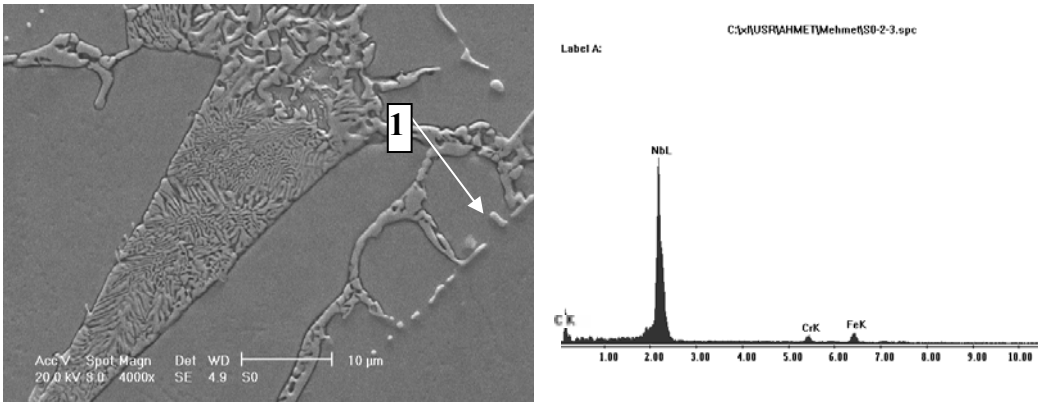
Şekil 11.18: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü.

Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC havada soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü incelendiğinde(Şekil 11.19) 1 numaralı bölgenin MC tipi niyobyum karbür olduğu görülmektedir. 2 numaralı bölgenin ise EDX analizine göre $M_{23}C_6$ yani krom karbürdür.



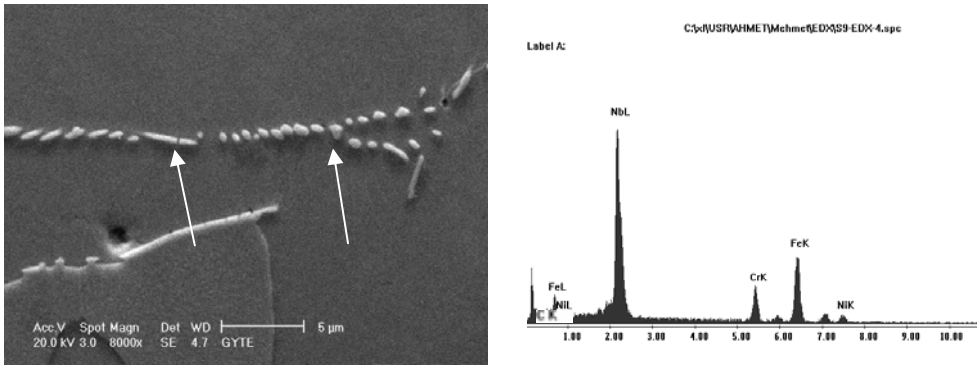
Şekil 11.19: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) havada soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü. a) 1 no.lu bölge, b) 2 no.lu bölge.

Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü Şekil 11.20'de verilmektedir. Buna göre 1 numaralı bölgede niyobyum karbürlerin oluştuğu görülmektedir.



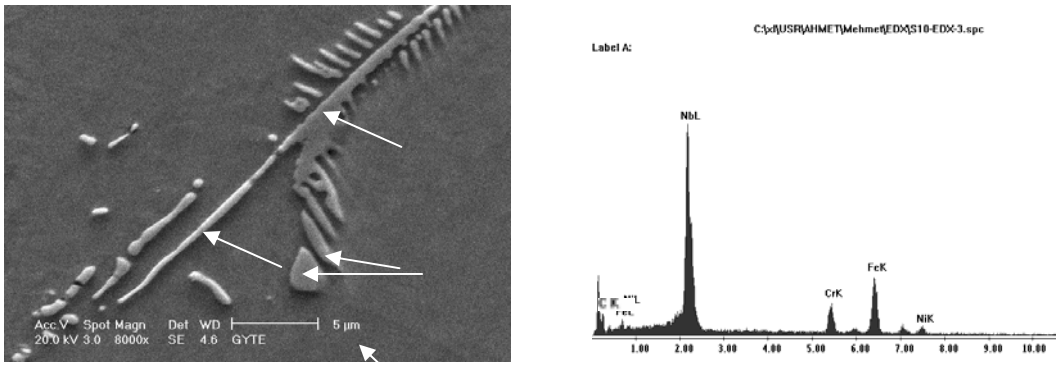
Şekil 11.20: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü.

Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü incelendiğinde(Şekil 11.21) MC tipi karbürlerin oluştuğu görülmektedir. Özellikle soğutmanın hızlı yapılması 550-850ºC aralığının çabuk geçilmesi ile krom karbür oluşmamıştır.



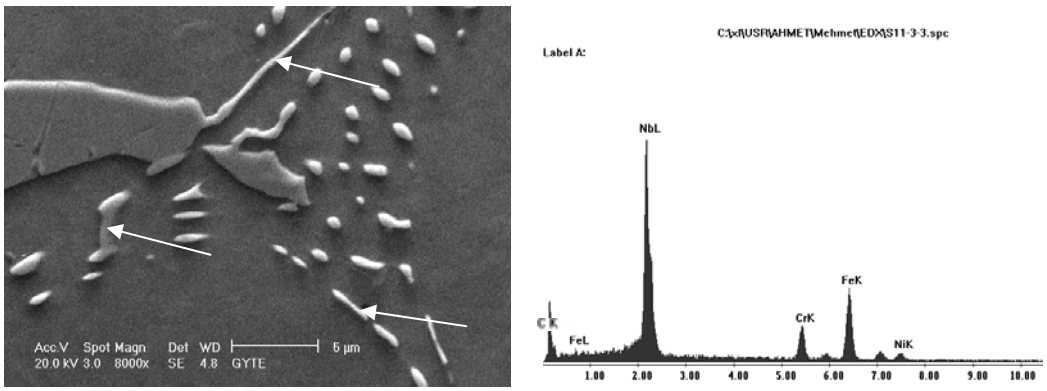
Şekil 11.21: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü.

Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü Şekil 11.22'de görülmektedir. Burada da MC tipi olan niyobyum karbürlerin oluştuğu görülmektedir. Yine özelikle krom karbürlerin oluştuğu 550-850ºC aralığının hızlı geçilmesi ve niyobyum bu oluşuma izin vermemiştir.



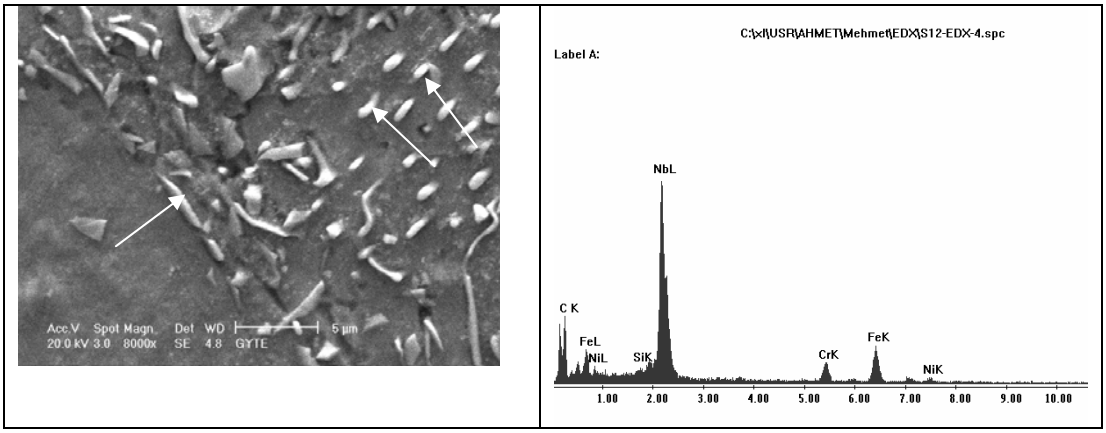
Şekil 11.22: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü.

Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü Şekil 11.23'te görülmektedir. EDX analizinden görüldüğü üzere niyobyum karbür oluşmuştur.



Şekil 11.23: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü.

Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü Şekil 11.24'te gösterilmektedir. Buna göre niyobyum karbürlerin varlığı görülmektedir. Niyobyumun varlığı ve kritik sıcaklık olan 550-850ºC aralığının hızlı geçilmesi krom karbür oluşumunu engellemiştir.

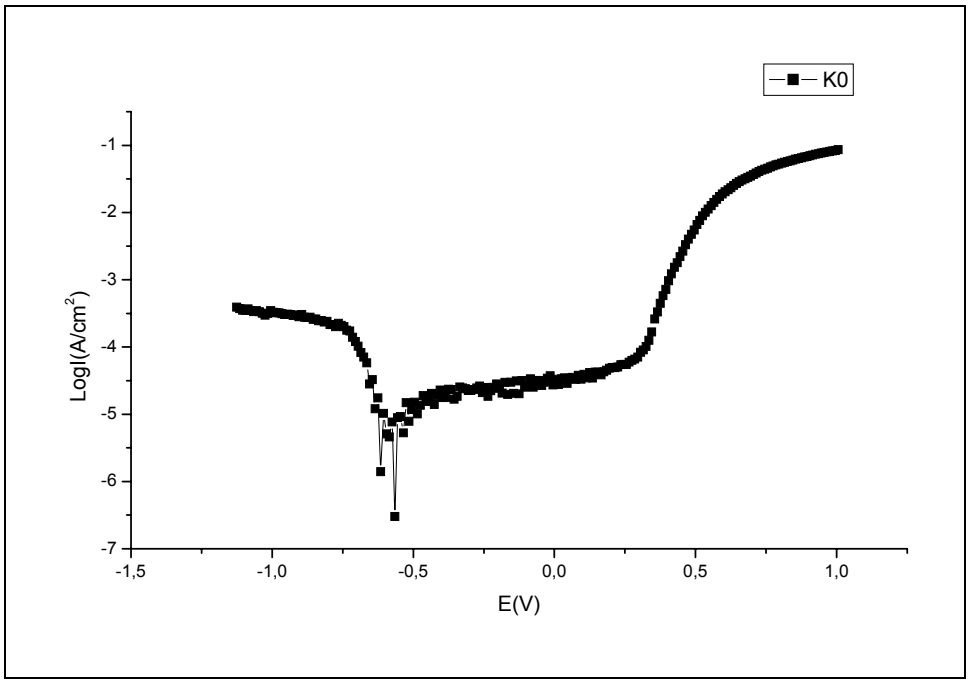


Şekil 11.24: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin SEM-EDX görüntüsü.

11.4. Elektrokimyasal Tekniklerle Korozyon Hızının Sonuçları

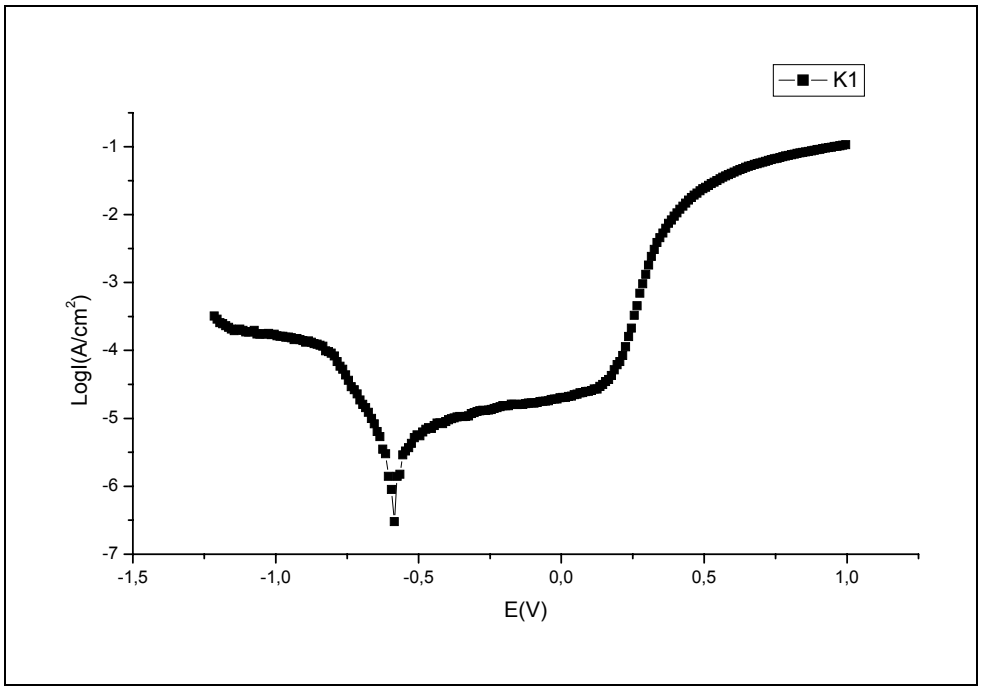
11.4.1. Tafel ekstrapolasyon ölçüm sonuçları

Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 11.25'de gösterilmektedir. Katodik polarizasyon -0.56 V ile -1.12 V potansiyel aralığındadır.Bu bölgede katodik tepkime olan oksijen indirgemesi $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\longleftarrow 2OH^-$ şeklinde gerçekleşmektedir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha pozitif potansiyellere kaydıkça metal korozyona uğramaktadır. Anodik polarizasyon ise -0.56 V ile 1.0 V potansiyel aralığındadır. Bu bölgede metal 1.pasifleşme potansiyeli olan -0.54 V'a kadar çözünmekte, -0.54 V ile 0.295V potansiyel aralığında akım 41.4 µA'de sabit kalmıştır. Bu akımda metal yüzeyinde oluşan pasif tabakanın etkisiyle yüzey kapanmıştır. Bu bölgede metal tekrar çözünerek oksit tabakasının bozunmasından dolayı oksijen çıkışı gözlenmiştir.



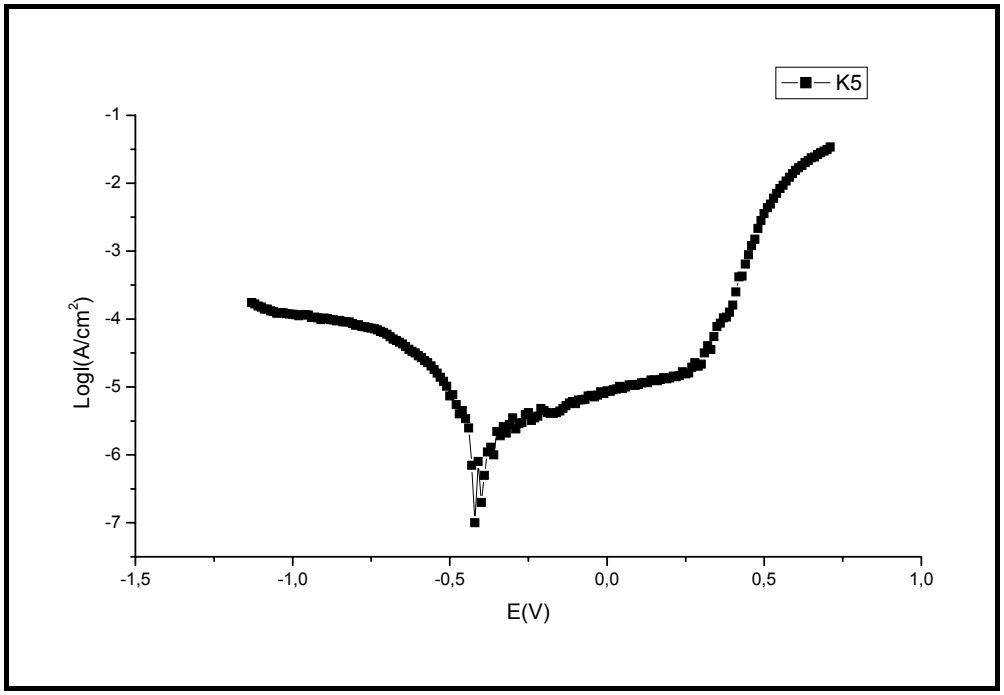
Şekil 11.25: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G- X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi (K0).

