T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİFT FAZLI PASLANMAZ ÇELİKLERDE ISIL ÇEVRİMLERİN KOROZYON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Moğoltay URAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Alptekin KISASÖZ

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Burçin ÖZBAY KISASÖZ

Haziran, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİFT FAZLI PASLANMAZ ÇELİKLERDE ISIL ÇEVRİMLERİN KOROZYON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Moğoltay URAL tarafından hazırlanan tez çalışması 23.06.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Alptekin KISASÖZ Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Dr. Öğr. Üyesi Burçin ÖZBAY KISASÖZ Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Alptekin KISASÖZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Kerem Altuğ GÜLER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Gökhan ÖZER, Üye
Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Alptekin KISASÖZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Çift Fazlı Paslanmaz Çeliklerde Isıl Çevrimlerin Korozyon Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Mehmet Moğoltay URAL

İmza

Aileme

ve

eşime

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin başlamasından tamamlanmasına kadar tüm süreçlerde destek olan ve yol gösteren, aynı zamanda tez çalışması kapsamında bilgi ve tecrübeleri ile adeta ilham kaynağı olan değerli hocam Doç. Dr. Alptekin KISASÖZ'e; tez çalışması sürecinde ve iş hayatım boyunca her zaman beni destekleyen ve tecrübelerini esirgemeyen sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Burçin ÖZBAY KISASÖZ'e; deneysel çalışmalarda ve tüm ihtiyaç anlarındaki desteği için iş arkadaşım, kardeşim İbrahim Tütük'e; laboratuvar altyapı ve imkanları ile bu çalışmanın gerçekleşmesine imkan sağlayan ALUTEAM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda eğitimim, başarılarım ve kişisel gelişimimde, anlayış ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyip bu güne gelmemi sağlayan anne ve babama sonsuz şükranlarımı sunarım.

Son olarak benimle bu yolcuğa çıkarak her zaman yanımda olduğu ve desteğini bir an olsun esirgemeyerek, beni dünyanın en şanslı insanı haline getiren sevgili eşime teşekkür ederim.

Mehmet Moğoltay URAL

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR iv
SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3
2 PASLANMAZ ÇELİKLER 4
2.1 Paslanmaz Çeliklerin Sınıflandırılması 5
2.1.1 Ferritik Paslanmaz Çelikler 5
2.1.2 Östenitik Paslanmaz Çelikler 6
2.1.3 Martenzitik Paslanmaz Çelikler 6
2.1.4 Çökelmeyle Sertleşebilen Paslanmaz Çelikler 7
3 DUBLEKS PASLANMAZ ÇELİKLER 9
3.1 Dubleks Paslanmaz Çeliklerin Tarihsel Gelişimi 9
3.2 Dubleks Paslanmaz Çeliklerin Sınıflandırılması 12
3.3 Dubleks Paslanmaz Çeliklerin Kullanım Alanları 14
3.4 Alaşım Elementleri 17
3.4.1 Krom (Cr) 17
3.4.2 Molibden (Mo) 18
3.4.3 Nikel (Ni) 19
3.4.4 Azot (N) 20
3.4.5 Mangan (Mn) 20
3.4.6 Bakır (Cu) 20
3.4.7 Tungsten (W) 21
3.4.8 Silisyum (Si) 21
3.4.9 Karbon (C), Kükürt (S) ve Fosfor (P) 21
3.5 Mikroyapı 21

3.6 İkincil Fazlar 23
3.6.1 α' Fazı 25
3.6.2 İkincil Östenit (γ_2) 26
3.6.3 Sigma (σ) 26
3.6.4 Chi (χ) 27
3.6.5 Laves (R) ve π 28
3.6.6 Nitrütler (Cr_2N ve CrN) 28
3.6.7 Karbürler ($M_{23}C_6$ ve M_7C_3) 29
3.7 Fiziksel ve Mekanik Özellikler 29
3.7.1 Çekme Karakteristiği 29
3.7.2 Sertlik 30
3.8 Korozyon Özellikleri 30
3.8.1 Oyuklanma Korozyonu 31
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 34
4.1 Isıl İşlem Deneyleri 35
4.2 Numune Hazırlama ve Mikroyapı İncelemesi 36
4.3 Korozyon Deneyleri 38
4.4 Sertlik Deneyleri 39
5 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 40
5.1 Mikroyapı İncelemeleri 40
5.2 Korozyon Deneyleri 68
5.3 Sertlik Testi 75
6 SONUÇLAR VE ÖNERİLER 79
KAYNAKÇA 82
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 86

SİMGE LİSTESİ

$R_{p0,2}$	Akma Dayanımı
α’	Alfa Üstü
χ	Chi
R_m	Çekme Dayanımı
δ	Ferrit
γ_2	İkincil Östenit
π	Pi
R	Laves
γ	Östenit
σ	Sigma

KISALTMA LİSTESİ

AISI	Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
AOD	Argon Oksijen Dekarbürizasyonu
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
CPT	Kritik Oyuklanma Sıcaklığı
DSS	Dubleks Paslanmaz Çelik
HAZ	Isıdan Etkilenmiş Bölge
HMK	Hacim Merkezli Kübik
OCP	Açık Devre Potansiyeli
PRE_N	Oyuklanma Korozyon Direnci Eşdeğeri (N)
PRE_W	Oyuklanma Korozyon Direnci Eşdeğeri (W)
SCC	Gerilmeli Korozyon Çatlağı
SDSS	Süper Dubleks Paslanmaz Çelik
TCP	Topolojik Olarak Kapalı Fazlar
TTT	Zaman Sıcaklık Dönüşüm
UNS	Birleşik Numaralandırma Sistemi
VOD	Vakum Oksijen Dekarbürizasyonu
YMK	Yüzey Merkezli Kübik

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Yıllara göre çelikhane paslanmaz çelik üretimi [9]. 5

Şekil 3.1 Fe-Cr-Ni üçlü faz diyagramı kesiti [14] 10

Şekil 3.2 Farklı paslanmaz çelik türlerinin payları [17]. 15

Şekil 3.3 (a) Süper dubleks alaşımı tuzlu su pompası (b) Tuzlu su manifold [21] 15

Şekil 3.4 Paslanmaz çeliklerin sektörel kullanım oranları [22]. 16

Şekil 3.5 Alaşım elementlerinin anodic polarizasyon eğrisi üzerindeki etkileri [26] 18

Şekil 3.6 Alaşım elementlerinin çökelti oluşumu üzerindeki etkileri [27] 19

Şekil 3.7 Dubleks paslanmaz çeliklere ait mikroyapılar, (a) sıcak haddelenmiş levha, (b) döküm [19]. 22

Şekil 3.8 Bazı dubleks paslanmaz çelik alaşımları için sıcaklıkla ferrit içeriğindeki değişim [26]. 23

Şekil 3.9 %70 Fe içeren dubleks paslanmaz çeliğe ait faz diyagramı [33]. 24

Şekil 3.10 EN 1.4462 alaşıma ait TTT diyagramı [34]. 25

Şekil 3.11 Farklı alaşımlardaki paslanmaz çeliklerde sigma (σ) fazı TTT diyagramları [38]. 27

Şekil 3.12 Sigma ve Chi fazlarının oluşum ve gelişiminin şematik gösterimi [39]. 28

Şekil 3.13 3,5% NaCl (deniz suyu) ortamında bazı dubleks paslanmaz çeliklerin CPT verileri ve PREN değerleri arasındaki ilişki [19]. 33

Şekil 4.1 Numunelere uygulanan ısıl işlemler 35

Şekil 4.2 800°C'de gerçekleştirilen 30 dk'lık çevrim numunelerine ait ısıl işlemin şematik gösterimi. 36

Şekil 4.3 Elektrokimyasal dağlama sistemi 37

Şekil 4.4 Korozyon deneyi hücresi 39

Şekil 5.1 2205 (a) ve 2507 (b) alaşımlarına ait ısıl işlemsiz mikroyapı görüntüleri (1000x). 40

Şekil 5.2 600 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile 15,30 ve 60 dk çevrimler sonucu elde edilen mikroyapılar (1000x). 41

Şekil 5.3 2205 alaşımına ait 600 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c). 42

Şekil 5.4 2507 alaşımına ait 600 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c). 43

Şekil 5.5 2507 alaşımına ait 600 °C'de çökelti oranları 44

Şekil 5.6 600 °C sıcaklıkta ısıl işlem ardından ferrit-östenit faz dengesi.....44

Şekil 5.7 700 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile 15,30 ve 60 dk çevrimler sonucu elde edilen mikroyapılar (1000x).....45

Şekil 5.8 2205 alaşımına ait 700 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).....46

Şekil 5.9 2507 alaşımına ait 700 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).....47

Şekil 5.10 2507 ve 2205 alaşımlarına ait 700 °C'de çökelti oranları.....47

Şekil 5.11 700 °C sıcaklıkta ısıl işlem ardından ferrit-östenit faz dengesi.....48

Şekil 5.12 2507 alaşımı 700 °C de 60 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi49

Şekil 5.13 800 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile 15,30 ve 60 dk çevrimler sonucu elde edilen mikroyapılar (1000x).....50

Şekil 5.14 2205 alaşımına ait 800 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).....51

Şekil 5.15 2507 alaşımına ait 800 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).....52

Şekil 5.16 2507 ve 2205 alaşımınlarına ait 800 °C'de çökelti oranları.....53

Şekil 5.17 800 °C sıcaklıkta ısıl işlem ardından ferrit-östenit faz dengesi.....53

Şekil 5.18 2205 alaşımı 800 °C de 15 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi54

Şekil 5.19 2205 alaşımı 800 °C de 30 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi55

Şekil 5.20 2205 alaşımı 800 °C de 60 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi56

Şekil 5.21 2205 alaşımına ait 800 °C de 15 (a) ve 30 dk'lık (b) çevrim numunelerine ait EDS-haritalama analizi.....57

Şekil 5.22 900 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile 15,30 ve 60 dk çevrimler sonucu elde edilen mikroyapılar (1000x).....58

Şekil 5.23 2205 alaşımına ait 900 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).....59

Şekil 5.24 2507 alaşımına ait 900 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).....60

Şekil 5.25 2507 ve 2205 alaşımınlarına ait 900 °C'de çökelti oranları.....61

Şekil 5.26 900 °C sıcaklıkta ısıl işlem ardından ferrit-östenit faz dengesi.....61

Şekil 5.27 2205 alaşımı 900 °C de 15 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi. 62

Şekil 5.28 2507 alaşımı 900 °C de 15 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi. 63

Şekil 5.29 2205 alaşımı 900 °C de 60 dk'lık çevrim numunesine ait EDS-haritalama analizi. 64

Şekil 5.30 2507 alaşımı 900 °C de 30 dk'lık çevrim numunesine ait EDS-haritalama analizi. 65

Şekil 5.31 2507 alaşımı 900 °C'de 30 dk'lık çevrim numunesi ait EDS çizgi analizi 66

Şekil 5.32 2205 alaşımı 900 °C'de 15 dk'lık çevrim numunesi ait EDS çizgi analizi. 67

Şekil 5.33 2205 alaşımına ait 600 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ardından gerçekleştirilen korozyon deneyleri. a) Nyquist, b) Bode ve c) potansiyodinamik polarizasyon diyagramları. 69

Şekil 5.34 2205 alaşımına ait 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ardından gerçekleştirilen korozyon deneyleri. a) Nyquist, b) Bode ve c) potansiyodinamik polarizasyon diyagramları. 70

Şekil 5.35 2205 alaşımına ait 900 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ardından gerçekleştirilen korozyon deneyleri. a) Nyquist, b) Bode ve c) potansiyodinamik polarizasyon diyagramları. 71

Şekil 5.36 2507 alaşımına ait 700 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ardından gerçekleştirilen korozyon deneyleri. a) Nyquist, b) Bode ve c) potansiyodinamik polarizasyon diyagramları. 73

Şekil 5.37 2507 alaşımına ait 900 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ardından gerçekleştirilen korozyon deneyleri. a) Nyquist, b) Bode ve c) potansiyodinamik polarizasyon diyagramları. 74

Şekil 5.38 700 °C ısıl çevrim numunelerine ait sertlik değerleri..... 76

Şekil 5.39 800 °C ısıl çevrim numunelerine ait sertlik değerleri..... 77

Şekil 5.40 900 °C ısıl çevrim numunelerine ait sertlik değerleri..... 78

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Dubleks paslanmaz çeliklerin % ağırlık cinsinden kimysal bileşimi [19] 12

Tablo 3.2 Farklı çelik kalitelerine ait $PRE_{N/W}$ değerleri [2]. 13

Tablo 3.3 Paslanmaz çeliklerde oluşan ikincil fazlar ve özellikleri [19]. 25

Tablo 3.4 Dubleks Paslanmaz çeliklere ait oda sıcaklığında çekme ve sertlik özellikleri [19]. 30

Tablo 3.5 Alaşım elementlerinin oyuklanma korozyonuna etkisi [45]. 32

Tablo 4.1 EN 1.4462 ve EN 1.4410 alaşımları kimyasal bileşimleri (% ağırlık) . 34

ÖZET

Çift Fazlı Paslanmaz Çeliklerde Isıl Çevrimlerin Korozyon Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Mehmet Moğoltay URAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Alptekin KISASÖZ

Eş-Danışman: Dr. Burçin Özbay KISASÖZ

Çift fazlı paslanmaz çelikler; mikroyapılarında yaklaşık olarak yarı-yarıya ferrit ve östenit fazları bulundururlar. Ferrit fazı mekanik dayanım ve gerilmeli korozyon çatlağına karşı dayanımı sağlarken, östenit fazı süneklik ve genel korozyon dayanımını sağlar. Bu özellikleri sayesinde petrokimya endüstrileri, denizcilik uygulamaları ve nükleer sanayii gibi çeşitli alanlarda kullanılırlar. Yapıda bulunan çift faz ile üstün özelliklere sahip malzemeler olsalar da 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara maruz kaldıklarında sigma (σ) gibi çeşitli ikincil fazların çökelmesi nedeniyle alaşım elementlerinin dengesi değişebilir. Sigma fazı tipik olarak yüksek oranda Cr ve Mo içerir. Sigma fazı oluşumu malzemenin tokluğunda, korozyon direncinde ve kaynaklanabilirliğinde ciddi bozulmaya yol açabilir. Bu çalışmada iki farklı çift fazlı paslanmaz çelik türü olan AISI 2205 ve AISI 2507 alaşımlarının farklı sıcaklıkta ve çevrimlerde maruz kalabileceği ısıl şartların mikroyapı ve korozyon dayanımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu iki farklı kompozisyona sahip çift fazlı paslanmaz çeliklere 15, 30 ve 60 dk'lık çevrim süreleri 600 °C, 700 °C, 800 °C ve 900 °C sıcaklıklarda uygulanmıştır. Bu ısıl çevrimlerin bir sonucu

olarak çift fazlı paslanmaz çeliklerin mikroyapısındaki ferrit (δ) ve östenit (γ) fazlarının dengesinde değişim gözlemlenmiştir. Bu değişim sigma fazının oluşması ve büyümesine bağlı olarak ferrit fazındaki azalma olarak tanımlanmıştır. Ayrıca faz dengesindeki bozulmanın yükselen sıcaklık ve çevrim süreleri ile arttığı saptanmıştır. Bununla birlikte daha yüksek oranda oluştuğu gözlenen sigma fazının malzemenin korozyon dayanımını büyük oranda düşürdüğü, sertlik gibi mekanik özellikleri de olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: çift fazlı paslanmaz çelikler, termal çevrim, sigma fazı, korozyon.

ABSTRACT

Investigation of the Effect of Thermal Cycles on Corrosion Properties in Dual Phase Stainless Steels

Mehmet Moğoltay URAL

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alptekin KISASÖZ

Co-supervisor: Assist. Prof. Dr. Burçin ÖZBAY KISASÖZ

Duplex stainless steels (DSSs) contain an equal amount of ferrite and austenite phases in the microstructure. The ferrite phase provides mechanical strength and resistance to pitting corrosion, while the austenite phase provides ductility and general corrosion resistance. The DSSs are used in various fields such as petrochemical industries, marine applications, and the nuclear industry due to the combined properties of ferrite and austenite phases. Although these superior properties, the precipitation of the secondary phases like sigma, carbides and nitrides may deteriorate the mechanical properties and corrosion resistance. The sigma phase precipitates between the 600 °C and 1000 °C temperature range owing to the higher amounts of chromium and molybdenum. In this study, the effect of thermal conditions on the microstructure of two different types of dual-phase stainless steel, AISI 2205 and AISI 2507, at different temperatures and cycles was investigated. Cycle times of 15, 30 and 60 minutes were applied to these two-phase stainless steels with two different compositions at temperatures of 600 °C, 700 °C, 800 °C and 900 °C. As a result of these thermal cycles, a change was observed in the balance of ferrite (δ) and austenite (γ) phases in the microstructure of dual-phase

stainless steels. This change was defined as the decrease in the ferrite phase due to the formation and growth of the sigma phase. In addition, it was determined that the deterioration in phase balance increased with increasing temperature and cycle times. However, it has been observed that the sigma phase, which is observed to occur at a higher rate, reduces the corrosion resistance of the material and adversely affects mechanical properties such as hardness.

Keywords: Duplex stainless steels, thermal cycle, sigma phase, corrosion.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dubleks bir mikroyapının keşfi ilk olarak 1927'de Bain ve Griffiths tarafından yapılmıştır. Ancak bu yapıya sahip DSS alaşımlarının ticari olarak kullanımı ancak 1930'larda mümkün olmuştur. Bu malzemelerin ticarileşmesinde, östenitik çeliklere göre daha yüksek mekanik dayanım ve üstün korozyon dirençleri önemli rol oynarken düşük Ni içeriği ile ekonomik olarak daha ulaşılabilir olması da kullanımının yaygınlaşmasındaki etkili faktörlerden biridir [1].

Dubleks paslanmaz çelikler (DSS), mikroyapısında neredeyse yarı yarıya östenit ve ferrit fazları bulunduran ve %13'ten fazla Cr içeren çelik ailesi olarak tanımlanırlar. Yapılarında bulunan ferrit (δ), iyi kaynaklanabilirlik ve korozyon çatlağına karşı dayanımı malzemeye kazandırırken, östenit (γ) genel korozyon dayanımı ve tokluk sağlar. Bu özellikleri ile birçok denizcilik ve petrokimya uygulamasında tercih edilen malzemelerden olmuşlardır [2].

Çift fazlı paslanmaz çelikler sahip oldukları bu üstün özelliklerin yanı sıra 600-1000 °C arasında sıcaklıklara maruz kaldıklarında Cr nitrür çökelmesi, Cr karbür çökelmesi ve sigma fazı oluşumu gibi bazı faz dönüşümleri meydana gelebilir. Bu tür bileşiklerin oluşumu hem korozyon direncinde hem de kırılma tokluğunda kayba yol açar.

Üretim süreçlerinin dikkatli bir şekilde kontrol edilmemesi halinde öncelikle δ/γ ara yüzeyinde olmak üzere ferrit fazının içerisinde de karbürler, nitrürler ve intermetalik fazlar görülebilir. Özellikle tane sınırlarında hızlı oluşum kinetiğine sahip sigma fazı ve karbürlerin varlığı çift fazlı paslanmaz çeliklerin tokluk ve korozyon direncini olumsuz etkilediği fark edilmiştir [3]

Aynı zamanda malzemeye uygulanacak ısıl işlem sıcaklıkları, süreleri ve buna bağlı olarak soğuma koşulları mikroyapıdaki birincil ve ikincil fazları direkt olarak etkilemektedir. Bu işlemlerin ardından ferrit-östenit faz oranı ve oluşabilecek ikincil fazlar takip edilmeli ve işlem koşulları buna göre tasarlanmalıdır [4].

Sigma fazı, Fe ve Cr sisteminde manyetik olmayan bir intermetaliktir. Çeliğin uzamasının yanı sıra tokluğunu da azaltırken sertliği artıran birim hücre başına 32 atom içeren tetragonal kristalografik yapıya sahiptir. Chi fazı, topolojik olarak kapalı (TCP) fazlara aittir ve Fe36Cr12Mo10'dan Fe36Cr12Mo3Ti7'ye uzanan geniş bir stokiyometri aralığı ile Fe, Cr ve Mo içeren üçlü bir bileşik olarak çökelir. Chi ve sigma fazı genellikle aynı anda bulunur, bu nedenle bunların darbe özellikleri ve korozyon direnci üzerindeki bireysel etkilerini incelemek zordur [5].

İzotermal ısıl işlemler sırasında Chi fazı, her zaman östenit/ferrit sınırlarında çökelen ilk intermetalik fazdır: sigma fazı daha sonra ortaya çıkar ve kademeli olarak chi fazının yerini alır. Erken aşamalarda, intermetalik fazlar oluşum kinetiği, büyümenin tane sınırları difüzyonu tarafından desteklendiğini öne süren Avrami tipi bir yasayı takip eder [6].

1.2 Tezin Amacı

AISI 2205 ve AISI 2507 alaşımları dubleks ve süper dubleks paslanmaz çelik olarak adlandırılmakta ve bu çift fazlı paslanmaz çelikler yapılarında bulunan östenit ve ferrit fazlarının kendilerine kazandırdıkları avantajlı özellikler ile diğer paslanmaz çelik türlerinin beklentiyi karşılayamadığı ve uygulanmasının kısıtlı olduğu birçok alanda etkin olarak kullanılabilmektedir. Beklenen özellikler arasında ilk sırada malzemenin aynı anda iyi mekanik özelliklere sahip olurken korozyon direncinin de yüksek olması yer alır. Çift fazlı paslanmaz çelikler bu talebi yüksek oranda karşılamakta ve bu nedenle birçok kritik uygulamada kendine yer bulabilmektedir.

Bu malzemelerin yaygın kullanımı birçok farklı çalışma ortamında üstün özelliklere sahip olmasını zorunlu kılar ve bu özellikleri çalışma ömrü boyunca koruması beklenir. Ancak malzemenin bu özellikleri çalışma ortamında maruz kaldığı ısı girdileri ve soğuma şartlarına bağlı olarak zamanla değişebilir. Örneğin petrokimya endüstrileri gibi bazı çalışma ortamları, malzeme üzerine sistemin tasarımına bağlı olarak belirli periyotlar ile yüksek ısıl girdiler sağlayabilir.

Sağlanan ısıl girdiler, oluşabilecek soğuma koşullarına göre mikroyapıda ikincil fazların (σ ve χ) oluşmasına ve östenit-ferrit faz dengesinin bozulmasına sebep olabilir. Bu intermetalik sert fazların oluşması malzemenin mekanik ve korozyon

özelliklerini olumsuz etkileyip çalışma ortamında istenen performansı kullanım ömrü boyunca sağlayamaması ile sonuçlanabilir.

Bu tez çalışması kapsamında AISI 2205 ve AISI 2507 dubleks paslanmaz çelik alaşımlarının farklı sıcaklıklardaki ısıl çevrimlerinin mekanik ve korozyon özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla numunelere 600-900 °C sıcaklık aralığında 15, 30 ve 60 dk'lık çevrim süreleri ile ısıl işlem uygulanacaktır.

Her numunenin toplam ısıl işlem süresi olarak 60 dk'ya ulaşmasının farklı periyotlar ile sağlandığı bir ısıl işlem seti tasarlanacaktır. Bu nedenle 15 dk'lık ısıl çevrime sahip numuneler 4 defa aynı ısıl işleme maruz bırakılacak ve her ısıl işlem ani soğutma ile sonlandırılacaktır. 30 dk'lık ısıl çevrime sahip numunelere 2 defa ısıl işlem uygulanırken 60 dk'lık çevrime sahip numunelere yalnızca 1 defa ısıl işlem uygulanacaktır. Isıl işlem uygulanan numunelerin mikroyapıları belirlenecek ve oluşabilecek ikincil fazların karakterizasyonu yapılacaktır. Ayrıca bu ikincil fazların oluşumunun mekanik ve korozyon özelliklerine etkisi incelenecektir.

Bu oluşabilecek zararlı ikincil fazların farklı ısıl çevrim ve sıcaklıklarda oluşma ve büyüme oranları incelenirken buna bağlı oluşabilecek hatalar da tespit edilecektir. Böylece alaşımlardaki ısıl şartlara bağlı oluşan ikincil fazlardan kaynaklı hataların uygulama alanlarında öngörülmesi mümkün olacaktır. Bu hata paylarının göz önüne alınarak hesap yapılması ve endüstrilerde buna uygun sistem tasarımı yapılabilmesi ve yine bu kaynaktan gelen sorunların önüne geçilmesi için bir kaynak oluşturulması da amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Dubleks paslanmaz çelikler, diğer paslanmaz çelik türlerinden farklı olarak yapılarında yaklaşık olarak %50-50 oranında östenit ve ferrit fazları içeren ve bu farklı fazların avantajlı özelliklerini aynı anda sunabilen malzemelerdir.

Ancak nispeten yüksek sıcaklıklarda belirli sürelerde ısıl etkiye maruz kaldıklarında yapılarında ikincil fazların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu ikincil fazların, malzeme özelliklerine olumsuz etkisi farklı çalışmalarla kanıtlanmıştır. Tez kapsamında bu ikincil fazların oluşumunu etkileyen farklı sıcaklık ve süreler incelenecektir.

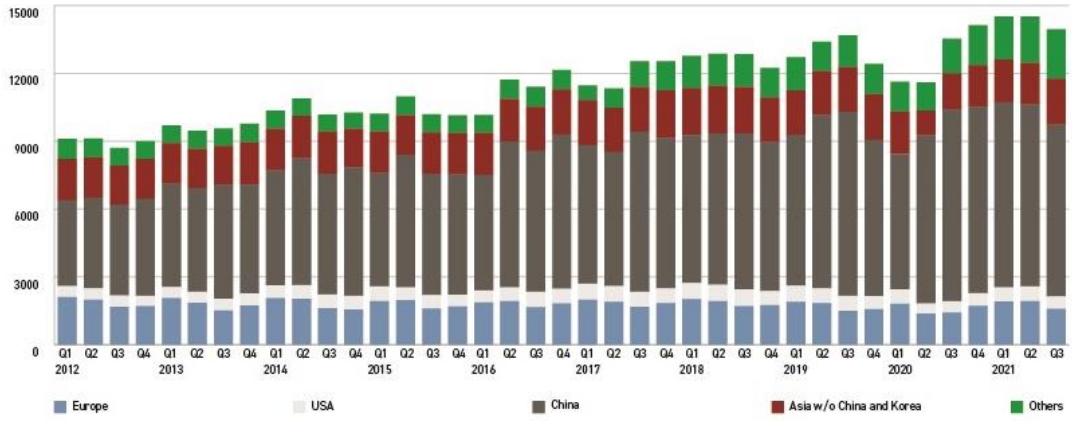
Bu verilerin elde edilmesi ile uygulama alanlarında oluşabilecek performans eksikliklerinin önceden tayin edilmesi için bir yaklaşım gerçekleştirilecektir.

2
PASLANMAZ ÇELİKLER

Paslanmaz çelikler günümüzde mutfak araç gereçlerinden uzay araçlarına kadar çok geniş bir yelpazede aktif olarak kullanılmaktadır [7]. Bu geniş uygulama alanı, paslanmaz çeliklerin günümüzde neden vazgeçilmez bir alaşım sınıfı olduğunun da açıkça göstergesi niteliğindedir. 'Çelik' kelimesi malzeme alaşımının büyük bir kısmının Fe elementinden oluştuğunu nitelerken 'Paslanmaz' sıfatı ise bu büyük kısmı Fe'den oluşan malzemeye en az %11 Cr ilave edilmesi ile elde edilmektedir. Belirtilen miktarda Crun yapıya ilavesi ile malzeme yüzeyinde kendini iyileştiren Cr oksit tabakası oluşmaya başlar. Bu seviyelerde Cr'un varlığı, nispeten kolay şartlarda yapıyı koruyabilirken ortam şartlarının zorlaşması ile beraber (nemli ve kirli ortamlar) yapıyı koruyan Cr oksit tabakasının gelişmesi için eklenecek Cr miktarı arttırılmalıdır. Aynı zamanda diğer C gibi elementlerin varlığından kaynaklı korozif etkilerden kurtulmak için de Cr miktarının artırılması gereklidir.

Temel olarak paslanmaz çelikler Fe-Cr sistemi üzerinde oluşurken, günümüzde, belirli özellikleri geliştirmek adına alaşım elementlerinin bu sisteme dahil edilmesi de sıkça görülmektedir. Bunlardan bazıları östenit fazının eldesi için Ni ve oyuklanma korozyonunun önlenmesi için Mo eklenmesi olarak görülebilir. Aynı zamanda gelişmiş malzemeler üretmek için bu alaşım elementlerinin çok yüksek miktarlarda yapıya katıldığına da rastlanmaktadır. Ancak elde edilen alaşımın 'Çelik' özelliğini kaybetmemesi için toplam alaşım elementi miktarının Fe içeriğini aşmamasına dikkat edilir [8].

Paslanmaz çeliğin birçok uygulama alanını kapsaması beraberinde büyük bir piyasa talebini de beraberinde getirmektedir. Bu talebin büyüklüğü aslında paslanmaz çeliklerin ne kadar önemli olduğunun da bir göstergesidir. Şekil 2.1'de gösterildiği üzere dünyadaki paslanmaz çelik üretiminin büyük miktarı Çin Halk Cumhuriyeti'nde gerçekleştirilmektedir ve üretim miktarları talebi karşılamak adına her geçen gün artmaktadır.



Şekil 2.1 Yıllara göre çelikhane paslanmaz çelik üretimi [9].

2.1 Paslanmaz Çeliklerin Sınıflandırılması

Paslanmaz Çeliklerde ferritik, östenitik ve martenzitik olmak üzere üç ana tipte mikroyapı bulunur. Bu yapılar kimyasal kompozisyonun ayarlanması ile elde edilir ve paslanmaz çeliklerin 5 ana sınıfta incelenmesini sağlar. Bunlar ferritik paslanmaz çelikler, östenitik paslanmaz çelikler, martenzitik paslanmaz çelikler, dubleks paslanmaz çelikler ve çökelmeyle sertleşebilen paslanmaz çelikler olarak nitelendirilebilir.

2.1.1 Ferritik Paslanmaz Çelikler

Ferritik paslanmaz çeliklerin ilk büyük ölçekli üretimi 20. yüzyılın başlarında yapılmıştır. Pazar payı zaman zaman gelişmeler ile %40'a kadar çıkmış olsa da günümüzde %20-25 arasında seyretmektedir.

Ferritik paslanmaz çelikler hacim merkezli kübik yapıya sahip ve içerisinde ağırlıkça %11-30 arasında Cr bulunabilen alaşımlardır. Diğer tüm paslanmaz çelik alaşımlarında olduğu gibi Fe-Cr sistemi üzerine kurulmuştur. Bunun yanında Mo, Ti, Ni ve Nb gibi az miktarda alaşım elementleri de içerebilir. Fe-Cr denge diyagramı, ağırlıkça %12,7'den fazla Cr içeren alaşımların erime sıcaklıklarına kadar olan bütün aralıkta ferritik olması gerektiğini gösterir. Bunula beraber ticari olarak kullanılan ferritik paslanmaz çelikler östenit oluşturucu elementler de içerirler. Bu östenit oluşturucu elementler yüksek sıcaklık uygulamalarında ferrit

tanelerinin hızlı büyümesini engellediğinden yararlıdır. Bunun yanında Ti ve Nb gibi karbür oluşturucu elementler içeren kaliteler ile %20'den fazla Cr içeren superferritik kalitelerde genellikle östenit fazı oluşmaz.

Ferritik paslanmaz çeliklerin östenitik ve dubleks paslanmaz çelik kaliteleri ile kıyaslandığı uygulama alanlarında daha iyi derin çekilebilirlik ve stres-korozyon çatlağı özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. Bu avantajların yanı sıra malzemenin gevrek kırılma davranışı göstermesi, korozyon direncinin düşük olması kullanım alanlarını daraltmaktadır. Ayrıca avantajlı özelliklerin korunması amacıyla C ve N içeriğinin düşük tutulma zorunluluğu da malzemenin sahip olduğu dezavantajlar arasındadır [10].

2.1.2 Östenitik Paslanmaz Çelikler

Östenitik Paslanmaz çeliklerin kullanımı da ferritik paslanmaz çeliklerin kullanımı ile yakın dönemlerde başlamıştır. Ancak östenitik paslanmaz çeliklerin kullanımının yaygınlaşması 1970'lerde gerçekleşen gelişmeler ile hız kazanmıştır. Aynı zamanda düşük bakım maliyeti, uzun hizmet ömrü gibi faktörler de bu yaygınlaşma sürecine büyük katkı sağlamıştır.

Fe-Cr sistemi üzerine kurulan diğer alaşımlarda %11 Cr ilavesi malzemenin paslanmaz özelliği kazanmasında yeterli olurken, östenitik paslanmaz çeliklerde yüzey merkezli kübik (YMK) yapının stabilize olması için Ni, Mnez, C ve Nun bir arada bulunduğu %15'den daha fazla Cr içeren bir alaşım tasarımı yapılması gereklidir [11].

Östenitik paslanmaz çelikler, yüksek korozyon dirençleri başta olmak üzere sahip oldukları şekillendirilebilirlik ve yüksek sıcaklık özelliklerine bağlı olarak birçok endüstriyel ve mimarı uygulamalarda kullanılabilir. İlk yatırım maliyetleri diğer paslanmaz çelik türlerine göre nispeten daha yüksek olduğundan, yaşam döngüsü boyunca düşük işletme maliyetleri ile popülerlik kazanmaktadırlar.

2.1.3 Martenzitik Paslanmaz Çelikler

Martenzitik paslanmaz çelikler genellikle korozyon direncinin, düşük sıcaklıklarda yüksek mukavemet veya yüksek sıcaklıklarda iyi sürünme direncinin bir arada

beklendiği alanlarda kullanılır. Temel olarak üç tip martenzitik çelik çeşidi mevcuttur. Bunlar; C içeren ve düşük sıcaklıklarda temperlendiğinde karbür çökelmesi ile güçlendirilen, düşük miktarda C içeren ancak tavlama sırasında intermetaliklerin çökelmesiyle güçlendirilen, hem karbür hem de intermetaliklerin çökelmesiyle güçlendirilen olmak üzere belirtilebilir.