% 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) fırında soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 11.26'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi -0.58 V ile -1.21 V potansiyel aralığında katodik polarizasyon gerçekleşmektedir. % 3.5 NaCl içeren çözeltilerde katodik tepkime oksijen indirgemesidir($\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$). Korozyon potansiyelinden itibaren daha pozitif potansiyellerde metal korozyona uğramaktadır. Anodik polarizasyon -0.58 V ile 1.0 V potansiyel aralığındadır. Bu bölgede metal 1.pasifleşme potansiyeli olan -0.43 V'a kadar çözünmekte, -0.43 V ile 0.12 V potansiyel aralığında yaklaşık 16.3 µA akım değerindedir. Pasif akım yoğunluğu ısıl işlem görmemişe göre % 60 azalmıştır. Yani ısıl işlem ile pasiflik akım yoğunluğu azalmıştır. Transpasif bölgeye 0.12 V'ta geçilmiştir. Metalin çözünmesiyle beraber oksit tabakasının bozunmasından dolayı bu bölgede yine oksijen çıkışı gözlenmiştir. Burada pasiflik potansiyel aralığının K0 parçasına göre daha da daraldığını görmekteyiz. Bunun da kısa sürede oksit tabaka oluşması anlamına gelmektedir.



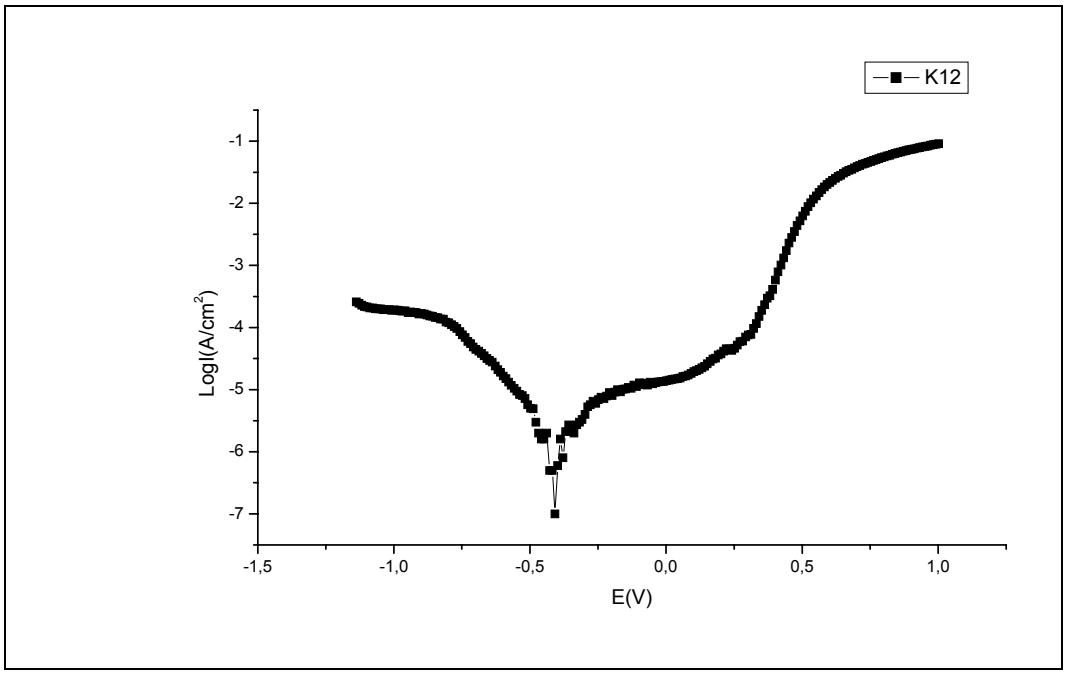
Şekil 11.26: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) fırında soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(K1).

Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) yağda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5 NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 11.27'de verilmiştir. Katodik oksijen indirgenmesi ile gerçekleşen katodik polarizasyon -0.42 V ile -1.12 V potansiyel aralığındadır. -0.42 V'dan daha pozitif potansiyellere kaydıkça metal korozyona uğramaktadır. Anodik polarizasyon -0.42 V ile 0.71 V potansiyel aralığındadır. Bu bölgede metal 1.pasifleşme potansiyeli olan -0.35 V'a kadar çözünmekte, -0.35 V ile 0.29 V potansiyel aralığında yaklaşık 6.6 µA akım değerinde pasifleşmiştir. Isıl işlem görmemiş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) yağda soğutulmuş ostenitik paslanmaz çeliğin pasiflik akım yoğunluğunun 41.4 µA'den 6.6 µA'e düştüğü belirlenmiştir. 1.pasifleşme potansiyeli ısıl işlem görmemişe göre -0.54 V'dan -0.35 V'a yükselmiştir. Pasiflik potansiyel aralığı daralmıştır. 0.29 V'tan itibaren transpasif bölgeye geçmiştir. Oksit tabakasının bozunmasından dolayı metal tekrar çözünerek bu bölgede oksijen çıkışı gözlenmektedir.



Şekil 11.27: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) yağda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5 NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(K5).

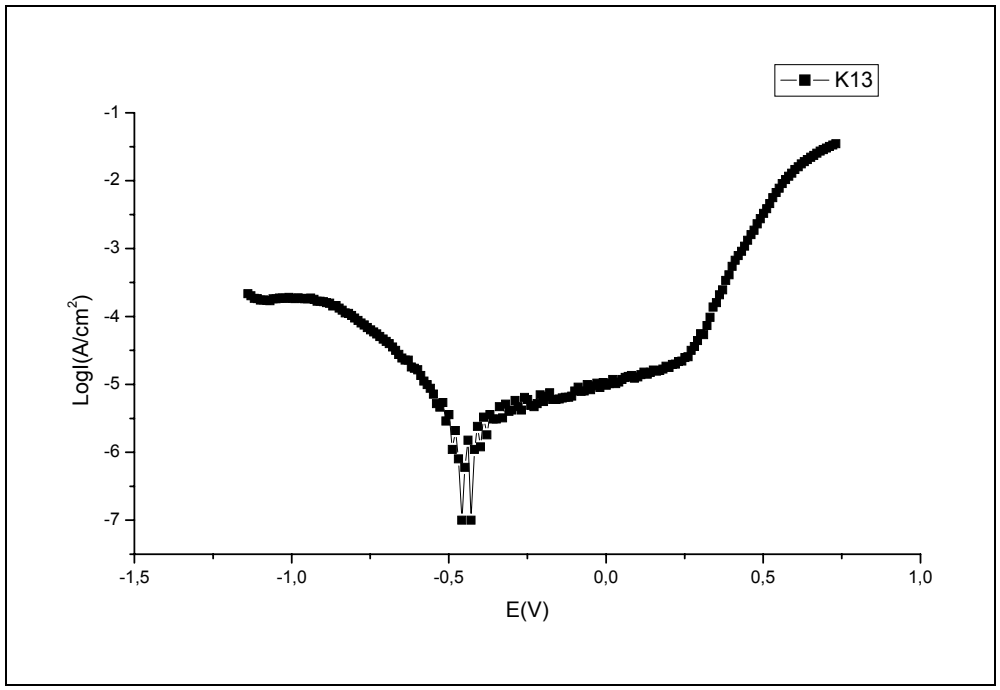
% 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 11.28'de verilmiştir. Katodik polarizasyon potansiyel aralığı -0.4 V ile -1.13 V'dur. Bu bölgede katodik tepkime oksijen indirgemesidir. 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) yağda soğutulmuş(K5) parça ile bu parçanın benzer katodik polarizasyon aralığına sahip olduğu görülmektedir. Metal -0.4 V'dan itibaren anodik polarizasyon sonucu çözünmektedir. Korozyon potansiyelinden itibaren daha pozitif potansiyellere kaydıkça metalin korozyona uğradığı görülmektedir. Anodik polarizasyon -0.4 V ile 1.0 V potansiyel aralığındadır. Burada pasiflik potansiyel aralığının dar olduğu görülmektedir. Bu bölgede metal 1.pasifleşme potansiyeli olan -0.26 V'a kadar çözünmekte, -0.26 V ile 0.11 V potansiyel aralığında yaklaşık 12.58 μA akım değerinde pasifleşmiştir. K5 parçasının ısıl işlemi ile K12 parçasının ısıl işleminin farklı olması akım yoğunluğunun hemen hemen 2 katına çıkmasına yol açmıştır. Transpasif bölgeye 0.11 V'ta geçilmiştir.



Şekil 11.28: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2.aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(K12).

Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) havada soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 11.29'da verilmiştir. -0.45 V ile -1.14 V potansiyel aralığı katodik polarizasyon aralığıdır. Anodik polarizasyon aralığı ise -0.45 V ile 0.729 V'tur.

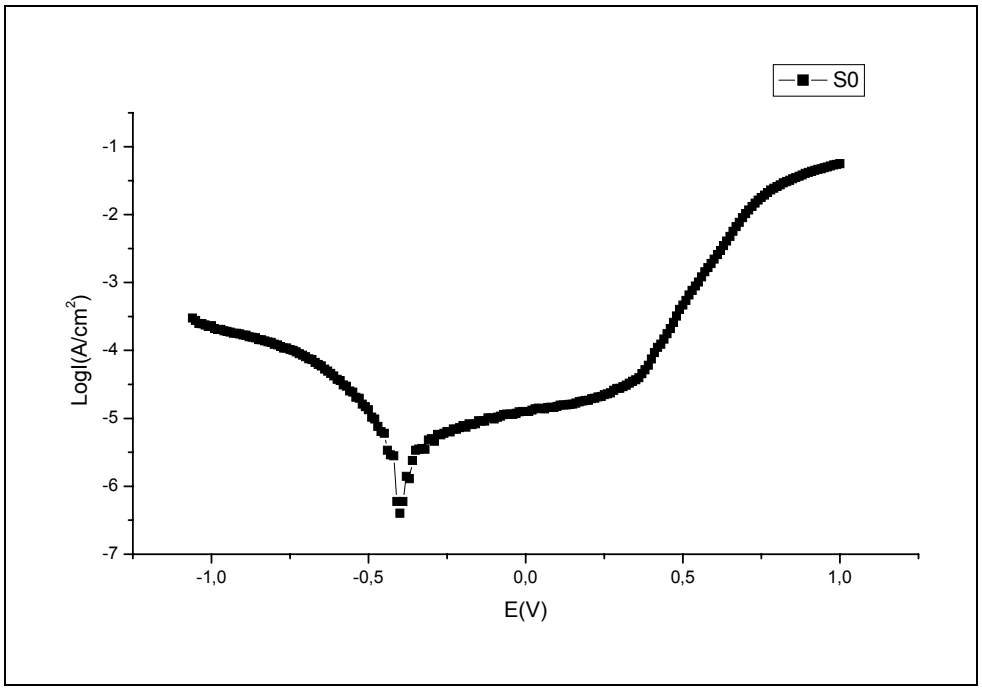
Bu bölgede metal 1.pasifleşme potansiyeli olan -0.34 V'a kadar çözünmekte olup -0.34 V ile 0.25 V potansiyel aralığında pasifleşmiştir. Bu bölgedeki pasiflik akım yoğunluğu 8.3 μA olarak belirlenmiştir. Burada parçayı havada soğutmanın akım yoğunluğunu suda soğutmaya göre düşürdüğü görülmektedir. 0.25V değerinde pasiflik tabakası bozunarak transpasif bölgeye geçilmiştir.



Şekil 11.29: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) havada soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(K13).

% 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 11.30'da verilmiştir. Katodik polarizasyon potansiyel aralığı -0.4 V ile -1.06 V'dur. Malzeme -0.4 V potansiyel değerinden itibaren anodik polarizasyon sonucu korozyona uğramıştır. Anodik polarizasyon -0.4 V ile 1.0 V potansiyel aralığındadır.

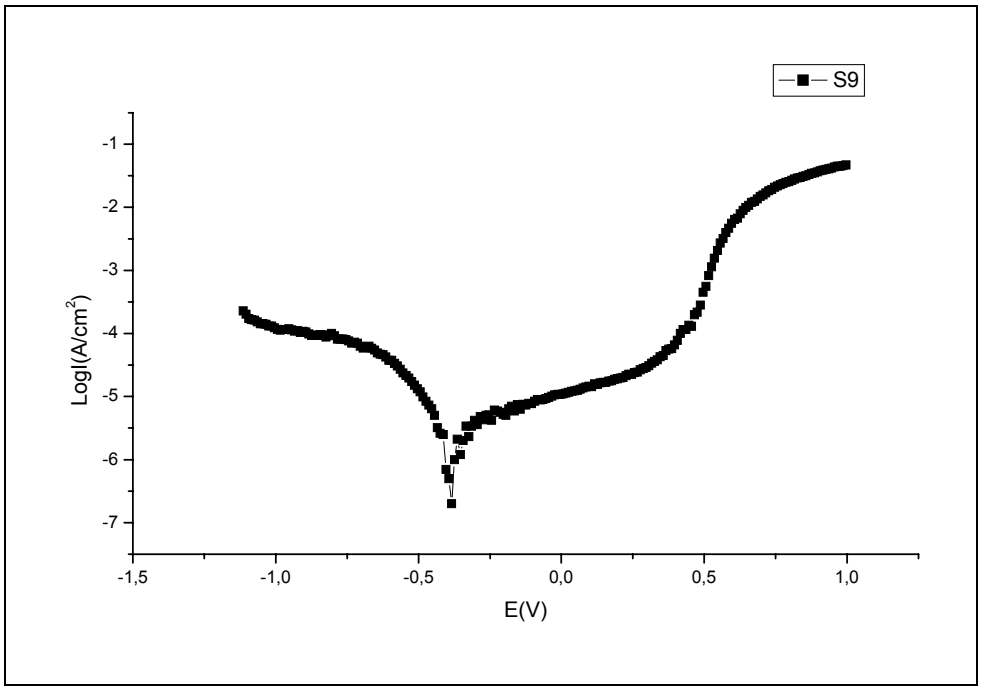
Kum kalıba dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş diğer K0 parçası ile karşılaştırıldığında pasiflik potansiyel aralığının genişlediği görülmektedir. Bu bölgede metal -0.27 V'a kadar çözünmekte olup, -0.27 V ile 0.35 V potansiyel aralığında yaklaşık 12.58 μA akım değerinde pasifleşmiştir. Pasifleşme akım yoğunluğuna bakıldığında kum kalıba dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş K0 parçasına göre pasifleşme akım yoğunluğu oldukça düşüktür. 0.35 V'tan itibaren ise transpasif bölgeye geçmiştir. Böylece potansiyelin artmasıyla metal çözünmeye devam etmiştir. Transpasif bölgede çözünmeyle birlikte aynı zamanda oksijen çıkışı da gözlenmiştir



Şekil 11.30: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(S0).

Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 11.31'de verilmiştir. Katodik polarizasyon -0.38 V ile -1.11 V potansiyel aralığındadır.