Bu paslanmaz çelik türü hacim merkezli kübik kristal yapıya sahip olup Cr içeriği %10,5 ila %18 arasında değişmektedir. Ayrıca %1,2'den fazla C içermesi de beklenebilir. Cr ve C miktarı martenzitik yapı elde edilecek şekilde ayarlanır. Malzemenin sahip olduğu tokluğu değiştirmek için W, Si ve Nb gibi alaşım elementleri de yapıda bulunabilir. Alaşıma S ilavesi işlenebilirliği arttırırken Ni ilavesi ile korozyon özellikleri geliştirilebilir. Ancak martenzitik paslanmaz çelikler daha iyi sertleşebilirlik sunarken korozyon dirençleri aynı miktarda Cr içeren farklı bir paslanmaz çelik türüne göre daha zayıftır [12].

Martenzitik paslanmaz çelik türü özellikle ısıl işlemle sertleşebilir ve temperlenebilir olduğundan çok çeşitli mekanik özelliklere ihtiyaç duyulan uygulamalarda kullanılabilir. Bu özelliği sayesinde kesici aletlerden biyomedikal uygulamalarına kadar geniş bir alanda kullanılabilirler.

2.1.4 Çökelmeyle Sertleşebilen Paslanmaz Çelikler

Çökelmeyle sertleşebilen paslanmaz çelikler, basit ısıl işlemler ile mekanik özelliklerini kaybetmeden iyi korozyon ve oksidasyon direncine sahip malzemeler olarak nitelendirilebilir. Bu alaşımlarda çökelme sertleşmesi alüminyum, Ti, Mo ve Cu gibi alaşım elementleri tarafından desteklenir ve yaşlandırma sırasında oluşan çökeltilerin sertliği ve mukavemeti arttırması prensibine dayanır. Çökelme sertleşmesi ile yaygın olarak kullanılan bazı östenitik paslanmaz çelik türlerine göre 3,4 kat çekme dayanımı elde edilebilir. Üç ana tip çökelmeyle sertleşebilen paslanmaz çelik grubu vardır. Bunlar düşük C martenzitik, yarı östenitik ve östenitik olarak söylenebilir [7].

Çökelmeyle sertleşebilen paslanmaz çeliklerin korozyon direnci özellikleri daha yaygın olarak kullanılan östenitik paslanmaz çelikler ile kıyaslanabilir. Ancak bu korozyon direnci uygulanan ısıl işlem ve sonucunda elde edilen mikroyapıya bağlıdır. Aynı zamanda bu ısıl işlemlerin özellikle 370-427 °C aralığında uzun

sürelerde yapılmasıyla çökelmeyle sertleşebilen paslanmaz çeliklerde kırılgan hale gelme eğilimi gözlemlenebilir [13].

Bu yüksek mukavemet, korozyon direnci ve kabul edilebilir seviyedeki toklukları ile petrokimya endüstrileri, nükleer ve havacılık uygulamalarında da kullanılır.

3
DUBLEKS PASLANMAZ ÇELİKLER

Paslanmaz çeliklerin sınıflandırılması konu başlığında da değinildiği üzere tüm paslanmaz çelikler türleri düşük C içeren ve Fe-Cr sistemi üzerine geliştirilen alaşımlardır. Aynı zamanda paslanmaz özellik göstermesi için minimum %10,5 oranında Cr içermelidir [2].

Diğer tüm paslanmaz çelik türlerinden farklı olarak, dubleks paslanmaz çelikler yapılarında ferrit ve östenit fazlarını bir arada bulundururlar. Bu sahip oldukları yapı nedeniyle Latince'de iki parçadan oluşan anlamına gelen 'Duplex' sözcüğü ile isimlendirilmişlerdir. Yapıda var olan iki faz ferrit (δ) ve östenit (γ) olarak nitelenir. Bu fazların bir arada varlığı malzemede farklı üstün özellikler oluşmasına sebep olmaktadır. Bunlardan ilki ferrit fazının sağladığı yüksek mekanik özellikler ile gerilmeli korozyon çatlağına karşı malzemenin gösterdiği dirençtir. Bunun yanında östenit fazı süneklik ve üstün genel korozyon direnci özellikleri sağlar. Bu iki fazın bir arada bulunması ancak Ni içeriğinin %8'in altında tutularak tamamen östenitik faz elde edilmesinin önüne geçilmesiyle mümkündür [14].

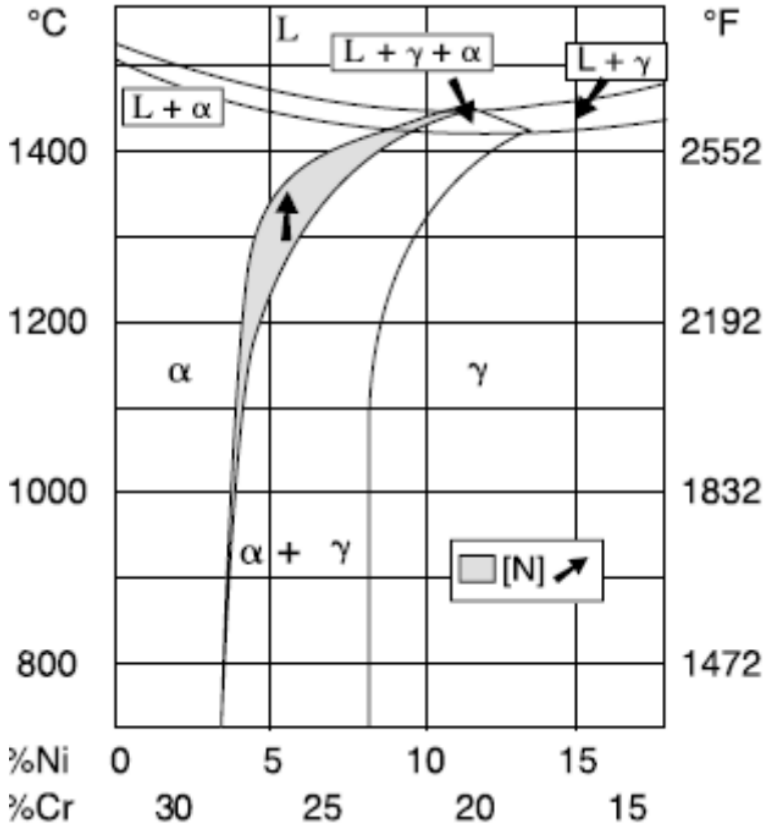
Dubleks paslanmaz çeliklerin tanımlanması ve sınıflandırılmasında, oyuklanma korozyon direnci ($PRE_{N,W}$) olarak adlandırılan değer (3.1) eşitliği ile hesaplanır.

$$PRE_N = wt\text{-}\%Cr + 3{,}3(wt\text{-}\%Mo) + 16(wt\text{-}\%N) \qquad (3.1)$$

3.1 Dubleks Paslanmaz Çeliklerin Tarihsel Gelişimi

Yaklaşık olarak eşit oranlarda ferrit ve östenit fazları içeren dubleks paslanmaz çelikler 70 yıldan daha uzun süredir birçok uygulamada kendine yer bulmaktadır. Bu malzemelerin ilk ortaya çıkışı Cr, Ni ve Mo alaşımları olarak gerçekleşmiştir. Bu alaşımların üçlü faz diyagramlarına ait kesit incelendiğinde (Şekil 3.1), yaklaşık olarak %68 Fe içeren alaşımların ferrit olarak katılaştığı, alaşıma bağlı olarak yaklaşık 1000 °C sıcaklıkta ferrit fazının bir kısmının östenite dönüştüğü

görülmektedir. Bu dönüşüm termodinamik olarak alaşımın dengesinin östenitin denge seviyesini geçmesini imkansız kılar [15].



Şekil 3.1 Fe-Cr-Ni üçlü faz diyagramı kesiti [14]

Elde edilen ilk dövme dubleks paslanmaz çelik alaşımları, 1930 yılında İsveç'te sülfitli kağıt endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır ve asıl amaçları yüksek Clu östenitik paslanmaz çeliklerin getirdiği taneler arası korozyon kaynaklı sorunların önüne geçmektir. Ardından 1936 yılında Fransa'da alınan ilk patent ile yapıda bulunan ferrit östenit dengesinin klorürlü ortamlarda çok daha üstün korozyon özellikleri sağladığı tescillenmiştir [2].

Patentin alınmasından sonra %20-35 ferrit (UNS S32404) içeren alaşımlar petrol arıtma, kağıt, ilaç ve arıtma gibi endüstrilerde yoğun şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Aynı zamanda, klorür içeren ortamlardaki stres korozyon çatlağına (SCC) karşı geliştirilmiş ilk dubleks paslanmaz çelik alaşımı 3RE60 olarak belirtilmektedir. Özellikle 2. Dünya Savaşını takip eden yıllarda, bu alaşımların

popülerliği önemli derecede artmış, gemiler ve ısı eşanjörleri gibi kritik uygulama alanlarında da tercih edilmeye başlanmıştır.

Döneme göre üstün özelliklere sahip olan birinci nesil dubleks paslanmaz çeliklerin kaynağı sırasında ortaya çıkan, ısıdan etkilenmiş bölge (HAZ) beraberinde bazı sorunlar getirmektedir. Kaynak bölgesinde oluşan yüksek ısı girdisi ile malzeme bölgesel olarak sıvı faza geçmekte, ardından yüksek soğuma hızlarına maruz kalmaktadır. Soğuma hızı östenite dönüşebilen ferrit fazı miktarını belirlediğinden, bölgedeki yüksek ferrit fazı miktarı ile ana metalden daha kötü korozyon özelliklerine sahip olmakta ve uygulama alanları kısıtlanmaktaydı [15].

Bu sorunlar ancak 1970'lerde vakum ve argon oksijen dekarbürizasyonu (VOD, AOD) yöntemlerinin gelişme göstermesi sonucu elde edilebilen düşük C ve kontrol altında tutulabilen N içeriğine sahip temiz paslanmaz çelikler ile çözülebilmiştir. Kontrol edilebilen N miktarı ile çift fazlı yapının stabilitesi artmakta, aynı zamanda ferrit fazının oluşmaya başladığı sıcaklık yükselmektedir. Bu etkilerin bir sonucu olarak nispeten yüksek soğuma hızlarında bile, neredeyse östenit fazının denge düzeyine ulaşılabilmektedir [16].

Aynı zamanda paslanmaz çeliklerde sürekli döküm uygulamalarının da bu yıllarda kullanılmaya başlanması ile ürün maliyetleri yüksek oranda düşüş göstermiştir [14].

Yakın geçmişte ise daha gelişmiş 'süper' paslanmaz çelikler ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek Cr ve Mo içeriği ile bu paslanmaz çelikler ferritik kalite paslanmaz çeliklere göre üstün korozyon direnci gösterirler.

Günümüzde ise halen, bu süper dubleks paslanmaz çelikler ferritik çeliklere göre daha iyi üretilebilirlik, kaynaklanabilirlik ve üstün korozyon direnci özellikleri ile çok daha geniş kullanım alanına sahiptir. Bu özellikleri ile, en yaygın olarak kullanılan dubleks paslanmaz çelik alaşımı, kimyasal kompozisyonu %22 Cr, %5 Ni, %3 Mo, %0,16 N olan ve EN 1.4462 ya da 2205 (UNS S31803/S32205) olarak adlandırılan kalitedir. 2205 alaşımı N oranı arttırılmış ve bu sayede korozyon davranışları geliştirilmiş bir alaşımdır. Ayrıca akma mukavemeti değeri geleneksel östenitik paslanmaz çeliğin 2 katıdan yüksektir [2].

2205 alaşımı olan dubleks paslanmaz çelik birçok sorun için çözüm sunsa da içeriğindeki yüksek Ni ve Mo içeriği nedeniyle maliyeti de yüksektir. Bu nedenle her uygulamada 304 ve 316 kalite paslanmaz çeliklerin yerine tercih edilmez. Bu

sorunun oluşmasını takiben Bergstrom ve arkadaşları, 6551420 ABD patent numarası ile daha düşük alaşım içeriğine sahip, 2205 alaşımına alternatif bir ürün geliştirmişlerdir [17].

3.2 Dubleks Paslanmaz Çeliklerin Sınıflandırılması

Dubleks paslanmaz çeliklerin sınıflandırılması alaşım elementlerinin oranına göre belirlenir ve 4 grupta incelenir [18].

Düşük alaşımlı dubleks paslanmaz çelikler, Mo oranı ağırlıkça %0,05-0,06'yı geçmeyen, ortalama %23 Cr, %4 Ni ve %0,1 N içeren alaşımlardır. Düşük Cr içeriği ile diğer paslanmaz çeliklerden daha ucuzdur. Bu sınıfa örnek olarak 2304 alaşımı verilebilir.

Orta alaşımlı dubleks paslanmaz çelikler, sınıf olarak kullanımda olan dubleks alaşımlarının %80'inine tekabül eder [2]. Ortalama olarak %22 Cr, %5 Ni, %3 Mo ve %0,17 N içerirler. Bu sınıfa örnek olarak 2205 alaşımı verilebilir. Aynı zamanda en yaygın kullanılan dubleks paslanmaz çelik alaşımıdır.

Yüksek alaşımlı dubleks paslanmaz çelikler, ortalama olarak %25 Cr içeriğine sahip olmakla beraber, kompozisyonda değişken miktarlarda Mo ve N bulundurabilirler. Bu sınıfa örnek olarak 255 ve DP-3 alaşımları gösterilebilir.

Süper dubleks paslanmaz çelikler, ortalama olarak %25-26 Cr içerikleriyle beraber aynı miktarda Cr içeriğine sahip alaşımlara göre daha yüksek oranlarda Mo ve N içerirler. Ortalama olarak %7 Ni, %3,7 Mo, %0,27 N içerirler. Bu sınıfa örnek olarak 2507, Zeron 100, UR52N ve DP-3W alaşımları gösterilebilir [18].

Tablo 3.1 Dubleks paslanmaz çeliklerin % ağırlık cinsinden kimysal bileşimi [19]

Kalite	UNS	EN	C	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Cu
2304	S32304	14.362	0,03	21,5-24,5	3,0-5,5	0,0-0,6	2,5	0,05-0,20	-
2205	S31803	14.462	0,03	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	2,0	0,08-0,20	-
2205	S32205	14.462	0,03	22,0-23,0	4,5-6,5	3,0-3,5	2,0	0,14-0,20	-
DP-3	S31260	-	0,03	24,0-26,0	5,5-7,5	5,5-7,5	1,0	0,10-0,30	0,20-0,80
UR52N	S32520	14.507	0,03	24,0-26,0	5,5-8,0	3,0-5,0	1,5	0,20-0,35	0,50-3,00
255	S32550	14.507	0,04	24,0-27,0	4,5-6,5	2,9-3,9	1,5	0,10-0,25	1,50-2,50
2507	S32750	14.410	0,03	24,0-26,0	3,0-5,0	3,0-5,0	1,2	0,24-0,32	0,50

Aynı zamanda paslanmaz çelik türlerinin tanımlanmasında kullanılan en önemli unsurlardan biri de, oyuklanma korozyon direnci numarasıdır ve Eşitlik 2.1 ile belirlenebildiği gibi, bazı paslanmaz çelik alaşımları oyuklanma korozyon direncini arttıran W elementi ilavesi de içerebildiğinden, bu alaşımlar için oyuklanma korozyon direnci değeri (Eşitlik 3.2) PRE_W olarak tanımlanır.

Bu değer korozyon direnci için bir mutlak birim sağlamasa da genel bir görüş sağlar.

$$PRE_W = wt\text{-}\%Cr + 3{,}3(wt\text{-}\%Mo) + 1{,}65(wt\text{-}\%W) + 16(wt\text{-}\%N) \quad (3.2)$$

Tablo 3.2 Farklı çelik kalitelerine ait $PRE_{N/W}$ değerleri [2].

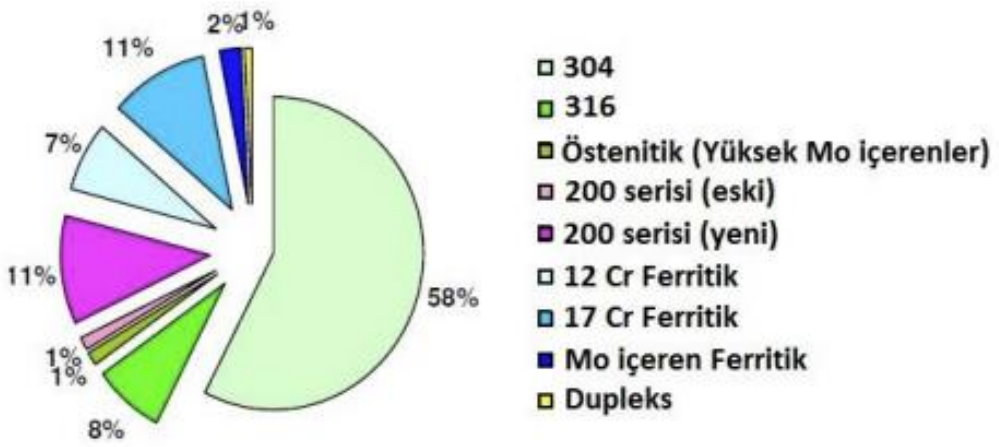
Tür	**UNS**	**$PREN_{N/W}$**
Düşük Alaşımlı Dubleks	S32101	25
	S32304	25
Standart Dubleks	S31803	35
	S32205	36
Süper Dubleks	S32750	43
	S32760	42
904L	N08904	35
254 SMO	S31254	43
304L	S30400	20
316L	S21600	24
317L	S31703	30

PRE_W veya PRE_N numarası alaşımın ait olduğu aileyi sınıflandırmak için de yaygın olarak kullanılır. Örneğin oyuklanma korozyon direnci sayısı 30'un altında olan malzemeler zayıf dubleks kaliteler olarak adlandırılır. Bu değerin 30'ların ortalarında olduğu 2205 gibi alaşımlar standart dubleks olarak adlandırılır. Son olarak bu değerin 40 ve üzerine çıktığı malzemeler de süper dubleks alaşımları olarak adlandırılır [20]. Farklı çelik kalitelerine ait $PRE_{N/W}$ değerleri Tablo 3.2 ile verilmiştir.

3.3 Dubleks Paslanmaz Çeliklerin Kullanım Alanları

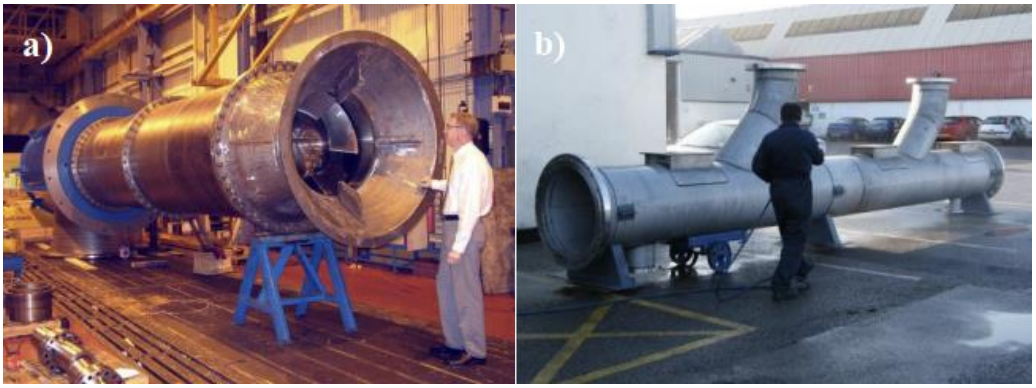
1990'ların sonunda üretilmiş en güncel sınıf olan süper dubleks paslanmaz çelikler de dahil olmak üzere, bu ürünler uzun yıllardır pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Bu sınıfların kullanılmasından önce zor uygulama alanlarında AISI 304 ve 316 östenitik paslanmaz çeliklerin tek alternatifi Ni'ce zengin östenitik paslanmaz çeliklerdi. Niin yüksek maliyeti ise birçok uygulama için kısıtlayıcı unsur oluşturmuştur. Dubleks paslanmaz çeliklerin markette kendine yer bulması ile hem bu pahalı Ni'ce zengin çeliklere alternatif oluşmuş, hem de çok daha üstün korozyon özellikleri kullanıcılara sunulmuştur. Ancak yine de dünya genelinde üretilen çeliklerin büyük bir bölümü C çeliklerini kapsamaktadır. Paslanmaz çelik üretimi oldukça küçük bir paya sahiptir.

Üretilen paslanmaz çeliklerin arasında en büyük paya sahip olan alaşımlar östenit paslanmaz çeliklerdir. Dünya genelinde bu oran AISI 304 ve 316 östenitik paslanmaz çeliklerin liderliğinde %70'dir. Dubleks paslanmaz çelikler ise yalnızca %1'lik bir paya sahiptir (Şekil 3.2). Bu oran kullanım alanlarının çoğalması ile sürekli olarak artmaktadır [15].

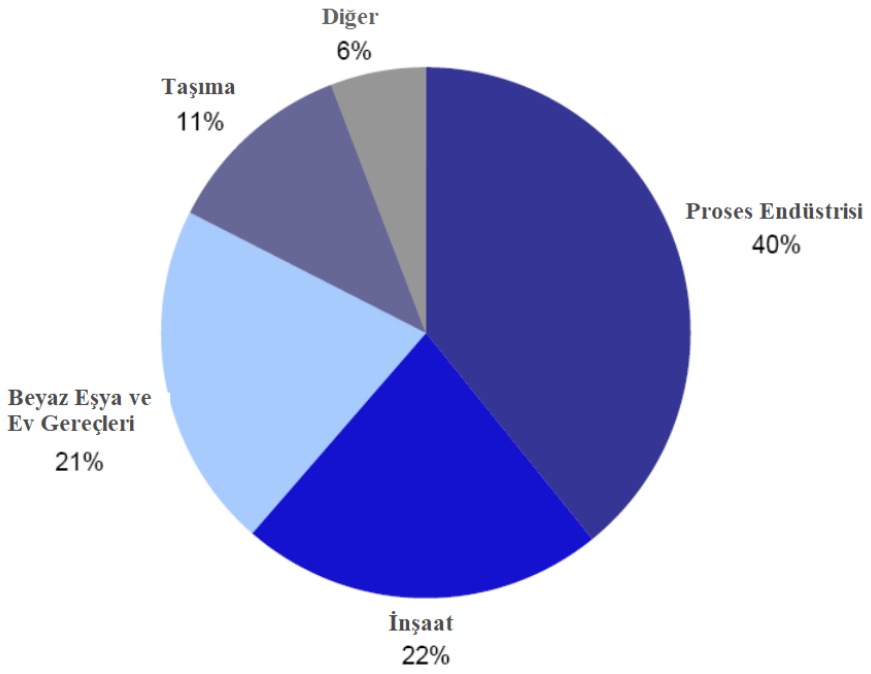


Şekil 3.2 Farklı paslanmaz çelik türlerinin payları [17].

Birçok üstün özelliği aynı zamanda yapısında bulundurması ile dubleks paslanmaz çelikler büyük önem kazanır. Geleneksel olarak kimya, petrokimya, kağıt ve enerji endüstrilerinde vazgeçilmez bir yere sahiptir. Bunun yanı sıra paslanmaz çeliklerin sektörel olarak kullanım alanları da Şekil 3.4 ile verilmiştir.



Şekil 3.3 (a) Süper dubleks alaşımı tuzlu su pompası (b) Tuzlu su manifold [21]**.**



Şekil 3.4 Paslanmaz çeliklerin sektörel kullanım oranları [22].

Dubleks paslanmaz çelikler -50 °C ila 300 °C arasındaki sıcaklık aralığında birçok farklı aşındırıcı ortamı uygulamalarda kullanılabilir. Özellikle tuzlu su uygulamaları gibi (Şekil 3.3) klorür iyonları içeren ortamlarda uygun malzeme seçilmemesi durumunda hızlı korozyon gözlemlenebilir. Bir diğer önemli uygulama alanı ise ısı eşanjörleri gibi yüksek sıcaklıkta çalışan parçaların getirdiği zorlayıcı alanlardır. Örneğin standart AISI 300 serisi paslanmaz çelikler 60 °C ve üzerindeki uygulamalar için uygun değildir. Bu çalışan parçaların kritik önem kazandığı durumlarda dubleks paslanmaz çelikler tercih edilir. Damıtma sistemleri, tuzdan arındırma tesisleri ve otomotiv uygulamaları gibi sınırsız kullanım alanı sunulabilir [23].

Bunların yanı sıra günümüzde bilimsel dergilerde tanıtılmış ve tanıtılmaya halen devam eden birçok farklı uygulama vardır. Örneğin feroplug tekniği [24], uzun süreli yaşlandırmadan sonra dubleks çeliklerde kalan ferrit miktarının sıcaklığa bağlı olduğu gerçeği üzerine çalışır. Böylece feroplug'ın takıldığı olduğu bir malzemenin ferrit fazı oranı ölçülerek önceki çalışma sıcaklığı tespit edilebilir.

3.4 Alaşım Elementleri

Dubleks paslanmaz çeliklerde bulunan alaşım elementleri bu malzemelerin üstün özelliklerinin korunması için büyük önem arz etmektedir. Alaşım elementlerinin ilavesi kritik bir aşama olup yapıdaki faz dengesinin bozulmasına sebep verebilmektedir. Bu dengenin korunması gereklidir. Alaşım elementleri buna bağlı olarak, ferrit ve östenit oluşturucular olarak iki alanda incelenir.

Ferrit fazının kararlı hale gelmesinde öne çıkan alaşım elementi Cr iken, östenit fazının kararlı hale gelmesini sağlayan alaşım elementi Ni'dir. Bu elementlerin mikroyapıya katkıları Ni ve Cr eşdeğer sayıları ile ölçülmektedir. Bu eşdeğerler 3.4 ve 3.5 eşitlikleri yardımıyla tespit edilir [18], [25].

$$Cr_{eş} = \%Cr + \%Mo + 0{,}7\ Nb \tag{3.4}$$

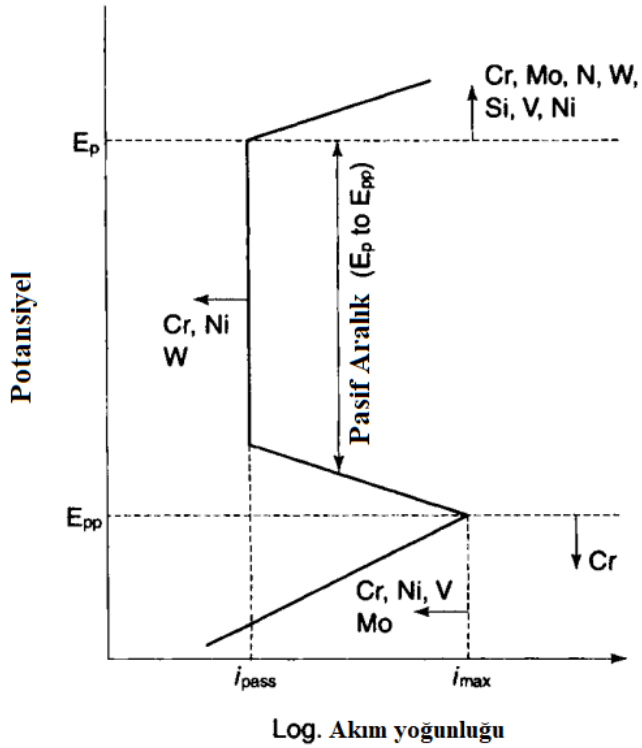
$$Ni_{eş} = \%Ni + 35\ \%C + 20\ \%N + 0{,}25\ Cu \tag{3.5}$$

3.4.1 Krom (Cr)

Paslanmaz çeliklerin tümü daha önce de vurgulandığı gibi Fe-Cr sistemi üzerinde geliştirilmektedir. Temel alaşım elementi olarak Crun kullanılmasının asıl nedeni, yüzeyde Cr açısından zengin pasif bir oksi-hidroksit filmi oluşturmak ve malzemenin korozyon direncini geliştirmektir.

Bu etki elektrokimyasal olarak Şekil 3.5'te gösterildiği üzere pasif aralığın genişletilmesi ile elde edilir [26].

Yapıya Cr ilavesi ile avantajlı özellikler elde edilir ancak eklenecek bu miktarın bir sınırı vardır. Cr miktarının artması aynı zamanda ikincil intermetalik fazların çökelmesini destekleyeceğinden yapıya olumsuz etkisi de görülebilir. Bu intermetalik fazlardan biri olan sigma fazı, özellikle malzemenin süneklik, tokluk ve korozyon özelliklerini kötüleştirir.



Şekil 3.5 Alaşım elementlerinin anodic polarizasyon eğrisi üzerindeki etkileri [26]

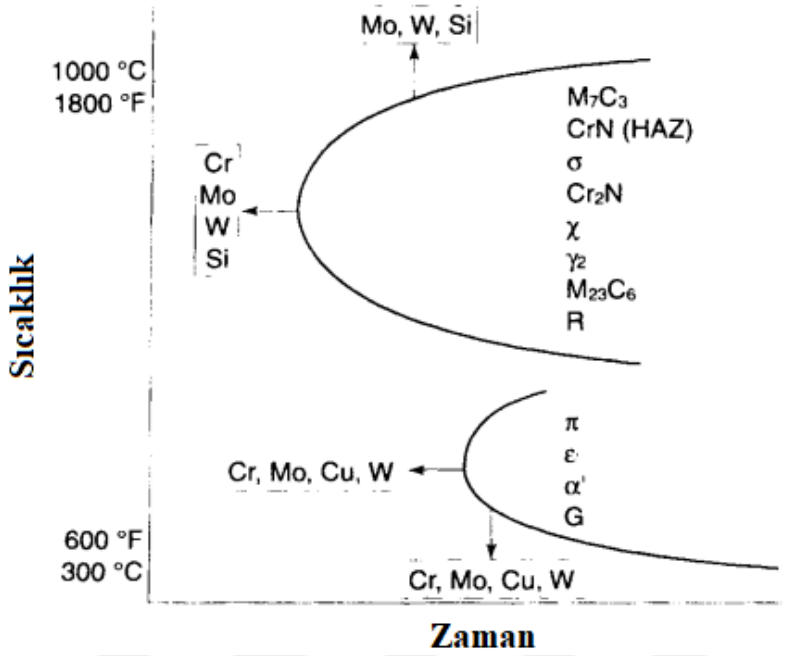
3.4.2 Molibden (Mo)

Mo, malzemenin oyuklanma korozyon ve gerilmeli korozyon çatlağı direncini belirgin ölçüde arttırır. Cr gibi, Şekil 3.5'te gösterildiği üzere pasif potansiyel aralığını genişleterek korozyon akım yoğunluğunu azaltıcı bir etki gösterir.

Yapıda ferrit fazının kararlı hale gelmesini sağlayan elementtir. Cr gibi Mo de ferritik katılaşmayı sağlar [27].

Ayrıca 3.1 ve 3.2 eşitliklerinden de görülebileceği üzere hem N hem de W varlığında hesaplanan oyuklanma korozyon direnci değerine katkısı bulunmakla beraber Cr oranının 3,3 katı kadardır.

Moin yapıya ilavesi %4'ü geçmemelidir. Aksi takdirde, yüksek sıcaklıklarda sigma oluşumunu tetikler (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Alaşım elementlerinin çökelti oluşumu üzerindeki etkileri [27]

3.4.3 Nikel (Ni)

Önceki bölümlerde belirtildiği üzere Cr, ferrit stabilize edici etki gösterirken faz oranının korunması için alaşımda östenit stabilize edici bir alaşım elementi bulunması gerekir. Ni elementi östenit fazı için stabilize edici etkiyi gösterir (Eşitlik 3.5).

Ferrit-östenit dengesinin yakalanması için bu alaşım elementlerinin belirli oranlarda tutulması gereklidir. Bu nedenle alaşıma eklenecek Ni, öncelikle Cr içeriğine bağlıdır.

Sisteme aşırı Ni ilavesi ile faz dengesi bozulur. Östenit seviyesinin %50'nin üzerine çıkması sonucunda ferrit fazında Cr ve Mo zenginleşir. İntermetalik fazlara dönüşüm hızlanır. Yüksek Ni içeriği ile gelen bir sorun da kırılgan bir intermetalik faz olan alfa üstü fazının oluşumunu tetiklemesi ve malzeme özelliklerini düşürmesidir [19].

3.4.4 Azot (N)

Nun varlığı, paslanmaz çeliklerin mukavemetini ve oyuklanma korozyon direncini arttırırken aynı zamanda Eşitlik 3.5'te görüldüğü üzere östenit fazı oluşma mekanizmalarını da destekler ve metal yüzeyindeki pasif filmde yoğunlaşır. Malzemenin korozyon özelliklerine de Mo ve Cr ile benzer bir katkı sağlar.

Nun bir diğer önemli özelliği, Crun bölünmesini azaltmasıdır. Buna bağlı olarak intermetalik fazların çökelmesini engellemeye yardımcı olur [28].

Ayrıca yapıya N ilavesi ile nitrür oluşumunun da azaltıldığı bildirilmiştir [29]. Bu mekanizma, N ilavesi ile artan östenit miktarına bağlı olarak fazlar arasındaki mesafenin azalmasına bağlıdır.

3.4.5 Mangan (Mn)

Mn tüm çelik türlerinin alaşımında östenit dengeleyici olarak bulunur. Ancak dubleks paslanmaz çelikler özelinde, faz dengesine etkisi göz ardı edilebilecek seviyelerdedir. Eşitlik 3.4 ve 3.5'te de görüldüğü üzere faz dengesine etkisi incelenmemektedir. Bunun yanında paslanmaz çeliklere Mn ilavesi ile süneklik kaybına uğramadan aşınma ve çekme özellikleri iyileştirilmektedir.

%0,1 ve %0,23 N için sırasıyla %3 ve %6'yı aşan Mn ilaveleri ile kritik oyuklanma sıcaklığı (CPT) büyük miktarda azalır. Bunun nedeni oluşan MnS inklüzyonlarının oyuklar için başlangıç bölgeleri olarak davranmasıdır [19].

3.4.6 Bakır (Cu)

Alaşıma Cu ilavesi, özellikle sülfirik asit gibi agresif oksitleyici davranış göstermeyen ortamlarda korozyon hızını düşürür. Optimum korozyon davranışının elde edilmesi amacıyla %25 Cr içeren dubleks paslanmaz çelik alaşımlarına da ilavesi bazı uygulamalarda görülmektedir.

Ancak dubleks paslanmaz çeliklere ilavesi %2 ile sınırlıdır. Bu oranın üstüne çıkılması yüksek sıcaklık süneklilik davranışını değiştirirken çökelme sertleşmesine de neden olabilir [30].

3.4.7 Tungsten (W)

Paslanmaz çeliklerde W ilavesi Şekil 3.6'da belirtildiği üzere pasif potansiyel aralığını genişletir ve I_{pass} değerini düşürür. Yanı sıra malzemenin çatlak korozyonu direncini, oksit durumunu değiştirmeden pasif tabakaya tutunarak arttırır [31].

W ilavesi bir diğer yandan 700-1000 °C sıcaklık aralığında intermetalik oluşumunu da tetikler (Şekil 3.6). İntermetalik fazlardan biri olan sigma oluşumuna katkısının termodinamik olarak Mo ile eşdeğer, kinetik olarak farklı olduğu düşünülmektedir. %1 ila %3 arasında yapıya ilavesi ile sigma fazının tane içerisinde çökelmesini sağladığı gözlemlenmiştir. Bu etkiye faz sınırlarında difüzyona uğrayan büyük W atomlarının sebep olduğu düşünülmektedir [19].

3.4.8 Silisyum (Si)

Yapıya Si ilavesi malzemenin yüksek sıcaklıkta oksidasyon direncini arttırır. Ayrıca gerilmeli korozyon çatlağı ve oyuklanma korozyon direncini de arttırdığına dair çalışmalar mevcuttur [32]. Yüksek Si içeriğine sahip bazı çift fazlı paslanmaz çelikler alaşımları mevcut olmakla beraber, fazla kullanımı sigma fazı oluşumunu tetikler. Bu nedenle çoğu alaşımda kullanımı %1 ile sınırlandırılmıştır.

3.4.9 Karbon (C), Kükürt (S) ve Fosfor (P)

C elementi çelikler için temel alaşım elementi olmakla beraber, dubleks paslanmaz çelikler için bu alaşım miktarı %0,02-0,03 ile sınırlıdır. Temel olarak kullanılma nedeni Cr'ca zengin ve oyuklanma korozyonu için başlangıç bölgelerini oluşturan karbürlerin çökelmesini engellemektir.

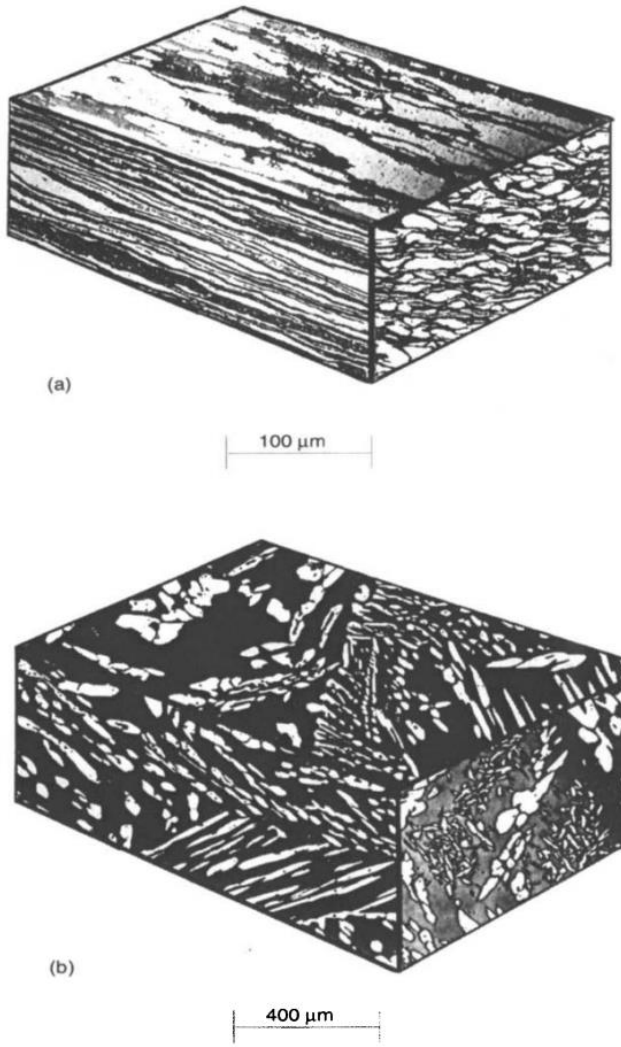
Aynı şekilde S ve P elementlerinin alaşımdaki oranının kontrol edilmesi çok önemli bir unsurdur. Ancak kaynak dikişi nüfuziyeti için önem arz ettiğinden yapıdan tamamen uzaklaştırılması da istenmez.

Yapıdaki S ve P seviyeleri günümüzde, gelişmiş argon-oksijen dekarbürizasyonu (AOD) ve vakum-oksijen dekarbürizasyonu (AOD) yöntemleri ile hassas olarak kontrol edilebilmektedir.

3.5 Mikroyapı

Dubleks paslanmaz çelikler, önceki bölümlerde de vurgulandığı gibi, yapılarında neredeyse eşit miktarda ferrit ve östenit fazlarını içerirler. Hem döküm hem de

işlenmiş tüm alaşımları için bu durum geçerlidir (Şekil 3.7). Bu oran ideal olarak %50-50 olarak belirlenmiş olsa da üreticiler %45-60 arasında değişen östenit oranlarına sahip alaşımlar üretmektedir. Faz oranları, kimyasal bileşim ve tavlama sıcaklıklarının eş zamanlı planlanması ile kontrol edilir.

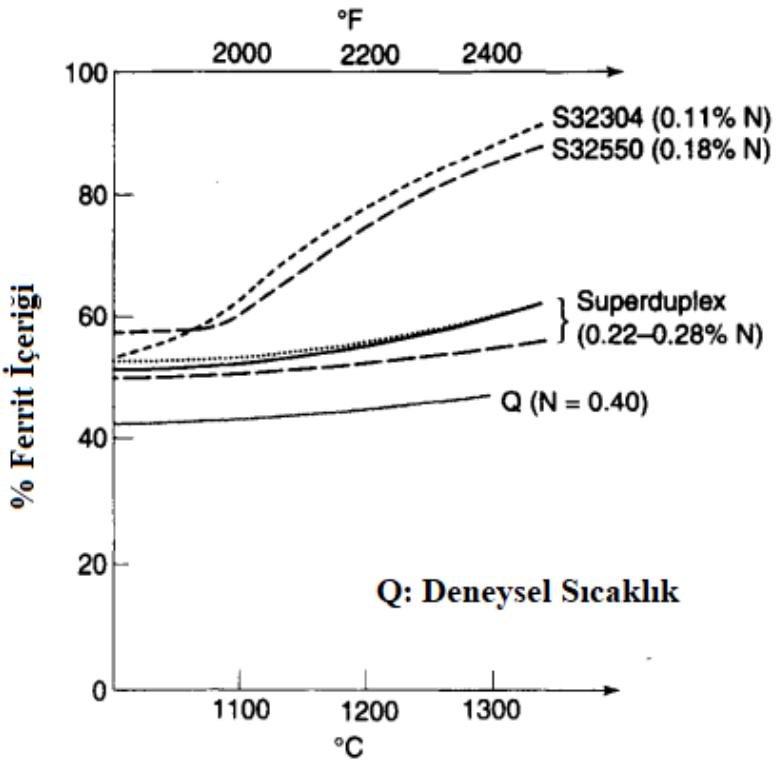


Şekil 3.7 Dubleks paslanmaz çeliklere ait mikroyapılar, (a) sıcak haddelenmiş levha, (b) döküm [19].

Bahsedildiği gibi faz oranları, malzemenin kimyasal kompozisyonu ve tavlama sıcaklığına bağlıdır. Bununla beraber fazların yüksek sıcaklık stabilitesi diğer tüm alaşım elementlerinden daha çok Na bağlıdır.

Şekil 3.8'de gösterildiği gibi yapıdaki bulunan N miktarının %0,25 artması ile 1250 °C'de ferrit fazı miktarı da %50'den %80'e yükselmektedir [15]. Bilinen bu etkinin yanı sıra, dubleks paslanmaz çelik alaşımlarının içeriğinde bulunan diğer alaşım

elementlerinin de bu stabiliteye olan katkıları farklı yönlerde ve miktarlarda olabilir. Bu neden bu etkiyi tahmin etmek pek kolay değildir.

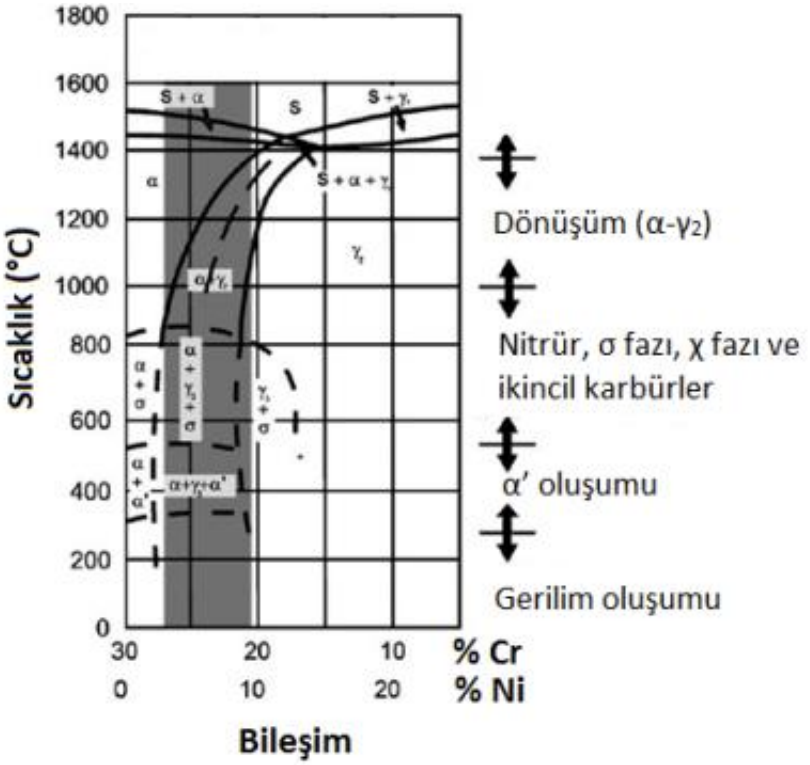


Şekil 3.8 Bazı dubleks paslanmaz çelik alaşımları için sıcaklıkla ferrit içeriğindeki değişim [26].

3.6 İkincil Fazlar

Ferrit-östenit faz dengesinin malzemede kritik öneme sahip olmasıyla beraber, uygun seçilmeyen alaşım elementleri, izotermal ve izotermal olmayan ısıl işlem süreçleri, mikroyapıda istenmeyen intermetalik ve kırılgan fazların oluşumunu tetikleyebilir.

İstenmeyen fazların oluşumu, alaşım elementlerinin ferrit fazının içerisinde daha hızlı yayılması nedeniyle ferrit fazında gerçekleşir ve bu özellik daha az dolu olan hacim merkezli kübik (HMK) kafes yapısının bir sonucudur [18].

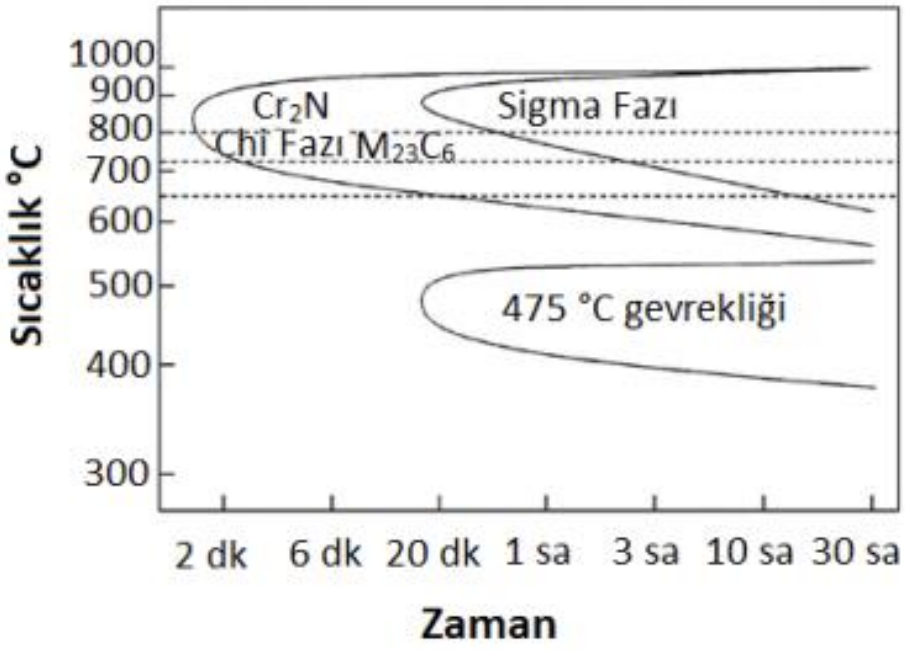


Şekil 3.9 %70 Fe içeren dubleks paslanmaz çeliğe ait faz diyagramı [33].

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi, ferrit fazı intermetalik oluşumunu destekleyen Cr ve Mo elementleri açısından zengindir. Ayrıca sıcaklığın düşmesiyle ferrit fazındaki çözünürlük de azalır. Bu nedenle çökelti oluşma olasılığı artan sıcaklık ile yükselir.

Dubleks paslanmaz çeliklerin standart kalitelerinin tümü normal soğutma koşulları altında, tamamen ferrit fazında katılaşır [19]. Ardından katı hal dönüşüm mekanizmaları ile östenit fazı oluşur. Bu nedenle sıcaklıktaki artış, ferrit fazı miktarının da artması ile sonuçlanır.

Dubleks paslanmaz çeliklerde oda sıcaklığına soğuma sürecinde oluşan fazların tespiti TTT diyagramları yardımı ile yapılır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 EN 1.4462 alaşıma ait TTT diyagramı [34].

3.6.1 α' Fazı

Dubleks paslanmaz çeliklerin içinde en düşük sıcaklıkta bozunmaya uğrayan faz 300-525 °C arası ile α' fazıdır. Aynı zamanda oluşumu, malzeme sertliğinin artması hatta 475 °C gevrekleşmesi olarak bilinen problemin ortaya çıkması ile doğrudan ilişkilidir [35]. Ferritin spinodal ayrışmaya uğradığı Fe-Cr sistemindeki, karışabilirlik aralığının bir sonucu olarak oluştuğu belirtilmektedir [19].

Tablo 3.1 Paslanmaz çeliklerde oluşan ikincil fazlar ve özellikleri [19].

Fazlar	Cr	Ni	Mo	Oluşma Sıcaklığı	Kafes Yapısı
Ferrit (δ)	27,4	8,7	4,0		HMK
Alfa üstü α'	65	2,5	13	300-525	HMK
Östenit (γ)	26,6	9,6	3,3	<1250	YMK
İkincil Östenit (γ_2)	24,3	11	3,4	<650	YMK
Sigma (σ)	30	4	7	600-1000	Tetragonal
Chi (χ)	25	3	14	700-900	HMK
Karbürler	58	2,5	12	950-1050	YMK
Cr Nitrürler	72	6	15	700-950	Kübik

3.6.2 İkincil Östenit (γ_2)

İkincil östenit fazı, ana östenit fazına benzeyen ancak daha düşük sıcaklıklarda, nispeten hızlı oluşum mekanizmasına sahip bir fazdır. Sıcaklığa bağlı olarak bu mekanizmalar değişiklik gösterebilir.

650 °C'nin altındaki sıcaklıklarda, çevresindeki ferrite benzeyen bir kompozisyona sahiptir ve difüzyonsuz bir dönüşüm gösterir. Bu dönüşüm aynı zamanda, martenzit oluşumuna benzer özellikler de gösterir.

650-850 °C sıcaklıklarda difüzyonun artması ile Widmanstatten adı verilen östenit formları çökelebilir. Ferrit fazına göre çok daha yüksek oranda Ni içerir.

700-900 °C aralığında ise ötektik ikincil östenit ve sigma oluşabilir. Bu çökeltilerin beraber oluşması ikincil östenitin Nii absorplarken, Cr ve Moi reddetmesi, böylece Cr-Mo içeriği zengin sigma gibi çökeltilerin de oluşması ile açıklanır [1], [18].

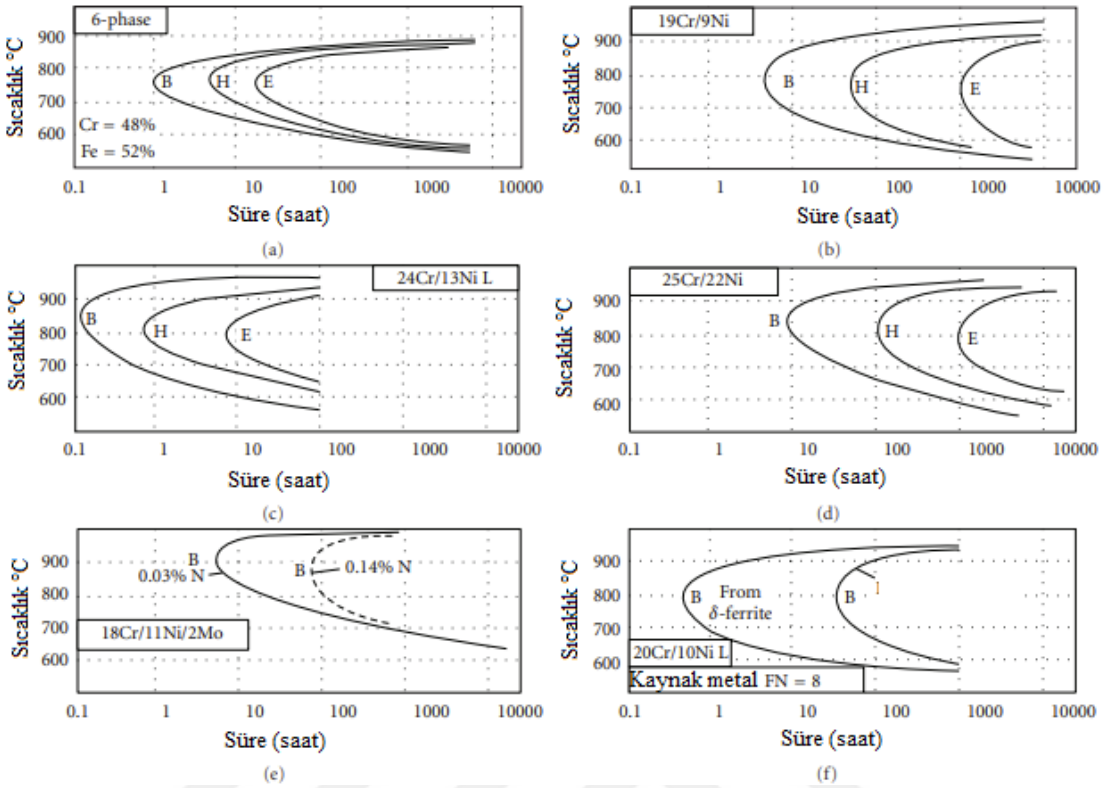
3.6.3 Sigma (σ)

Sigma fazı, 650-1000 °C arasında oluşup, malzemenin mekanik ve korozyon özelliklerini düşüren sert ve kırılgan bir çökeltidir. Sigma, Mo ve Cr içeriği zengin bir faz olarak karakterize edilmiştir. Oluşum piki 900 °C olarak gösterilmekte ve süper dubleks kaliteleri için 2 dk içerisinde gerçekleşebilmektedir [19].

Oluşum mekanizması pek çok farklı çalışmada incelenmiş ve yorumlanmış olsa da oluşumu için $M_{23}C_6$ partiküllerine ihtiyaç duyduğu ve çoğunlukla 750 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda öncelikli δ-γ faz sınırlarında oluştuğu gözlemlenmiştir. Takiben, oluşum östenitlenmiş δ-δ alt tane sınırları ve yüksek enerjili δ-δ tane sınırlarını tercih eder [36].

Seçilim şu şekilde açıklanabilir: Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi östenitik fazın oluşması ferrit fazını takip eder, östenit fazına dönüşmeyen ferrit, Cr ve Mo'ce zenginleşirken Ni içeriği azalır ve sigma oluşumunu destekler. Bu nedenle sigma fazı gelişimi stabilize olmamış ferrit fazında devam eder [37].

Sigma fazının yapıda varlığı döküm, yaşlandırma dövme ve haddeleme işlemleri sırasında oluşabilir. Paslanmaz çeliklerin uygulama alanlarını sınırlayan önemli sorunlardan biridir. Çeliklerin mekanik ve korozyon özelliklerini olumsuz etkileyerek avantajını kaybetmesine neden olur.



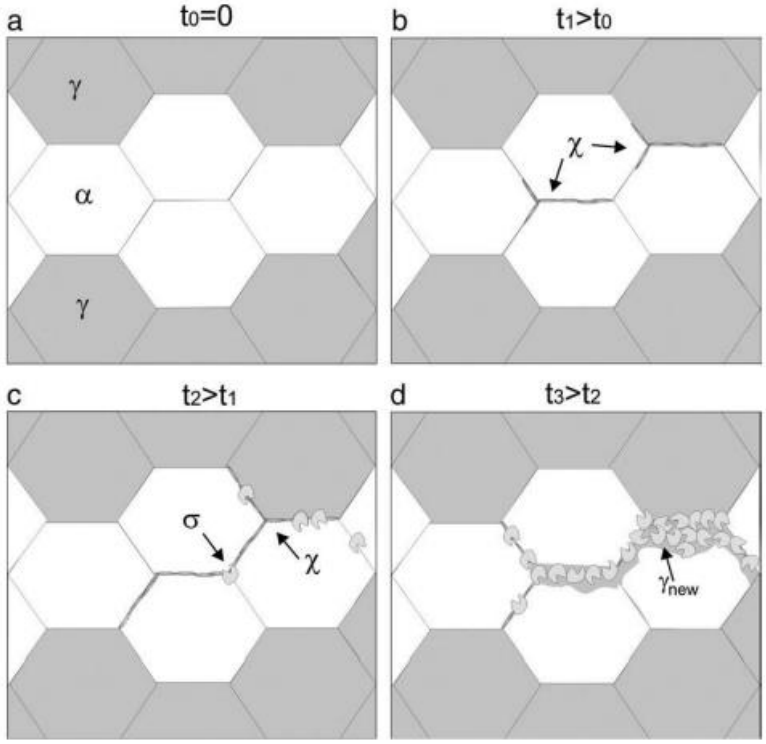
Şekil 3.11 Farklı alaşımlardaki paslanmaz çeliklerde sigma (σ) fazı TTT diyagramları [38].

3.6.4 Chi (χ)

Chi fazı da sigma fazına benzer şekilde 700-900 °C dereceleri arasında oluşur. Ferrit fazının intermetalik oluşturucu elementler bakımından, düşük sıcaklık ve uzun sürelerde zenginleşmesi sonucunda oluşurlar. Oluşum sigma fazına göre çok daha düşük miktarlarda görülür [1].

Oluşum da yine sigma fazı gibi δ-γ faz sınırlarında başlar ve ferrit fazı içerisinde büyür. Malzemenin mekanik ve korozyon özelliklerine etkisi de sigma fazına benzerdir. Ayrıca bu ikincil fazların oluşum mekanizmaları birbirine benzediğinden, etkilerini ayrı olarak tespit etmek güçtür [19].

Ancak sigma fazı Fe-Cr ikili sisteminde oluşurken, χ fazı Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Ni-Mo ve Fe-Cr-Ni-Ti sistemlerinde oluşabilmektedir [18].



Şekil 3.12 Sigma ve Chi fazlarının oluşum ve gelişiminin şematik gösterimi [39].

3.6.5 Laves (R) ve π

Yapıda oluşum sıcaklıkları 600 °C civarında olan bu ikincil fazlar, çeliğin uzun sürelerde (saatler) ısıya maruz kalması sonucunda çok küçük miktarlarda oluşmaktadır. Oluşumları hem tane içinde hem de tane sınırlarında görülebilir [40]. Çeliklerde oyuklanma korozyon direncini düşürücü etki gösterirler. Özellikle bu etki taneler arasında oluşan Mo'ce zengin laves fazları için daha geçerlidir.

Dubleks paslanmaz çeliklerde, kaynak uygulamaları sonrası 600 °C derecede uzun süreler izotermal ısıl işlem yapılmış malzemelerde rastlanmış bir diğer çökelti π fazıdır. Taneler arası sınırlarda oluşumu gözlenmektedir, aynı zamanda zengin Cr ve Mo içeriği nedeniyle geçmişte sigma ile karıştırılmıştır [19].

3.6.6 Nitrütler (Cr_2N ve CrN)

Nitrürler yapıya eklenen Nun bir sonucu olarak ortaya çıkar. Paslanmaz çeliklerde bulunan N elementi, östeniti stabilize etmek ve oyuklanma korozyon direncini arttırmak için kullanılır. Düşük sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemlerde görülmez.

Alaşım çözeltiye alma sıcaklığının (yaklaşık 1040 °C) üzerine çıkarıldığında ferrit fazının hacminde artış gözlemlenir. Bu artış katılaşma eğrisinin hemen altındaki tamamen ferrit içeren bölgeye kadar devam eder. Ancak bazı yüksek alaşımlı paslanmaz çeliklerde bu bölgeler halen östenit fazı bulunabilir. Bu sıcaklıklarda Nun ferrit içerisindeki çözünebilirliği yüksek iken, sıcaklığın düşmesi ile çözünebilirlik azalır ve tane içinde iğnemsi yapıda çökelmiş aşırı doymuş Cr_2N çökeltileri oluşur [41].

3.6.7 Karbürler ($M_{23}C_6$ ve M_7C_3)

Karbürlerin oluşumu kompozisyonda bulunan C miktarına doğrudan bağlıdır. Modern dubleks paslanmaz çeliklerde ise C miktarının %0,02'lere kadar düşürülmesi ile yapıda karbürlere çok nadir rastlanmaktadır.

Ancak yine de M_7C_3 karbürü için oluşma sıcaklığı çeliklerde 950-1050 °C olarak belirtilmiştir. Yapıda görülebilen bir diğer karbür olan $M_{23}C_6$ için oluşma sıcaklığı 950 °C'nin altındadır.

Genel olarak çökelmeleri östenit-ferrit tane sınırında görülse de tane içi çökeltilere de rastlanmıştır [1].

3.7 Fiziksel ve Mekanik Özellikler

Dubleks paslanmaz çelik alaşımlarının tamamı düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Bu özellikleri ile alaşımlar termal çevrim koşullarında çalışmak için uygun görülürler.

Bir diğer üstün özellikleri, yüksek termal iletkenlik ile beraber sahip oldukları mekanik özelliklerdir. Bu özellikleri bir arada sunmasının bir sonucu olarak çok daha ince cidarlı basınçlı kaplar ve boruların imalatına olanak sağlar. Düşük seviyede manyetizmaya sahiptirler.

3.7.1 Çekme Karakteristiği

ASTM A240 standartında veTablo 3.4'de gösterildiği gibi dubleks paslanmaz çelik çeşitleri görece yüksek akma ve kopma dayanımına sahiptir.

Ancak bilindiği üzere mekanik özellikleri etkileyen çok fazla parametre vardır. Bunlardan bazıları tane boyutu, çökelti miktarı ve yüzey kalitesi olarak belirtilir.

Tablo 3.4 Dubleks Paslanmaz çeliklere ait oda sıcaklığında çekme ve sertlik özellikleri [19].

Kalite	$R_{p0,2}$ Mpa	R_m Mpa	Sertlik (HB)
S31200	450	690	293
S31260	485	690	290
S31803	450	620	293
S32304	400	600	290
S32550	550	760	302
S32750	550	795	310
S32760	550	750	270
S32900	485	620	269
S32950	485	690	293

Ayrıca yapıda bulunan N miktarı arttıkça, arayer atomu olarak çözünen N östenit fazını güçlendirir. Öyle ki, bir noktadan sonra östenit fazı, ferrit fazından daha üstün mekanik özelliklere sahip olur.

3.7.2 Sertlik

Dubleks paslanmaz çeliklerin sertliği özellikle kullanılacakları alanda minimum standartları karşılaması gerektiğinde öne çıkar.

Soğuk işlenmiş dubleks paslanmaz çeliklerin sertlik değerleri standarda göre yüksekken, aynı zamanda çökelti oluşumuna bağlı sertlik artışı da gözlemlenebilir.

Belirtilen mekanik özelliklerin geliştirilmesi farklı yöntemlerle sağlanabilirken en yaygın olanları, alaşım elementlerinin kafes yapısında çözünmesinin arayer atomu olarak sağlanmasıdır. Özellikle dubleks çeliklerde olan, iki fazın tane incelmesi meydana getirmesi ve ikincil östenit oluşumu da mekanik özellikleri geliştirir.

3.8 Korozyon Özellikleri

Paslanmaz çeliklerin genelindeki korozyon özellikleri, çalışma ortamında pasif durumda kalma özelliği ile tanımlanır. Ancak numunede bulunan alaşım

elementlerine bağlı olarak değişen faz oranları ve çökelti oluşumu ile korozyon özellikleri de değişir. İhtiyaç duyulan korozyon özelliklerinin sağlanması için yüksek alaşım elementi içeriğine sahip kalitelerin tercih edilmesine de sıkça rastlanmaktadır. İçerdiği bu yüksek alaşım elementleri ile oyuklanma korozyon direnci değeri, 48 ve üzeri kaliteler zorlu çalışma alanları için iyi birer alternatif haline gelmiştir [42].

Dubleks alaşımlarda korozyon özelliklerine etkisi en fazla alaşım elementleri Cr, Ni, Mo ve N olarak belirtilir ve malzemeye üstün korozyon direnci kazandırır. Bu elementlerden özellikle Cr ve Moin alaşımda yüksek miktarda varlığı sigma, chi gibi ikincil fazların oluşma riskini tehlikeli miktarlarda arttırır [43]. Ayrıca yüksek N içeriği de denge dışı nitrürlerin düşük sıcaklıklarda çökelme ihtimalini arttırarak korozyon özelliklerini belirgin şekilde etkiler.

Önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere bu alaşım elementlerinin korozyon özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla matematiksel formüller oluşturulmuştur. Bu formüller oyuklanma korozyon direnci değeri olarak tanımlanmış, Eşitlik 3.1 ve Eşitlik 3.2'de belirtilmiştir.

3.8.1 Oyuklanma Korozyonu

Oyuklanma korozyonunun başlangıcı alüminyum, çelik alaşımları ve paslanmaz çelik alaşımları gibi koruyucu pasif tabakaya sahip olan metallerin yüzeyinden başlar. Bu koruyucu tabakanın hasara uğradığı ve pasifleşme ile kendini onaramadığı tüm noktalarda görülür. Malzeme yüzeyinden başlayarak yapının içine doğru büyür [44].

Korozyonun hızı koruyucu pasif film, faz dengesi, mikroyapıda bulunan çökeltiler ve yüzey kalitesi gibi malzeme kaynaklı faktörlerden etkilenebileceği gibi, ortamda bulunabilecek klorür tuzları ve aşındırıcı kimyasallardan da etkilenir [4].

Oyuklanma korozyonunu önlemek veya yavaşlatmak için bu pasif tabakaya sürekli olarak oksijen takviyesi havalandırma yoluyla sağlanmalıdır. Bu etkiye yeniden pasifleşme denir ve koruyucu tabakanın kendini onarmasını sağlar. Ayrıca alaşımda bulunan Cr ve Mo gibi elementler yeniden pasifleşmeyi destekler.

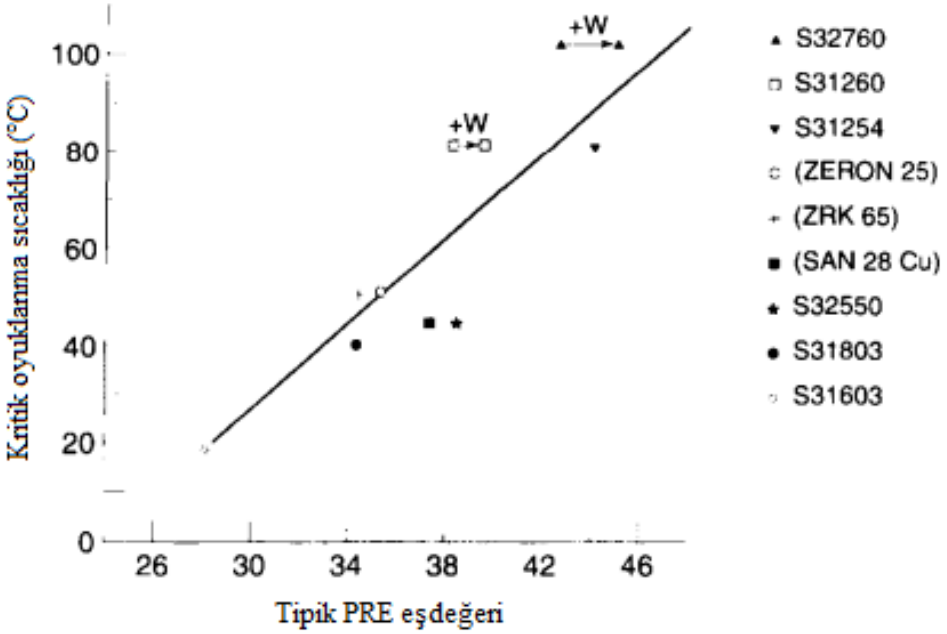
Tablo 3.5 Alaşım elementlerinin oyuklanma korozyonuna etkisi [45].

Alaşım Elementi	Etkisi	Nedeni
C	Negatif	Cr karbürlerin oluşmasını sağlar.
Si	Pozitif	Pasif oksit tabakayı stabilize eder.
Mn	Negatif	Mn'ca zengin sülfitler oyuklanmayı destekler.
S	Negatif	Sülfit oluşumu.
Cr	Pozitif	Pasif oksit tabakayı stabilize eder.
Ni	Negatif	Östenit fazında artışa sebep olur, bağlı olarak korozyon özellikleri düşer.
Mo	Pozitif	Pasif oksit tabakayı stabilize eder.
N	Azot	PRE değerini, Cr ve Mo çözünmesini destekleyerek arttırır.

Dubleks paslanmaz çelikler için oyuklanma korozyon direnci değeri (PRE), alaşımda bulunan elementlerin malzemeye kazandırdıkları özellikleri baz alınarak hesaplanır ve yaklaşık bir sınıflandırma olarak kullanılabilir. Ancak alaşım elementlerinin ferrit ve östenit fazlarının içerisinde dağılımı nedeniyle bu fazların ayrı olarak değerlendirilmesi de bir diğer gerekliliktir [19]. Aynı zamanda bir metalin oyuklanma korozyonuna karşı gösterdiği direnç, kritik oyuklanma sıcaklığı (CPT) ile de değerlendirilebilir. Bu değerlendirme, ASTM G48 E (Paslanmaz çelikler için CPT) ve ASTM G48 C (Ni Cr bazlı alaşımlar için CPT) standart prosedürleri ile belirlenir [46].