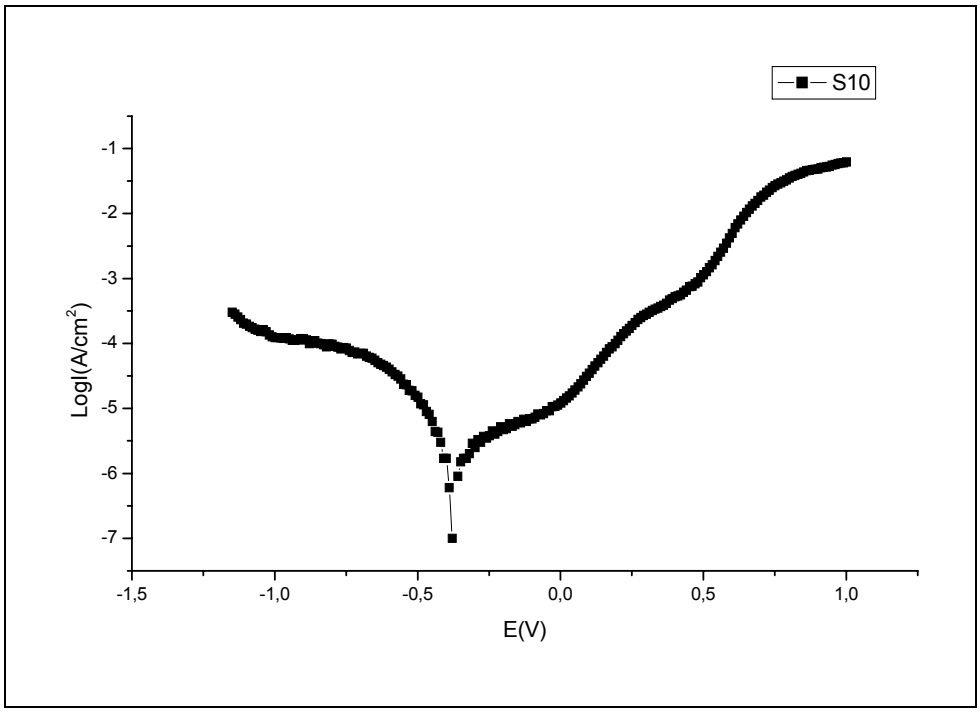
Anodik polarizasyon potansiyel aralığında (-0.38 V ile 1.0 V) anodik polarizasyon sonucu metal çözünmektedir. -0.30V pasifleşmenin başladığı potansiyel olup, bu potansiyelden itibaren oksit oluşumu başlamıştır. -0.30 V ile 0.23 V potansiyel aralığında yaklaşık 13.18 μA akım değerinde pasifleşmiştir. Transpasif bölgeye geçiş potansiyeli ise 0.33 V'tur. Burada hiç ısıl işlem görmemiş S0 parçasına göre geçiş potansiyelinin düştüğünü ve pasiflik potansiyel aralığının daraldığı görülmektedir. Bu da oksit tabakasının kısa sürede oluştuğu anlamına gelmektedir.



Şekil 11.31: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G - X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(S9).

% 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 11.32'de verilmiştir. Katodik polarizasyon potansiyel aralığının -0.38 V ile -1.14 V olduğu görülmektedir. Diğer 1.aşamaya ısıtılmış ve suda soğutulmuş S9 parçasına göre bu aralık hemen hemen aynıdır.

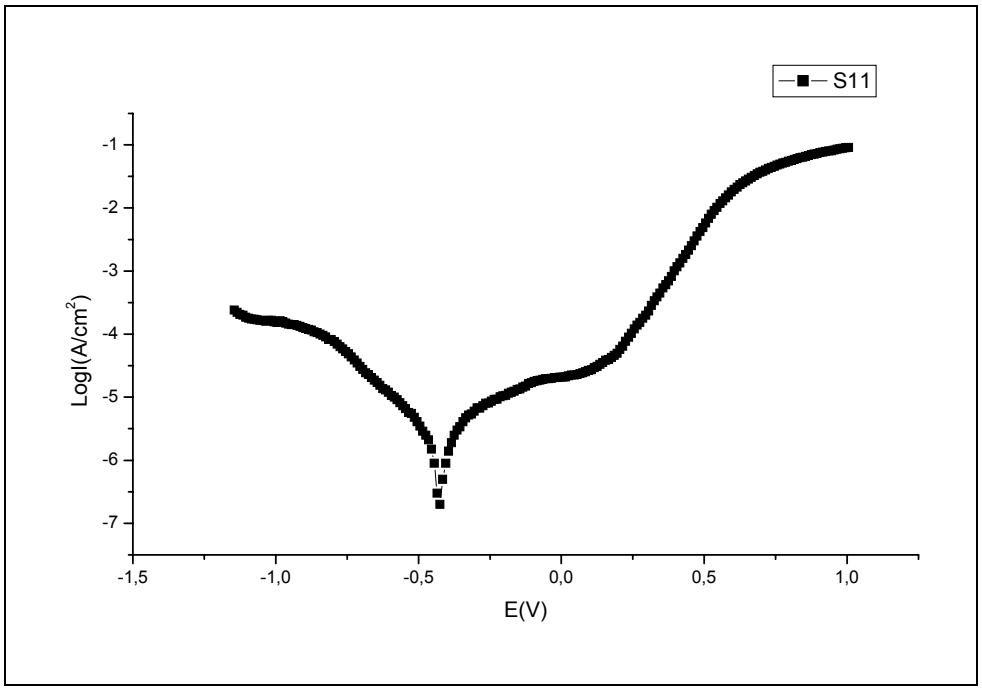
Korozyon potansiyeli -0.38 V'tan itibaren daha pozitif potansiyellere kaydıkça metal korozyona uğramaktadır. Aktif Cl^- iyonları nedeniyle anodik bölgede pasifleşme görülmemiştir. Artan potansiyel sonucu malzeme korozyona uğramaya devam etmiştir. -0.38 V'dan itibaren potansiyelin artmasıyla birlikte tam pasifleşme bölgesi gözlenmeden transpasif bölgeye geçilmiştir.



Şekil 11.32: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(S10).

Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 11.33'de verilmiştir. Katodik polarizasyon -0.42 V ile -1.14 V potansiyel aralığındadır. Metalin -0.42 V'dan itibaren anodik polarizasyon sonucu çözündüğü görülmektedir. Anodik polarizasyon aralığı ise -0.42 V ile 1.0 V'tur.

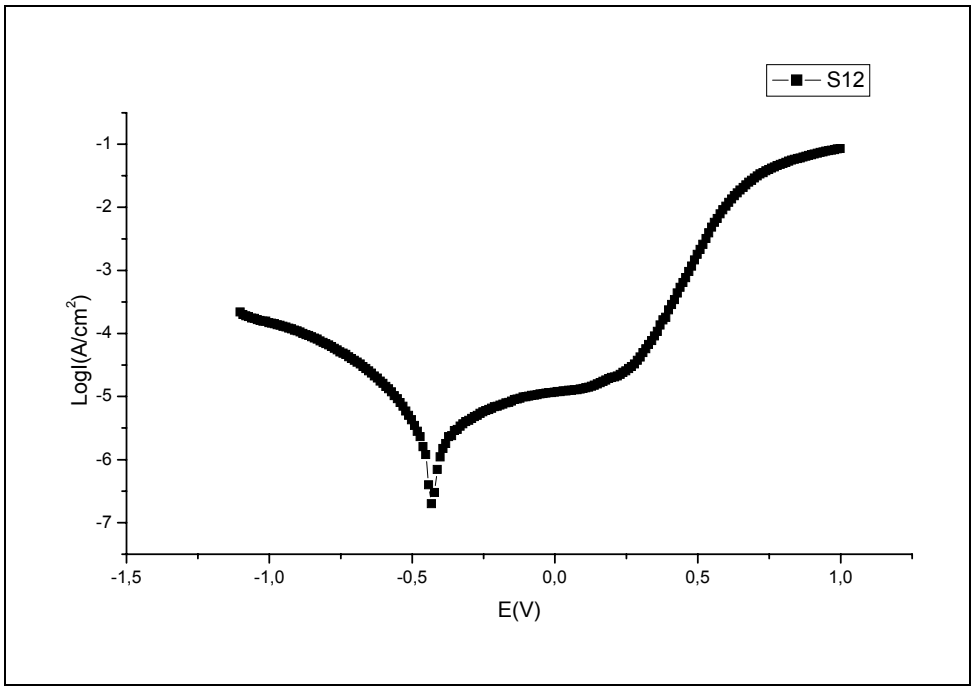
1.aşama ısıtma ve suda soğutma sonrası tekrar ikinci aşamaya ısıtılıp tekrar suda soğutmak bu aralığın daralmasına sebep olmuştur. Bu bölgede metal 1.pasifleşme potansiyeli olan -0.31 V'a kadar çözünmekte olup, -0.31 V ile 0.014 V potansiyel aralığında yaklaşık 14.12 μA akım değerinde pasifleşmiştir. 0.014 V değerinde pasiflik tabakası bozunarak transpasif bölgeye geçilmiştir. Burada yüzeyde film tabakasının oluştuğu fakat sıkı bir tabaka olmadığı, neredeyse poroz bir tabaka olduğu görülmektedir.



Şekil 11.33: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(S11).

% 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 11.34'te verilmiştir. Bu eğriye göre -0.43 V ile -1.10 V potansiyel aralığı katodik polarizasyon aralığıdır. S11 parçası ile hemen hemen aynı aralığa sahiptir.

Anodik polarizasyon ise -0.43 V ile 1.0 V potansiyel aralığındadır. -0.43 V ile -0.32 V potansiyel aralığında metal anodik olarak çözünmüştür. -0.32 V'dan itibaren oksit oluşumu başlamıştır. -0.32V değerinde tam pasifleşme bölgesi başlamış ve 0.22 V değerine kadar devam etmiştir. Bu aralıkta akım yoğunluğunun 10.7 μA değerinde olduğu görülmektedir. 0.22 V'tan itibaren pasiflik tabakası bozunmaktadır. Bununla beraber pasiflik tabakasının bozulma potansiyeli S11 parçasına göre artmıştır.



Şekil 11.34: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi(S12).

Potansiyostatik polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler(i_{corr}, i_{pass}, E_{corr}, E_{pp}) Tablo 11.18'de verilmiştir. Buna göre kum kalıba döküm ve savurma döküm ile elde edilen ostenitik paslanmaz çeliklerden K0'ın korozyon akım yoğunluğu(i_{corr}) en yüksektir.

Tablo 11.18: Polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

PARÇA	**i_{corr}(µA.cm^{-2})**	**i_{pass}(µA.cm^{-2})**	**E_{corr}(mV)**	**E_{pp}(v)**
K0	1.940E+001	8.91	-413.213	0.29
K1	4.778E+000	8.7	-546.737	0.12
K5	2.964E+000	2.04	-315.382	0.29
K12	5.572E+000	6.45	-404.124	0.11
K13	2.048E+000	1.99	-427.901	0.25
S0	5.1286E+000	5.75	-314.774	0.35
S9	4.777E+000	3.98	-247.479	0.33
S10	3.922E+000	2.51	-251.312	-0.38
S11	6.215E+000	6.45	-381.454	0.014
S12	4.509E+000	3.71	-335.183	0.22

Kum kalıba döküm ve savurma döküm ile elde edilen ostenitik paslanmaz çeliğin yoğunlukları arasında belirgin bir farklılık görülmemektedir. Yani farklı ortamlardaki

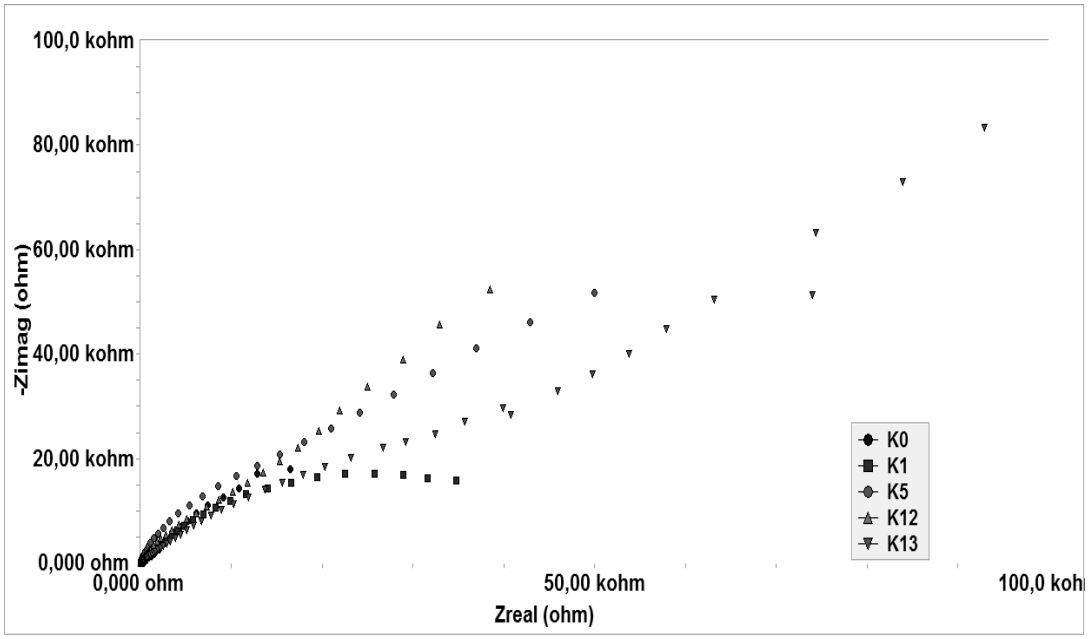
dökümler ostenitik paslanmaz çeliğin korozyonunda belirgin bir değişim göstermemiştir. Çukur potansiyelleri (E_{pp}) pasifleşmenin sona erdiği potansiyellerdir. En küçük çukur potansiyelinin S10 parçasına ait olduğu görülmektedir. Bunun nedeni de pasifleşme olmamasıdır. Diğer parçalar ise birbirine yakın değerler göstermiştir. Korozyon potansiyellerine (E_{corr}) bakıldığında savurma döküm parçalarda bu değerin kum kalıba döküm parçalara göre daha yüksek olduğunu görmekteyiz. Galvanik seride en yakın seri 304 paslanmaz çelik serisidir. 304 tip paslanmaz çeliklerin elektrod potansiyeli -600mV'tur. Çıkan sonuçlar ile karşılaştırıldığında değerlerin daha soy değerlere kaydığı görülmektedir. Pasiflik akım yoğunlukları(i_{pass}) ise savurma döküm parçalarda yakın değerler almıştır. En düşük değerin burada yine K13 parçası olduğu görülmektedir. En yüksek değer ise hiç ısıl işlem görmemiş K0 parçasıdır. Pasiflik potansiyel aralıkları S10 parçası hariç pasifleşme göstermiştir. Savurma döküm parçalar ile kum kalıba döküm parçalar birbirlerine yakın aralıklara sahiptirler. Savurma döküm parçaların biraz daha geniş aralıklara sahip olduğu görülmektedir. Kum kalıba döküm parçalar ise dar aralıklara sahiptir.