Oyuklanma korozyon direnci değeri ve kritik oyuklanma sıcaklığı arasındaki ilişki Şekil 3.13 ile verilmiştir.

Yüksek oyuklanma korozyon direnci değerine sahip bir dubleks paslanmaz çelik alaşımı, fazlardan birinin diğerine göre daha az veya fazla içerdiği alaşım elementlerine bağlı olarak beklenenden daha düşük bir kritik oyuklanma sıcaklığı verebilir, bir diğer deyişle beklenenden daha düşük bir PRE değerine sahip olabilir [19].



Şekil 3.13 3,5% NaCl (deniz suyu) ortamında bazı dubleks paslanmaz çeliklerin CPT verileri ve PREN değerleri arasındaki ilişki [19].

4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, kimyasal bileşimi Tablo 4.1 ile belirtilen EN 1.4462 (SAF2205-S31803) ve EN 1.4410 (SAF2507-S32750), dubleks ve super dubleks paslanmaz çelik sınıfı alaşımlar kullanılmıştır.

Tablo 4.1 EN 1.4462 ve EN 1.4410 alaşımları kimyasal bileşimleri (% ağırlık)

EN 1.4462 (SAF2205-S31803)											
C	Si	Mn	Cr	Mo	Cu	Ni	W	P	S	N	Fe
0,019	0,54	1,5	22,9	3,23	0,25	5,11	0,041	0,027	0,001	0,172	Kalan
EN 1.4410 (SAF2507-S32750)											
C	Si	Mn	Cr	Mo	Cu	Ni	W	P	S	N	Fe
0,022	0,39	0,53	25,85	3,67	0,68	6,85	0,691	0,028	0,001	0,264	Kalan

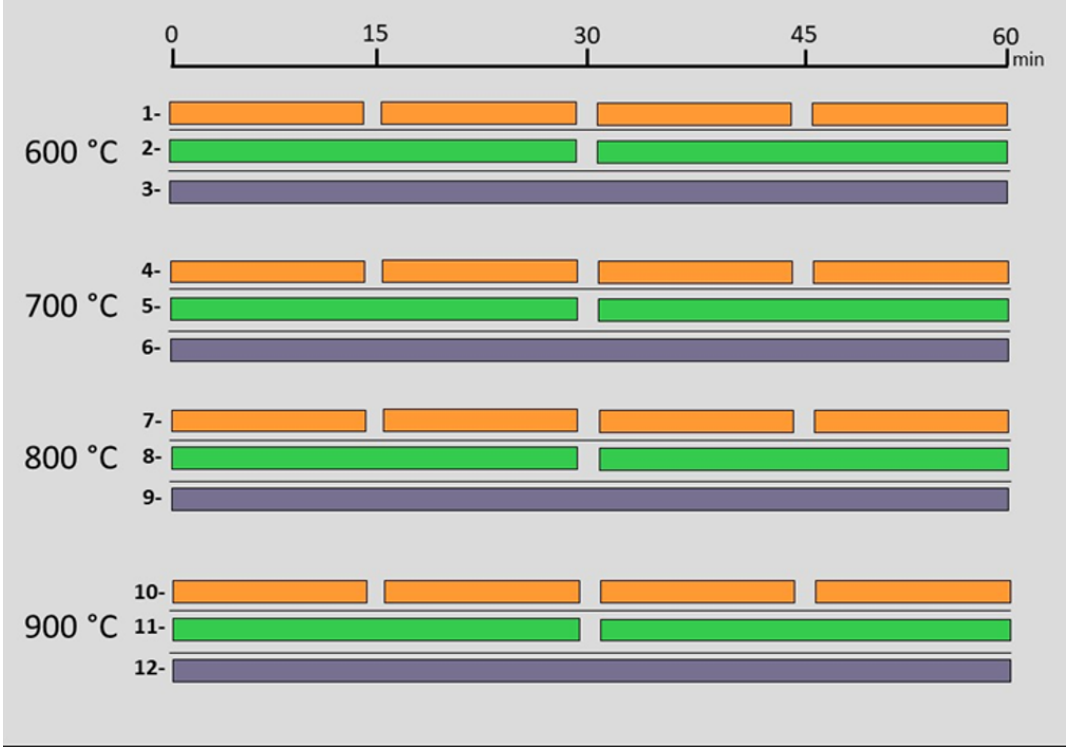
Deneysel çalışmalar, önceki bölümlerde değinilen ikincil fazların oluşumunu gözlemlemek ve etkilerini incelemek amacıyla bir dizi ısıl işlem ile uygulanmıştır. Ardından mikroyapı tespiti ve bir dizi karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Takiben numunelerde oluşan ikincil faz ve çökeltilerin korozyon özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla numunelere, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi bir dizi analizler gerçekleştirilmiştir.

4.1 Isıl İşlem Deneyleri

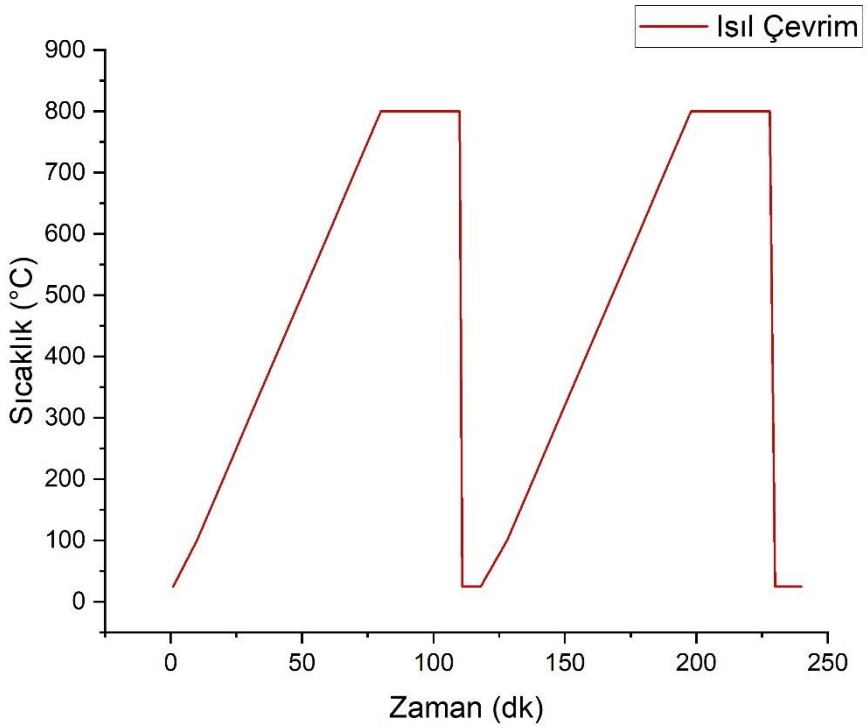
Isıl işlem deneyleri 20x20x10 mm boyutlara sahip 2205 ve 2507 dubleks paslanmaz çelik alaşımlarına uygulanmıştır. Tüm ısıl işlem deneyleri Protherm PLF 120/15 fırın ile gerçekleştirilmiştir.

Numunelere Şekil 4.1'de gösterildiği gibi 4 farklı ısıl işlem sıcaklığı 3 farklı çevrim süresinde uygulanmıştır. Bu sıcaklıklar sırası ile 600 °C, 700 °C, 800 °C ve 900 °C'dir. Her bir sıcaklık için toplam 60 dk'lık ısıl işlem süresi 15, 30 ve 60 dk'lık çevrimlerle elde edilmiştir. Bunun için 15 dk çevrimli numunelere 4 defa ısıl işlem uygulanırken, 30 dk çevrimli numunelere 2, 60 dk çevrimli numunelere 1 defa ısıl işlem uygulanmıştır. Fırın ısıtma hızı 10 °C/dk olarak sabit tutulmuş, her bir ısıl işlemin ardından numuneler suda soğutulmuştur.

Sıcaklıklar literatür araştırmasından elde edilen verilere dayanarak ikincil fazların en yoğun oluştuğu sıcaklık aralığında tercih edilmiştir.



Şekil 4.1 Numunelere uygulanan ısıl işlemler

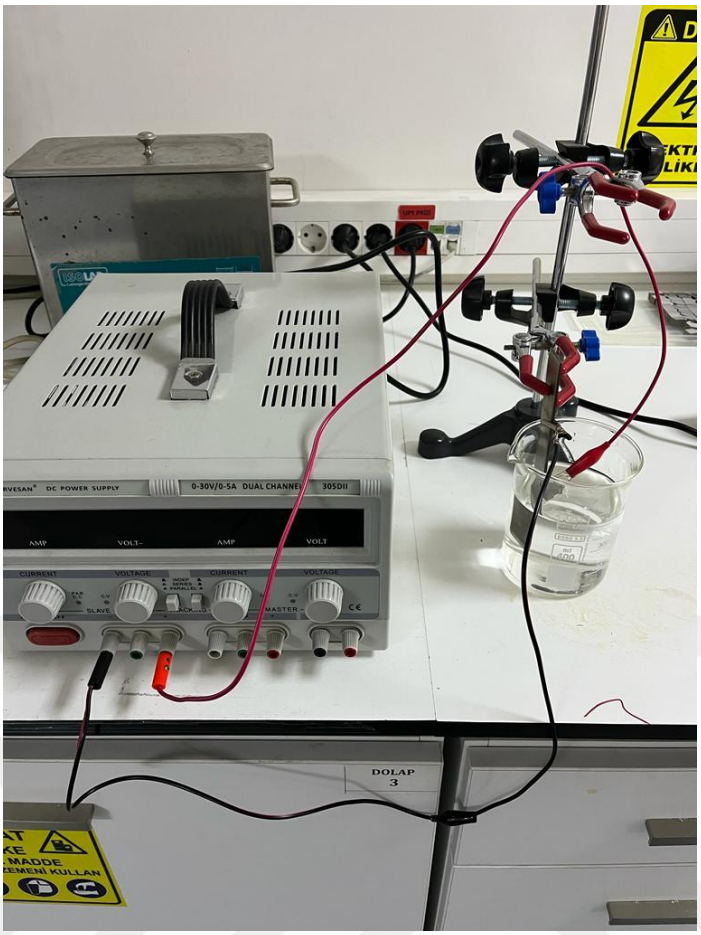


Şekil 4.2 800°C'de gerçekleştirilen 30 dk'lık çevrim numunelerine ait ısıl işlemin şematik gösterimi.

4.2 Numune Hazırlama ve Mikroyapı İncelemesi

Deney setinin ilk aşaması olan ısıl işlemlerin ardından numunelerin mikroyapısı ve özellikle oluşan ikincil fazların gözlemlenmesi amacıyla, numuneler şekillendirme yönüne dik olarak hazırlanmıştır. Numune hazırlamanın ilk aşaması olarak sırasıyla 80, 180, 320, 600, 1000, 1200, 2400 grid zımparalar kullanılarak yüzey hazırlanmış ve ardından 1µm elmas pasta ve parlatma çuhası kullanılarak parlatılmıştır.

Parlatma işlemini takiben fazların ortaya çıkması ve ikincil fazların görülebilir duruma gelmesi için tüm numunelere elektrokimyasal dağlama işlemi uygulanmıştır. Dağlama işlemi %10 potasyum hidroksit içeren çözeltide yapılmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.3 Elektrokimyasal dağlama sistemi

Numunelerin dağlanmasını takiben tüm mikroyapı görüntüleri ZEISS Axio.VertA1 optik metal mikroskobu ile elde edilmiştir.

Görüntülerin alınmasının ardından tüm ısıl işlem numuneleri için ferrit, östenit ve sigma oranları Clemex yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca yine tüm numunelerden taramalı elektron mikroskobu (Hitachi SU3500) yardımı ile görüntü, BSE-COMP dedektörü üzerinden alınmıştır. Görüntüler x2,5k, x3,5k ve x5k büyütmelerde, 5kV ve 40 spot değerlerinde alınmış olup fazların karakterizasyonu için EDS analizi yapılmıştır.

4.3 Korozyon Deneyleri

Yapılan literatür taraması sonucunda, oluşabilecek ikincil fazların malzeme özelliklerinde etkilediği en kritik noktanın korozyon direnci olduğu görülmüştür.

Dubleks paslanmaz çelikler yine giriş kısmında da belirtildiği üzere diğer paslanmaz çelik türlerinden üstün korozyon ve mekanik özellikleri bir arada sunması ile öne çıkmaktadır. Bu nedenle yapılan ısıl işlemler ve mikroyapı incelemelerinin ardından, oluştuğu tespit edilen ikincil fazların malzemenin korozyon özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi testler Ivium marka, potansiyostat/galvanostat cihazı ile ölçülmüştür.

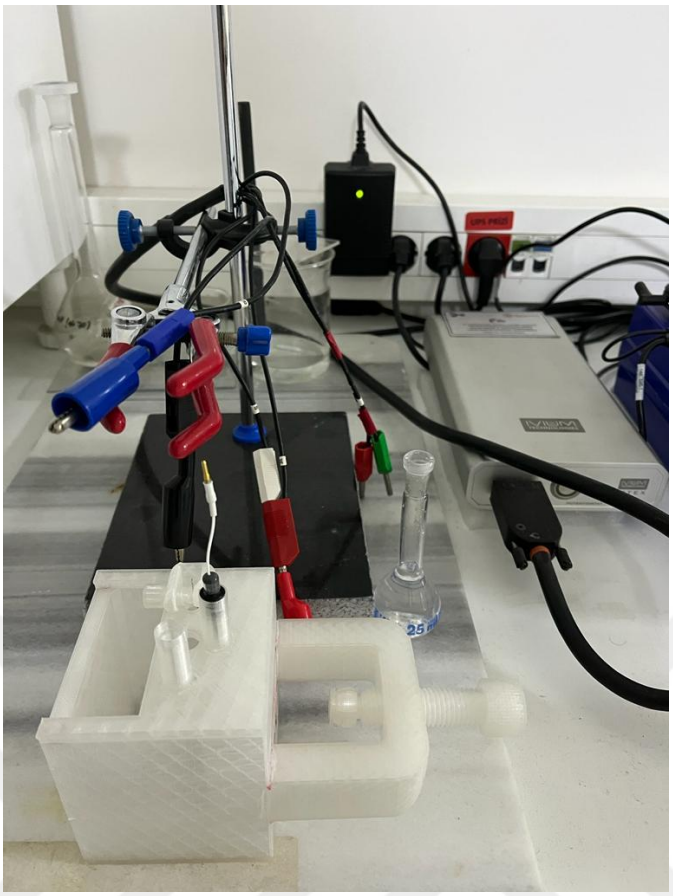
Ayrıca Şekil 4.3'de görüldüğü üzere korozyon deneyi hücresi tarafımca dizayn edilmiş ve 3 boyutlu baskı teknolojileri ile pla filament kullanılarak üretilmiştir.

Çözelti olarak klor ortamı tercih edilmiş olup, ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi oda sıcaklığında kullanılmıştır. 3 elektrotlu deney düzeneğinde karşıt elektrot olarak 20x20x1 mm ölçülerinde %99,95 saflıkta platin levha, referans elektrodu olarak Gümüş/Gümüş Klorür (Ag/AgCl) kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak sistemde bulunan test numunesi, 0,5cm^2 yüzey alanına sahiptir.

Tüm korozyon testlerden önce açık devre potansiyeli (OCP) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyelin ölçülmesi için kullanılır. Bu potansiyel değeri 'korozyon potansiyeli' olarak adlandırılır ve korozyonun hangi potansiyel değerde başlayacağını, bir diğer deyişle malzemenin korozyona karşı ne kadar hassas olduğunun ölçüsüdür.

Potansiyodinamik polarizasyon testleri için tarama hızı 1 mV/s olarak tercih edilirken, tarama aralığı tüm numunelerde -250 mV ile 250 mV arasında tutulmuştur. Deneylerin öncesinde çalışma elektroduna ait korozyon potansiyelinin tespiti için 900 saniye OCP analizi yapılmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri, başlangıç potansiyeli -0.5 V olmak üzere, 10mA akım aralığında ve 180 saniye OCP analizi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2 Korozyon deneyi hücresi

4.4 Sertlik Deneyleri

Isıl işlem uygulanan ve sonucunda ikincil fazların gözlemlenmesi amaçlanan numunelerin mekanik özelliklerinin tespiti için mikrovickers sertlik testi uygulanmıştır.

Sertlik testi shimadzu marka mikrovickers sertlik cihazı ile HV1 (0.946kg) yükü ile gerçekleştirilmiştir. Test her bir numune için 7 defa tekrarlanmış olup en yüksek ve en düşük değerler değerlendirmeye alınmayarak 5 değerin ortalaması alınmıştır.

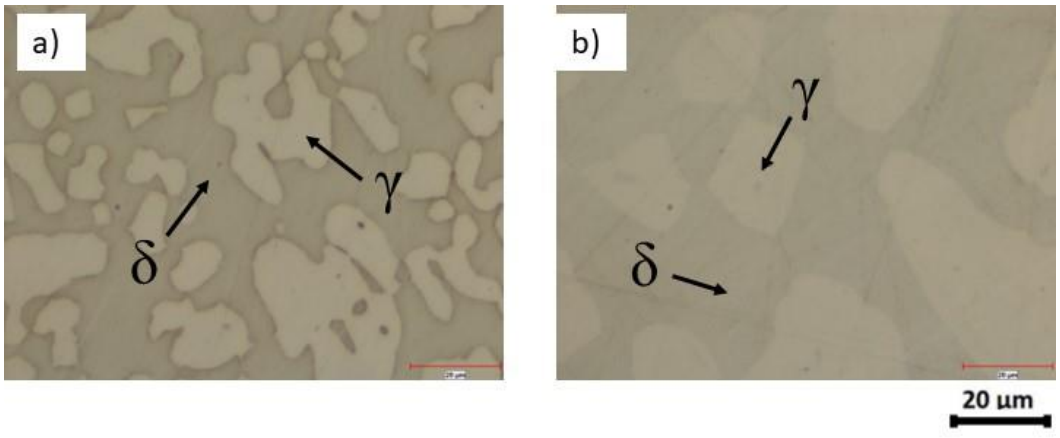
5
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar 4 farklı sıcaklık temelinde gerçekleştirildiğinden, elde edilen sonuçlar da sıcaklık bazlı olarak 4 ana başlıkta incelenecektir. SAF2205 ve SAF2507 dubleks paslanmaz çelik alaşımlarına ait farklı çevrim sürelerindeki veriler birbirinden bağımsız olarak incelenecektir.

Önceki bölümlerde vurgulandığı üzere dubleks paslanmaz çelikler yapılarında bulundurdukları Cr, Mo, Ni ve N içerikleri ile yüksek korozyon direnci özellikleri gösterirler. Ancak bu alaşım elementlerinin yapıdaki varlığı istenmeyen, sert intermetalik fazların oluşumu için de destekleyici mekanizmalar sunmaktadır [23]. Uygun olmayan ısıl işlemler ve çalışma ortamına bağlı dengesiz izotermal koşulların etkilerinin incelenmesi adına çalışmanın ilk aşaması olarak ısıl işlemler gerçekleştirilmiştir.

5.1 Mikroyapı İncelemeleri

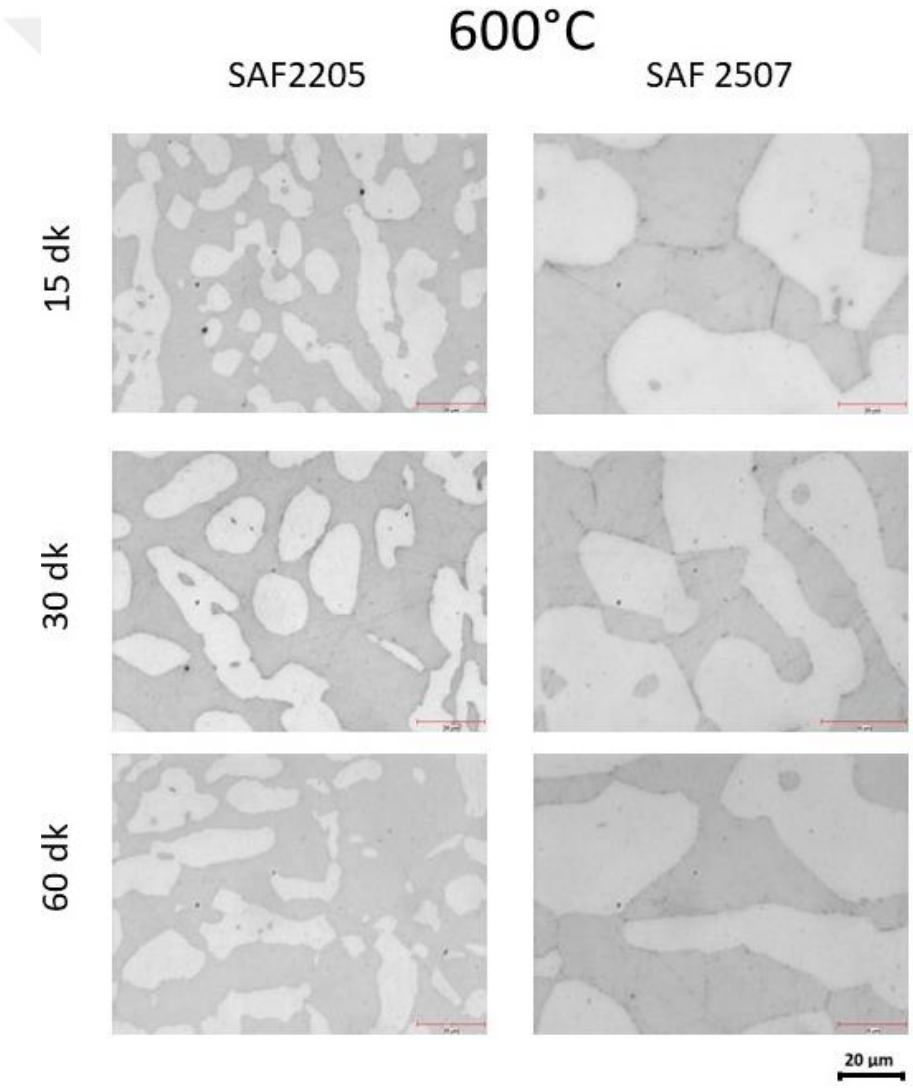
İkincil fazların oluşumu için gerekli sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemlerin ardından mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Mikroyapı incelemeleri ilk olarak hiçbir ısıl işleme maruz kalmamış numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 2205 (a) ve 2507 (b) alaşımlarına ait ısıl işlemsiz mikroyapı görüntüleri (1000x).

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi ısıl işlem görmemiş numunelerin mikroyapısı östenit ve ferrit fazlarından oluşmaktadır. Faz oranları, 2205 alaşımı için %60 ferrit %40 östenit olarak ölçülürken, 2507 alaşımı için %55 ferrit %45 östenit olarak ölçülmüştür.

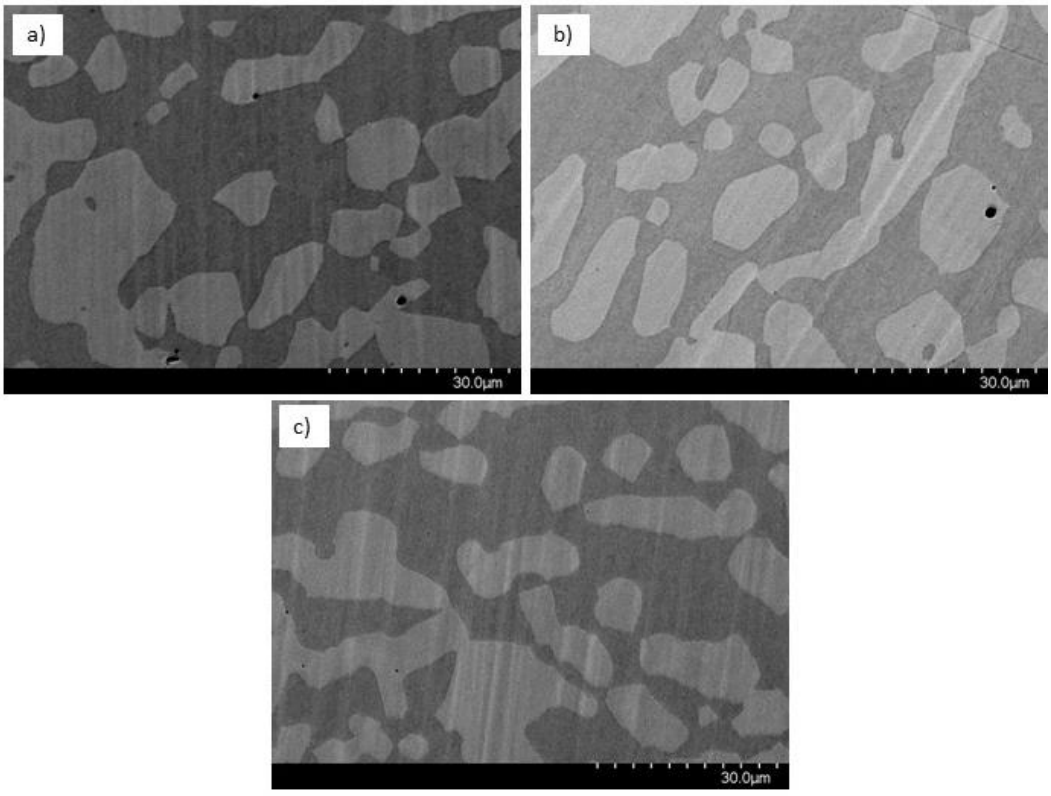
Soğuma sırasında 950-650 °C arası sıcaklıkların belirli bir soğutma rejimi ile geçilmesi sonucu ikincil faz oluşumu görülebilir. Şekil 5.1'de gösterilen 2205 ve 2507 dubleks paslanmaz çeliklerin mikroyapılarında ikincil faz oluşumu gözlemlenmemektedir. Bu sonuç, alaşımların üretiminde kullanılan sürekli döküm yöntemindeki kontrollü soğutma ile sağlanabilmektedir.



Şekil 5.2 600 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile 15,30 ve 60 dk çevrimler sonucu elde edilen mikroyapılar (1000x).

600 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işleme ait numuneler optik mikroskop altında incelendiğinde, 2205 alaşımı için özellikle sigma fazı oluşumu hiçbir çevrim süresinde gözlemlenememiştir. Daha detaylı incelemeler taramalı elektron mikroskobu üzerinden geri saçılan elektron dedektörü ile yapılmıştır (Şekil 5.3). İkincil fazların oluşumu SEM analizleri ile de saptanamamıştır.

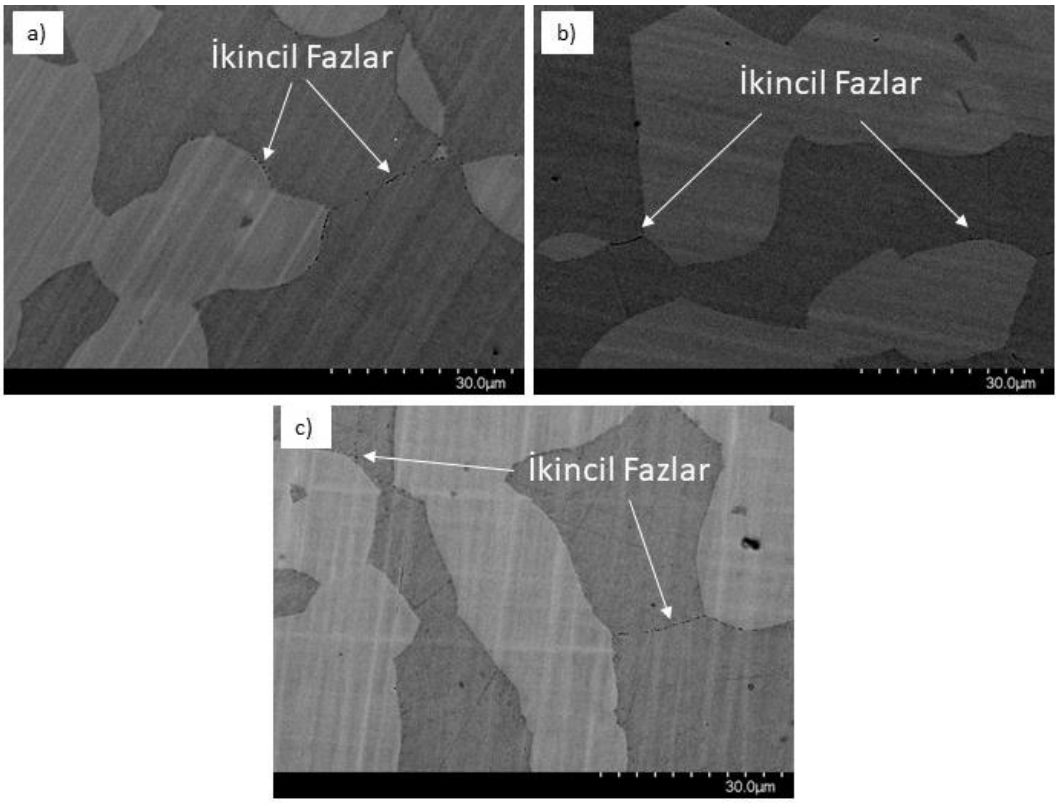
2507 alaşımı incelendiğinde, düşük çevrim sürelerinde bazı çökeltilerin oluştuğu gözlemlenmiştir. 2205 alaşımı ile kıyaslandığında az miktarda da olsa oluşan bu çökeltiler, 2507 alaşımının 2205'e göre yüksek Cr, Ni ve Mo içeriği ile açıklanabilir. Bu elementlerin varlığı çökelti oluşum mekanizmalarını destekler [1].



Şekil 5.3 2205 alaşımına ait 600 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).

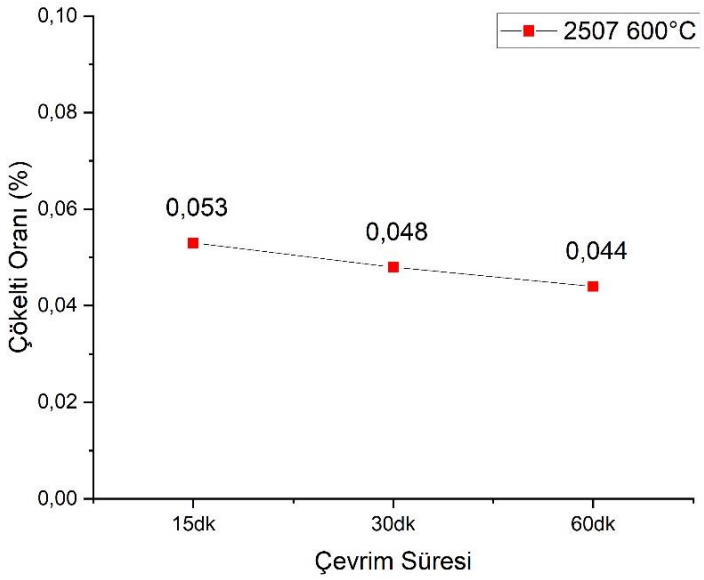
2507 alaşımına ait 15, 30 ve 60 dk'lık çevrim sürelerinin tümünde bu çökeltilerin varlığı mikroyapıda daha yoğun olarak ferrit-ferrit ve ferrit-östenit arayüzeylerinde, mikroyapıya homojen dağılmamış halde gözlemlenmiştir. 2507 alaşımına ait SEM görüntüleri Şekil 5.4'te verilmiştir.

Ayrıca 2507 alaşımı için oluşan çökelti miktarları incelendiğinde, 15 dk'lık çevrime sahip numune yüzdesel olarak en yüksek miktara sahipken bu değer sürenin uzaması ve tekrarın azalmasına bağlı olarak düşmektedir (Şekil 5.5).



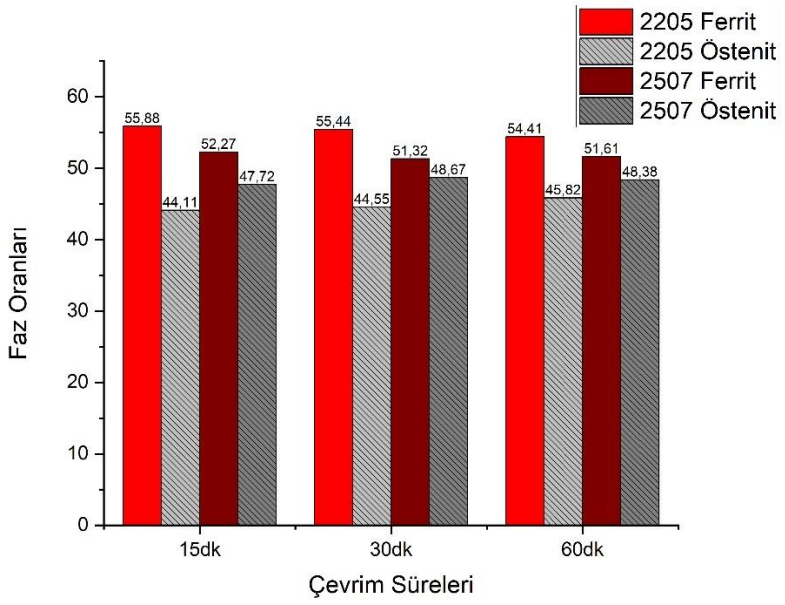
Şekil 5.4 2507 alaşımına ait 600 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).

Bu etki, nispeten düşük sıcaklıklarda görülen çökeltilerin oluşum için ihtiyaç duyduğu sürenin azlığından kaynaklıdır. Artan süre ile kabalaşma eğilimi göstermeyen bu çökeltilerin miktarı, çevrimlerden daha fazla etkilenmiştir.



Şekil 5.5 2507 alaşımına ait 600 °C'de çökelti oranları

Dubleks paslanmaz çeliklerde ikincil fazların oluşumunun yanında bir diğer büyük sorun, ısıl işlemler ile değişen östenit-ferrit faz dengesidir.

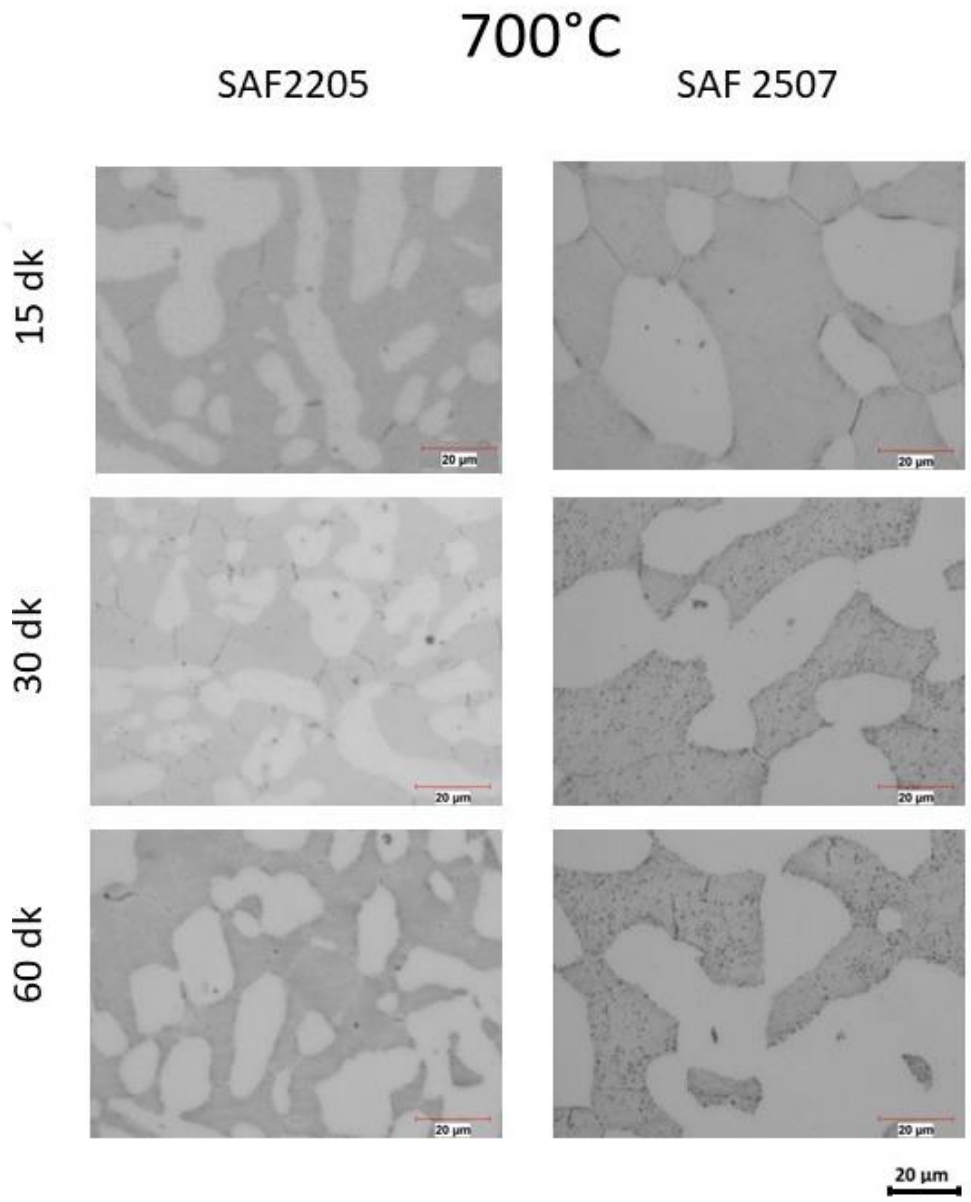


Şekil 5.6 600 °C sıcaklıkta ısıl işlem ardından ferrit-östenit faz dengesi

Şekil 5.6'da görüldüğü üzere 600 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemler referans numunelere göre ferrit-östenit faz dengesinde büyük bir değişiklik meydana getirmemektedir. Bunun nedeni faz dönüşümü için gerekli enerjinin sisteme sağlanamamasıdır.

Ancak tüm ikincil fazların oluşumu, öncelikle bu fazların çekirdeklenmesi ile gerçekleşmektedir. Çekirdeklenme de çoğu çökelti için östenit-ferrit arayüzeyinde gerçekleşir. Çok az miktarda oluşumu bile ferrit fazında düşüşe sebep olur.

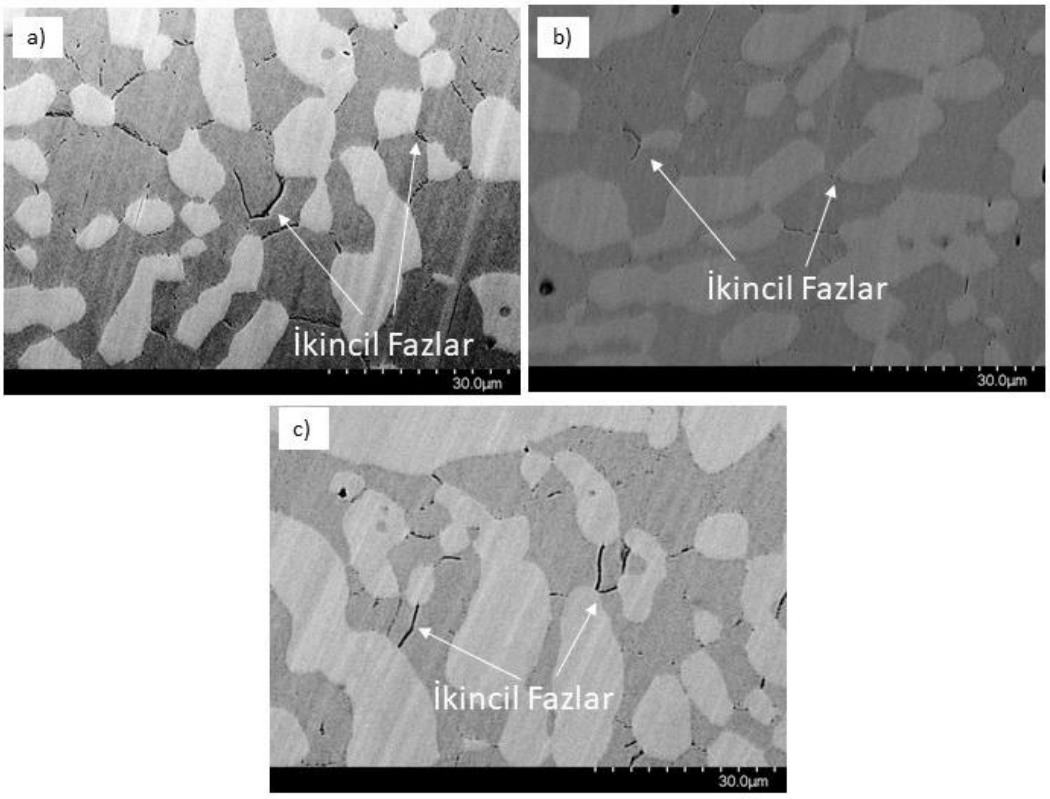
600 °C sıcaklık için ferrit fazındaki düşüş eğilimi çok düşük oranlarda olsa da görülmektedir. Bu etkiler 15 dk'lık kısa çevrimlere nazaran 30 ve 60 dk'lık çevrimlerde daha fazladır.



Şekil 5.7 700 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile 15,30 ve 60 dk çevrimler sonucu elde edilen mikroyapılar (1000x).

700 °C'de gerçekleştirilen ısıl işlemler incelendiğinde 2205 alaşımı için çökelti oluşumu tüm çevrimlerde belirgin şekilde görülmektedir. Oluşan çökelti boyutları küçük olduğundan optik mikroskop koşullarında incelemeye uygun değildir. Bu nedenle ileri çalışmalar Şekil 5.8'de verilen taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

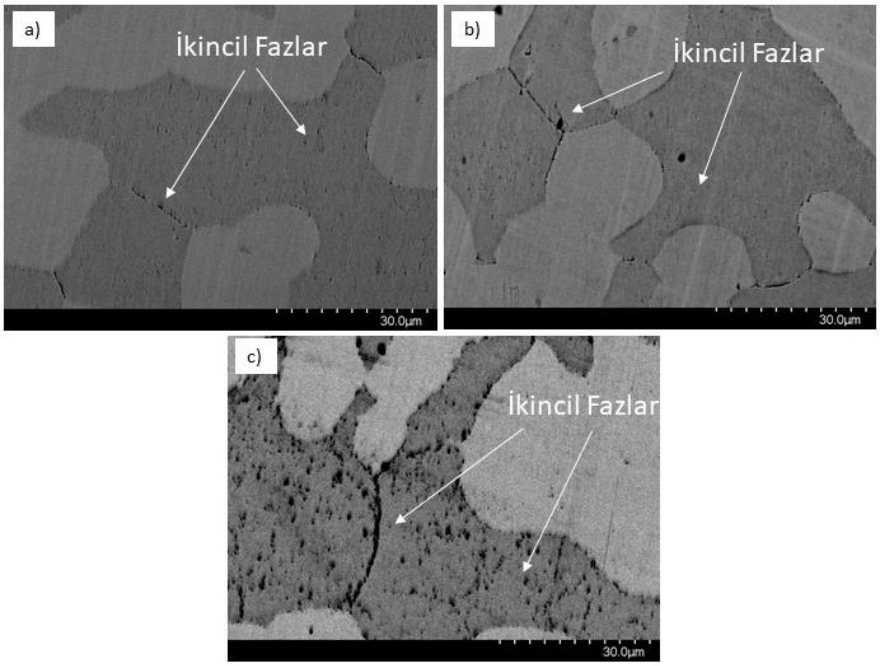
Yine 700 °C sıcaklıkta 2507 alaşımı ile yapılan ısıl işlemler sonucu elde edilen mikroyapılar incelendiğinde, çökelti oluşumu miktarında artış gözlemlenmektedir. Artan sıcaklığın çökelti oluşum mekanizmalarını desteklediği görülmüştür. Bir diğer yandan 15 dk'lık çevrim süresi bu çökeltilerin ferrit fazında homojen dağılması için yeterli olmasa da, artan süre ile çözünürlük de yükselmiş, 30 ve 60 dk'lık çevrimler sonucunda çökeltiler ferrit fazına yayılmış şekilde görülmüştür.



Şekil 5.8 2205 alaşımına ait 700 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).

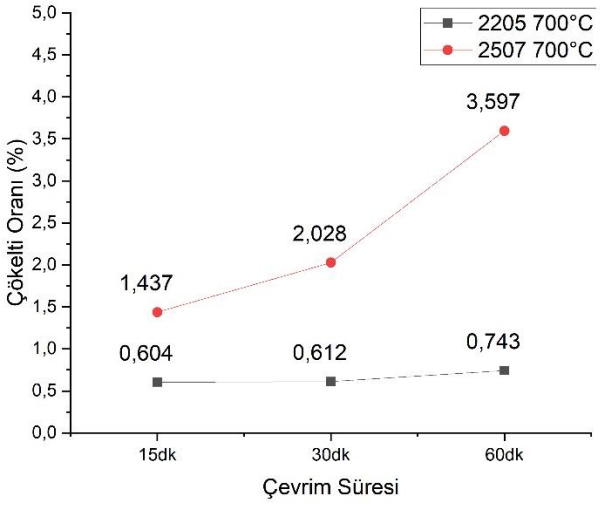
700 °C'de gerçekleştirilen ısıl işlemler ile 2205 alaşımının mikroyapısında oluşan çökeltiler çoğunlukla ferrit-ferrit sınırlarında oluşmuş olup, oluşum miktarları Şekil 5.10 ile belirtilmiştir.

2507 alaşımına ait mikroyapı incelemesi taramalı elektron mikroskobu ile Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



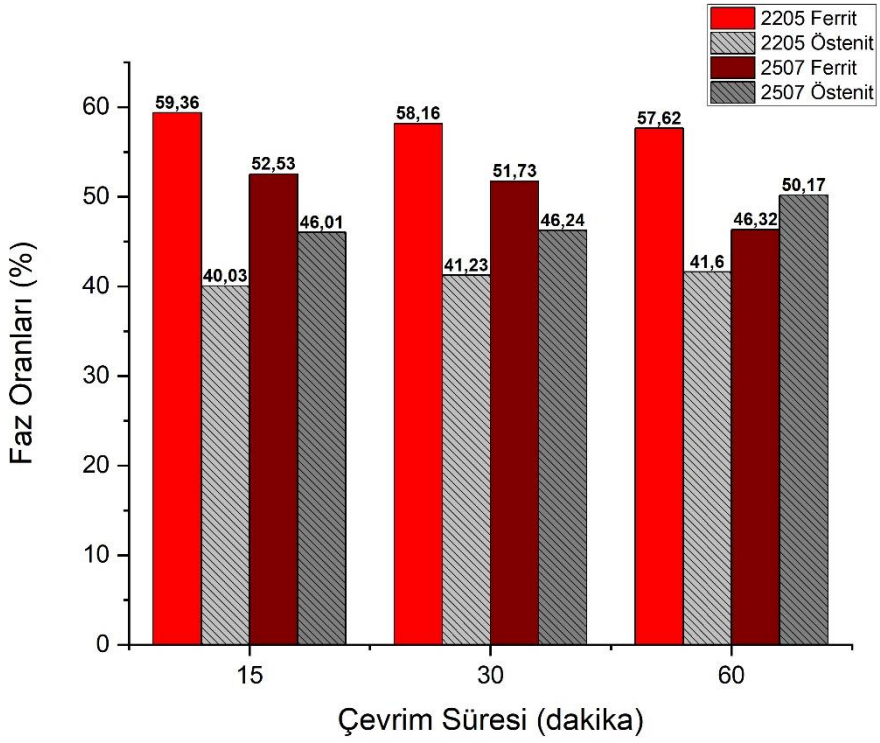
Şekil 5.9 2507 alaşımına ait 700 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).

Şekil 5.8 ve 5.9'da da gösterildiği gibi ikincil fazların oluşumu 2507 alaşımında aynı sıcaklık değerinde çok daha yüksektir. Oranlar Şekil 5.10 ile belirtilmektedir.



Şekil 5.10 2507 ve 2205 alaşımlarına ait 700 °C'de çökelti oranları.

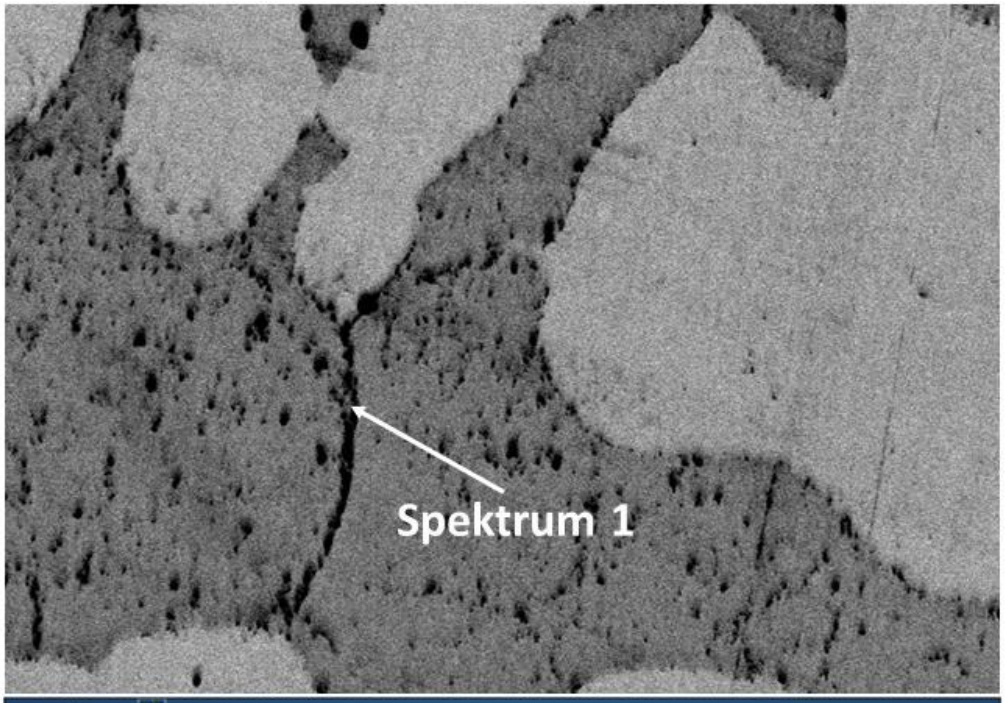
Ayrıca ikincil fazların artan oluşma miktarına bağlı olarak ferrit fazındaki düşüş Şekil 5.11 ile gösterilmektedir.

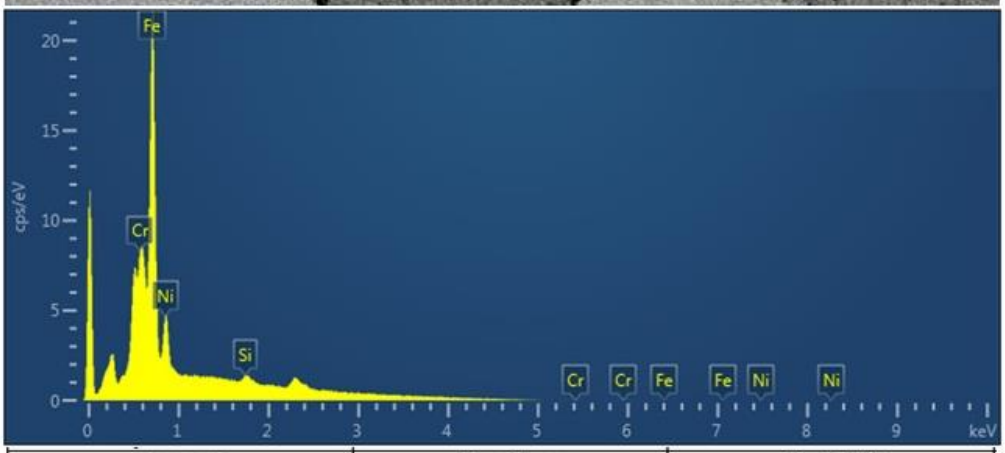


Şekil 5.11 700 °C sıcaklıkta ısıl işlem ardından ferrit-östenit faz dengesi

Şekil 5.10'da gösterildiği üzere özellikle 2507 alaşımındaki artan ikincil faz miktarları, tercihli olarak ferrit-ferrit arayüzeyinde oluşmaktadır. Bu oluşumun artması ile, yapıdaki ferrit fazı yüzdesel olarak azalmaktadır.

700 °C'de ısıl işlemi gerçekleştirilen 2507 alaşımı için fazların karakterizasyonunun yapılması adına EDS analizi, oluşumun en yoğun gözlemlendiği 60 dk'lık çevrim numunesinde gerçekleştirilmiştir.

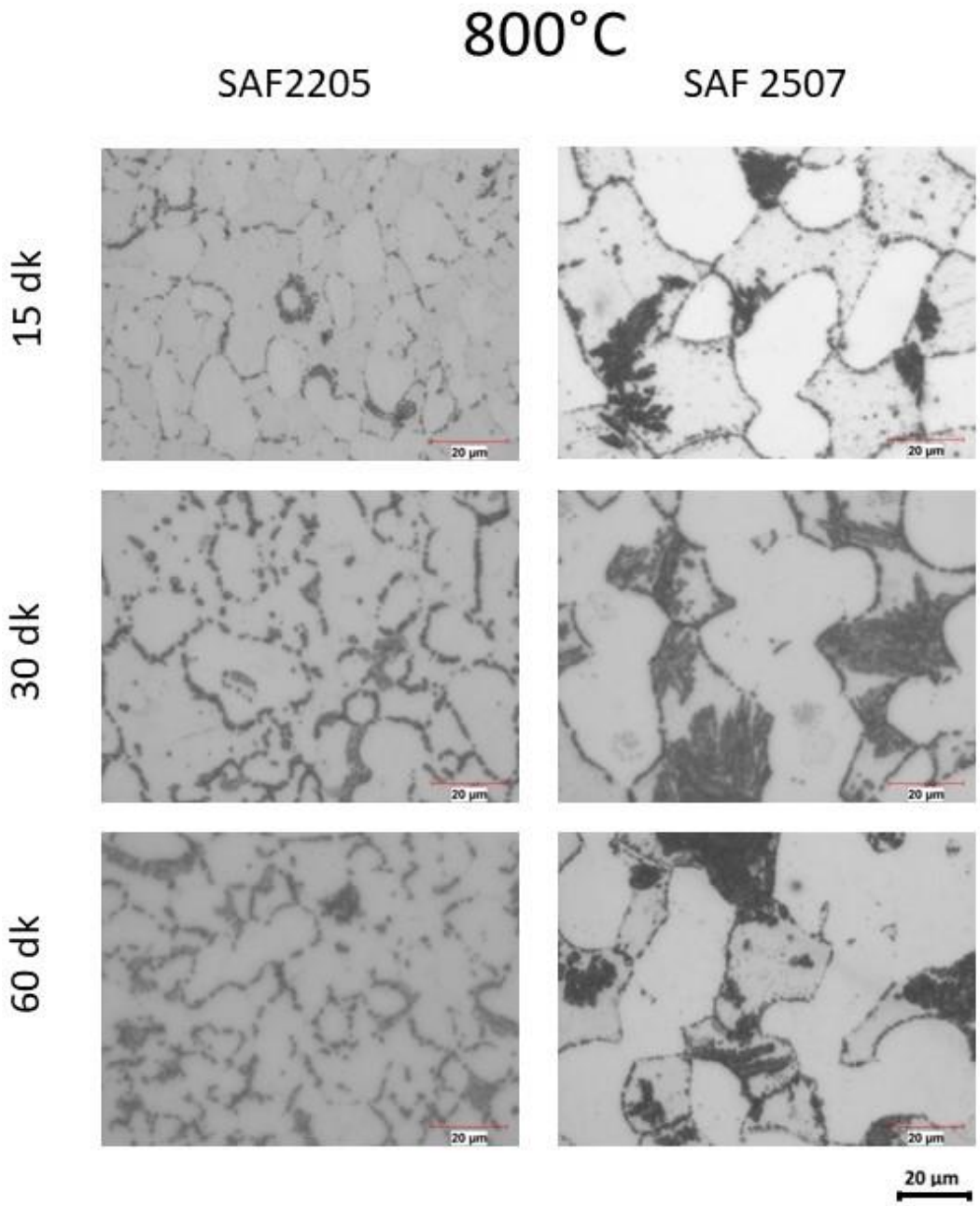




Element	Line Type	Weight %
Cr	L series	31.98
Fe	L series	57.95
Ni	L series	5.46
Mo	L series	4.10

Şekil 5.12 2507 alaşımı 700 °C de 60 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi

Literatür bilgilerinde de yer aldığı gibi sigma fazı 750 °C ve üzerinde çekirdeklenmeye başlamaktadır. Bu nedenle oluşan fazların sigma fazına öncül olarak oluştuğu teorisi de bulunan [19], Cr ve Mo açısından zengin öncül çökeltiler olabileceği görülmektedir [33].

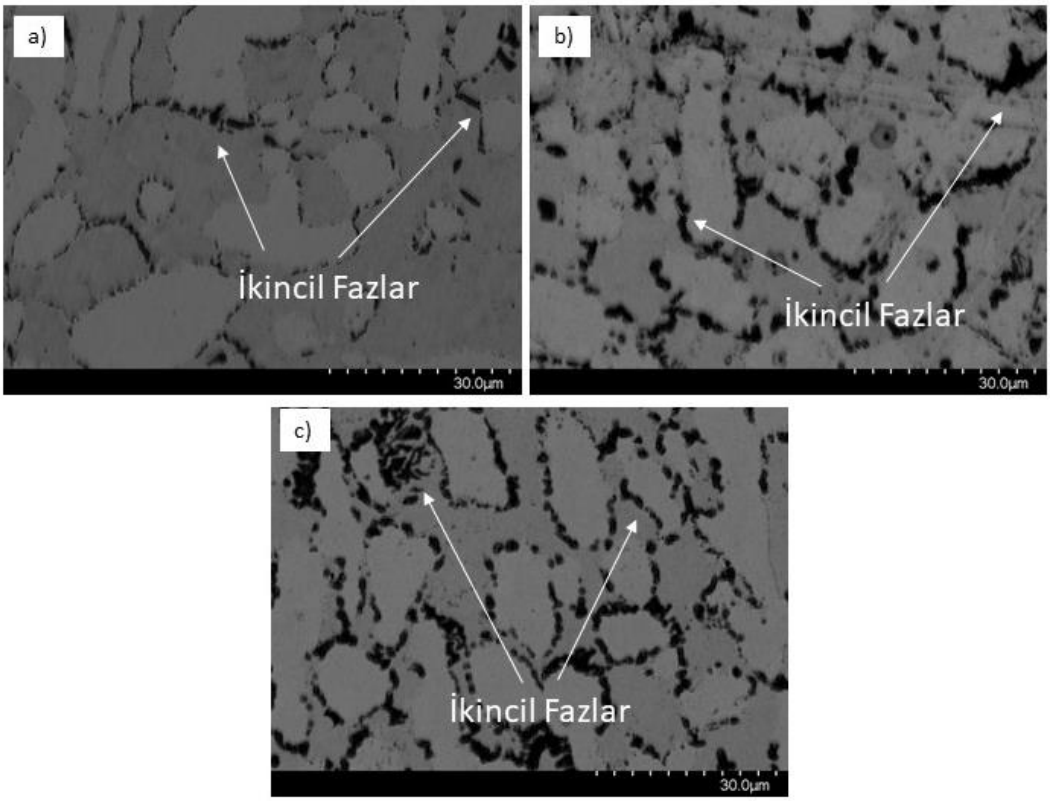


Şekil 5.13 800 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile 15,30 ve 60 dk çevrimler sonucu elde edilen mikroyapılar (1000x)**.**

Şekil 5.13'te gösterildiği gibi 800 °C sıcaklıkta yapılan tüm ısıl işlemlerde, oluşumu beklenen ikincil fazlar ferrit-östenit sınırlarından başlamak üzere gözlemlenmiştir [1]. 2205 alaşımına ait mikroyapılarda çekirdeklenme ve oluşum net bir şekilde görülmektedir. Aynı zamanda çevrim süreleri karşılaştırıldığında, numunelere verilen sürenin artması ile 800 °C sıcaklıkta oluşan ikincil fazların da kabalaştığı

saptanmıştır. Oluşan fazlara ait detaylı mikroyapı incelemesi Şekil 5.14 ile verilmiştir.

Aynı zamanda 2507 alaşımı için aynı sıcaklıkta yapılan ısıl işlemler, içeriğindeki yüksek Cr, Mo ve N alaşım elementlerinin ikincil fazların oluşumundaki etkisini açık şekilde göstermektedir. Detaylı mikroyapı incelemesi Şekil 5.15 ile verilmiştir.

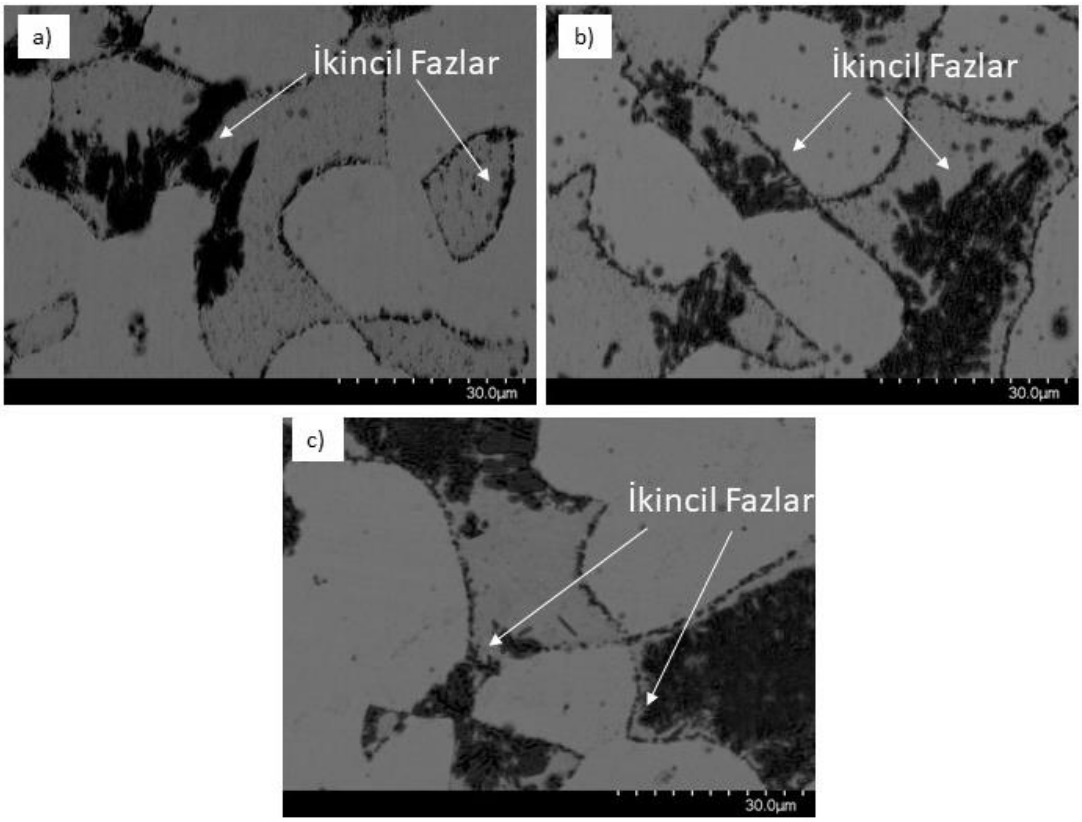


Şekil 5.14 2205 alaşımına ait 800 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).

2205 alaşımı 800 °C sıcaklıkta 15 dk'lık çevrimler sonucu 4 kere ısıl işleme maruz kalsa da oluşan ikincil fazların büyüme mekanizmalarında sürenin önemi 30 ve 60 dk'lık çevrimler ile bariz bir şekilde ortaya konmaktadır. Tüm numuneler toplamda 60 dk'lık ısıl işleme maruz bırakılsa da 60 dk'lık 1 çevrim sonucunda oluşan ikincil fazların boyutları diğer tüm çevrimlere göre çok daha yüksektir (Şekil 5.16).

Ayrıca tek sigma çekirdeği miktarı 15 dk'lık çevrimde çok daha yüksekken sürenin artmasıyla bu sayı da azalır. Bunun nedeni, sisteme sağlanan difüzyon süresinin

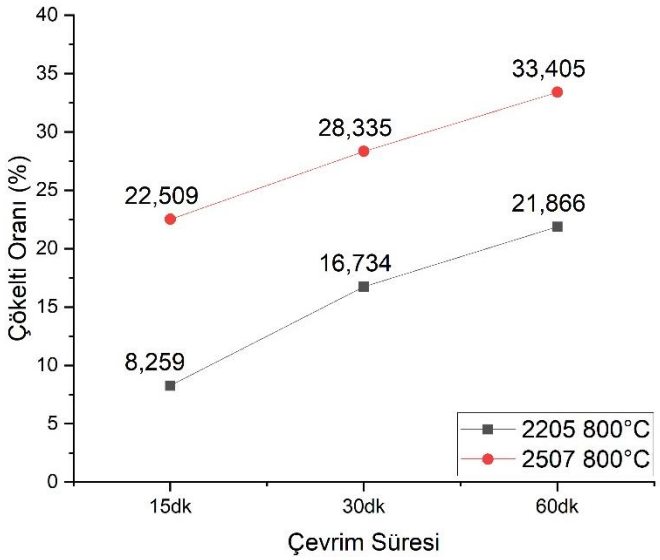
yetersiz olmasıdır. Bu sürenin artması ile beraber fazların difüzyonu için gerekli süre de sisteme sağlanır ve fazlar kabalaşmaya başlar.



Şekil 5.15 2507 alaşımına ait 800 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).

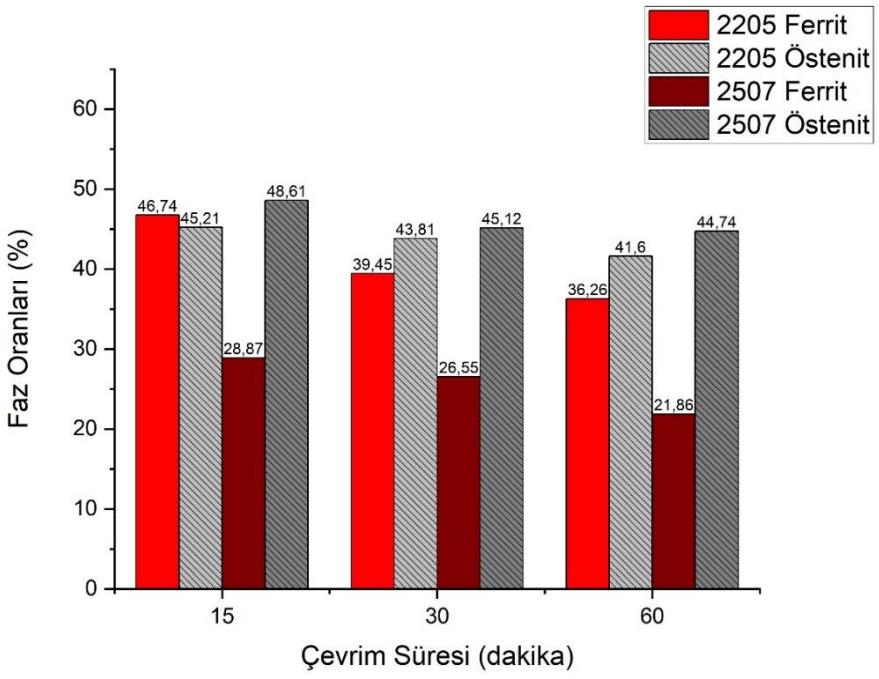
İkincil fazlardan özellikle sigma oluşumunun ferrit-östenit faz sınırlarında başladığı ancak gerekli termodinamik koşulların sağlanması ile ferrit fazında büyümeye devam ettiği net bir şekilde ifade edilmiştir [47]. Şekil 5.15'te görülen ikincil fazın büyümesi de aynı özellikleri göstermektedir.

Oluşan ikincil fazların yüksek Cr içeriğine sahip olduğu EDS analizleri ile tespit edilmiştir. Aynı zamanda Cr elementi paslanmaz çelik alaşımlarında ferrit yapıcı olarak davranır ve ferrit fazındaki oranı yüksektir. Bunun sonucunda Cr'ca zengin fazların ferrit fazındaki difüzyon hızı yükselir, bu nedenle tane sınırlarından sonra öncelikli olarak ferrit fazını tercih eder. Oluşan fazların oranı Şekil 5.16 ile verilmiştir.