11.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopi sonuçları

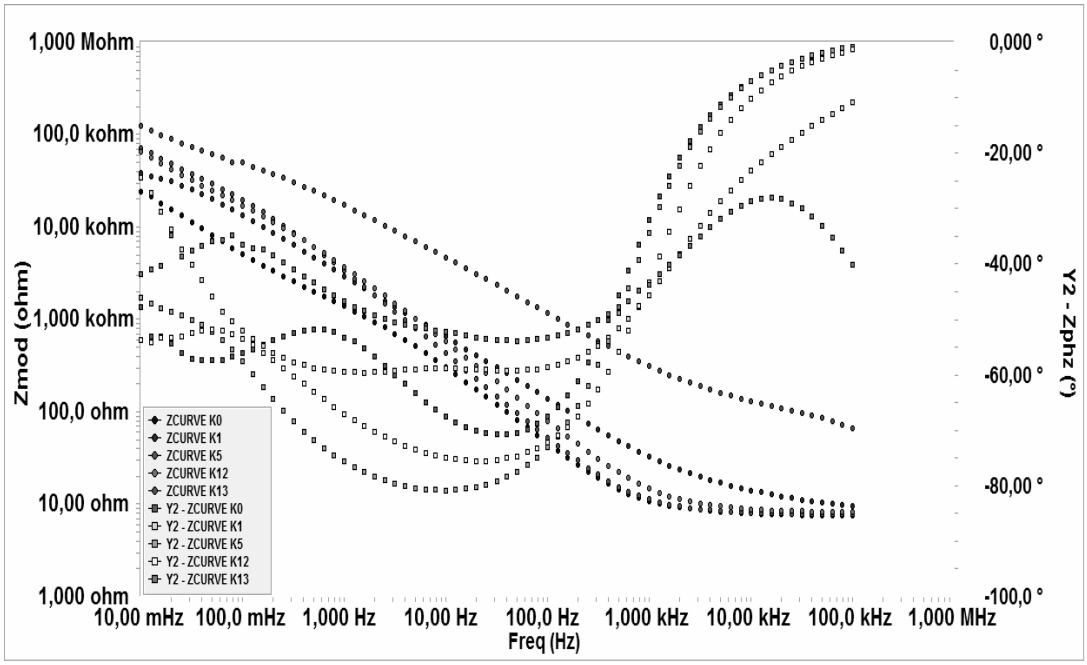
Şekil 11.35'de kum kalıba döküm G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik K0, K1, K5, K12, K13 parçaların empedans ölçüm sonuçları olan Nyquist eğrileri verilmektedir. Empedans sonuçlarının değerlendirilmesinde, düşük frekanslardaki reel Z (Zreal) değerleri önemlidir. Bir malzeme düşük frekanslarda yüksek Zreal değeri gösteriyorsa yüzeyin korozyona karşı direnci iyi demektir. Yani empedans ölçümlerinde yarım dairelerinin çapının daha geniş olması malzemenin korozyona karşı direncinin iyi olduğunu göstermektedir[19]. Bu Nyquist eğrilerinde kullanılan malzemenin direncinin yüksek olması nedeniyle yarım daireden sapma olmuştur. Nyquist eğrilerinden de görüldüğü üzere kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp (1065-1120 ºC) havada soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(K13) % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci 92.9 kΩ'dur. Diğer kum kalıba dökülmüş parçalara bakıldığında en iyi korozyona karşı direnç değerinin bu olduğu görülmektedir. 1.aşamaya ısıtılıp (1065-1120 ºC) yağda soğutulmuş K5 parçasının empedans değeri 49.92 kΩ'dur.

2.aşamaya ısıtılıp (550-650 ºC) suda soğutulmuş G-X10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin (K12) ise polarizasyon direnci yaklaşık 38.50 kΩ'dur. 1.aşamaya ısıtılıp (1065-1120 ºC) fırında soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin (K1) % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki empedans değeri ise 34.69 kΩ'dur. Kum kalıba döküm parçaların yapılan empedans ölçümleri arasında en düşük polarizasyon direnci hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğe (K0) aittir. Bu değerin ise 16.44 kΩ olduğunu görülmektedir.

Şekil 11.36'da kum kalıba döküm G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların (K0, K1, K5, K12, K13) Bode diyagramları verilmektedir. Elde edilen Bode diyagramları Nyquist eğrileri benzer değişimi göstermektedir. Yani düşük frekanslarda yüksek direnç görülürken, frekans değerlerindeki artışla birlikte direnç düşmüştür. Bu eğride de en yüksek direnç K13'te görülmektedir.



Şekil 11.35: Kum kalıba döküm G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların Nyquist eğrileri.



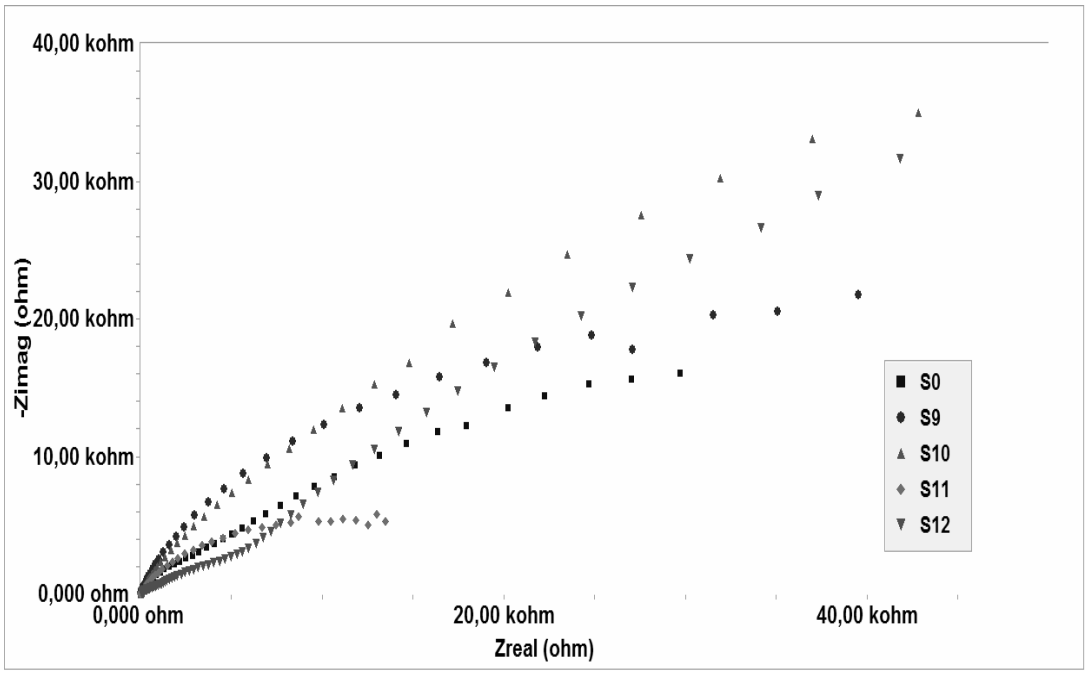
Şekil 11.36: Kum kalıba döküm G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların Bode eğrileri.

Şekil 11.37'de ise savurma döküm G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik (S0, S9, S10, S11, S12) parçaların empedans ölçüm sonuçları olan Nyquist eğrileri verilmektedir. Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp (1065-1120 ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik(S10) ile 2. aşamaya ısıtılıp (550-650 ºC) suda soğutulmuş parçanın(S12) polarizasyon direnç değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki polarizasyon değeri en yüksek olan S10 parçasıdır ve bu değer 42.84 kΩ'dur. S12 parçası yani 2. aşamaya ısıtılıp (550-650 ºC) suda soğutulmuş parçanın empedans değeri 41.80 kΩ'dur. 1. aşamaya ısıtılıp (1065-1120 ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin (S9) ise empedans değeri 39.53 kΩ'dur. Hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin (S0) % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki empedans değeri ise 29.71 kΩ'dur. Savurma döküm parçalar içerisinde yapılan empedans testleri arasında en düşük direncin 2. aşamaya ısıtılıp (550-650 ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğe aittir. Görüldüğü üzere en küçük polarizasyon direnci 13.50 kΩ'dur. Şekil 11.38'de savurma döküm G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların (S0, S9, S10, S11, S12) Bode diyagramları verilmektedir. Diyagramdan görüldüğü üzere Nyquist eğrileri ile paralel değerler göstermektedir. Dikkatli bakıldığı zaman S10 ve S12 hemen hemen aynı olduğu

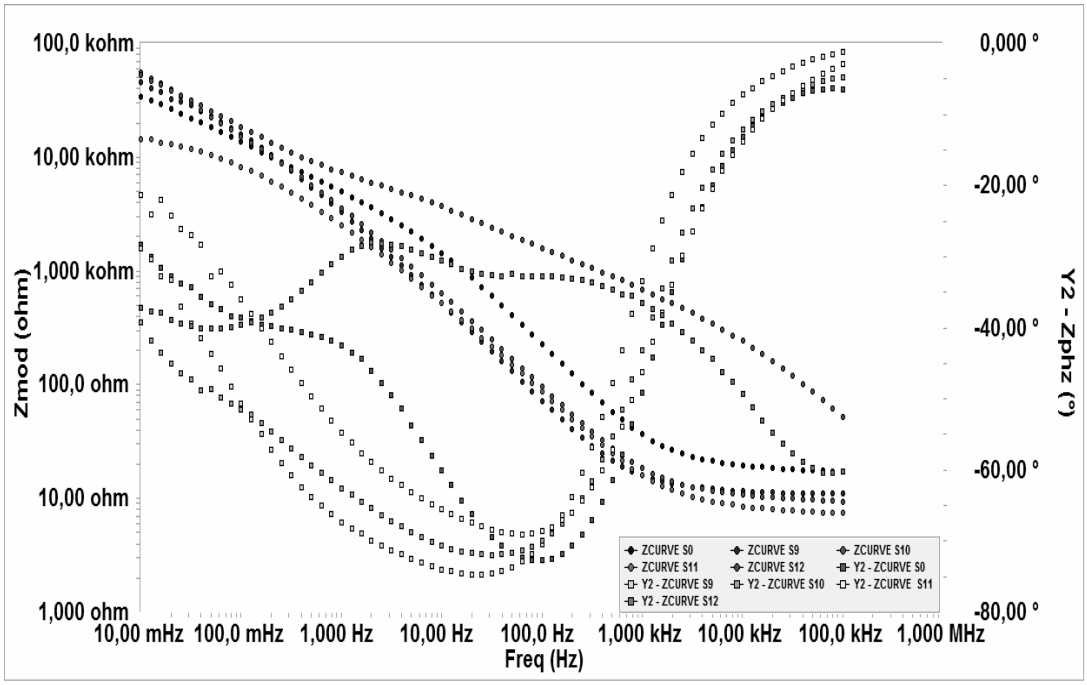
görülmektedir. Fakat yine de S10 parçasının en yüksek dirence sahiptir. En düşük direnci ise S11 göstermektedir. Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçalara ait empadans ölçümleri Tablo 11.19'da özetlenmektedir.

Tablo 11.19: Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların empedans ölçümleri.

Parça Numarası	Polarizasyon Direnci(kΩ)
K0	16.44
K1	34.69
K5	49.92
K12	38.50
K13	92.9
S0	29.71
S9	39.53
S10	42.84
S11	13.50
S12	41.80



Şekil 11.37: Savurma döküm G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların Nyquist eğrileri.



Şekil 11.38: Savurma döküm G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların Bode eğrileri.

11.5. Elektrokimyasal Olmayan Tekniklerle Korozyon Hızının Belirlenmesi

11.5.1 Kütle kaybı yöntemi sonuçları

Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların belirli sürelerde yapılan kütle kaybı değerleri Tablo 11.20 ila 11.27 arasında verilmiştir.

Tablo 11.20: 30 günlük kütle kaybı değerleri.

KÜTLE KAYBI TESTİ (30 GÜNLÜK)						
PARÇA NO	BAŞ,:21,01,2009, SAAT:10,00		BİT,:20,02,2009, SAAT:10,00		FARK(gr)	
	1	2	1	2	1	2
K0	22,8255	24,0389	22,8239	24,0364	0,0016	0,0025
K1	23,3753	23,8693	23,3743	23,8684	0,0010	0,0009
K5	22,5995	22,7888	22,5987	22,7861	0,0008	0,0027
K12	23,6196	23,2675	23,6180	23,2670	0,0016	0,0005
K13	24,4167	23,9081	24,4160	23,9076	0,0007	0,0005
S0	24,2458	23,4958	24,2433	23,4940	0,0025	0,0018
S9	23,7715	24,1431	23,7688	24,1400	0,0027	0,0031
S10	23,6065	23,4495	23,6058	23,4483	0,0007	0,0012
S11	23,3965	22,8259	22,3958	22,8251	0,0007	0,0008
S12	24,6180	23,5758	24,6177	23,5718	0,0003	0,0040

Tablo 11.21: 20 günlük kütle kaybı değerleri.

KÜTLE KAYBI TESTİ (20 GÜNLÜK)						
PARÇA NO	BAŞ,:04,02,2009, SAAT:10,00		BİT,:24,02,2009, SAAT:10,00		FARK(gr)	
	1	2	1	2	1	2
K0	23,9995	23,4200	23,9982	23,4181	0,0013	0,0019
K1	23,3447	23,2090	23,3435	23,2076	0,0012	0,0014
K5	22,2245	22,2960	22,2236	22,2951	0,0009	0,0009
K12	23,2826	23,0526	23,2821	23,0520	0,0005	0,0006
K13	24,1975	23,6402	24,1970	23,6396	0,0005	0,0006
S0	23,7284	23,4618	23,7274	23,4598	0,0010	0,0020
S9	23,2042	23,2629	23,2027	23,2614	0,0015	0,0015
S10	23,0584	23,3973	23,0582	23,3971	0,0002	0,0002
S11	23,5442	23,1796	23,5441	23,1789	0,0001	0,0007
S12	23,7250	23,6430	23,7237	23,6408	0,0013	0,0022

Tablo 11.22: 10 günlük kütle kaybı değerleri.

KÜTLE KAYBI TESTİ (10 GÜNLÜK)						
PARÇA NO	BAŞ,:10,02,2009, SAAT:10,00		BİT,:20,02,2009, SAAT:10,00		FARK(gr)	
	1	2	1	2	1	2
K0	23,3126	23,7308	23,3114	23,7296	0,0012	0,0012
K1	23,7064	19,1297	23,7054	19,1291	0,0010	0,0006
K5	23,0818	22,9481	23,0809	22,9472	0,0009	0,0009
K12	23,4206	23,3324	23,4198	23,3315	0,0008	0,0009
K13	24,4818	24,6268	24,4805	24,6258	0,0013	0,0010
S0	23,9907	23,5994	23,9894	23,5985	0,0013	0,0009
S9	23,9810	23,5726	23,9805	23,5713	0,0005	0,0013
S10	23,2999	23,4329	23,2989	23,4320	0,0010	0,0009
S11	23,2741	23,6363	23,2730	23,6351	0,0011	0,0012
S12	23,7712	23,7781	23,7708	23,7770	0,0004	0,0011

Tablo 11.23: 5 günlük kütle kaybı değerleri.

KÜTLE KAYBI TESTİ (5 GÜNLÜK)						
PARÇA NO	BAŞ,:13,02,2009, SAAT:10,00		BİT,:18,02,2009, SAAT:10,00		FARK(gr)	
	1	2	1	2	1	2
K0	23,6443	23,6078	23,6434	23,6070	0,0009	0,0008
K1	23,2725	23,4165	23,2724	23,4160	0,0001	0,0005
K5	22,8526	23,3652	22,8523	23,3647	0,0003	0,0005
K12	22,0337	23,2328	22,0333	23,2323	0,0004	0,0005
K13	24,5008	24,5364	24,5003	24,5359	0,0005	0,0005
S0	23,3804	24,3012	23,3799	24,3007	0,0005	0,0005
S9	23,5154	23,6145	23,5148	23,6135	0,0006	0,0010
S10	23,0418	23,4534	23,0413	23,4530	0,0005	0,0004
S11	22,9039	23,2391	22,9033	23,2387	0,0006	0,0004
S12	23,8599	24,4589	23,8594	24,4584	0,0005	0,0005

Tablo 11.24: 3 günlük kütle kaybı değerleri.

KÜTLE KAYBI TESTİ (3 GÜNLÜK)						
PARÇA NO	BAŞ,:17,02,2009, SAAT:10,00		BİT,:20,02,2009, SAAT:10,00		FARK(gr)	
	1	2	1	2	1	2
K0	23,5928	23,5607	23,5924	23,5604	0,0004	0,0003
K1	23,0737	23,3629	23,0735	23,3628	0,0002	0,0001
K5	22,5248	23,2176	22,5246	23,2174	0,0002	0,0002
K12	23,5291	23,1070	23,5290	23,1068	0,0001	0,0002
K13	24,0460	24,6814	24,0457	24,6813	0,0003	0,0001
S0	23,0452	23,8985	23,0451	23,8983	0,0001	0,0002
S9	23,5504	23,8668	23,5501	23,8666	0,0003	0,0002
S10	22,8106	23,2031	22,8100	23,2031	0,0006	0,0000
S11	22,2337	23,3819	22,233	23,3816	0,0004	0,0003
S12	23,7287	23,6066	23,7282	23,6065	0,0005	0,0001

Tablo 11.25: 2 günlük kütle kaybı değerleri.