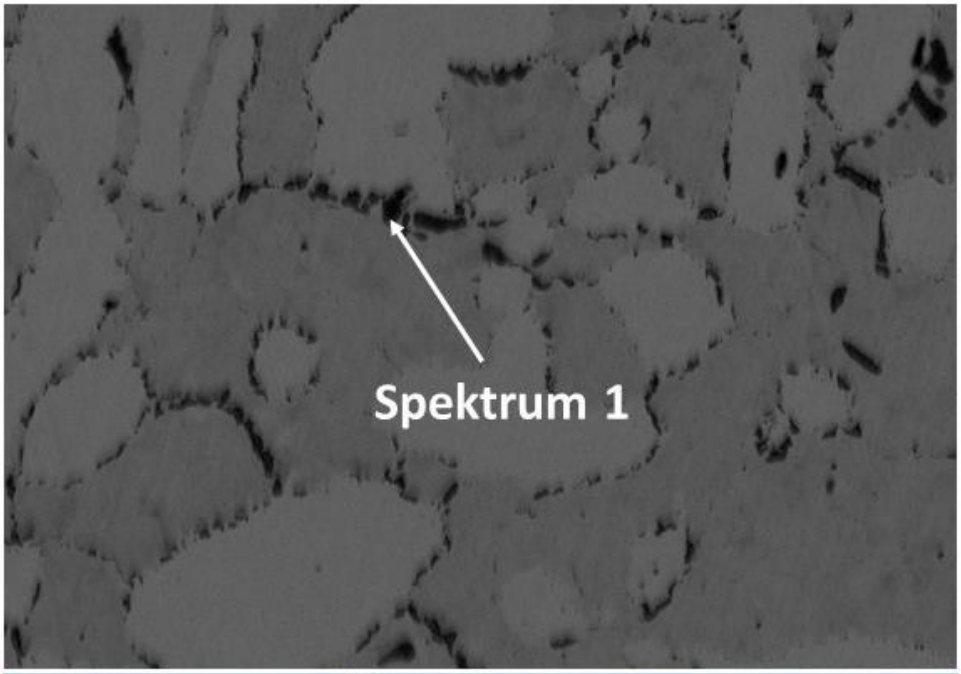
Şekil 5.16 2507 ve 2205 alaşımınlarına ait 800 °C'de çökelti oranları**.**

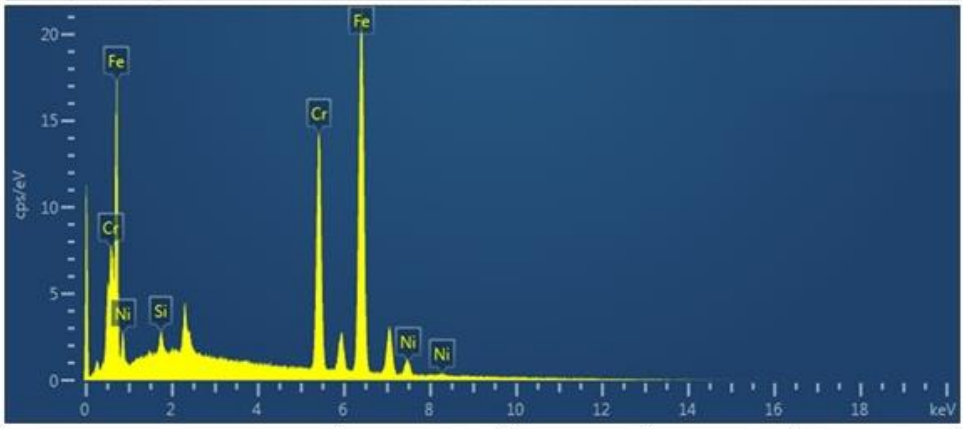
Ferrir-östenit sınırlarında oluşmaya başlayan ikincil fazların ferrit-ferrit arayüzeylerinde büyümeye devam etmesi ile yapıdaki ferrit-östenit faz oranı bozulmakta ve ferrit fazında gözle görülür bir düşüş elde edilmektedir. 800 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemler ile faz dengesindeki değişim Şekil 5.17 ile verilmiştir.



Şekil 5.17 800 °C sıcaklıkta ısıl işlem ardından ferrit-östenit faz dengesi.

800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlemlerin ardından, mikroyapı incelemesi sonuçları literatürde yer alan sigma fazı benzeri ikincil fazların oluşumu ihtimalini güçlendirmektedir. Bu nedenle tespit edilen bu ikincil fazların karakterizasyonu için EDS analizi yine çekirdeklenme evrelerinin en yoğun gözlemlendiği oluşumun yüksek oranda gözlemlendiği 2205 alaşımındaki tüm çevrimlere uygulanmıştır. Yapılan EDS analizi Şekil 5.17 ile verilmiştir.

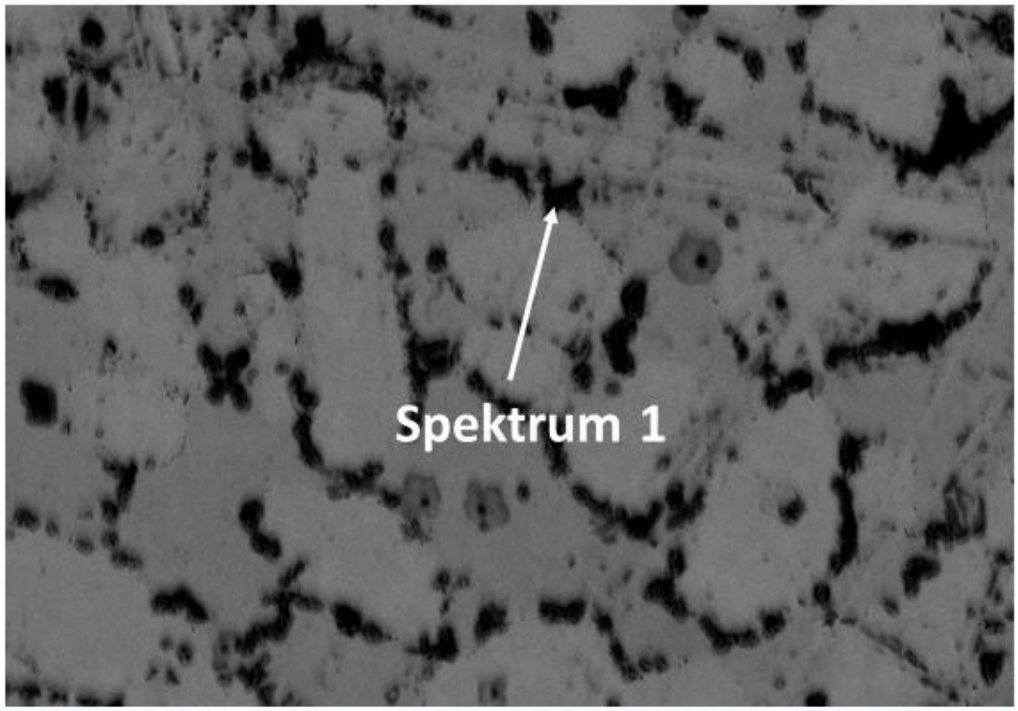


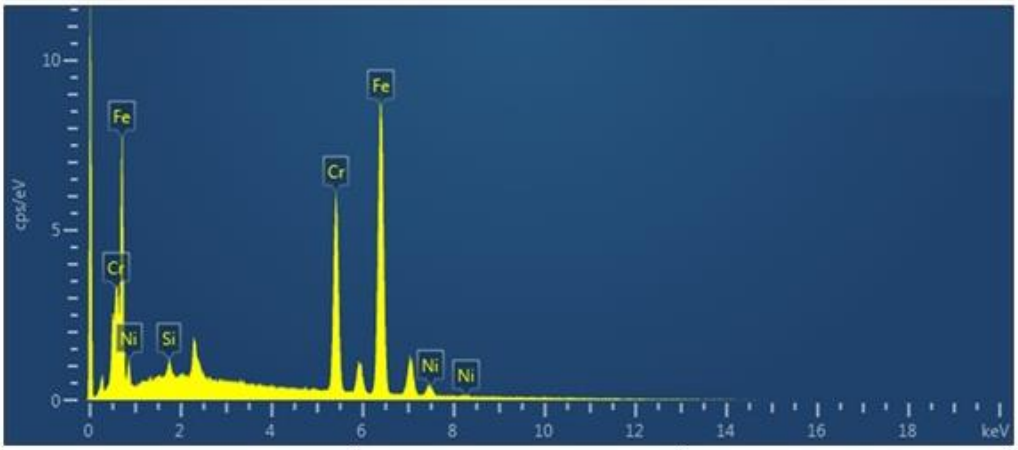


Cr	K series	24.73
Fe	K series	66.16
Ni	K series	4.84
Mo	L series	3.68

Şekil 5.18 2205 alaşımı 800 °C de 15 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi

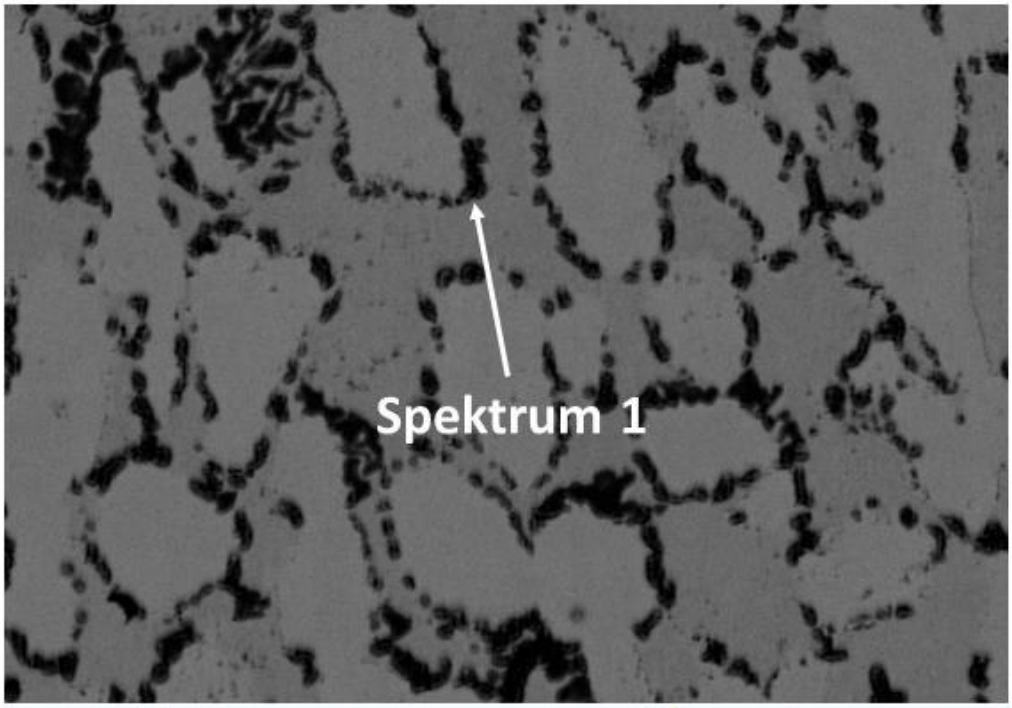
Şekil 5.18'de gösterildiği üzere ferrit fazı ve oluşumu 800 °C ile başlayan ikincil faza yapılan eds analizi sonucunda, nispeten yüksek Cr ve Mo oranı ile bu fazın beklendiği gibi dubleks paslanmaz çeliklerde en çok rastlanan ve malzeme özellikleri bakımından en tehlikeli fazlardan biri olan sigma fazı olduğu tespit edilmiştir.

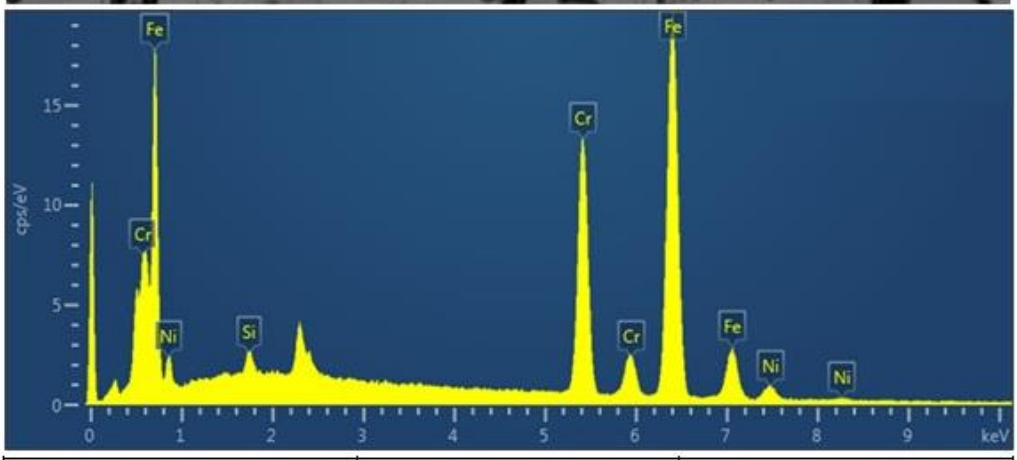




Element	Line Type	Weight %
Cr	K series	25.36
Fe	K series	66.13
Ni	K series	4.14
Mo	L series	3.85

Şekil 5.19 2205 alaşımı 800 °C de 30 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi





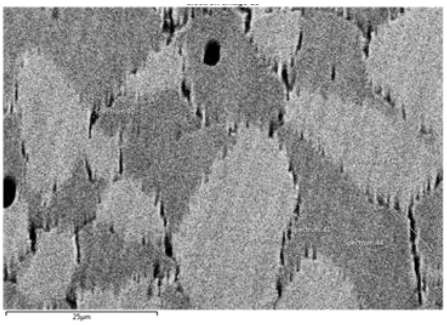
Element	Line Type	Weight %
Cr	K series	25.61
Fe	K series	65.92
Ni	K series	4.12
Mo	L series	3.74

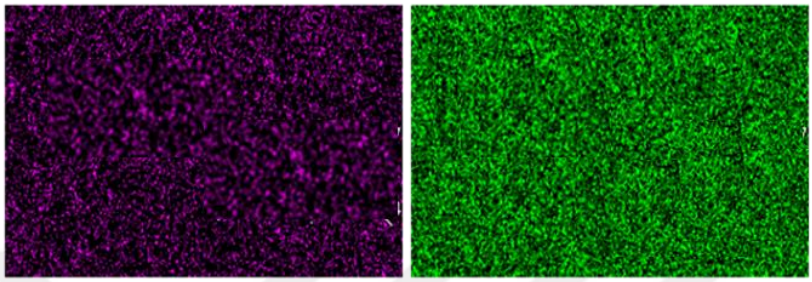
Şekil 5.20 2205 alaşımı 800 °C de 60 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi

800 °C'de 2205 alaşımlarına ait tüm çevrimlerde gerçekleştirilen ısıl işlemler ile sigma fazının kabalaşması ile Cr içeriğindeki artış gözlemlenirken Mo içeriği de nispeten artmıştır. Cr difüzyonu açık şekilde görülebilir.

Ayrıca 800 °C sıcaklıkta 2507 alaşımı ile yapılan haritalama analizi sonuçları açıkca bu ikincil fazın bulunduğu bölgelerdeki Cr ve Mo yoğunluğunu göstermektedir. Haritalama analizi sonuçları Şekil 5.21 ile verilmiştir.

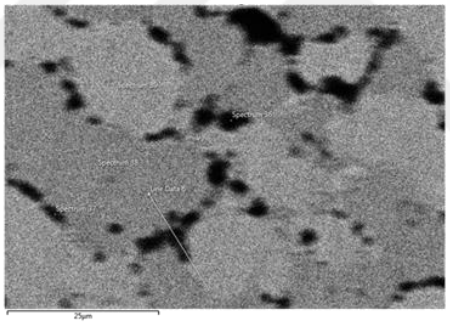
a)

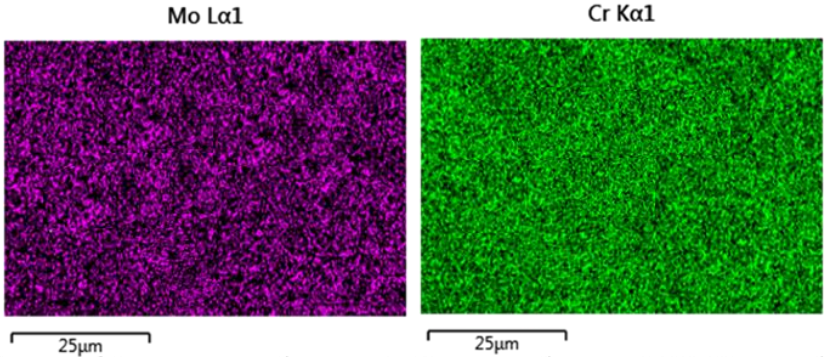




Element	Line Type	Weight %
Cr	K series	23.98
Fe	K series	66.56
Ni	K series	5.35
Mo	L series	3.51

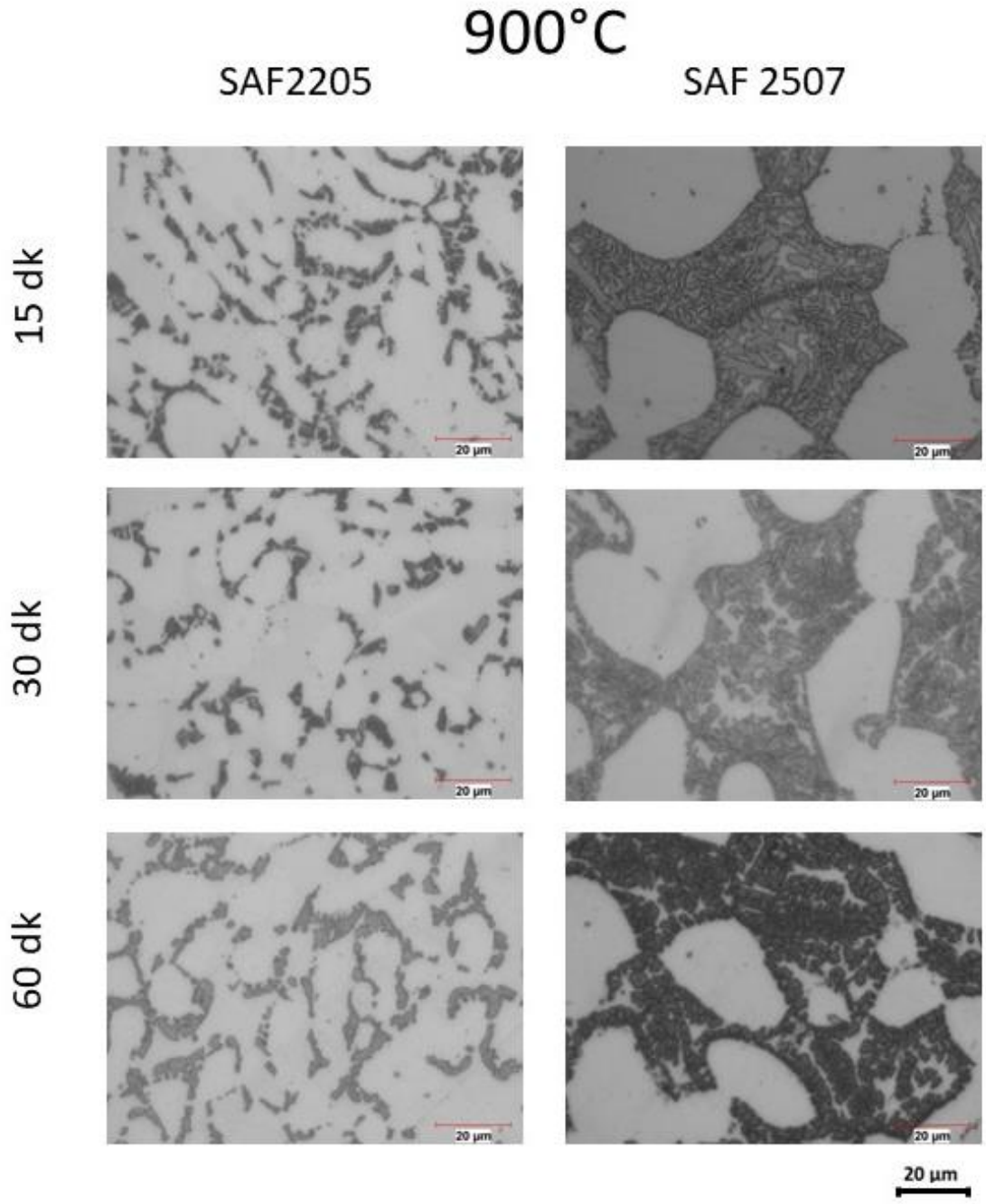
b)





Element	Line Type	Weight %
Cr	K series	22.03
Fe	K series	67.69
Ni	K series	6.92
Mo	L series	2.79

Şekil 5.21 2205 alaşımına ait 800 °C de 15 (a) ve 30 dk'lık (b) çevrim numunelerine ait EDS-haritalama analizi

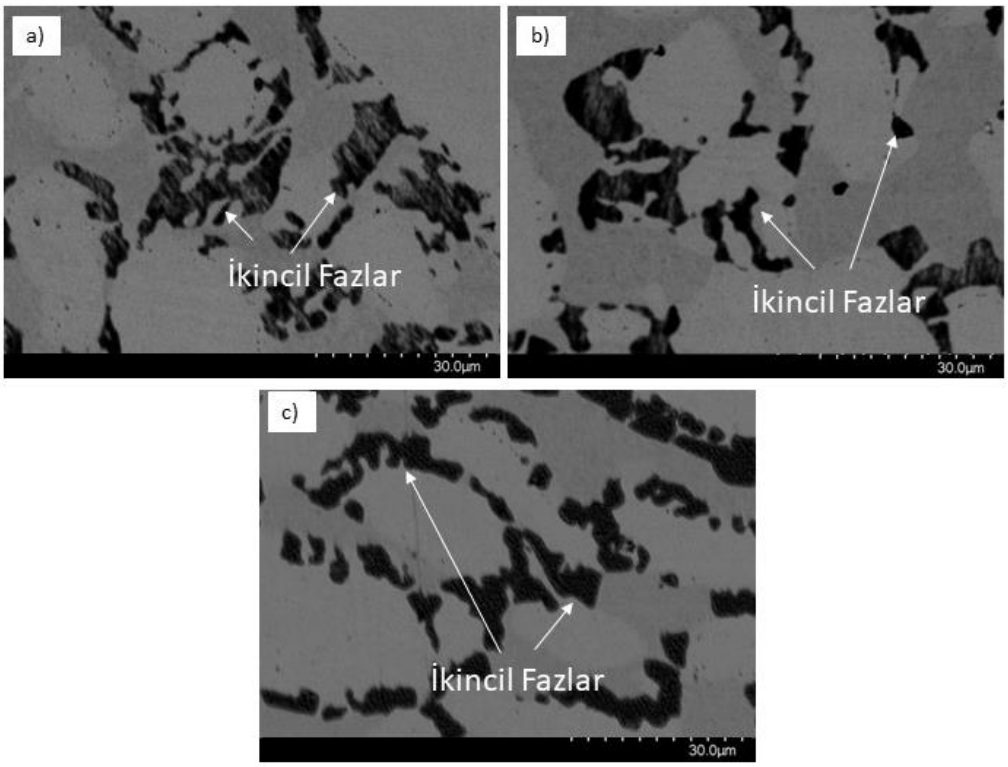


Şekil 5.22 900 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile 15,30 ve 60 dk çevrimler sonucu elde edilen mikroyapılar (1000x).

900 °C'de gerçekleştirilen ısıl işlemler incelendiğinde, özellikle 800 °C'de gözlemlemeye başladığımız ana ikincil faz olan sigma fazının ferrit-östenit tane sınırlarında kabalaşması 2205 alaşımı için bariz bir şekilde gözükmektedir.

2507 alaşımına 900 °C'de yapılan ısıl işlemler incelendiğinde ise yine diğer tüm ısıl işlemlerde olduğu gibi yüksek Cr, Mo ve N içeriğine bğalı olarak sigma fazı oluşumu hem ferrit-östenit hem de ferrit-ferrit arayüzeylerinde görülmektedir.

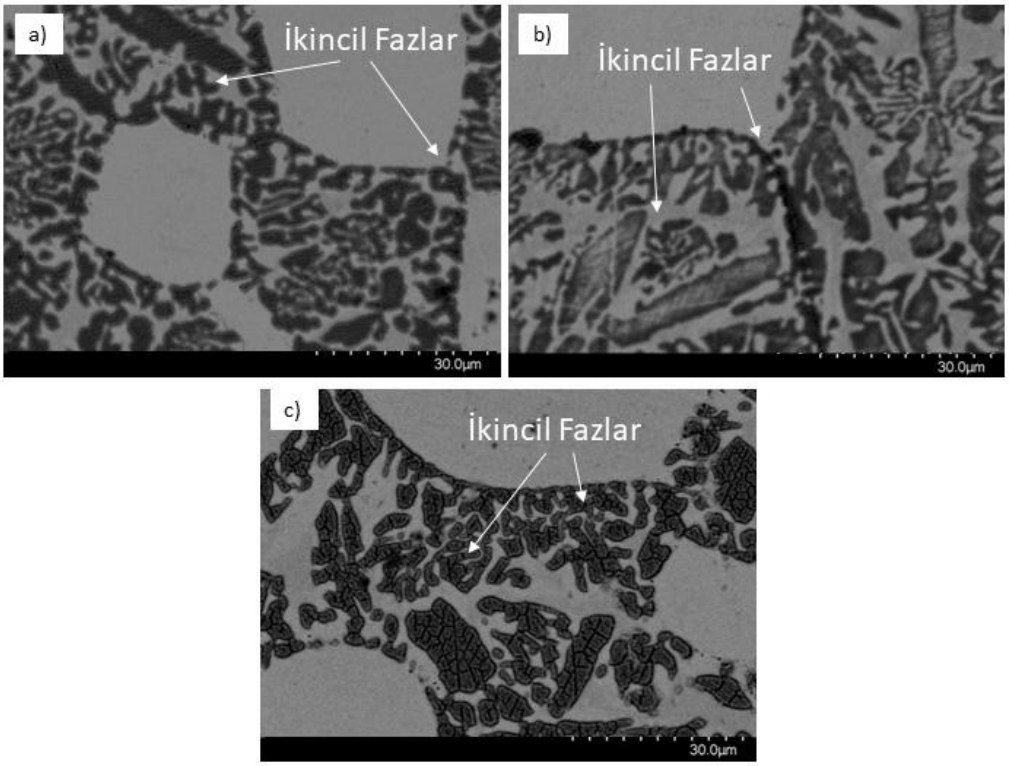
Daha detaylı mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.23 ile verilmiştir.



Şekil 5.23 2205 alaşımına ait 900 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).

Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden açıkça görüldüğü üzere oluşan ikincil fazlar yine 800 °C sıcaklıkta olduğu gibi, sigma karakterine benzer ferrit-östenit arayüzeyinde oluşmuştur. Artan ısıl işlem süresi ile ikincil fazların difüzyonu için de uygun koşullar sağlanmıştır. Bunun sonucunda daha küresel bir yapı oluştuğu da görülmektedir.

2507 Alaşımına 900 °C'de yapılan ısıl işlemler sonucunda elde edilen mikroyapı ise Şekil 5.24 ile verilmiştir.

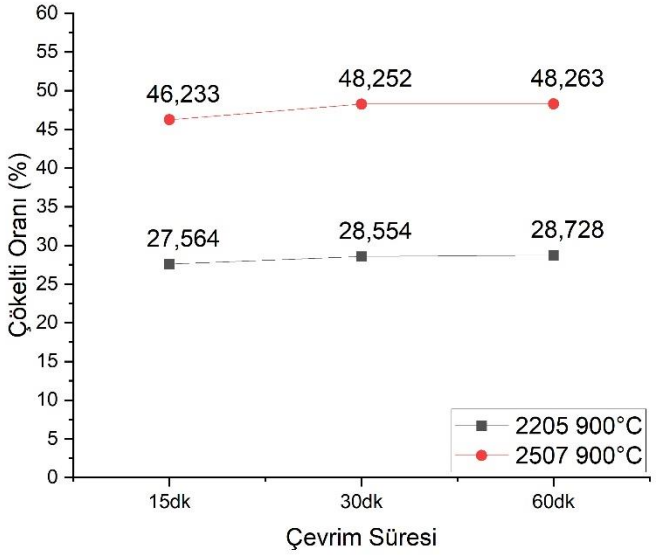


Şekil 5.24 2507 alaşımına ait 900 °C'de ısıl işlem görmüş mikroyapı, taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (3000x). 15 dk (a), 30 dk (b) ve 60 dk (c).

900 °C sıcaklıkta 2507 alaşımı ile yapılan çalışmalar sonucunda, yine 800 °C ve 900 °C 2205 alaşımında görüldüğü gibi sigma fazı oluşum karakteristiklerine benzeyen ikincil fazlar mikroyapıda görülmüştür.

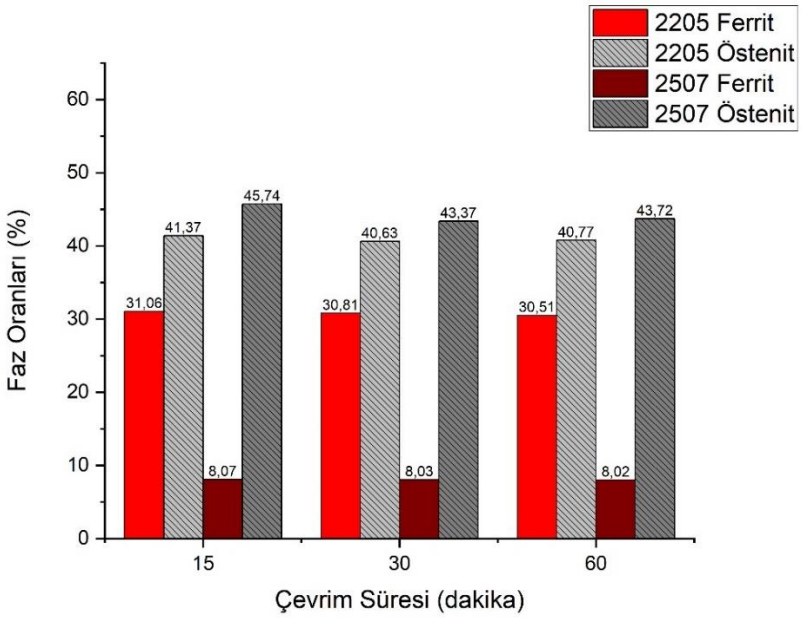
Numunelere uygulanan ısıl işlem süresi tüm çevrimler ile toplam 60 dk olacak şekilde tasarlanmıştır. Bununla beraber, 15 ve 30 dk'lık kısa ve fazla sayıda çevrime sahip numuneler ile 60 dk'lık tek çevrime sahip numunelerde oluşan bu ikincil fazların oluşumunda farklılıklar Şekil 5.24'de açıkca görülmektedir. Nispeten yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemler sonucunda, çevrim sayısının ikincil faz miktarındaki öneminin azaldığı ancak bu ikincil fazların morfolojisini etkilediği görülmüştür.

Bu ikincil fazların farklı çevrimlerde oluşum oranlarının incelenmesi ve farklılıkların tespiti için yapılan analizler Şekil 5.25 ile verilmiştir.



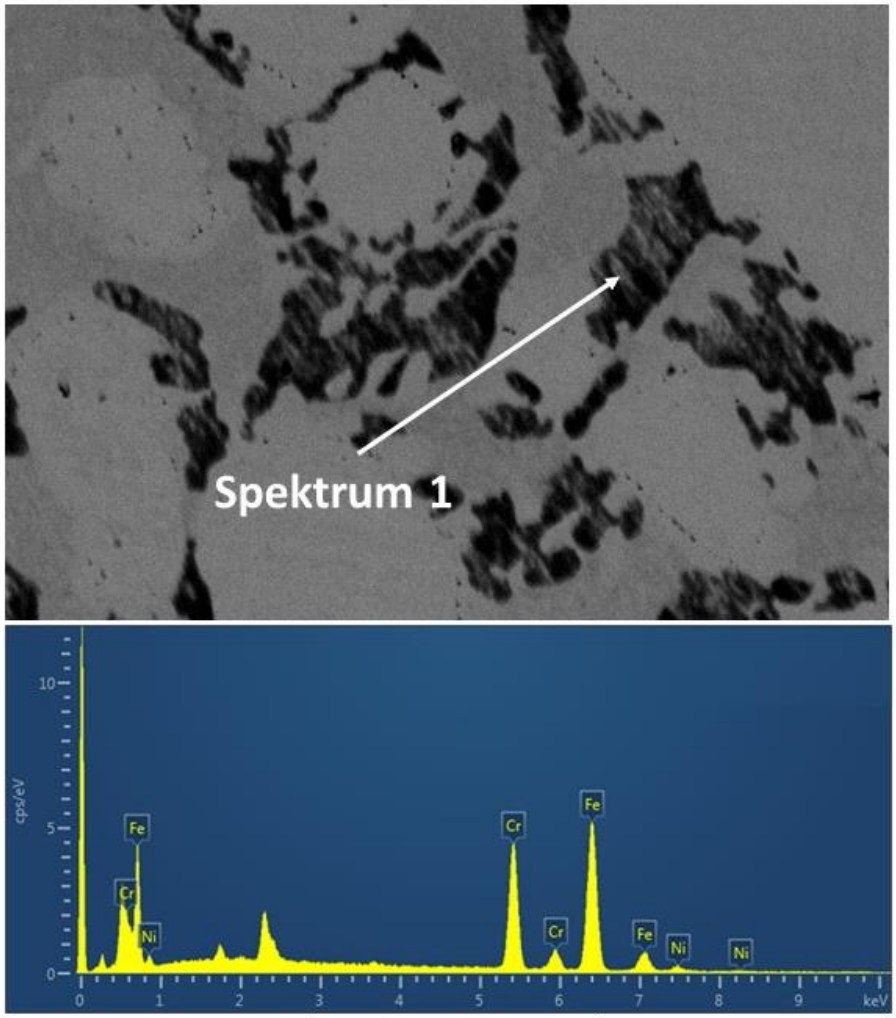
Şekil 5.25 2507 ve 2205 alaşımınlarına ait 900 °C'de çökelti oranları.

Çevrim süresinin uzaması ve tekrar sayısının düşmesi Şekil 5.25 ile gösterildiği gibi çökelti oluşumuna az da olsa etki etmektedir. Bununla beraber ikincil fazların ferrit-östenit arayüzeyi yerine, alaşım elementleri ve ferrit fazındaki çözünürlüğe bağlı olarak ferrit-ferrit arayüzeylerinde büyümeye devam etmesi ile, ferrit-östenit faz dengesindeki gözle görülür bozulma Şekil 5.26 ile gösterilmiştir.