KÜTLE KAYBI TESTİ (2 GÜNLÜK)						
PARÇA NO	BAŞ,:18,02,2009, SAAT:10,00		BİT,:20,02,2009, SAAT:10,00		FARK(gr)	
	1	2	1	2	1	2
K0	23,6941	19,4226	23,6940	19,4226	0,0001	0,0001
K1	23,3918	22,9431	23,3911	22,9415	0,0007	0,0016
K5	23,7134	22,6790	23,7134	22,6787	0,0000	0,0003
K12	23,3876	23,0532	23,3875	23,0531	0,0001	0,0001
K13	23,2063	24,3077	23,2061	24,3074	0,0002	0,0003
S0	23,5004	24,2361	23,5001	24,2361	0,0003	0,0000
S9	23,1254	24,0519	23,1252	24,0518	0,0002	0,0001
S10	23,2784	23,4255	23,2777	23,4254	0,0007	0,0001
S11	21,9679	22,9219	21,9677	22,9215	0,0002	0,0004
S12	23,8510	23,5976	23,8508	23,5975	0,0002	0,0001

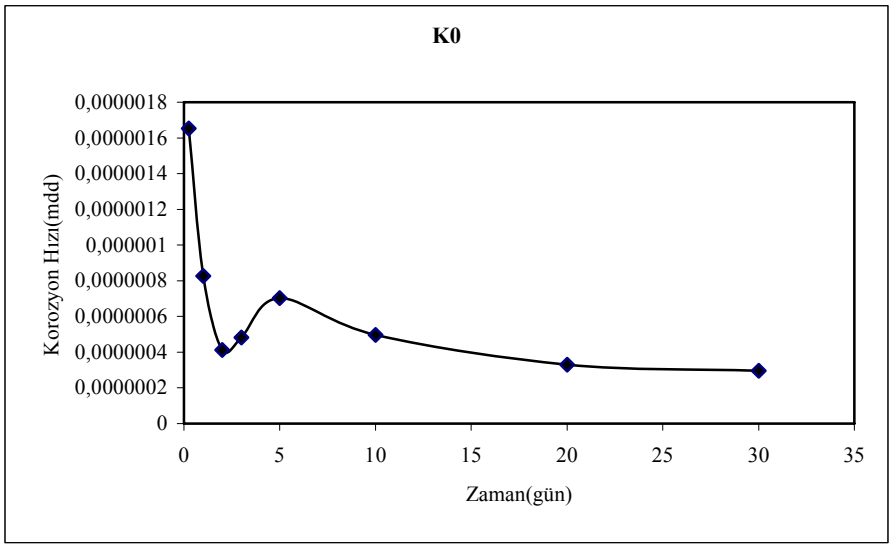
Tablo 11.26: 1 günlük kütle kaybı değerleri.

KÜTLE KAYBI TESTİ (1 GÜNLÜK)						
PARÇA NO	BAŞ,:19,02,2009, SAAT:10,00		BİT,:20,02,2009, SAAT:10,00		FARK(gr)	
	1	2	1	2	1	2
K0	22,8526	23,5761	22,8524	23,5757	0,0002	0,0004
K1	23,7659	23,6553	23,7659	23,6553	0,0001	0,0001
K5	22,1638	23,3829	22,1636	23,3828	0,0002	0,0001
K12	23,2077	23,3924	23,2077	23,3924	0,0000	0,0001
K13	24,6493	23,5709	24,6492	23,5708	0,0001	0,0001
S0	22,9210	23,5639	22,9208	23,5638	0,0002	0,0001
S9	24,2050	23,8564	24,2048	23,8563	0,0002	0,0001
S10	23,6744	23,4132	23,6743	23,4130	0,0001	0,0002
S11	23,6356	22,9670	23,6353	22,9669	0,0003	0,0001
S12	23,6182	23,8703	23,6180	23,8701	0,0002	0,0002

Tablo 11.27: 6 saatlik kütle kaybı değerleri.

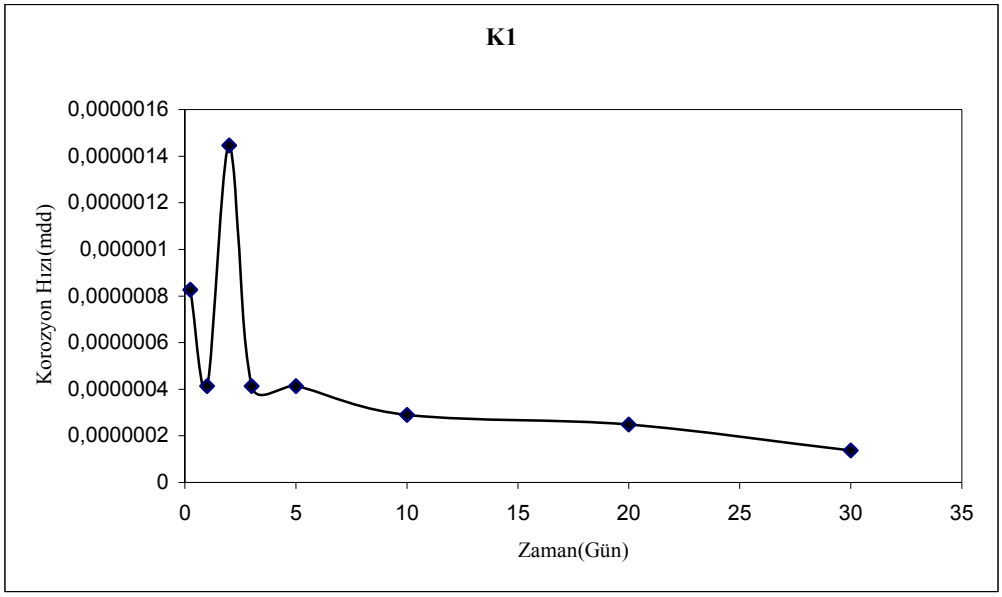
KÜTLE KAYBI TESTİ (6 SAATLİK)						
PARÇA NO	BAŞ,:19,02,2009, SAAT:10,00		BİT,:19,02,2009, SAAT:16,00		FARK(gr)	
	1	2	1	2	1	2
K0	24,0302	23,2577	24,0300	23,2577	0,0002	0,0001
K1	23,5492	23,3145	23,5492	23,3144	0,0000	0,0001
K5	23,1404	22,5586	23,1402	22,5585	0,0002	0,0001
K12	23,1401	23,2551	23,1399	23,2551	0,0002	0,0000
K13	23,2685	24,2980	23,2684	24,2979	0,0001	0,0001
S0	24,4402	23,0001	24,4402	23,0000	0,0000	0,0001
S9	24,0839	23,8335	24,0838	23,8334	0,0001	0,0001
S10	22,5888	22,5232	22,5884	22,5228	0,0004	0,0004
S11	23,1883	23,1671	23,1881	23,1669	0,0002	0,0002
S12	23,6983	23,7722	23,6980	23,7716	0,0003	0,0006

Şekil 11.39'da % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp fırında soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi verilmiştir. Buna göre, parça 6 saat sonunda $16.53x10^{-7}$ mdd değerinde hızla korozyona uğramıştır. Daha sonra oksit tabakasının oluşmasıyla bu değer 2. günde $4.132x10^{-7}$ mdd seviyesine düşmüştür. Tekrar oksit tabakasının parçalanmasıyla 5.günde değer $7.025x10^{-7}$ mdd'ye yükselmiştir. 10. günden itibaren oksit tabakasının oluşması nedeniyle 30.güne kadar korozyon hızı gittikçe azalmış ve 30.günde $2.96x10^{-7}$ mdd olmuştur.



Şekil 11.39: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10 CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi(K0).

% 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) fırında soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi Şekil 11.40'da gösterilmektedir. Görüldüğü üzere 6.saatte korozyon hızı $8.264x10^{-7}$ değerinde iken bu değer oksit filminin oluşması ile $4.132x10^{-7}$ mdd'ye düşmüştür. Zamanla oksit filminin bozulması sonucu 2.günde $14.46x10^{-7}$ mdd değerine yükselmiştir. İlerleyen zaman diliminde bozulan oksit tabakasının yeniden oluşmasıyla G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızı 3.günde azalmıştır. 5.günden itibaren yüzeyde oluşan kararlı oksit tabakası nedeniyle 30.güne kadar korozyon hızı yavaş da olsa azalmış ve $1.378x10^{-7}$ mdd değerine ulaşmıştır.

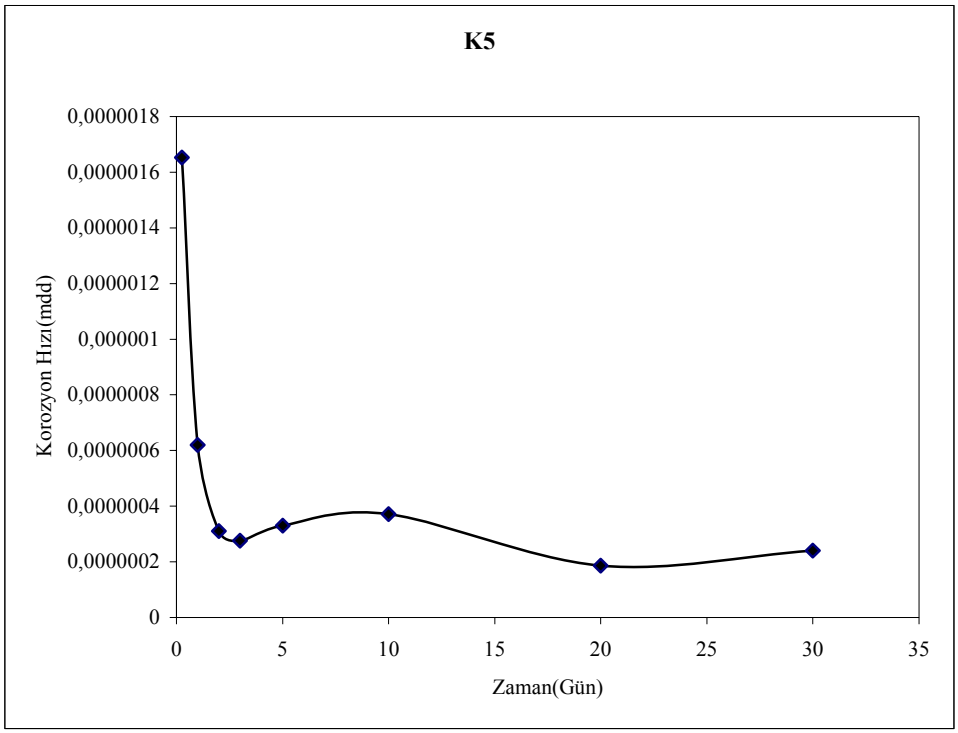


Şekil 11.40: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) fırında soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi(K1).

Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp (1065-1120ºC) yağda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin% 3.5 NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi Şekil 11.41'de gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde 6.saatte korozyon hızının $16.529x10^{-7}$ mdd değeriyle en yüksek düzeye çıktığı görülmektedir.

Bununla beraber oksit filminin oluşmasıyla korozyon hızı süratle $2.755x10^{-7}$ mdd değerine düşmüş, bunu takip eden 1., 2. ve 3.günde nispeten bu hız korunmuştur.

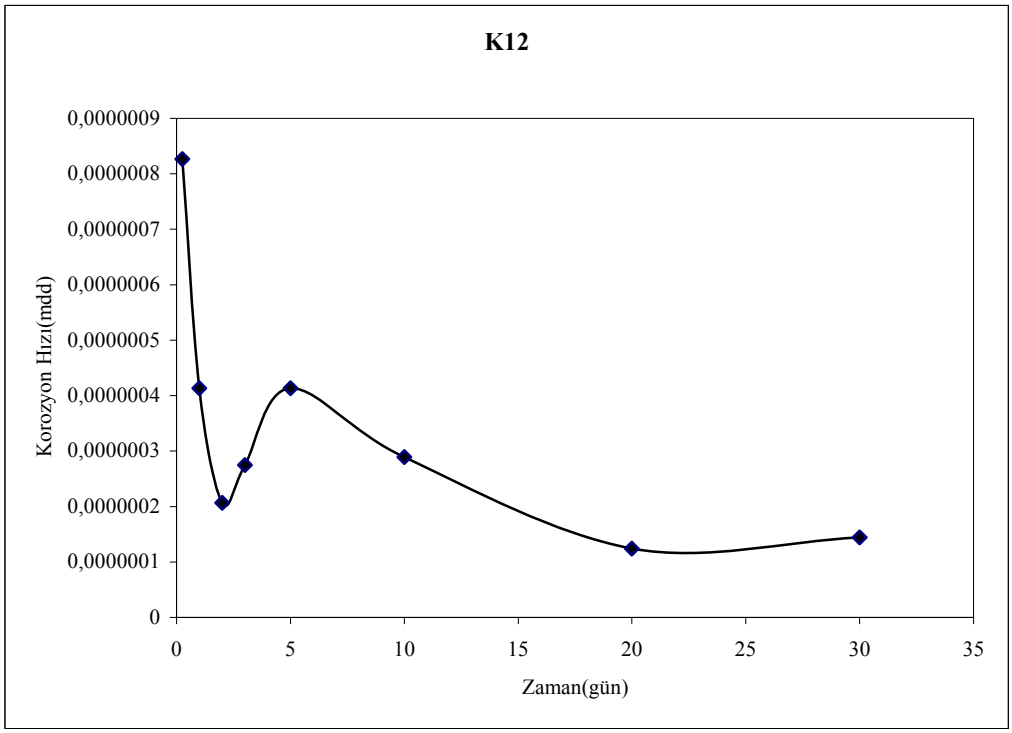
5.gün ve 10.günde oksit tabakasının noktasal olarak bozulmasıyla bu değer küçük miktarda artış göstermiştir. 5.günde bu değerin$3.3x10^{-7}$ mdd ve 10.günde $3.72x10^{-7}$ mdd olduğu görülmektedir. Yüzeyde oluşan koruyucu oksit tabakası nedeniyle 20. ve 30.günde korozyon hızının düşme gösterdiği ve kararlı bir durum ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 11.41: % 3.5 NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) yağda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi(K5).

Şekil 11.42'de kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi verilmiştir. 6.saatte korozyon hızı $8.264x10^{-7}$ mdd olup 6.saatten 2.güne kadar hızlı bir korozyon hızı düşüşü görülmektedir. 2.günde korozyon hızı değeri $2.066x10^{-7}$ mdd'dir.

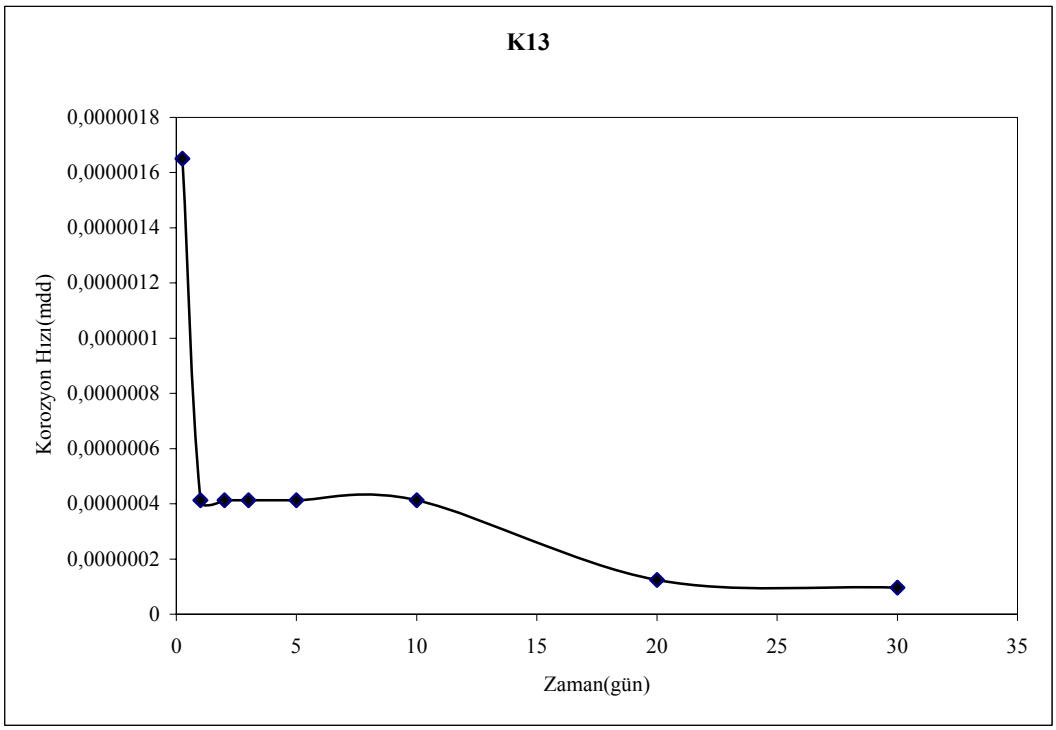
3. ve 5.günlerde oksit tabakasının bozunması sonucu korozyon hızı yükselmekte ve 5.günün sonunda $4.132x10^{-7}$ mdd'ye ulaşmaktadır. 5.günden sonra sırasıyla 10., 20. ve 30.günde yine oksit tabakasının yüzeyde oluşmasıyla korozyon hızında düşme görülmektedir. 30.günde korozyon hızı değeri $1.446x10^{-7}$ mdd olmuştur.



Şekil 11.42: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi(K12).

% 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) havada soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi Şekil 11.43'de gösterilmektedir. Buna göre 6.saatteki değeri $16.5x10^{-7}$ mdd olan korozyon hızı hızlı bir düşüşle 1.gün sonunda $4.132x10^{-7}$ mdd değerine kadar inmiştir.

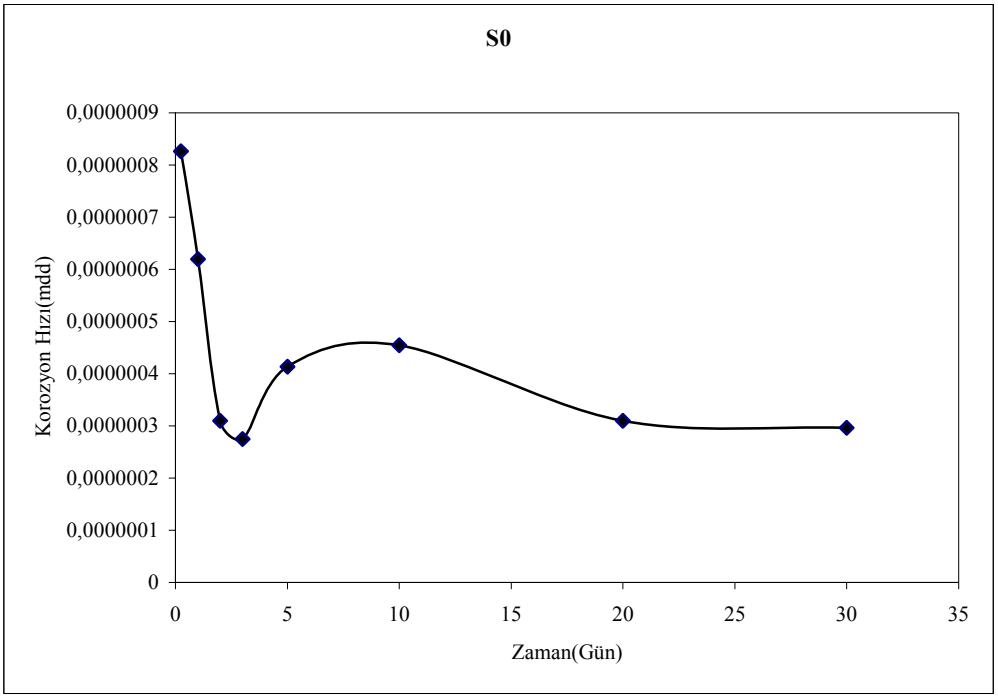
Bu hız 2., 3., 5. ve 10.günlerde metal yüzeyinde oluştuğu düşünülen kararlı oksit tabakası nedeniyle korunmuş, ilerleyen günlerde ise daha da azalarak 30.günde $9.641x10^{-8}$ mdd gibi çok küçük bir değere ulaşmıştır.



Şekil 11.43: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) havada soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi(K13).

Şekil 11.44'de % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi verilmiştir.

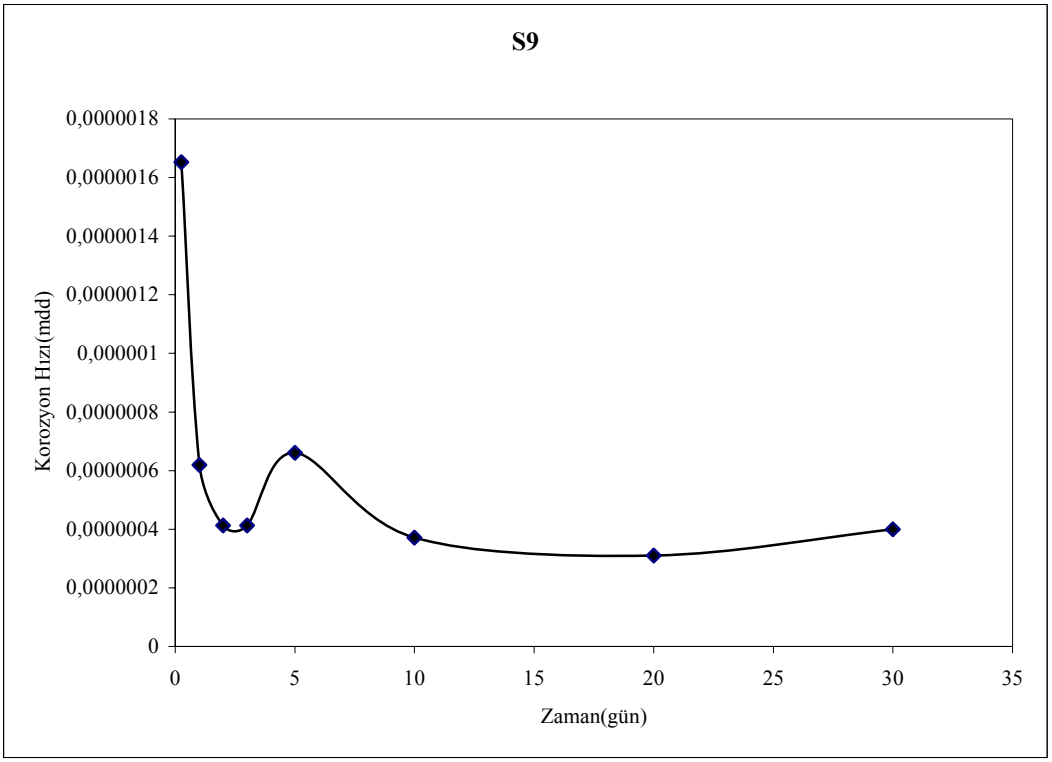
6 saate kadar $8.264x10^{-7}$ mdd değerinde olan korozyon hızı daha sonra oksit tabakasının oluşmasıyla 3. günde $2.75x10^{-7}$ mdd seviyesine inmiş, oksit tabakasının tekrar parçalanmasıyla 5.günde $4.132x10^{-7}$ mdd'ye ve 10.günde $4.545x10^{-7}$ mdd'ye yükselmiştir. 10. günden itibaren metal yüzeyinin pasifleşmesiyle 30.güne kadar gittikçe azalan korozyon hızı 30.günde $2.961x10^{-7}$ mdd olmuştur.



Şekil 11.44 : % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi(S0).

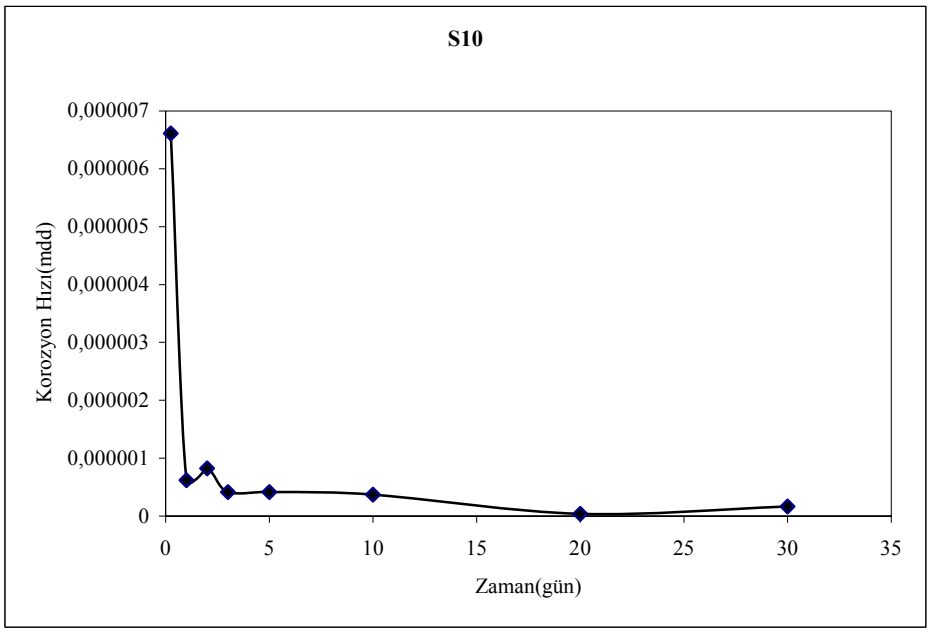
% 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi Şekil 11.45'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere 6.saatte metalin korozyon hızı $16.529x10^{-7}$ mdd değerindedir.

Oksit filminin oluşması ile bu değer 3. günde $4.132x10^{-7}$ mdd'ye düşmüşse de oksit filminin parçalanması sonucu 5.günde $6.611x10^{-7}$ mdd değerine yükselmiştir. 10.günde yüzeyde bozulan oksit filminin oluşması ile korozyon hızı azalmıştır. Bu azalma 30. güne kadar devam etmiştir. Korozyon 30. günde $3.994x10^{-7}$ mdd değerine ulaşmıştır.



Şekil 11.45: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G - X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi(S9).

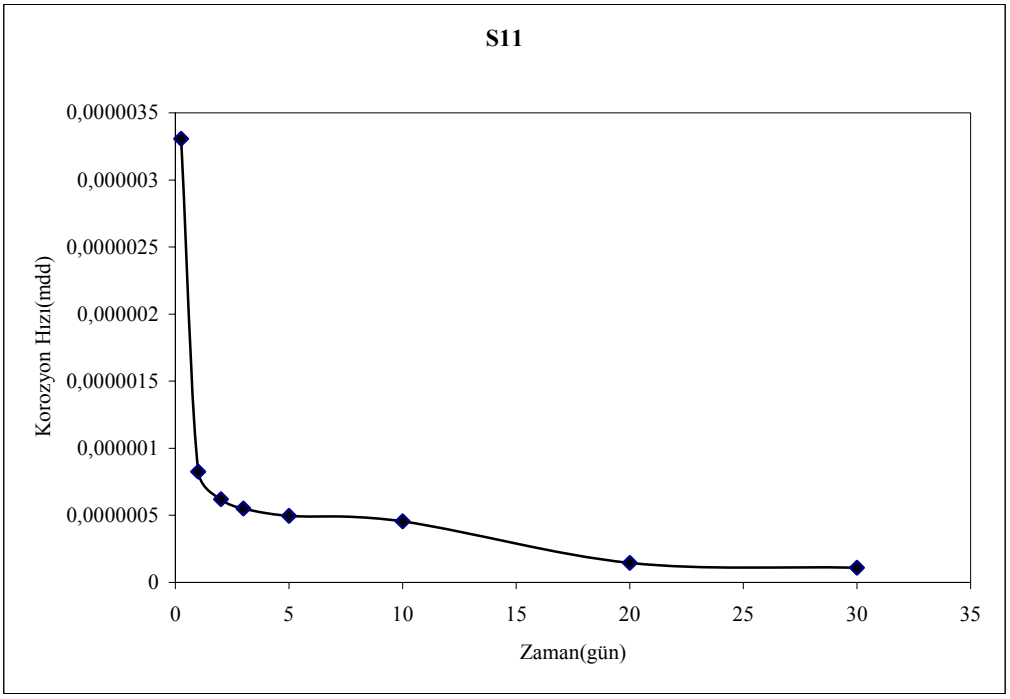
Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5 NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi Şekil 11.46'da gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde ilk 6.saatte korozyon hızı $66.11x10^{-7}$ mdd değerinde iken , oksit filminin oluşmasıyla 1.günde $6.198x10^{-7}$ mdd değerine düşmüştür. Bunu takip eden 2. günde oksit tabakasının noktasal olarak bozulmasıyla korozyon hızı artış göstermiş ve $8.264x10^{-7}$ mdd değerine yükselmiştir. 3.günde oksit tabakasının tekrar oluşmasıyla bu değerin $4.132x10^{-7}$ mdd olduğu ve 5.günde bu değeri koruduğu görülmektedir. 10.günden itibaren korozyonun azalmaya devam ettiği görülmektedir. Bu azalma 30.güne kadar devam etmiştir. Bu da yüzeyde sıkı bir koruyucu oksit filminin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 11.46: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi(S10).

Şekil 11.47'de savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi verilmiştir. Eğriden de görülebileceği üzere 6.saatte korozyon hızı $33.057x10^{-7}$ mdd değerine ulaşmıştır. 6.saatten 1.güne kadar hızlı bir korozyon hızı düşüşü görülmektedir.

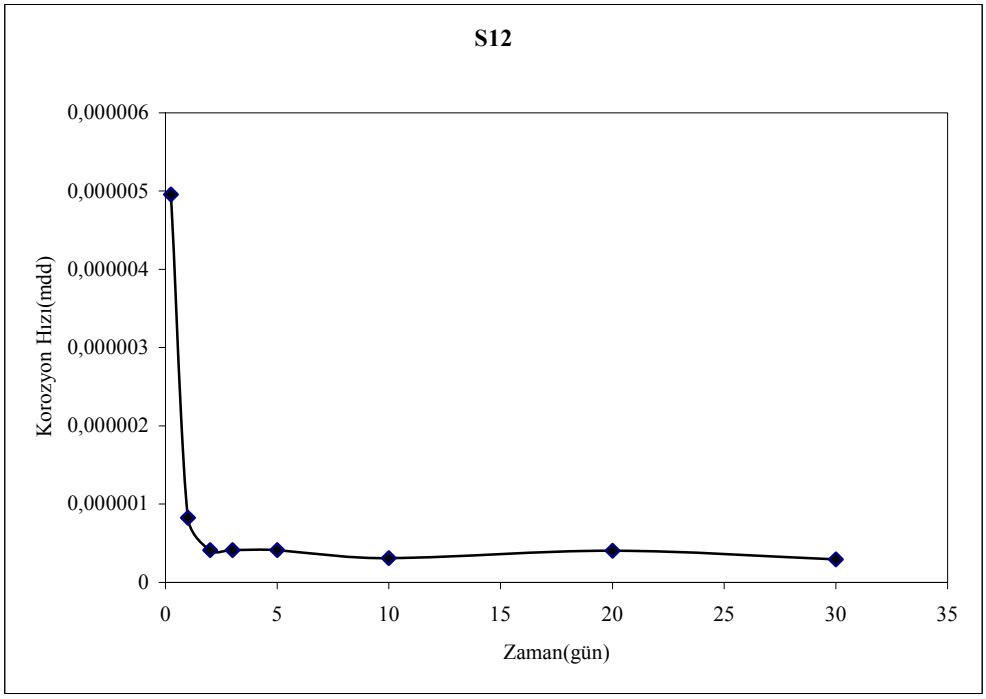
Bu seviyede korozyon hızı değeri $8.264x10^{-7}$ mdd'dir. 2., 3. ve 5.günlerde de bu düşüş sürmüş sırasıyla $6.198x10^{-7}$ mdd, $5.509x10^{-7}$ mdd ve $4.958x10^{-7}$ mdd değerlerini alımıştır. Zamanla yüzeyin metal oksit filmiyle kapanması sonucu korozyon hızı 30.güne kadar giderek azalmıştır. 30.günde $1.102x10^{-7}$ mdd değerini almıştır.