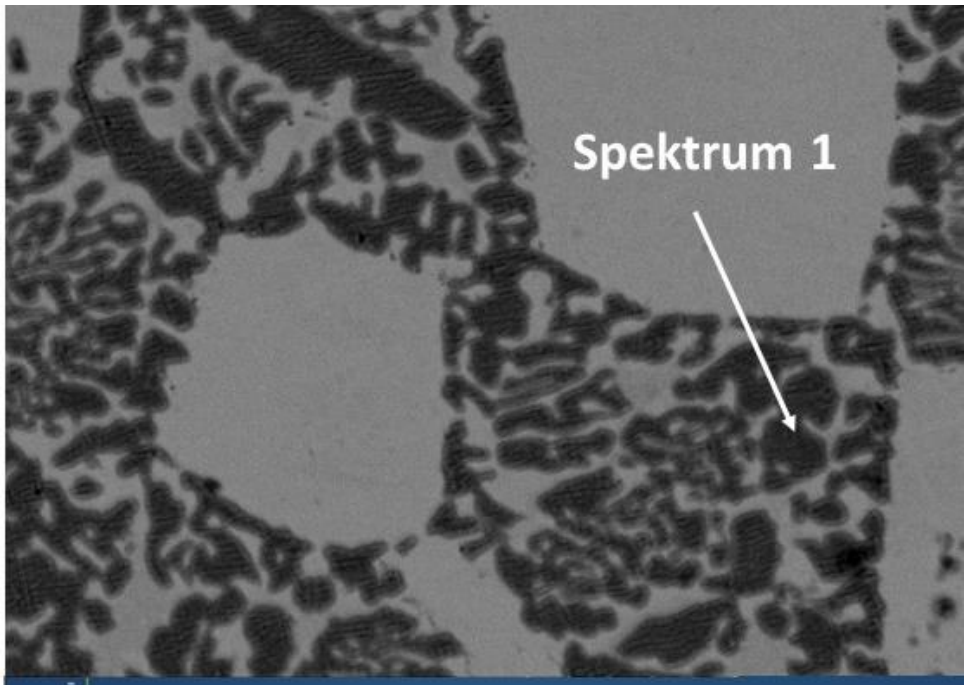
Şekil 5.26 900 °C sıcaklıkta ısıl işlem ardından ferrit-östenit faz dengesi.

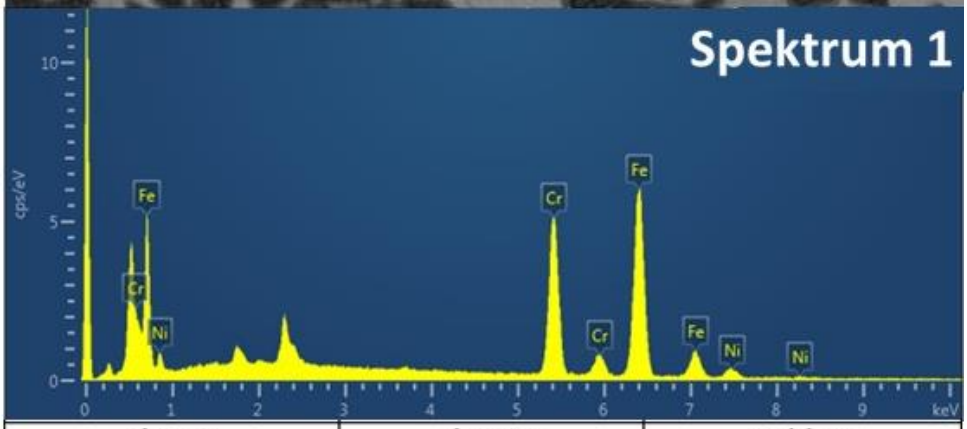
900 °C'de gerçekleştirilen ısıl işlemlerin tüm çevrim sürelerinde açıkca ferrit fazı miktarındaki düşüş gözle görülür bir hal almıştır. Bunun nedeni Şekil 5.22'de detaylı olarak gösterildiği gibi ikincil fazların ferrit-ferrit arayüzeyinde oluşmasıdır. Bunun sonucunda östenit miktarı korunurken ferrit fazında ciddi miktarda düşüş gözlemlenmiştir. Bu fazların karakterizasyonu diğer sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemlerde olduğu gibi EDS analizi ile nokta, haritalama ve çizgi metodları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.27, 5.28, 5.29, 5.30, 5.31 ve 5.32 ile verilmiştir.



Element	Line Type	Weight %
Cr	K series	29.56
Fe	K series	59.31
Mo	L series	8.37
Ni	K series	2.77

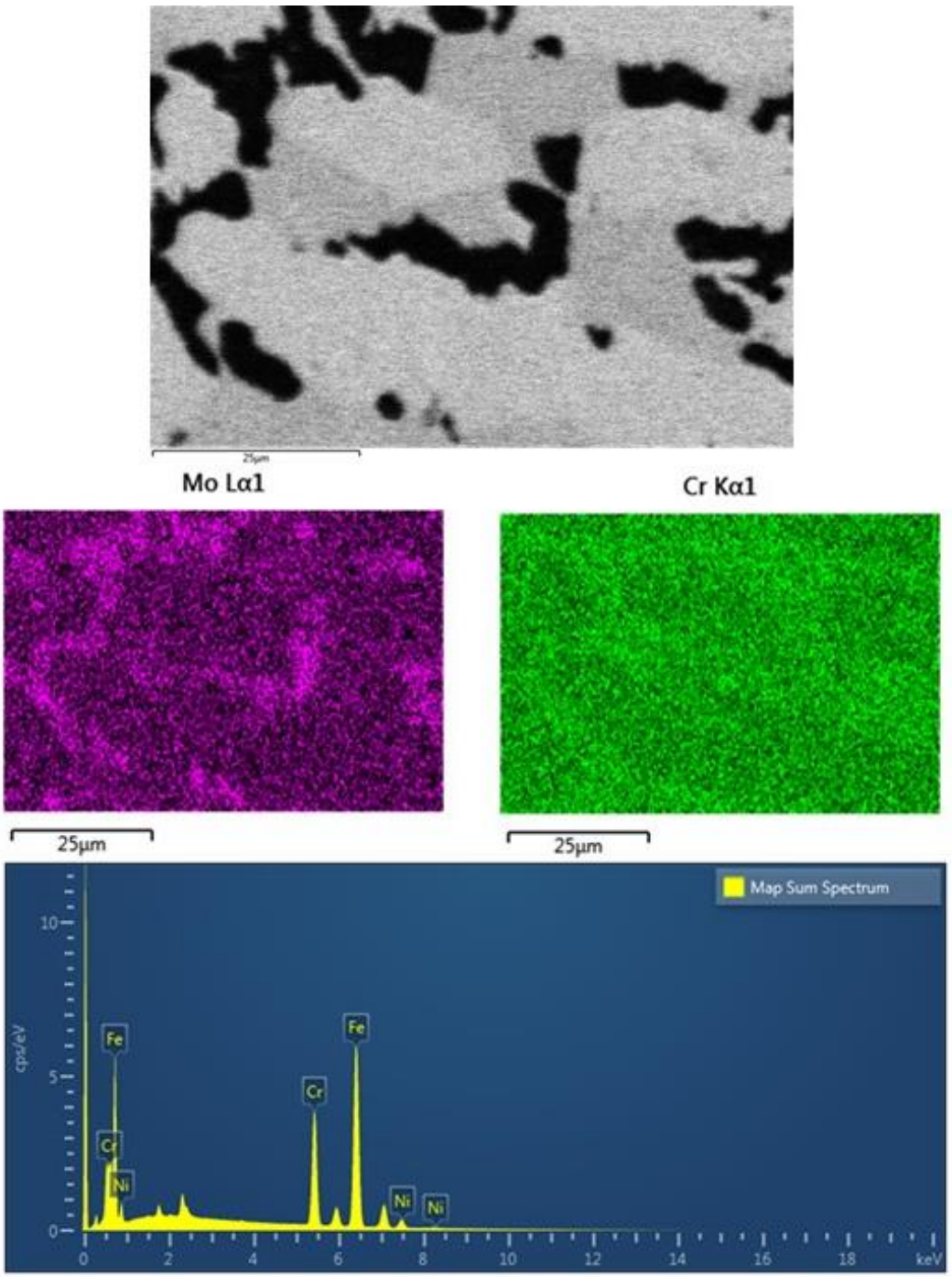
Şekil 5.27 2205 alaşımı 900 °C de 15 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi.





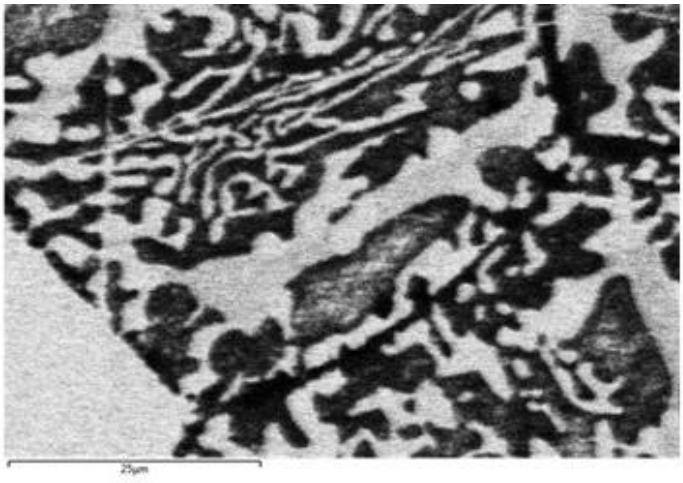
Element	Line Type	Weight %
Cr	K series	29.01
Fe	K series	59.79
Ni	K series	4.91
Mo	L series	6.29

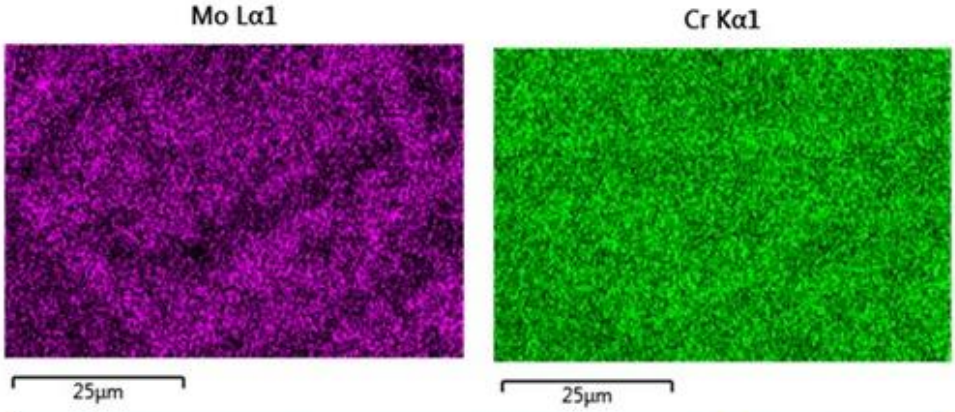
Şekil 5.28 2507 alaşımı 900 °C de 15 dk'lık çevrim numunesine ait EDS analizi.

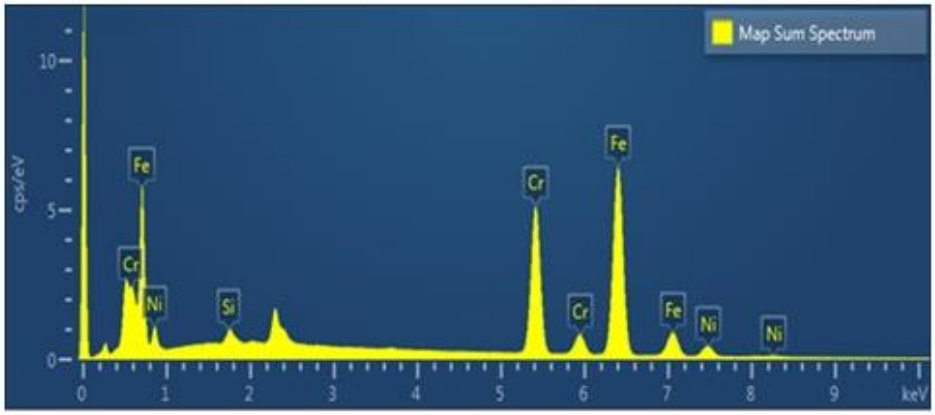


Element	Line Type	Weight %
Cr	K series	24.19
Fe	K series	66.93
Mo	L series	3.59
Ni	K series	5.28

Şekil 5.29 2205 alaşımı 900 °C de 60 dk'lık çevrim numunesine ait EDS-haritalama analizi.

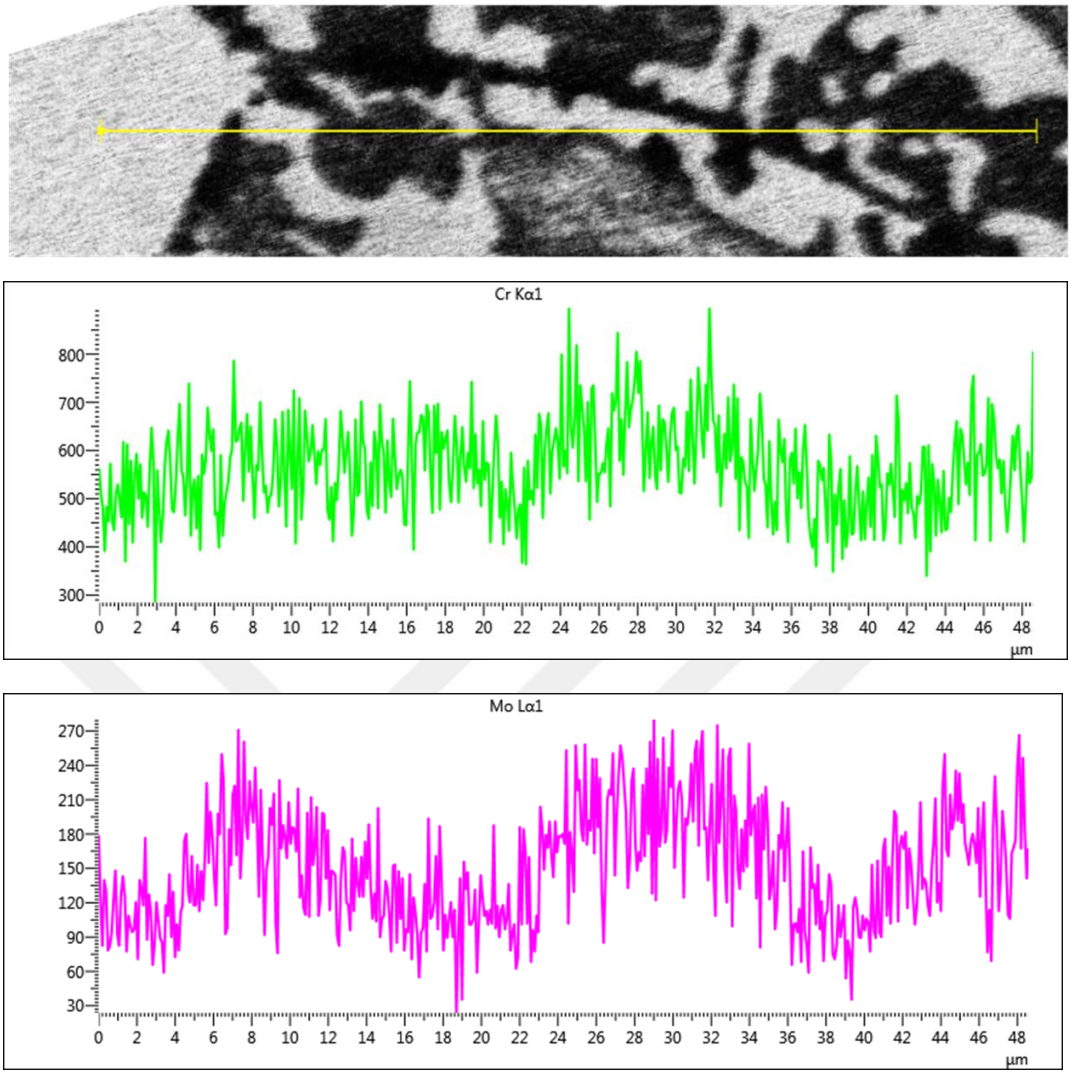




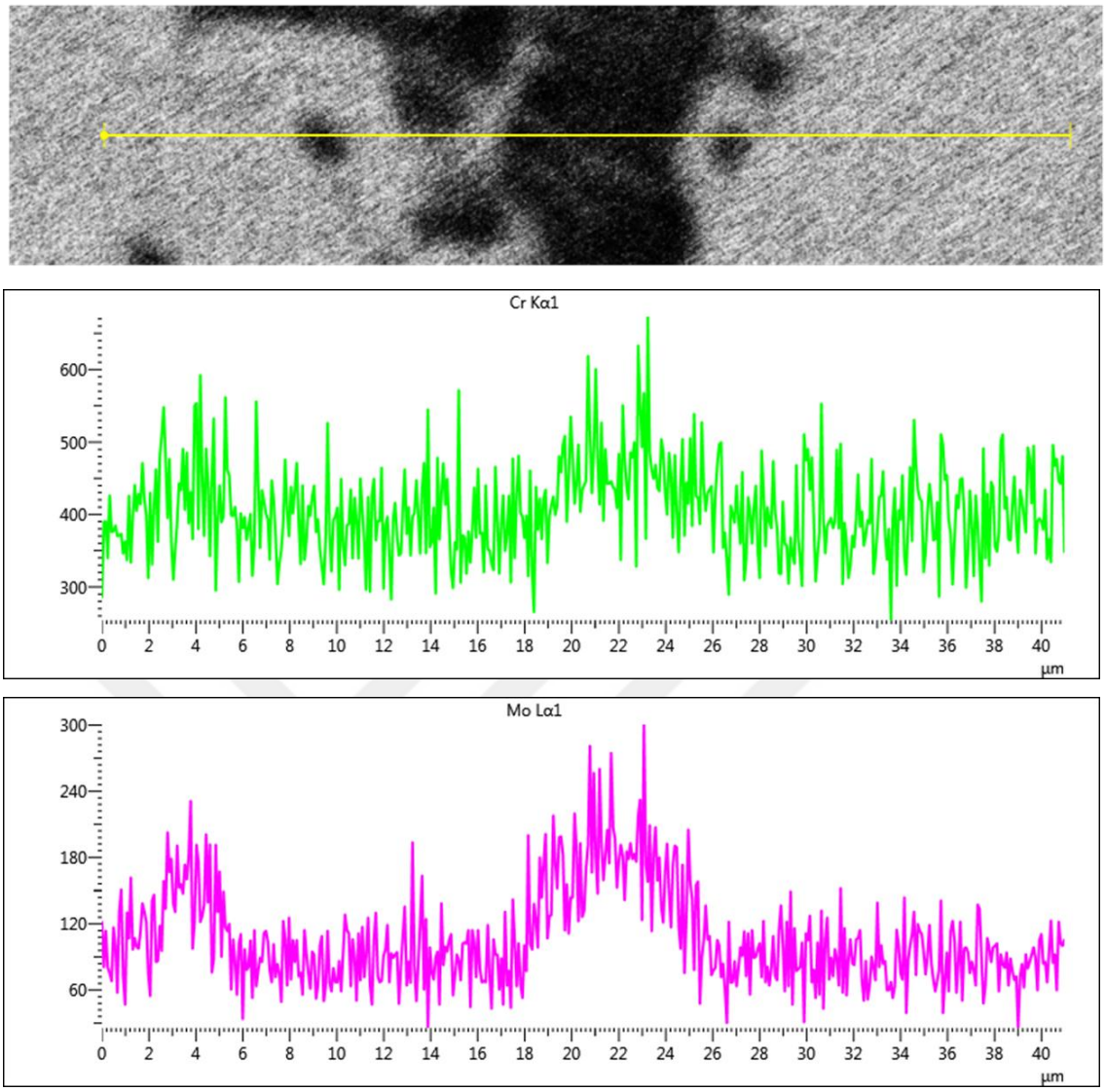


Element	Line Type	Weight %
Cr	K series	27.67
Fe	K series	61.10
Ni	K series	5.87
Mo	L series	4.83
Si	K series	0.54

Şekil 5.30 2507 alaşımı 900 °C de 30 dk'lık çevrim numunesine ait EDS-haritalama analizi.



Şekil 5.31 2507 alaşımı 900 °C'de 30 dk'lık çevrim numunesi ait EDS çizgi analizi**.**



Şekil 5.32 2205 alaşımı 900 °C'de 15 dk'lık çevrim numunesi ait EDS çizgi analizi.

Şekil 5.25, 26, 27, 28, 29 ve 30 'da görüldüğü üzere, taramalı elektron mikroskobunda bulunan EDS modülü ile gerçekleştirilmiş tüm analiz sonuçları, 900 °C'de yapılan ısıl işlemler ile elde edilen mikroyapılarda daha koyu olarak gözüken ikincil fazın yüksek Cr ve Mo içerdiğini göstermektedir. Bu göstergeler oluşan fazın sigma olduğunu doğrularken, diğer ikincil fazlara ait verilerin toplanamaması yine sigma fazının aşırı kabalaşmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır.

5.2 Korozyon Deneyleri

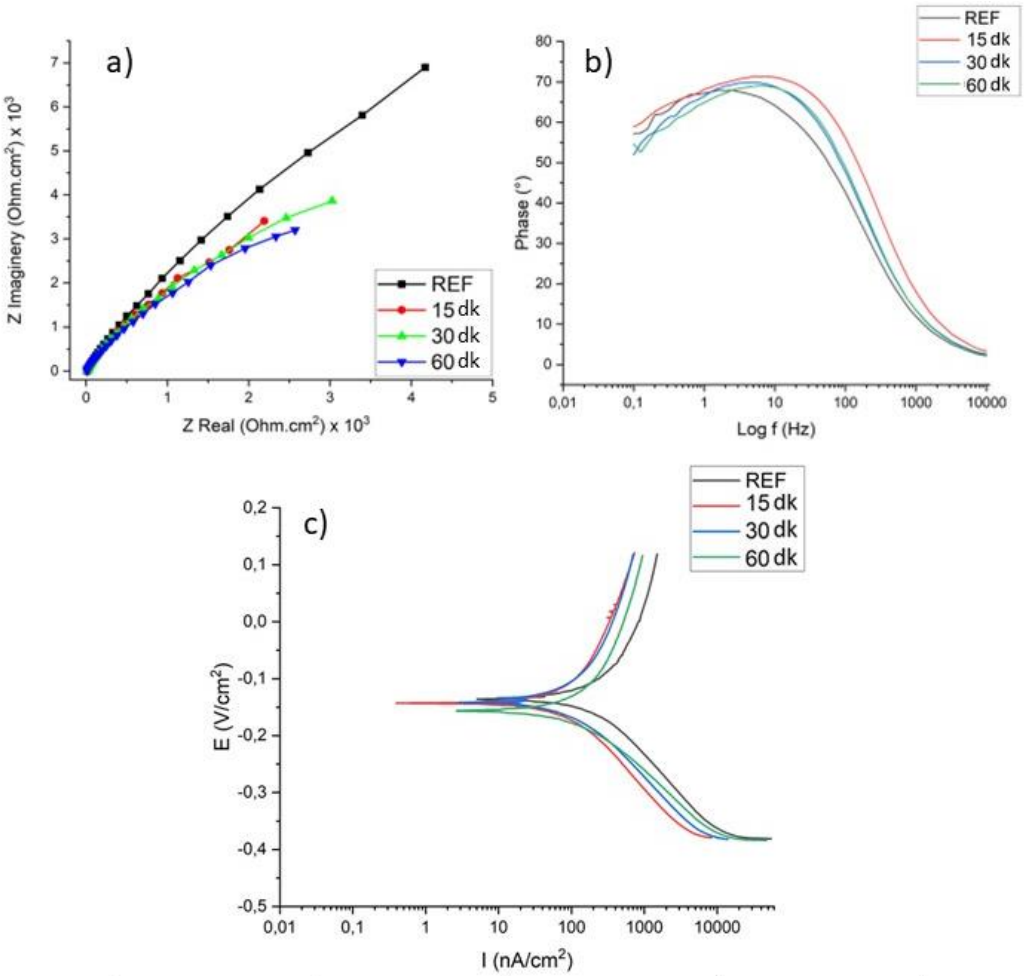
Birinci bölümde, mikroyapı analizi ve farklı sıcaklıklarda oluşan fazların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde ise çalışmanın bir diğer amacı olan, ısıl şartların neden olduğu mikroyapı değişimlerinin korozyon özellikleri üzerindeki etkisi incelenecektir.

İlk bölümde olduğu gibi, alaşımlar 4 farklı sıcaklık başlığı altında incelenecektir. Korozyon testleri tüm numuneler için uygulanmayacak olup, yalnızca ikincil fazların oluşumunun gözlemlenmediği ve yoğun olarak gözlemlendiği farklı sıcaklıktaki numunelere uygulanacaktır. Bu numunler, 2205 alaşımları için 600 °C, 800 °C ve 900 °C'de ısıl işlem görmüş olanlar, 2507 alaşımları için de 700 °C ve 900 °C'de ısıl işlem görmüş alaşımlar olarak belirlenmiştir.

Korozyon özelliklerinin tespiti için, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri tüm numunelere uygulanmıştır.

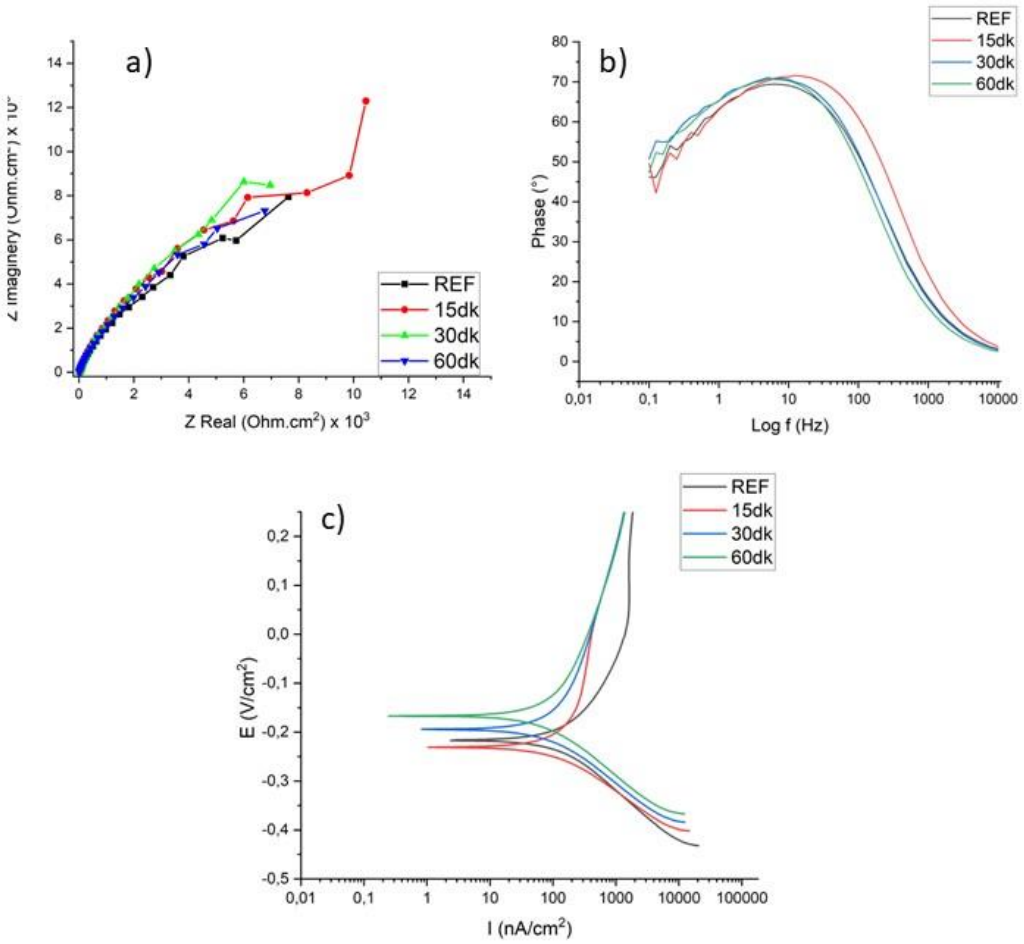
Gerçekleştirilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile birlikte 'Bode' ve 'Nyquist' diyagramları elde edilmiştir. Hazırlanan bu diyagramlar 600 °C sıcaklık için referans alaşım ile beraber Şekil 5.33 ile verilmiştir.

Nyquist ve Bode diyagramları elektrokimyasal empedans spektroskopisini açıklamanın temel iki metodu olarak tanımlanır. Bode diyagramları tüm bilgilerin açıkca görülebildiği, EIS için önemli olan dirence paralel bağlanmış kapasitörün, diyagramda faz kayması içeren bir tepe noktası olarak görülebilmesini sağlar. Bununla beraber Nyquist diyagramları negatif hayali empedans (-Z'') ile gerçek empedansın (Z') yer aldığı diyagramlardır. Anlaşılması daha karışık bir diyagram olarak da bilinir. Değişikliklere karşı çok hassas bir diyagramdır [34].



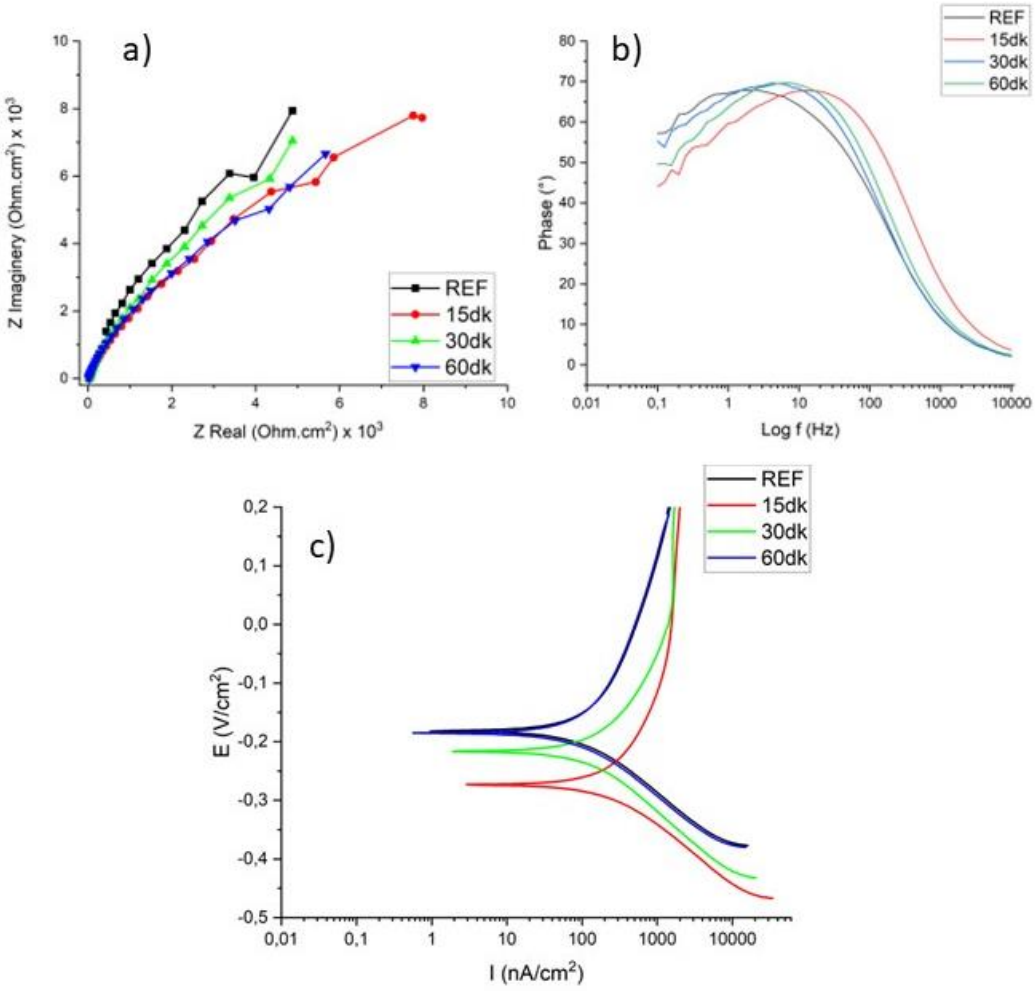
Isıl Çevrim Süresi	E_{corr} (V)	$İ_{corr}$ (A/cm²)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
REF	-0.1342	$6{,}30 \times 10^{-5}$	0.0002063
15 dk	-0.1491	$7{,}11 \times 10^{-5}$	0.0002325
30 dk	-0.1396	$7{,}46 \times 10^{-5}$	0.0002442
60 dk	-0.1648	$9{,}01 \times 10^{-5}$	0.0002947

Şekil 5.33 2205 alaşımına ait 600 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ardından gerçekleştirilen korozyon deneyleri. a) Nyquist, b) Bode ve c) potansiyodinamik polarizasyon diyagramları.



Isıl Çevrim Süresi	E_{corr} (V)	$İ_{corr}$ (A/cm²)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
REF	-0.1342	$6{,}30 \times 10^{-5}$	0.0002063
15 dk	-0.2539	$1{,}91 \times 10^{-7}$	0.0006274
30 dk	-0.2177	$1{,}33 \times 10^{-7}$	0.0004378
60 dk	-0.1861	$9{,}76 \times 10^{-8}$	0.0003194

Şekil 5.34 2205 alaşımına ait 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ardından gerçekleştirilen korozyon deneyleri. a) Nyquist, b) Bode ve c) potansiyodinamik polarizasyon diyagramları.