Şekil 11.47: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki korozyon hızının zamanla değişimi(S11).

% 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi Şekil 11.48'de gösterilmektedir. Buna göre 6.saatteki değeri $49.58x10^{-7}$ mdd olan korozyon hızı hızlı bir düşüşle 1.gün sonunda $8.264x10^{-7}$ mdd değerine kadar inmiştir.

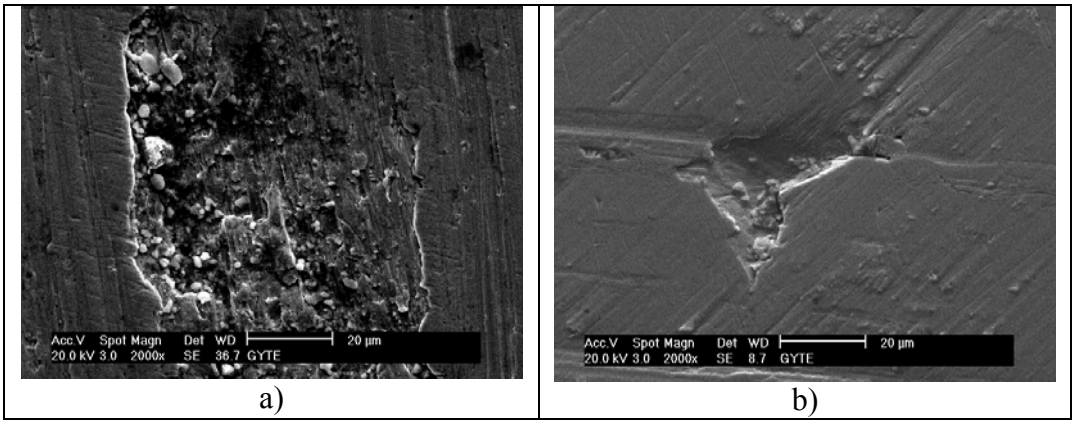
İlerleyen günlerde yüzeyde oluşan film tabakası nedeniyle korozyon hızı 30.güne kadar benzer değer aralıklarında değişmiştir. Bu durum, metal yüzeyinde çok kısa bir süre sonunda koruyucu, sıkı ve kararlı bir oksit tabakası oluşturduğunu göstermektedir. 30.gün sonunda korozyon hızı $2.961x10^{-7}$ mdd olmuştur.



Şekil 11.48: % 3.5'luk NaCl çözeltisindeki savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi(S12).

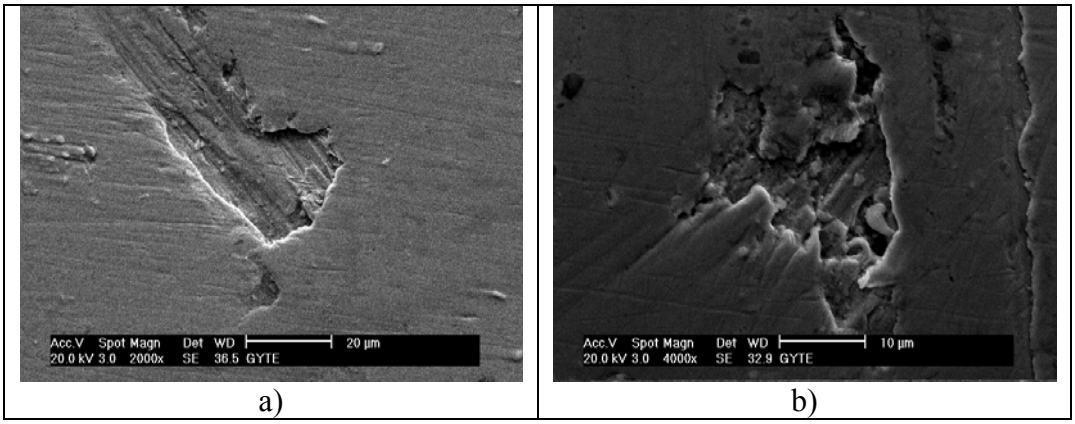
11.5.2. Kütle kaybı yöntemi ile elde edilen parçaların SEM analizleri

Kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların 1 ve 30 gün süreyle kütle kaybı yöntemi ile elde edilen SEM görüntüleri Şekil 11.49 ila 11.58'de verilmiştir.1 günlük parçaların SEM görüntülerinden de görüleceği üzere oyuklanma korozyonu az miktarda olmuştur. Fakat 30 günlük parçaların oyuklanma korozyonu daha fazla olmuştur. Pasifleşme özelliği olan metal ve alaşımlarde özellikle de paslanmaz çeliklerde oyuklanma korozyonuna sık rastlanır. Bunun en büyük nedeni Cl^- iyonlarıdır.



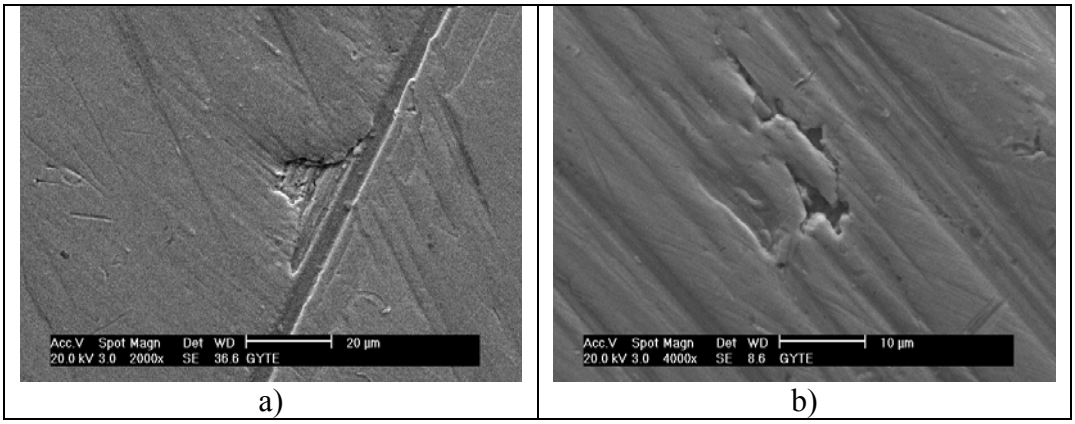
a) b)

Şekil 11.49: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(K0) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün.



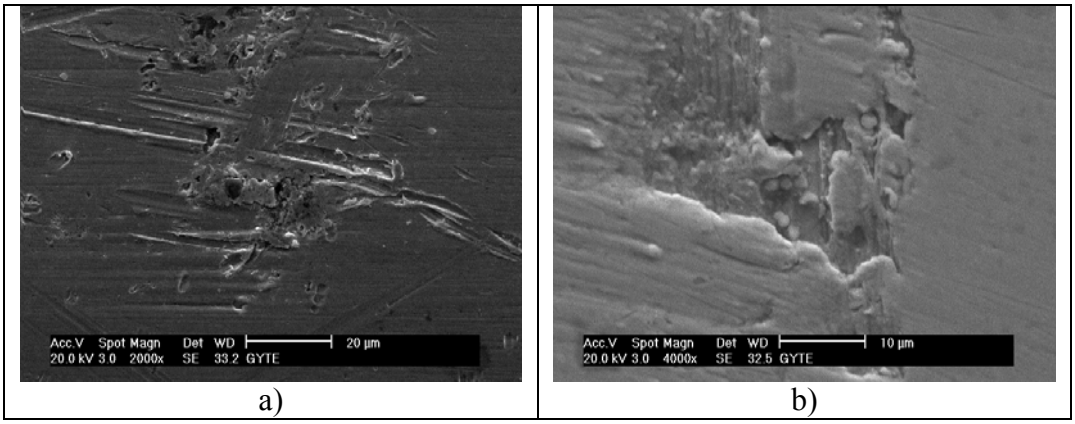
a) b)

Şekil 11.50: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) fırında soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(K1) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün.



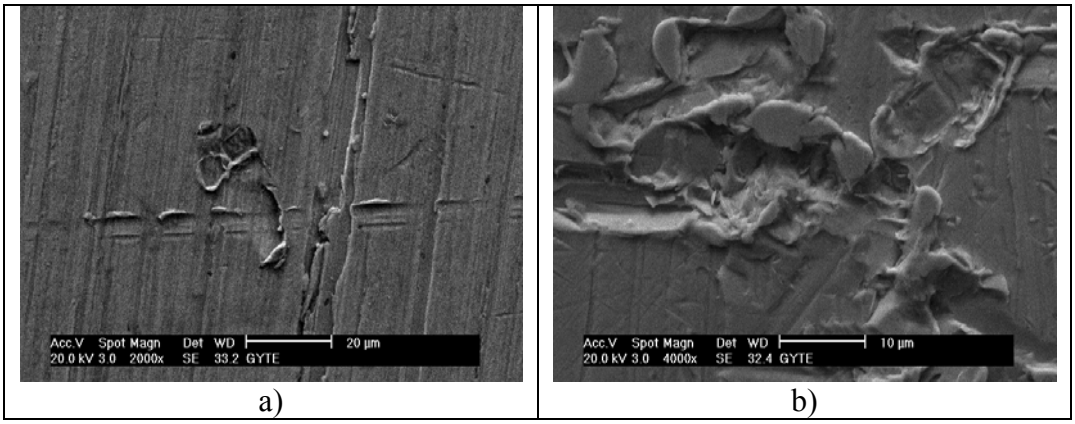
a) b)

Şekil 11.51: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) yağda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(K5) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün.



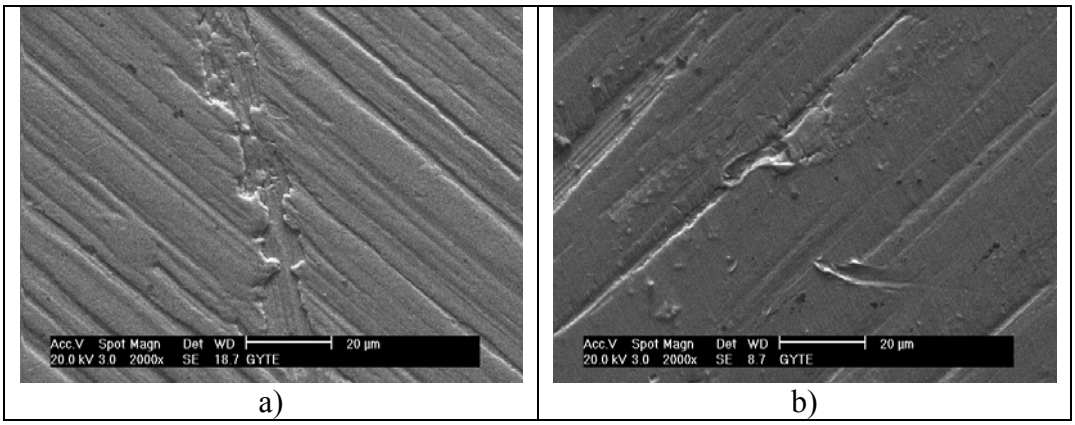
a) b)

Şekil 11.52: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(K12) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün.



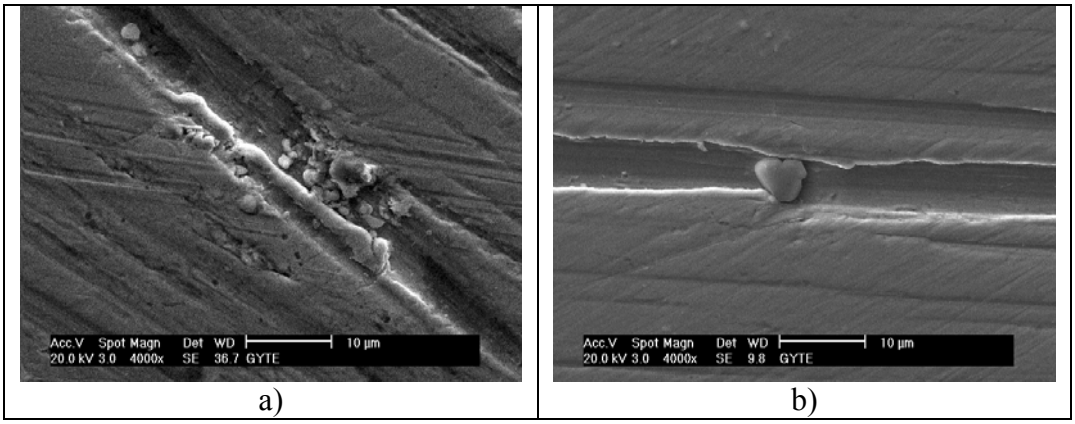
a) b)

Şekil 11.53: Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) havada soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin (K13) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün.



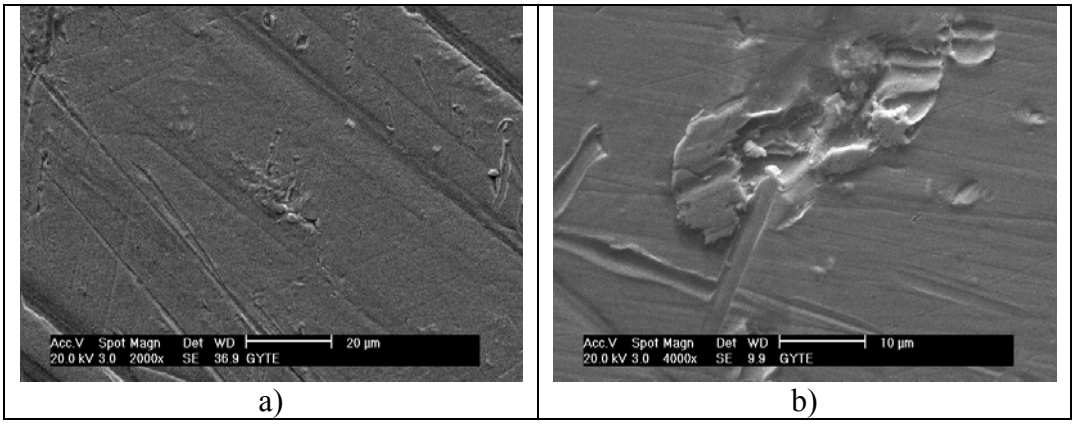
a) b)

Şekil 11.54: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve hiç ısıl işlem görmemiş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin korozyon hızının zamanla değişimi(S0) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün.



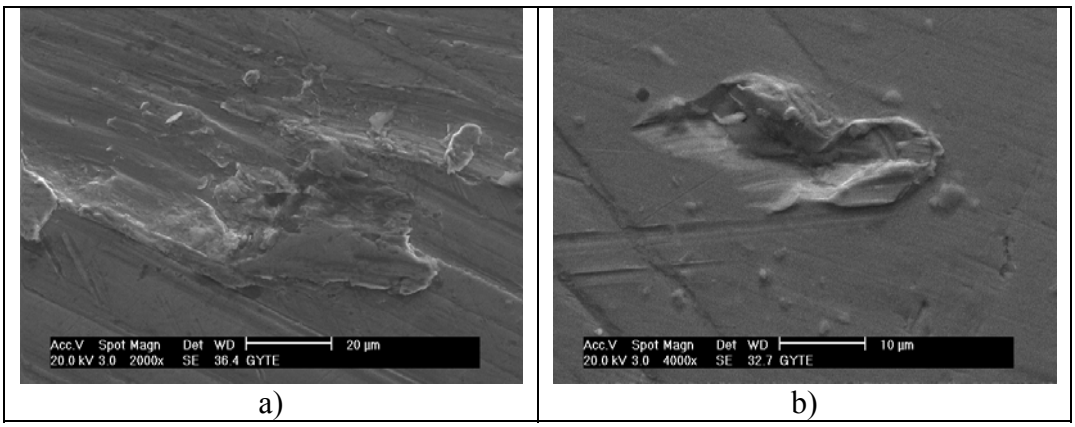
a) b)

Şekil 11.55: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin (S9) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün.



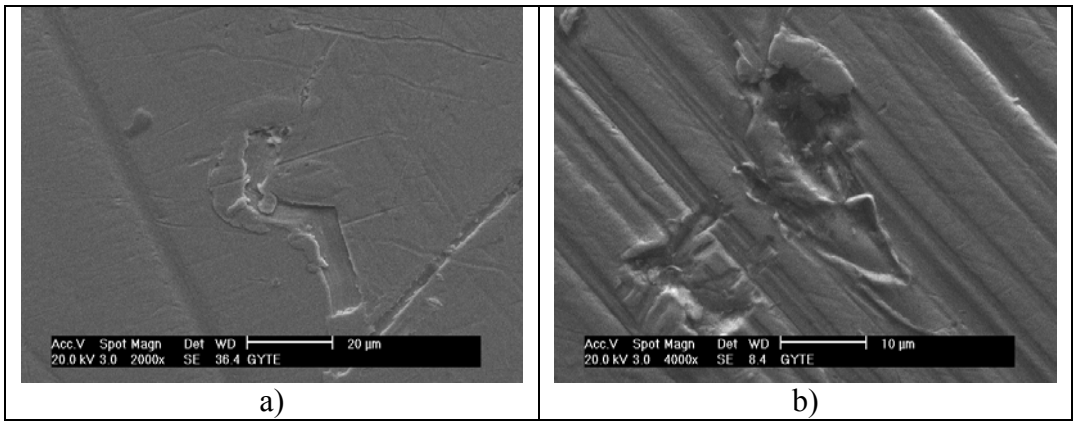
a) b)

Şekil 11.56: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1. aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(S10) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün.



a) b)

Şekil 11.57: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(S11) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün.



Şekil 11.58: Savurma döküm yöntemi ile dökülmüş ve 2. aşamaya ısıtılıp(550-650ºC) suda soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çeliğin(S12) SEM görüntüsü.a) 1 gün, b) 30 gün.

Deniz suyunda olsun asidik çözeltilerde olsun Cl^- iyonları en aktif iyonlardır. Oyuklanma (pitting) korozyonu, koruyucu oksit tabakasının noktasal olarak Cl^- iyonu ile tahrip edilmesi sonucu meydana gelir. Anodik bir bölgede metal çözünmeye başladığında, çevre yüzeylerde oksijen redüksiyonu meydana gelir. Anodik reaksiyon sonucu ortaya çıkan metal iyonları o bölgede pozitif yüklerin artmasına neden olur. Bunun sonucu olarak çözelti içindeki klorür iyonları o bölgeye doğru hareket eder. Böylece oyuk içinde metal klorür ve hidrojen iyonu konsantrasyonunda artış meydana gelir. Bu durum oyuk içinde korozyon hızının daha da artmasına neden olur. Çukur içinde anodik reaksiyonlar yürürken, çevre yüzeylerde de oksijen redüksiyonu ile katodik reaksiyon gerçekleşir[31]. Böylece elektropotansiyel tam hücre teşekkül eder ve hasar gören noktada derinleşen bir korozyon hasarı (oyuklanma) oluşur. Oyuk başlangıcı, metal yüzey kusurları(kaplama hatası, mekanik süreksizlikler, mikroyapısal faz heterojenlikleri gibi) üzerindeki lokalize olmuş alanlarda olmaktadır[37].

SONUÇLAR

Çalışmada, kum kalıba döküm ve savurma döküm yöntemiyle elde edilen G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik malzeme iki aşamalı ısıl işlemden sonra(ilk önce 1065-1120ºC'de çözeltiye alma tavlaması ve sonra 550-650 ºC'de stabilize etme işlemi) çeşitli soğutma tiplerinde(hava, su, yağ ve fırın) soğutulmuşlardır. Daha sonra her bir parça çekme deneyine tabi tutulmuştur. Isıl işlem görmemiş parçalar ile çekme dayanımı en düşük ve en yüksek olan parçalar daha sonra çeşitli deneylerle incelenmiştir. Bu amaçla parçaların önce metalografik çekimleri yapılmış sonra kalıntı değerleri saptanmış ve SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Daha sonra parçaların elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan tekniklerle korozyon hızlarının belirlenmesine geçilmiştir. Elektrokimyasal teknikler olarak Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri uygulanmıştır. Elektrokimyasal olmayan teknik olarak kütle kaybı yöntemi uygulanmıştır. Son olarak kütle kaybı yöntemine ait parçaların SEM görüntüleri çekilmiştir. Sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Kum kalıba döküm ve savurma döküm G-X 10CrNiMoNb 18–10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların çekme deneyi sonuçlarına göre çekme dayanımı ve akma sınırlarının savurma dökümde daha iyi olduğunu görmekteyiz. Ayrıca sertlik değerleri yine savurma dökümde yüksek olup % kopma uzamaları her iki tip parçada değişkenlik göstermiştir.

- Parçaların metalografik çekimlerine göre kum kalıba döküm parçaların tane yapısının savurma döküm parçalara göre daha iri oldukları görülmüştür.

- G-X 10CrNiMoNb 18–10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların kalıntı miktarları kum kalıba döküm parçalarda savurma döküm parçalara kıyasla daha fazladır.

- Parçaların SEM-EDX analizlerinde kum kalıba döküm yapılarda niyobyum karbürlerin(MC tipi) yanında az miktarda krom karbürlerin($M_{23}C_6$ tipi) oluştuğu görülmektedir.

- % 3.5 NaCl çözeltisinde incelenen parçaların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerine göre kum kalıba döküm ve savurma döküm ile elde edilen ostenitik paslanmaz çeliğin akım yoğunlukları arasında(K0 parçası hariç) belirgin bir farklılık yoktur. Yani farklı ortamlardaki dökümler ostenitik paslanmaz çeliğin korozyonunda belirgin bir değişim göstermemiştir. Bununla beraber en düşük korozyon akım yoğunluğuna sahip olan K13(Kum kalıba döküm yöntemi ile dökülmüş ve 1.aşamaya ısıtılıp(1065-1120ºC) havada soğutulmuş G-X 10CrNiMoNb 18-10 ostenitik paslanmaz çelik) parçasıdır. Bu da düşük korozyon hızı anlamına gelmektedir. Çukur potansiyellerinin ise birbirine yakın olduğu görülmüştür. Korozyon potansiyellerine bakıldığında savurma döküm parçalar daha soy değerlere kaymıştır. Pasiflik akım yoğunluklarının savurma döküm ve kum kalıba döküm parçaların korozyon akım yoğunlukları ile paralellik gösterdiği görülmüştür. Savurma döküm parçalar geniş pasiflik potansiyel aralıkları, kum kalıba döküm parçalarda ise dar aralıklar vermiştir.

- G-X 10CrNiMoNb 18–10 ostenitik paslanmaz çelik parçaların elektrokimyasal empedans spektroskopisi yine % 3.5 NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Nyquist eğrilerinden K13 parçasının en yüksek polarizasyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Bu da yüksek korozyon direnci anlamına gelmektedir. Ayrıca bu sonuç polarizasyon eğrilerine göre de yüksek korozyon dayanımı gösterdiğini desteklemiştir

- Belirli sürelerle(6 saat, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30 gün) % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilen kum kalıba döküm ve savurma döküm parçaların kütle kayıpları incelenerek korozyon hızları belirlenmiştir. Buna göre en düşük korozyon hızını yine K13 göstermiştir. Diğer parçaların korozyon hızları belirli değer aralıklarında değişmiştir.

- Kütle kaybı yöntemi ile korozyon hızları tayin edilen parçaların SEM çekimleri yapılmıştır. Bu çekimlere göre uzun süre çözeltide kalan parçaların daha fazla oyuklanma gösterdikleri görülmüştür. % 3.5 NaCl çözeltisindeki aktif Cl^- iyonları oyuklanmanın temel sebebidir.

KAYNAKLAR

[1] Sedriks, A.J., " Corrosion of stainless steels ", ***Office of naval research Arlington, Virginia***, 67-70, 112-120, 125-139, 198-203, 245-254, 273-293, 301-305, 330-336, (1996)

[2] ASM Handbook Volume 1, "Properties and Selection Irons, Steels, and High-Performance Alloys", ***ASM international***, The materials information society 1409-1413, (2005)

[3] Beddoes, J., Parr, J.Gordon, " İntroduction to stainless steels ", ***ASM İnternational 3rd edition,*** 203-214, (1999)

[4] ASM Handbook, Volume 15, " Casting ", " high alloy steels ", ***ASM international,*** The materials information society, 1583-1585, (1988)

[5] Sun, Y., " Yüksek krom nikelli çeliklerin aşınma davranışlarının incelenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, ***İstanbul Teknik Üniversitesi***, (2004)

[6] Subaşı, Y., " Döküm yüksek hız çeliklerinde mikroyapısal karakterizasyon; mikroyapı-mekanik özellikler ilişkisinin belirlenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***,İzmit, (2006)

[7] Lula, R.A., "Stainless steel", ***American society for metals***, Metalspark ohio 62-63, (1986)

[8] Peckner, D., Bernstein, I.M., " Handbook of stainless steels ", ***Mcgraw-Hill Company***, 3.1-3.35, (1977)

[9] Tulgar, H.E., " Faz diyagramları ", ***İTÜ*** İstanbul, (1974)

[10] ASM Handbook, Volume 3, "Alloy phase diagrams", ***ASM international***, The materials information society, 3.43, 3.44 (1992)

[11] Çavuşoğlu, Ergin N., "Döküm Teknolojisi", ***İTÜ*** İstanbul, (1981)

[12] Çiğdem, M., " İmal usulleri ", ***Çağlayan kitabevi***, (1996)

[13] Joshi, Amit M., "Centrifugal Casting" , (B.Engg. Mechanical, A.M.I.Prod.E, A.I.E) ***Dept. of Metallurgical Engg. & Material Science,Indian Institute of Technology*** – Bombay, India

[14] Doğan, P., "Farklı sıcaklıklarda demir ve alüminyumun asidik korozyonuna sodyumdodesilbenzensulfonatın (SDBS) etkisinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İzmit, 1-23, (2004)

[15] Üneri, S., "Korozyon ve Önlenmesi", ***Korozyon Derneği-ANKARA***, 1-32 129-164, (1998)

[16] Özkazanç, H., Bingül, M., "Farklı pH ve konsantrasyonlarda EDTA içeren NaCl çözeltisi içinde alüminyum elektrodun elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi", Bitirme Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi-Kimya***, İzmit, 6-30, (2005)

[17] Özkazanç, H., "Metallerin korozyonu ve korozyondan korunma yöntemleri", Yüksek Lisans Semineri, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İzmit, 1-20, (2006)

[18] Bıdı, A., Höffer, U., " Tesisatta korozyon", ***V. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi***, 355-369, (2001)

[19] Karacif, K., "Alüminyumun Polianilin İletken Polimeri İle kaplanması, Kaplamanın Karakterizasyonu ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora tezi, ***Gazi Üniversitesi***, Ankara, 50-68 (2005)

[20] Hamdy, A.S., El-Shenawy, E., El-Bitar, T., " Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of some niobium bearing stainless steels in 3.5 % NaCl ", ***İnternational journal of electrochemical science***, 171-180, (2006)

[21] Büyüksağış, A., "Alüminyum-Bakır Alaşımlarının Korozyonuna İkili ve Üçlü Bağ İçeren Alkollerin Etkisi" Doktora Tezi, ***Ankara Üniversitesi***, 149, (2003)

[22] ASM Handbook Volume 13B, " Corrosion : Materials ", ***ASM international***, The materials information society, 547-551, (1987)

[23] Karasakal, E., "Ferritik, östenitik ve stabilize paslanmaz çeliklerin kaynak kabiliyetlerinin araştırılması ve karşılaştırmalar", Yüksek Lisans Tezi, ***Yıldız Teknik Üniversitesi***, İstanbul, (2005)

[24] Jones Russell H., " Stress-corrosion cracking: materials performance and evaluation", ***ASM international***, 94-106, (1993)

[25] Wegst, C.W., "Stahlschlüssel", ***Werlag Stahlschlüssel Wegst GMBH***, (1992)

[26] ASM Handbook, Volume 4," Heat treating ", " Heat treating of stainless steels ", ***ASM international***, The materials information society 1682-1708, (1991)

[27] ***ASTM A370***- Çelik parçalar için çekme numunesi standart ölçüleri.

[28] Geçkinli, A.Emel, " Metalografi ", ***İTÜ Kütüphanesi*** sayı:1391, 110.(1989)

[29] ***TS 3868 ISO 4967***-Çelik metalik olmayan kalıntı içeriğinin tayini-Standart diyagramlar kullanılarak uygulanan mikrografik yöntem.

[30] Soncu, M., "G-X 10CrNiMoNb 18-10 Ostenitik Paslanmaz Çeliğin Asidik Çözeltilerdeki Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi***, Kocaeli, (2008)

[31] Yalçın, H., Koç, T., "Mühendisler İçin Korozyon", ***TMMOB Kimya Mühendisleri Odası***, 2.8-6.8(1997)

[32] Odabaş, C., "Paslanmaz Çelikler", ***Eczacıbaşı-Lincoln Elektrik***, 2, (2002)

[33] Ersümer, A., "Çelik Döküm", ***İstanbul Teknik Üniversitesi***, 61-80, (1973)

[34] ***ASTM A351/A351M-00***- Standard Specification for Castings, Austenitic, Austenitic-Ferritic (Duplex), for Pressure-Containing Parts

[35] Weissbach, W.,"Malzeme Bilgisi ve Muayenesi", ***Birsen Kitabevi***, 28, (1993)

[36] İnem, B., Karacif, K., "Düşük Karbonlu Bir Çeliğin Kaynağında Termomekanik İşlemin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi", ***Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.***, Cilt 16, No 1, 1-8, (2001)

[37] Perez, N., "Electrochemistry and Corrosion Science", ***Kluwer Academic Publishers***, 16 (2004)

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Akşehir'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1989 yılında Deniz Lisesi'ne girdi. 1993 yılında Deniz Lisesi'ni, 1997 yılında Deniz Harp Okulu'nu bitirdi. 1997–2000 yılları arasında Donanma Komutanlığı Harp Filosu gemilerinden TCG Muavenet'te çeşitli branşlarda görev yaptı. 2000–2003 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2003–2008 yılları arasında Gölcük Tersanesi Komutanlığı'nda Döküm ve Model fabrikası müdürlüğü yaptı. Halen Gölcük Tersanesi Komutanlığı Plan Keşif Dizayn Müdürlüğü Dizayn Baş Mühendisliği Makine Dizayn Şube Müdürlüğü Ana Tahrik Sistem Kısım Amiri olarak görev yapmaktadır. Evli ve Levent Ege adında bir oğlu vardır.