Isıl Çevrim Süresi	E_{corr} (V)	$İ_{corr}$ (A/cm²)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
REF	-0.2663	$4,56x10^{-7}$	0.001493
15 dk	-0.2805	$7,61x10^{-7}$	0.002491
30 dk	-0.2711	$3,69x10^{-7}$	0.001215
60 dk	-0.2896	$3,16x10^{-7}$	0.001035

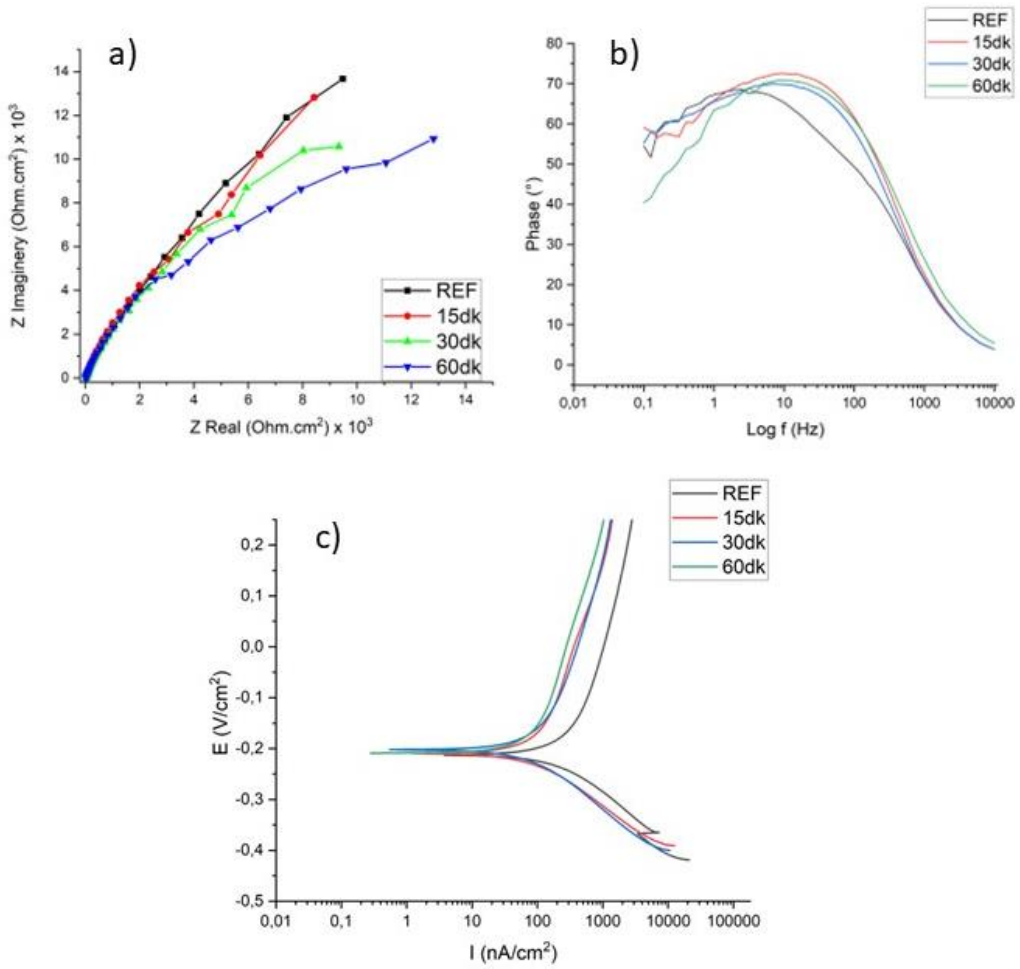
Şekil 5.35 2205 alaşımına ait 900 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ardından gerçekleştirilen korozyon deneyleri. a) Nyquist, b) Bode ve c) potansiyodinamik polarizasyon diyagramları.

Şekil 5.33'te verilen 2205 alaşımına ait veriler incelendiğinde ısıl işlem görmüş numunelerde çevrim süresinin artması ile korozyon hızında çok düşük bir artış görülmektedir. Ancak 600 °C'de yapılan ısıl işlemlerde oluşan çökelti miktarları çok düşük olduğundan, oluşabilecek kontrol edilemeyen etkenler de göz önünde bulundurularak, ısıl işlemlerin korozoyon işlemleri üzerindeki çok düşük etkisi olduğu söylenebilir. Aynı zamanda bode diyagramları koruyucu bir pasif tabakanın varlığını kanıtlarken Nyquist diyagramı korozyona uğrama eğilimi en düşük malzemenin referans malzeme olduğunu gösterir.

Şekil 5.34 ve 5.35 üzerinde gösterilen 800 ve 900 °C'de ısıl işlem uygulanmış 2205 alaşımı incelendiğinde ise, korozyon hızındaki referans numuneye göre olan artış açıkca görülmektedir. Bu artış 15 dk'lık çevrimde en üst noktaya ulaşmış ardından zamanla beraber azalmıştır. Bu etkinin gözlemlenmesinin temel sebebi bir önceki bölümde de bahsedilen düşük çevrim sürelerinin sonucu olarak, ikincil fazların sahip olduğu kısa difüzyon mesafesi ve dolayısı ile oluşan birbirinden bağımsız fazla sayıda ikincil fazın varlığıdır. Bu dağınık ve çok sayıda ikincil fazlar yapıda korozyona karşı direnci düşük çok fazla nokta oluşturmakta ve korozyonu hızlandırmaktadır.

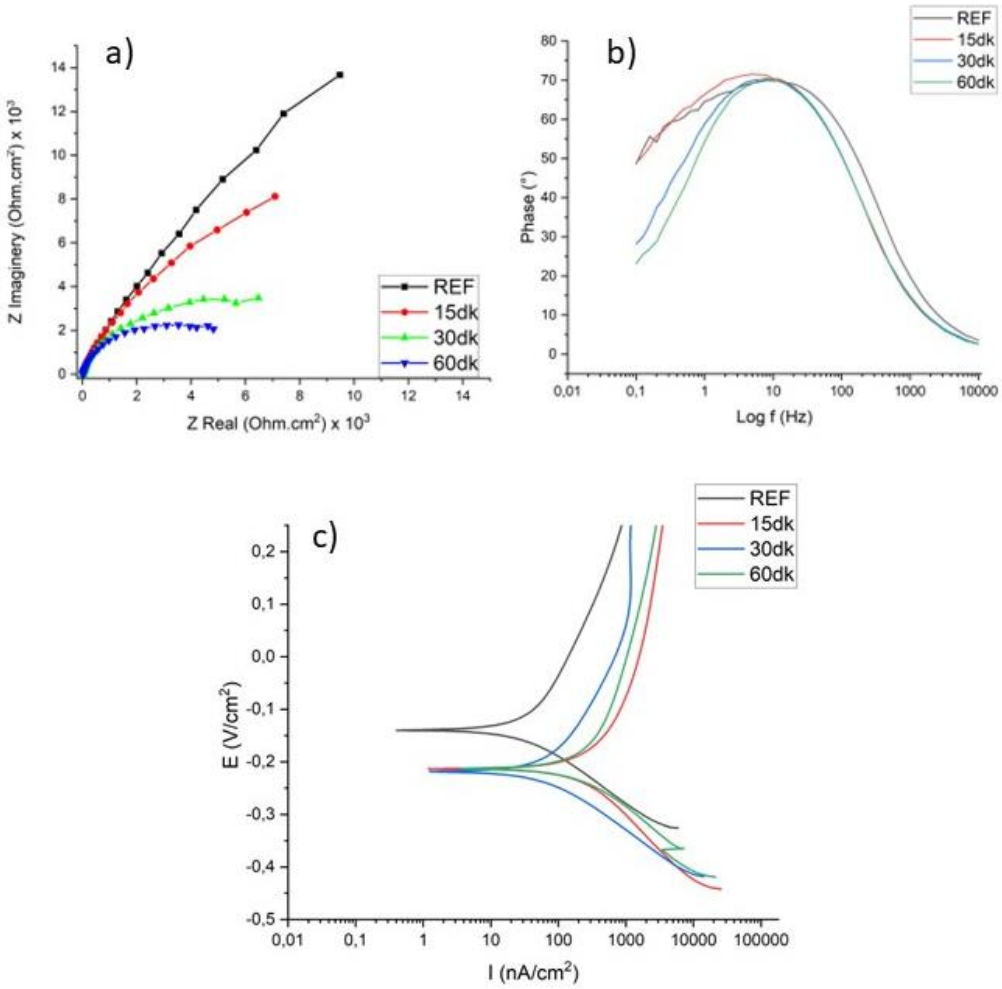
900 °C'de ve 2205 alaşımı ile yapılan korozyon deneyleri sonucunda da bode diyagramları ile pasif tabakanın varlığı ve bu tabakayı aşmanın en kolay olduğu numunenin 15 dk'lık çevrime sahip numune olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar Nyquist diyagramı ile de elde edilmektedir.

Bunun yanında 2205 alaşımlarına göre yüksek alaşım elementleri içeriği ile 2507 alaşımlarına uygulanan korozyon deneylerinden ilki Şekil 5.36 ile verilmiştir.



Isıl Çevrim Süresi	E_{corr} (V)	$İ_{corr}$ (A/cm²)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
REF	-0.2199	$5,89x10^{-8}$	0.0001928
15 dk	-0.2135	$9,49x10^{-8}$	0.0003106
30 dk	-0.2235	$1,23x10^{-7}$	0.0004054
60 dk	-0.2895	$3,19x10^{-7}$	0.001044

Şekil 5.36 2507 alaşımına ait 700 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ardından gerçekleştirilen korozyon deneyleri. a) Nyquist, b) Bode ve c) potansiyodinamik polarizasyon diyagramları.



Isıl Çevrim Süresi	E_{corr} (V)	$İ_{corr}$ (A/cm²)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
REF	-0.2199	$5,89x10^{-8}$	0.0001928
15 dk	-0.3457	$1,278x10^{-6}$	0.004182
30 dk	-0.3527	$1,562x10^{-6}$	0.004623
60 dk	-0.3640	$1,762x10^{-6}$	0.005764

Şekil 5.37 2507 alaşımına ait 900 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ardından gerçekleştirilen korozyon deneyleri. a) Nyquist, b) Bode ve c) potansiyodinamik polarizasyon diyagramları.

2507 Alaşımı ile gerçekleştirilen korozyon deneyleri sonıucunda, 2205 alaşımında tespit edilen fenomenin devam etmediği gözlemlenmiştir. Aksine en düşük sürede bile sigma fazı çekirdeklenme evresinin gözlemlenemeden kabalaşmanın başladığı tespit edilmiştir. Bu nedenle artan çevrim süresinin sonucu olarak sigma fazı kabalaşmış ve miktarın artmasına bağlı olarak düşük bir oranda da olsa korozyon hızı yükselmiştir.

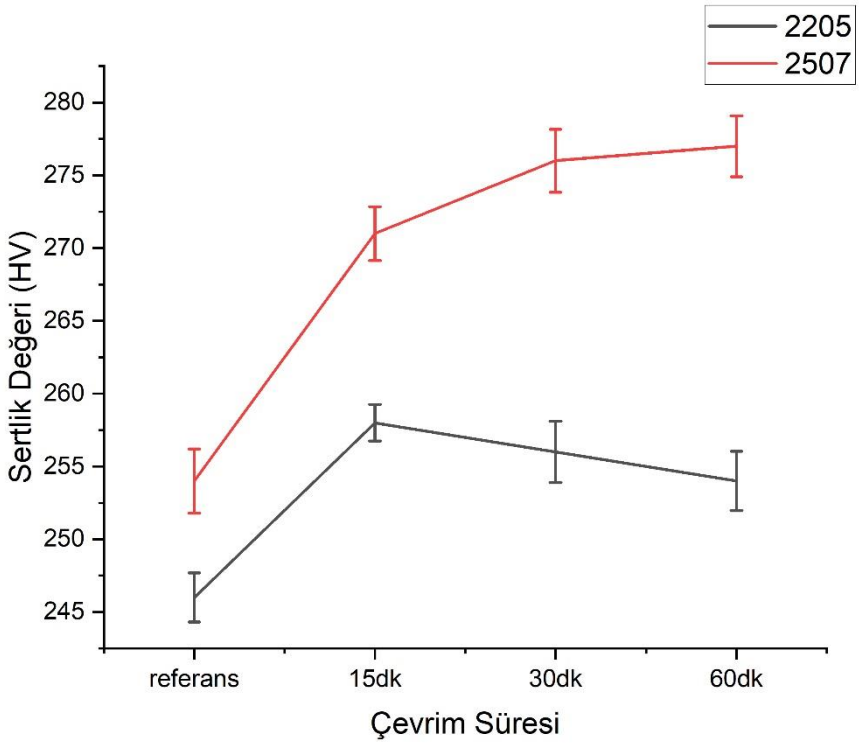
Şekil 5.36 ile verilen 2507 alaşımına ait 700 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem numunelerine uygulanan korozyon deneyleri sonucunda, referans numuneye göre korozyon hızında 15 dk'lık çevrimlerde 2 kata varan artış gözlemlenmiş ve tane kabalaşmasına bağlı olarak bu oran 60 dk'lık çevrim ile 5 kata kadar çıkmıştır.

Aynı zamanda çalışılan en yüksek sıcaklık olan 900 °C'de ikincil faz oluşumunun oransal olarak en yoğun gözlemlendiği 2507 alaşımı için referans numune ile kıyaslandığında 15 dk'lık çevrime ait korozyon hızı 25 kat artmıştır. Bir diğer yandan çevrim süresinin uzaması ile ikincil fazların oranındaki değişim çok az olduğundan, korozyon hızı göz ardı edilebilecek kadar düşük seviyelerde artmaktadır.

5.3 Sertlik Testi

Çalışma kapsamında yapılan çalışmalar genel olarak oluşan ikincil fazların mikroyapı ve korozyon özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi üzerinedir. Ancak oluşabilecek bu ikincil fazlar sert ve intermetalik olarak tanımlanmıştır [43] Bu nedenle mikroyapı incelemeleri ile tespit edilen ikincil fazların mekanik özelliklerdeki etkisinin tayin edilebilmesi amaçlı mikrovickers sertlik deneyi numunelere uygulanmıştır. Yine önceki bölümde, oluştuğu tespit edilen bu ikincil fazların yapıdaki oranları ile sertlik değerleri arasındaki ilişki incelenmiştir.

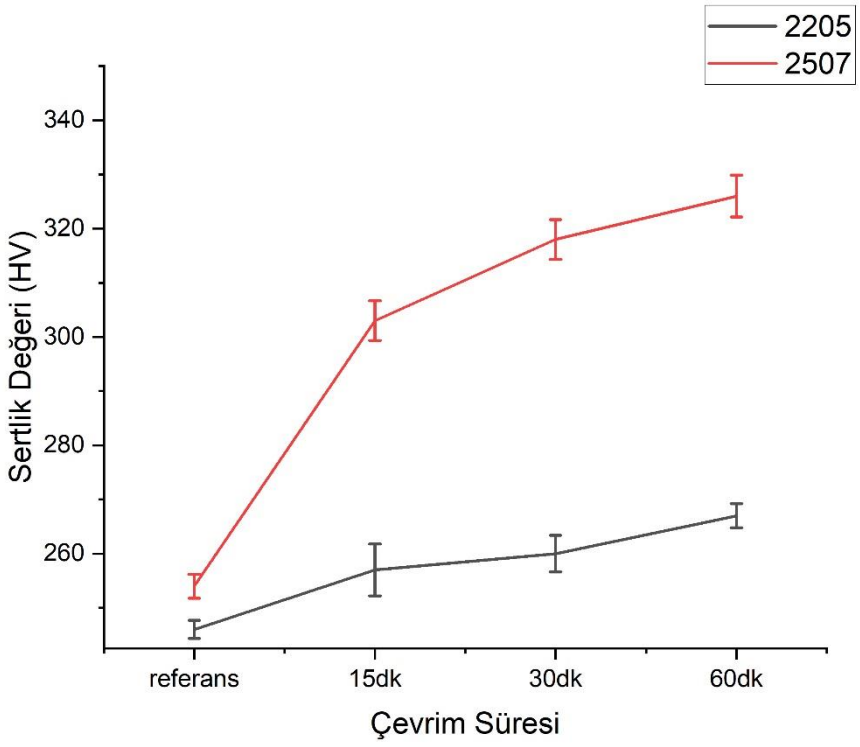
Bu etkilerin açıkca görülebilmesi adına, çökelti miktarının görece düşük olduğu 700 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl çevrim numuneleri (Şekil 5.38) ve çökelti miktarının artış gösterdiği 800 °C (Şekil 5.39) ve pik noktaya ulaştığı 900 °C sıcaklıktaki çevrim numuneleri (Şekil 5.40) sertlik değerleri incelenecektir.



Şekil 5.38 700 °C ısıl çevrim numunelerine ait sertlik değerleri

Şekil 5.38'de görüldüğü gibi hem 2205 hem de 2507 alaşımlarına ait sertlik değerleri 15 dk'lık çevrimler ile yükselmiştir. Bu sertlik artışı fazla sayıda yapılan ve her seferinde suda soğutma ile sonuçlanan ısıl işlemlerin, malzeme yapısına bırakacağı stres ile ilişkilendirilebilir. Bunun yanında, 2205 alaşımına ait sertlik değerleri 30 ve 60 dk'lık çevrimler ile düşüş göstermektedir. Mikroyapı incelemeleri bölümünde değinildiği gibi 700 °C'de 2205 alaşımı için ikincil faz oluşumu çok düşük miktarda gözlemlenmektedir. Bu sebeple, azalan çevrim sayısı ile streslerin de azalacağı göz önünde bulundurularak bu fazların sertliğe katkısı ölçülememiştir.

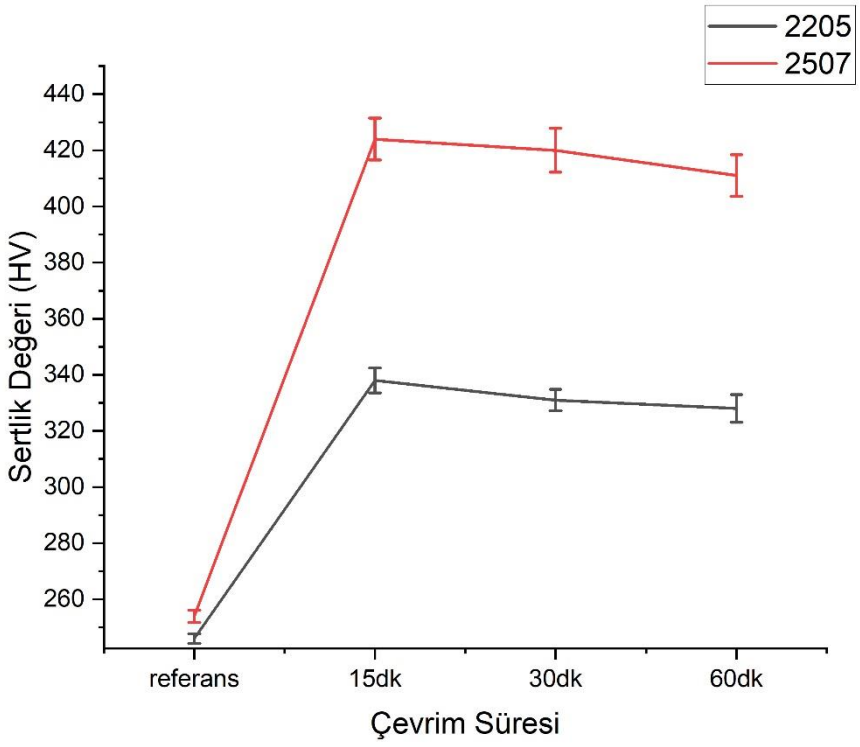
2507 alaşımı için durum çok daha farklı olmakla beraber, vurgulandığı gibi çevrim sayısının azalmasına bağlı olarak düşüşün tam aksine sertlik değerlerindeki artış açıkca görülmektedir. Sertlik değerlerindeki bu yükseliş oluşan sert ikincil fazların bir sonucudur.



Şekil 5.39 800 °C ısıl çevrim numunelerine ait sertlik değerleri

800 °C sıcaklıkta çevrime uğrayan numunelerde gözlemlenen sertlik değerleri çökelti miktarları ile doğru orantılı olarak artış gösterir. Çökelti oluşumununu daha düşük miktarlarda gözlemlendiği 2205 alaşımında sertlik değerleri de aynı oranda düşüktür. Bununla beraber çökelti miktarı arttıkça sertlik değeri de çevrim sayısı ve süresinden bağımsız olarak artar.

2507 alaşımlarında gözlemlenen artış yine 2205 alaşımlarında olduğu gibi çökelti oluşum miktarıyla doğru orantılıdır.



Şekil 5.40 900 °C ısıl çevrim numunelerine ait sertlik değerleri

Şekil 5.40'da görüldüğü üzere, 900 °C de gerçekleştirilen ısıl çevrimler ile 2205 alaşımı için referans değer olan 246HV sertlik 338HV'ye ulaşmıştır. Artan ısıl çevrim süreleri ile çökelti miktarının gözle görülür bir değişim göstermemesinin sonucu olarak sertlik değerlerinin yatay düzlemde devam ettiği görülmüştür.

Aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlemler ile 2507 alaşımı çok daha yüksek bir sertlik artışı göstermiştir. Referans değer olan 254HV 15 dk sürelik çevrimler ile pik değer olan 424HV'ye ulaşmıştır. Yine 2205 alaşımında gözlemlenen etki bu alaşım için de gözlemlenmiştir. 30 ve 60 dk'lık çevrim sürelerinin etkisi sertlik değerlerinde belirgin bir şekilde saptanamamıştır.

6
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda;

- Çalışma kapsamında planlanan tüm ısıl işlemler ve deney setleri planlandığı gibi gerçekleştirilmiştir.
- İkincil fazların oluşumu için gerekli ısıl şartlar iki alaşım için de farklı sıcaklık ve çevrimler ile sağlanmıştır.
- Dubleks paslanmaz çelikler 600 °C ve üzeri sıcaklıklara maruz kaldıklarında, kısmen süreye de bağlı olarak yapılarında ikincil fazlar oluşmaktadır.
- 2205 alaşımı için 600 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemler ve mikroyapı incelemeleri sonucunda ikincil fazların oluşmadığı görülmüştür.
- Aynı sıcaklıkta yapılan ısıl işlemler 2507 alaşımı için incelendiğinde, ikincil fazların oluşumu çok düşük miktarlarda da olsa görülmüştür ve oluşumu yüksek krom ve azot içeriği ile ilişkilendirilmiştir. 15 dk'lık kısa ama fazla sayıda çevrimle elde edilen miktarın yüksekliği, 600 °C'deki ikincil fazların oluşumu için gerekli sürenin de kısa olduğunu gösterir.
- 700 °C'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda ikincil fazların oluşumu yine gözlemlenmiş olup, malzemeye tanınan süre ile de fazlar kabalaşmıştır. 2205'e göre yüksek alaşım içeriği ile de en yüksek miktarda oluşum 60 dk'lık tek çevrime sahip olan 2507 numunesinde görülmüştür.
- 600 °C'de görülen ikincil fazların oluşumunun daha kısa sürelerde gerçekleştiği ve çözünebilirliklerinin nispeten düşük olduğu, daha kısa ama yüksek sayıda çevrimler ile yapıdaki miktarlarının arttığı görülmüştür.
- Bununla beraber 2205 ve 2507 alaşımlarının kıyaslanması tüm sıcaklar için gerçekleştirildiğinde, yüksek alaşım elementi miktarına bağlı olarak 2507 alaşımı izotermal etkiler sonucunda daha fazla ikincil faz oluşumuna neden olmaktadır.
- Etkileri en geniş çapta incelenen ve paslanmaz çelikler için tehlikeli olarak nitelendirilen sigma fazı, 800 °C ve üzerinde yapılan ısıl işlemler ile oluşmuştur.

- Oluşan sigma fazları EDS analizi ile karakterize edilmiş ve yüksek krom-molibden içeriği tespit edilmiştir.
- Özellikle 800 °C'nin hem 2205 hem de 2507 alaşımları için sigma fazının çekirdeklenmeye başladığı sıcaklık olduğu 15 dk'lık kısa çevrimler ile görülmüş, ileri bir çalışmanın daha kısa çevrim sürelerinde gerçekleştirilerek bu fazın oluşum mekanizmaları ve etkilerinin incelenebileceği bir çalışma gerçekleştirilebileceği görülmüştür.
- 800 °C'de 2205 alaşımı için 15 dakikalık 4 çevrimde uygulanan ısıl işlemlerde daha küçük tane boyutuna sahip olan sigma fazı elde edilmiştir.
- Aynı zamanda 900 °C yapılan ısıl işlemler ile, hem 2205 hem de 2507 alaşımlarında oluşan ikincil fazların oranındaki değişim çevrim süresi ile yüksek oranda bağlantılı değildir.
- 900 °C'de sisteme sağlanan yeterli ısıl enerji ile sigma fazı en kısa çevrim süresinde bile oluşmakta, yalnızca verilen süre ile kabalaşarak morfolojik değişim göstermektedir.
- İncelenen alaşımlara ait korozyon özelliklerinde, oluşan sigma fazının yapısı ile çekirdeklenme sıcaklıklarındaki farklı bir fenomen de tespit edilmiştir.
- Bu fenomen, çekirdeklenmenin yapıda pek çok noktada başladığı ve difüzyon ile kabalaştığı prensibinden yola çıkarak, farklı noktalarda küçük ama fazla sayıda bulunan sigma fazı bölgelerinin oyuklanma korozyonu için teşvik edici davrandığı fikrini desteklemektedir.
- Buna bağlı olarak 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlemler sonucunda hem 2205 hem de 2507 alaşımlarında, fazın kabalaşmasından ziyade çekirdeklenmesinin teşvik edildiği daha düşük çevrim sürelerinde, korozyon hızının yükseldiği tespit edilmiştir.
- Bu etki 900 °C ısıl işlemlerinde görülmemekte, aynı zamanda fazların miktarındaki değişimin yüksek olmamasından kaynaklı olarak korozyon hızı çevrim süresi ile yüksek oranda değişmemektedir.
- Aynı zamanda oluşan bu ikincil fazların sert olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır.

- Referans sertliği 260HV civarında olan 2507 alaşımı dubleks paslanmaz çelikler tüm çevrim sürelerinde incelendiğinde sertlik değerlerinin 420HV mertebesinde olduğu görülmüştür.
- Bu ikincil fazların oluşumundan kaçınmak için malzeme çalışma sıcaklığının 500-1000 °C aralığında olmaması ve nispeten 600-700 °C sıcaklıklar için uzun süreli çevrimlerden kaçınılması gerektiği görülmüştür.

KAYNAKÇA

[1] J. O. Nilsson, "Super duplex stainless steels," *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, vol. 8, no. 8, pp. 685–700, 1992, doi: 10.1179/MST.1992.8.8.685.

[2] I. Alvarez-Armas, "Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys," *Recent Patents on Mechanical Engineeringe*, vol. 1, no. 1, pp. 51–57, Oct. 2012, doi: 10.2174/2212797610801010051.

[3] T. H. Chen and J. R. Yang, "Effects of solution treatment and continuous cooling on σ-phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel," *Materials Science and Engineering A*, vol. 311, no. 1–2, pp. 28–41, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(01)00911-X.

[4] R. Cervo, P. Ferro, A. Tiziani, and F. Zucchi, "Annealing temperature effects on superduplex stainless steel UNS S32750 welded joints. II: Pitting corrosion resistance evaluation," in *Journal of Materials Science*, Aug. 2010, pp. 4378–4389. doi: 10.1007/s10853-010-4311-0.

[5] N. Llorca-Isern, H. López-Luque, I. López-Jiménez, and M. V. Biezma, "Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels," *Mater Charact*, vol. 112, pp. 20–29, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2015.12.004.

[6] I. Calliari, M. Zanesco, and E. Ramous, "Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205," *J Mater Sci*, vol. 41, no. 22, pp. 7643–7649, Nov. 2006, doi: 10.1007/S10853-006-0857-2.

[7] R.A. Lula, *Stainless Steel*. American Society for Metals, 1986.

[8] J. Beddoes and J. G. Parr, "Introduction to stainless steels, 3. edition." Materials Park, OH (United States); ASM International.

[9] International Stainless Steel Forum (ISSF), "worldstainless.org."

[10] M. Cortie, "Ferritic Stainless Steels," *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 3037–3039, Jan. 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00543-X.

[11] M. F. McGuire, "Austenitic Stainless Steels," *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 406–410, Jan. 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00081-4.

[12] M. C. Tanzi, S. Farè, and G. Candiani, "Biomaterials and Applications," in *Foundations of Biomaterials Engineering*, Elsevier, 2019, pp. 199–287. doi: 10.1016/B978-0-08-101034-1.00004-9.

[13] R. Singh, “Welding, corrosion-resistant alloys—Stainless steel,” *Applied Welding Engineering*, pp. 251–271, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-821348-3.00019-7.

[14] K. H. Lo, C. H. Shek, and J. K. L. Lai, “Recent developments in stainless steels,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 65, no. 4–6, pp. 39–104, May 2009, doi: 10.1016/J.MSER.2009.03.001.

[15] Charles J., “Superduplex stainless steels: Structure and properties.,” in *Duplex Stainless Steels 91. Les Editions de Physique*, France, 1991, pp. 3–48.

[16] F. J. Holloway GB, “Welding consumables of duplex and superduplex stainless steels-optimizing properties after heat treatment,” in *Duplex Stainless Steels 91. Les Editions de Physique*, France, 1991, p. 571.

[17] D. S. , D. J. J. , G. J. F. , P. Bergstrom, “W.A.: US20036551420B1 ,” , 2003.

[18] ALPTEKİN KISASÖZ, “Dupleks Paslanmaz Çeliklerin Kaynağında Isıl Girdilerin Modellenmesi ve Deneysel Verilerin Eldesi,” Istanbul, 2015.

[19] Robert N Gunn, *Duplex Stainless Steels Microstructure, properties and applications*.

[20] Bergstrom DS., “Benchmarking of Duplex Stainless Steels versus Conventional Stainless Steel Grades ,” in *7th Duplex 2007 Int. Conf & Expo*, Grado, Italy, 2007.

[21] R. Francis and G. Byrne, “Duplex Stainless Steels—Alloys for the 21st Century,” *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 5, p. 836, May 2021, doi: 10.3390/met11050836.

[22] Tarun S., “Effects of Microstructure on the Susceptibility of Austenitic and Martensitic Stainless Steels to Pitting and Inter-granular Corrosion in Aqueous Chloride Environments,” 2012.

[23] J. Olsson and M. Snis, “Duplex — A new generation of stainless steels for desalination plants,” *Desalination*, vol. 205, no. 1–3, pp. 104–113, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.desal.2006.02.051.

[24] B. J. D. J.K.L. Lai, “Europe Patent 0 413 578B1, 2 February (1994).”

[25] “A new constitution diagram for predicting ferrite content of stainless steel weld metals,” *Mater Des*, vol. 14, no. 6, pp. 345–348, Jan. 1993, doi: 10.1016/0261-3069(93)90110-H.

[26] Charles J, “Duplex Stainless Steels ’94,” Glasgow, 1994.

[27] L. G. N. R. C. V. G. K. J. Strutt A J, “Duplex Stainless Steels ’86,” The Hague, Nederlands Instituut voor Lastechniek, 1986, pp. 310–318.

[28] N. J.-O. W. Josefsson B, “Beaune ’91,” pp. 67–68.

[29] G. D. Faucheur D, “The Hague ’86,” pp. 83–89.

[30] D. A. J. P. M. Combrade P, “Predictive methods for assessing corrosion damage to BWR piping and PWR steam generators,” Fuji, 1982.

[31] Goldsmith HJ, “Interstitial Alloys,” *Plenum Press*, vol. 167, 1967.

[32] N. N. K. M. Hoshino A, “Natl. Res. Inst. Met.,” 1978.

[33] M. , S. O. ve G. T. Pohl, “Effect of Intermetallic Precipitations on the Properties of Duplex Stainless Steel,” *Mater Charact*, vol. 71, pp. 58–61, 2007.

[34] H. ve S. P. Guenter, “Precipitation of Intermetallic Compounds, Nitrides and Carbides in AF 22 Duplex Steel and Their Influence on Corrosion Behavior in Acids,” *Mannesmann Forschungsber*, vol. 957, pp. 15–40.

[35] D. E. C. K. Fisher RM, “Trans A.1.M.E. 197,” 1953.

[36] M. Pohl, O. Storz, and T. Glogowski, “Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel,” *Mater Charact*, vol. 58, no. 1, pp. 65–71, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.MATCHAR.2006.03.015.

[37] M. Pohl and O. Storz, “Sigma-phase in duplex-stainless steels,” *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, vol. 95, no. 7, pp. 631–638, 2004, doi: 10.3139/146.017999.

[38] C.-C. Hsieh and W. Wu, “Overview of Intermetallic Sigma () Phase Precipitation in Stainless Steels,” *ISRN Metallurgy*, vol. 2012, pp. 1–16, Mar. 2012, doi: 10.5402/2012/732471.

[39] H. Wang, A. Wang, C. Li, X. Yu, J. Xie, and C. Liu, “Effect of Secondary-Phase Precipitation on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of 00Cr27Ni7Mo5N Hyper-Duplex Stainless Steel during Solution Treatment,” *Materials 2022, Vol. 15, Page 7533*, vol. 15, no. 21, p. 7533, Oct. 2022, doi: 10.3390/MA15217533.

[40] R. O. Sousa, P. Lacerda, P. J. Ferreira, and L. M. M. Ribeiro, “On the Precipitation of Sigma and Chi Phases in a Cast Super Duplex Stainless Steel,” *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*, vol. 50, no. 10, pp. 4758–4778, Oct. 2019, doi: 10.1007/S11661-019-05396-6.

[41] I. J. Marques, A. De Albuquerque Vicente, J. A. S. Tenório, and T. F. De Abreu Santos, “Double kinetics of intermetallic phase precipitation in UNS S32205 duplex stainless steels submitted to isothermal heat treatment,” in *Materials Research*, Universidade Federal de Sao Carlos, 2017, pp. 152–158. doi: 10.1590/1980-5373-mr-2016-1060.

[42] R. Silva *et al.*, “New insights into the hardening and pitting corrosion mechanisms of thermally aged duplex stainless steel at 475 °C: A comparative study between 2205 and 2101 steels,” *J Mater Sci Technol*, vol. 98, pp. 123–135, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.JMST.2021.04.046.

[43] H. Sieurin and R. Sandström, “Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 444, no. 1–2, pp. 271–276, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.08.107.

[44] J. A. Platt *et al.*, “Corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel,” *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, vol. 112, no. 1, pp. 69–79, Jul. 1997, doi: 10.1016/S0889-5406(97)70276-2.

[45] Bernhardsson S, “Beaune ’91,” pp. 185–210.

[46] “G48 Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution.” https://www.astm.org/g0048-11r20e01.html (accessed Jun. 10, 2023).

[47] G. S. da Fonseca, P. S. N. Mendes, and A. C. M. Silva, “Sigma phase: Nucleation and growth,” *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.3390/MET9010034.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Mehmet Moğoltay Ural, Alptekin Kısasöz, Burçin Özbay Kısasöz, (2023). "Influence Of Microstructure Properties on Potentiodynamic Polarisation Behaviour Of Aged Duplex Stainless Steel", 9. Icens Uluslararası Doğa Bilimleri ve Mühendislik Konferansı, 17-21 Mayıs 2023, SARAYBOSNA.